



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**  
**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**DOCTORADO EN QUÍMICA**

**TESIS**

**SÍNTESIS DE CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS DE  
PLATA, ORO Y PALADIO A PARTIR DE SALES  
CUATERNARIAS DERIVADAS DE AZOLIO**

**Para obtener el grado de  
Doctor en Química**

**PRESENTA**

M. en Q. Erik Gerardo Rojo Gómez

**Directora**

Dra. Gloria Sánchez Cabrera

**Codirector**

Dr. Francisco Javier Zuno Cruz

**Comité tutorial**

Dra. Noemí Andrade López  
Dra. María de Jesús Rosales Hoz

Mineral de la Reforma, Hgo., México., mayo 2023



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

School of Engineering and Basic Sciences

Área Académica de Química

Department of Chemistry

Número de control: ICBI-AAQ/1094/2023

Asunto: Autorización de impresión

**Mtra. Ojuky del Rocío Islas Maldonado**  
**Directora de Administración Escolar**

El Comité Tutorial del trabajo de tesis titulado **“SÍNTESIS DE CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS DE PLATA, ORO Y PALADIO A PARTIR DE SALES CUATERNARIAS DERIVADAS DE AZOLIO”**, realizado por el sustentante **ERIK GERARDO ROJO GÓMEZ** con número de cuenta **264037** perteneciente al programa del **DOCTORADO EN QUÍMICA**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo con lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

**AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN**

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

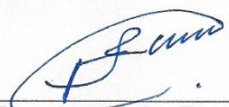
**Atentamente**

**“Amor, Orden y Progreso”**


**Mineral de la Reforma, Hidalgo a 8 de mayo de 2023**

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
Director del ICBI

  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
\_\_\_\_\_  
Dra. Gloria Sánchez Cabrera  
Directora de tesis

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Francisco Javier Zuno Cruz  
Codirector de tesis

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Noemí López Andrade  
Comité Tutorial  
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Área Académica de Química

  
\_\_\_\_\_  
Dra. María de Jesús Rosales Hoz  
Comité Tutorial

Ciudad del Conocimiento  
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia  
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,  
México. C.P. 42184  
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2200, 2201  
Fax 6502  
aaq\_icbi@uaeh.edu.mx



[www.uaeh.edu.mx](http://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 del Dr. Francisco Javier Zuno Cruz, como parte de los siguientes proyectos:

1. *Desarrollo de nuevos complejos organometálicos de metales de transición derivados de ligantes N-heterocíclicos con potencial actividad biológica. UAEH-DIDI-DI-ICBI-Quí-21-019.*
2. *Estudio de compuestos metálicos macromoleculares de los grupos 8, 10, 11 y su potencial aplicación catalítica. UAEH-DIDI-DI-ICBI-Quí-21-013.*
3. *Red Temática de Colaboración Académica (PRODEP-2015): “Química Organometálica y Catálisis”.*

y con apoyo de la beca de doctorado otorgada por CONACyT, con número de CVU 745740.

Se generó el siguiente artículo de investigación científica:

Synthesis, structural characterization, and antibacterial activity of alkenyl functionalized imidazolium N–Heterocyclic Silver(I) and Gold(I) carbene complexes.

E. G. Rojo-Gómez, F. J. Zuno-Cruz\*, G. Sánchez-Cabrera\*, M. Carpio-Granillo, D. O. González-Ábrego, C. Coronel-Olivares, J. G. Alvarado-Rodríguez, M. J. Rosales-Hoz. *Inorganica Chimica Acta*, (2023), 121557. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121557>

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

“IX Encuentro de Química Inorgánica” con el trabajo titulado Síntesis de carbenos N-heterocíclicos de plata (I), oro (I) y paladio (II) a partir de sales cuaternarias de imidazolio simétricas y asimétricas. Rojo Gómez, Erik G.; Caviedes Téllez Miguel F.; González Abrego, Daniel O.; Zuno Cruz, Francisco J.; Sánchez Cabrera, Gloria. Orizaba, Veracruz. Del 25 al 28 de junio de 2019.

“Latin X Chem” con el trabajo titulado Síntesis de complejos NHC-Ag y su uso en reacciones de transmetalación para la síntesis de complejos de Pd (II). Rojo Gómez, Erik G.; Sánchez Cabrera, Gloria; Zuno Cruz, Francisco J.; Rosales Hoz, María J.; Andrade López, Noemí; Alvarado Rodríguez, José G.; Twitter conference, 7 de septiembre de 2020.

“Congreso Internacional de la Sociedad Química de México 2021” con el trabajo titulado Síntesis y caracterización estructural de sales cuaternarias de imidazolio asimétricas y sus complejos carbénicos N-heterocíclicos de Ag, Au y Pd. Rojo Gómez, Erik G.; González Abrego, Daniel O.; Zuno Cruz, Francisco J.; Alvarado Rodríguez, José G.; Sánchez Cabrera, Gloria. Modalidad virtual. Del 30 de agosto al 3 de septiembre de 2021.



Este trabajo está dedicado a mi padre, a mi  
abuela y a Miguelito

Los tres ángeles que guían mi camino

## **AGRADECIMIENTOS**

Gracias a mi madre y hermanos, que han sido mi motor para día con día salir adelante, gracias por todo el apoyo incondicional que siempre me han dado y por todo el amor con el que me rodean, los amo.

Gracias Daniel por enseñarme tanto, por ser mi familia y ser el gran ejemplo a seguir tanto en lo personal como en lo profesional, este trabajo fue el resultado de todos los consejos que siempre me has dado, gracias por confiar tanto en mí, siempre tendrás toda mi admiración y respeto.

A mis asesores Dra. Gloria Sánchez y Dr. Francisco Zuno, por todo lo que me enseñaron, por ser el claro ejemplo de que con dedicación, esfuerzo, compromiso y cariño se debe de enseñar la química. Gracias por confiar plenamente en mí y por permitirme crecer bajo su guía.

A mis sinodales, Dra. Noemí Andrade y Dra. Mary Rosales, gracias por todos los consejos y observaciones, que hicieron que este trabajo se lograra de la mejor manera posible.

Un agradecimiento especial a la Dra. María Elena Páez, por confiar en mi desde que estuve en licenciatura, por apoyarme cuando más lo he necesitado y por siempre tener una palabra de aliento para mi cuando yo no la encontraba.

Gracias Alam (el favorito), Alfredo (el consentido y favorito), Milton (mi dolorcito de cabeza) por enseñarme a ser paciente, por permitirme enseñarles lo poco que sé, por siempre tenerme en consideración y por dejarme ser guía, pero sobre todo gracias por la amistad que me han brindado en todo este tiempo, los quiero.

Fernando, Rodrigo, Derek y Alexis gracias por todos los momentos tan divertidos que hemos pasado juntos, gracias por aguantarme y seguirme en mis planes, espero en verdad que podamos compartir muchos momentos más, los quiero.

A mi querida amiga la Dra. Alexandra Ferreira y a mi amigo el Dr. Luis Ángel Zárate, por ser un ejemplo a seguir en todos los aspectos, por todos los momentos que vivimos en el posgrado, porque a pesar de como soy siempre están para apoyarme y sin importar la hora y el día siempre están para escucharme, los quiero.

A todos mis exalumnos de la licenciatura y a mis alumnos olímpicos, porque ustedes han sido parte importante para mi formación como profesionista, día con día me esfuerzo para ser un buen ejemplo para ustedes.

A todos mis amigos y compañeros del laboratorio 4, a mis viejos y nuevos amigos. Gracias.

*Dos átomos, una molécula...*

---

---

## ÍNDICE

Índice de compuestos .....	v
Resumen .....	viii
Abstract.....	ix
Abreviaturas y símbolos .....	x
CAPÍTULO I. Síntesis de sales cuaternarias de imidazolio y bencimidazolio .....	1
I.1 Introducción.....	2
I.2 Antecedentes.....	4
I.2.1 Sales cuaternarias de imidazolio .....	4
I.2.1.2 Líquidos iónicos .....	7
I.2.2 Sales cuaternarias de bencimidazolio .....	8
I.2.3 Aplicación de las sales cuaternarias de azolio .....	10
I.3 Objetivos .....	13
I.3.1 Objetivo general .....	13
I.3.2 Objetivos específicos .....	13
I.4 Discusión de resultados.....	14
I.4.1 Síntesis de sales cuaternarias de imidazolio <b>1a-1e</b> .....	14
I.4.2 Caracterización de sales cuaternarias de imidazolio .....	15
I.4.2.1 Caracterización por RMN de las sales cuaternarias de imidazolio <b>1a-1e</b> .....	16
I.4.2.2 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo de las sales cuaternarias de imidazolio <b>1a-1e</b> .....	18
I.4.2.3 Caracterización por difracción de rayos X de monocristal de <b>1c</b> .....	19
I.4.3 Síntesis de sales cuaternarias de bencimidazolio <b>1f-1h</b> .....	21
I.4.4 Caracterización de sales cuaternarias de bencimidazolio <b>1f-1h</b> .....	22
I.4.4.1 Caracterización por RMN de las sales cuaternarias de bencimidazolio <b>1f-1h</b> . 22	
I.4.4.2 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo de las sales cuaternarias de bencimidazolio <b>1f-1h</b> .....	25
I.4.4.3 Caracterización por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos <b>1f</b> y <b>1g</b> .....	25
I.5 Conclusiones .....	30
I.6 Referencias .....	31
CAPÍTULO II. Complejos carbénicos <i>N</i> -heterocíclicos de plata derivados de imidazolio y bencimidazolio .....	36
II.1 Introducción.....	37
II.2 Antecedentes.....	39

II.2.1 Carbenos <i>N</i> -heterocíclicos .....	39
II.2.2 Carbenos <i>N</i> -heterocíclicos de plata.....	40
II.2.2.1 Síntesis de carbenos <i>N</i> -heterocíclicos de plata .....	41
II.2.3 Propiedades antimicrobianas .....	46
II.3 Objetivos .....	48
II.3.1 Objetivo general .....	48
II.3.2 Objetivos específicos .....	48
II.4 Discusión de resultados.....	49
II.4.1 Síntesis de complejos carbénicos de plata <b>2a-2e</b> a partir de sales cuaternarias de imidazolio.....	49
II.4.2 Caracterización de complejos carbénicos de plata derivados de imidazolio .....	50
II.4.2.1 Caracterización por RMN de los complejos carbénicos de plata <b>2a-2e</b> .....	50
II.4.2.2 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo .....	52
II.4.2.3 Caracterización por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos <b>2a</b> y <b>2d</b> .....	53
II.4.3 Síntesis de complejos carbénicos de plata <b>2f-2h</b> a partir de sales cuaternarias de bencimidazolio .....	57
II.4.4 Caracterización de complejos carbénicos de plata derivados de bencimidazolio <b>2f-2h</b> .....	58
II.4.4.1 Caracterización por RMN de los complejos carbénicos de plata <b>2f-2h</b> .....	58
II.4.4.2 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo de los compuestos <b>2f-2h</b> ...	60
II.4.4.3 Caracterización por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos <b>2f</b> y <b>2g</b> .....	60
II.4.5 Evaluación de la actividad antimicrobiana en complejos de plata.....	64
II.5 Conclusiones .....	69
II.6 Referencias .....	70
CAPÍTULO III. Complejos carbénicos <i>N</i> -heterocíclicos de oro .....	74
III.1 Introducción .....	75
III.2 Antecedentes.....	76
III.2.1 Síntesis de carbenos <i>N</i> -heterocíclicos de Au(I) .....	76
III.2.2 Síntesis de carbenos <i>N</i> -heterocíclicos de Au(III) .....	79
III.2.3 Propiedades antimicrobianas .....	80
III.3 Objetivos .....	82
III.3.1 Objetivo general .....	82
III.3.2 Objetivos específicos .....	82
III.4 Discusión de resultados.....	83

III.4.1 Síntesis de complejos carbénicos de oro(I) imidazólicos a partir de complejos carbénicos de plata imidazólicos.....	83
III.4.2 Caracterización de complejos carbénicos de oro (I) derivados de imidazolio ..	85
III.4.2.1 Caracterización por RMN de los complejos NHC-Au(I) <b>3a-3e</b> .....	86
III.4.2.2 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo .....	89
III.4.2.3 Caracterización por difracción de rayos X de monocristal .....	90
III.4.3 Síntesis de complejos carbénicos de oro (I) bencimidazólicos a partir de complejos carbénicos de plata bencimidazólicos. ....	97
III.4.4 Caracterización de complejos carbénicos de oro (I) derivados de imidazolio ..	98
III.4.4.1 Caracterización por RMN de los complejos <b>3f-3h</b> .....	98
III.4.4.2 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo de los compuestos <b>3f-3h</b> .....	100
III.4.4.3 Caracterización por difracción de rayos X de monocristal del compuesto <b>3g</b> ....	100
III.4.5 Evaluación de la actividad antimicrobiana en complejos de oro (I) .....	102
III.4.6 Complejos NHC de Au(III) .....	106
III.5 Conclusiones .....	111
III.6 Referencias .....	112
CAPÍTULO IV. Complejos carbénicos <i>N</i> -heterocíclicos de paladio (II) .....	117
IV.1 Introducción.....	118
IV.2 Antecedentes .....	119
IV.2.1 Síntesis de carbenos <i>N</i> -heterocíclicos de Pd (II) con imidazoles .....	119
IV.2.2 Síntesis de carbenos <i>N</i> -heterocíclicos de Pd (II) con bencimidazoles.....	123
IV.2.3 Importancia de los complejos carbénicos NHC de paladio.....	126
IV.3 Objetivos .....	127
IV.3.1 Objetivo general.....	127
IV.3.2 Objetivos específicos .....	127
IV.4 Discusión de resultados .....	128
IV.4.1 Síntesis de complejos carbénicos NHC de paladio (II) empleando ligantes de tipo imidazol.....	128
IV.4.2 Caracterización de los complejos NHC-Pd (II) con ligantes imidazol. ....	131
IV.4.2.1 Caracterización por RMN de los complejos NHC-Pd (II) con ligantes imidazol	131
IV.4.2.2 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo de los complejos NHC-Pd(II)	136
IV.4.2.3 Caracterización por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos <b>5a, 5a', 5c y 7a</b> .....	137
IV.4.3 Síntesis de complejos carbénicos NHC de paladio (II) empleando ligantes bencimidazólicos.....	145
IV.4.4 Caracterización de los complejos NHC-Pd (II) con ligantes bencimidazol.....	146

---

---

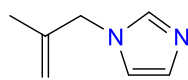
IV.4.4.1 Caracterización por RMN de los compuestos <b>5f</b> , <b>5h</b> y <b>6g</b> .....	146
IV.4.2.2 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo de los compuestos <b>5f</b> , <b>5h</b> y <b>6g</b> .....	148
IV.5 Conclusiones.....	149
IV.6 Referencias .....	150
IV.7 Conclusiones generales .....	153
CAPÍTULO V. Descripción de procedimientos experimentales .....	155
V.1 Instrumentación y Reactivos .....	156
V.2 Equipos .....	156
V.3 Preparación de compuestos.....	157
<i>Síntesis del compuesto C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (1)</i> .....	157
<i>Síntesis de las sales cuaternarias de imidazolio</i> .....	158
<i>Síntesis de las sales cuaternarias de bencimidazolio</i> .....	162
<i>Síntesis de complejos carbénicos de plata derivados de imidazolio</i> .....	164
<i>Síntesis de complejos carbénicos de plata derivados de bencimidazolio</i> .....	168
<i>Síntesis de complejos carbénicos de oro (I)</i> .....	171
<i>Síntesis de complejos carbénicos de oro (III) derivados de imidazolio</i> .....	178
<i>Síntesis de complejos carbénicos de paladio (II)</i> .....	179
V.4 Método de difusión en disco de Kirby-Bauer .....	190
V.5 Referencias .....	191
A. Apéndice .....	192
B. Anexos.....	195
<i>B.1 Espectros de IR de los compuestos sintetizados</i> .....	195
<i>B.2 Espectros de RMN de los compuestos sintetizados</i> .....	206
<i>B.3 Datos cristalográficos</i> .....	215
<i>B.4 Pruebas antibacterianas</i> .....	225



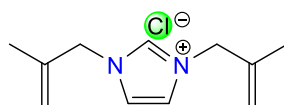
---

---

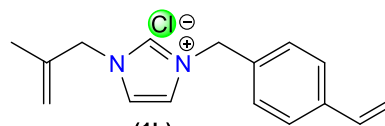
## Índice de compuestos



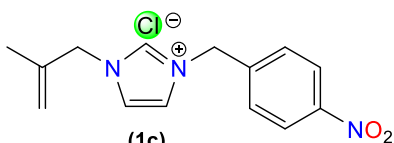
(1)



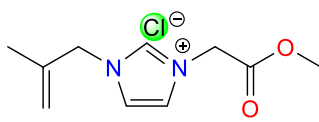
(1a)



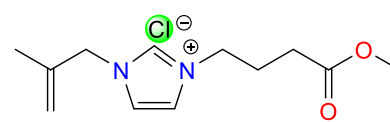
(1b)



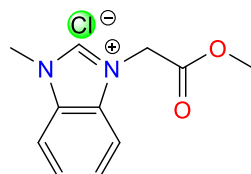
(1c)



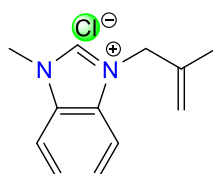
(1d)



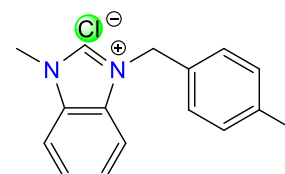
(1e)



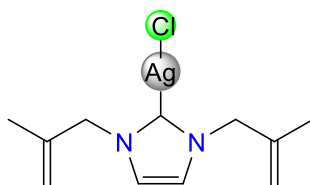
(1f)



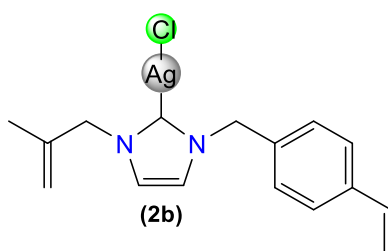
(1g)



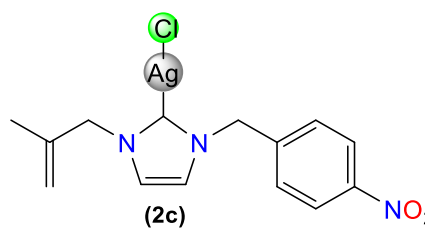
(1h)



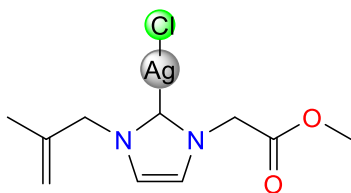
(2a)



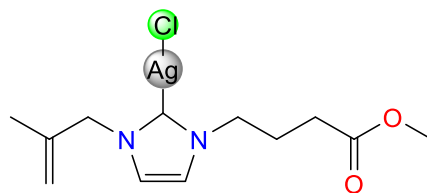
(2b)



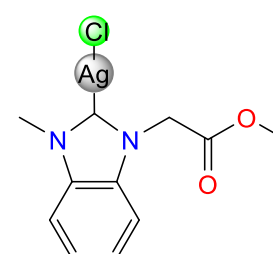
(2c)



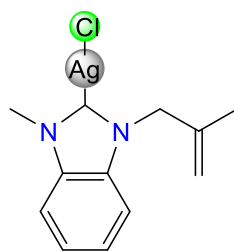
(2d)



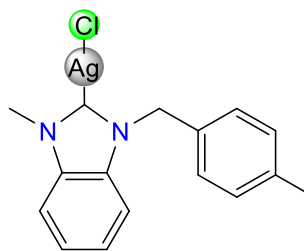
(2e)



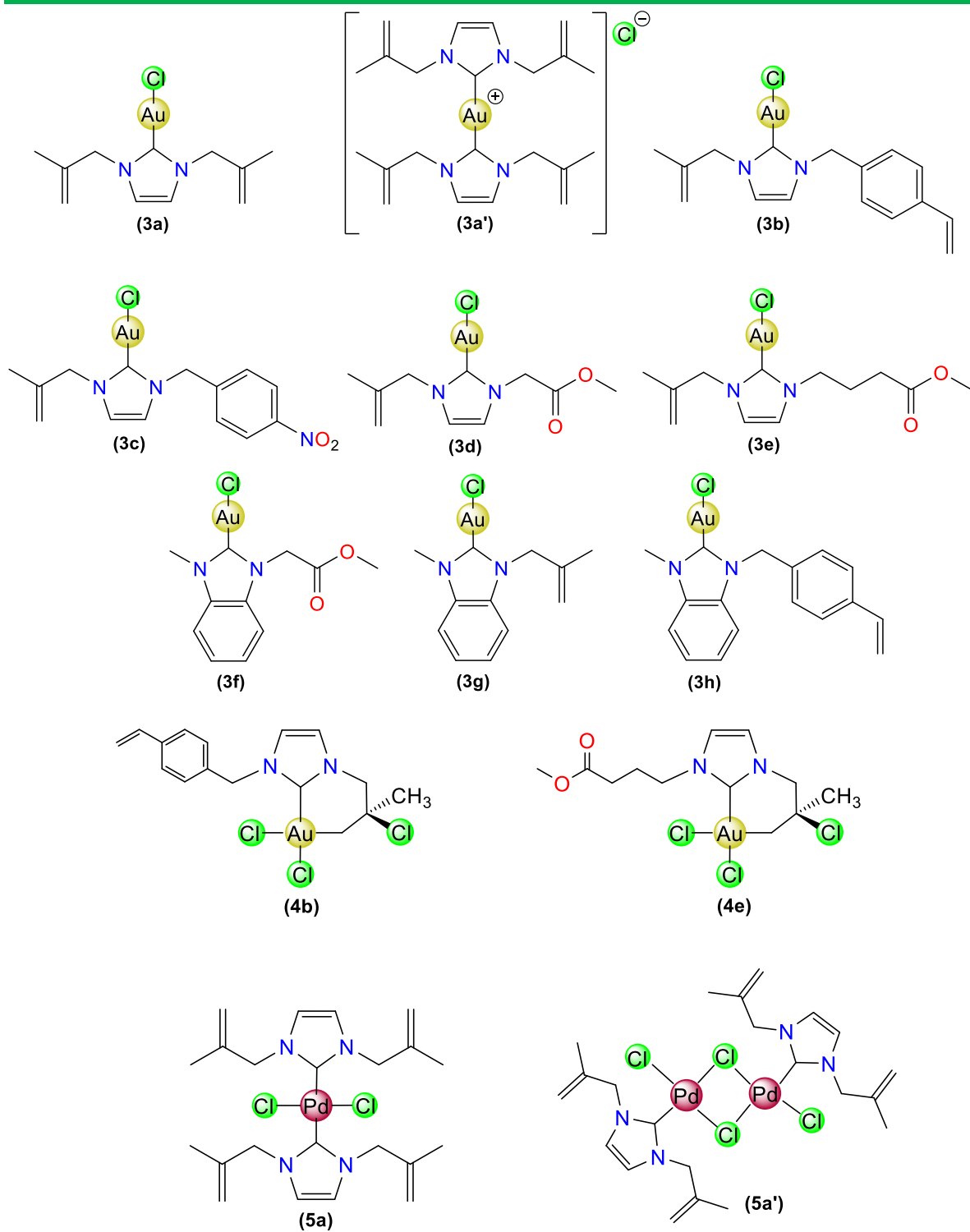
(2f)

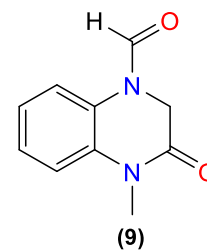
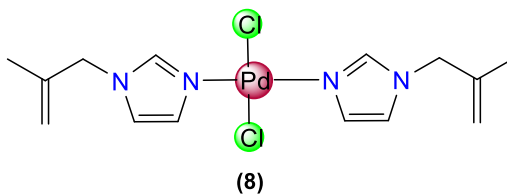
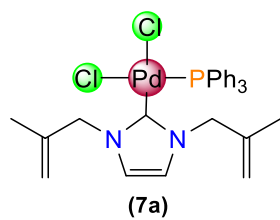
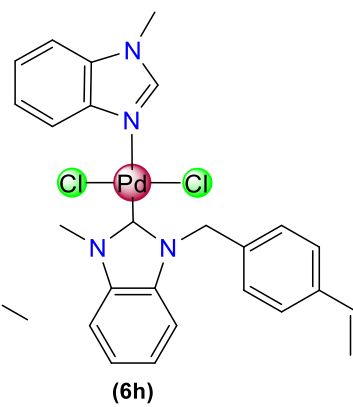
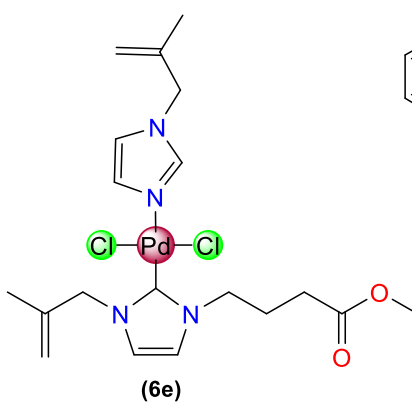
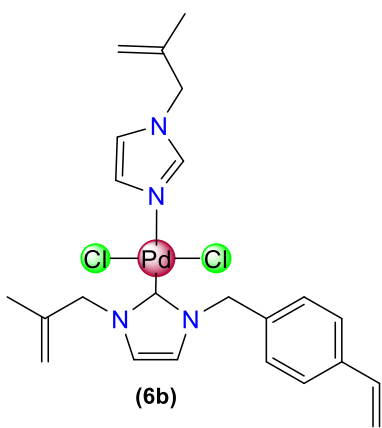
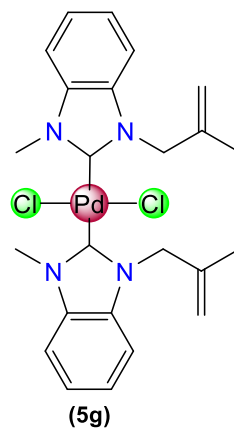
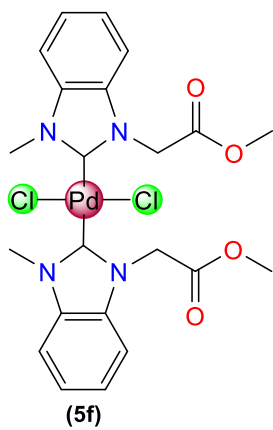
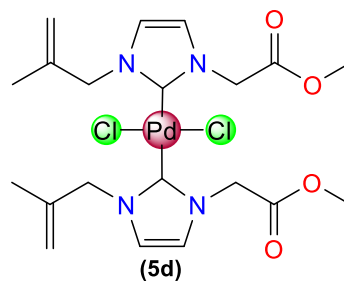
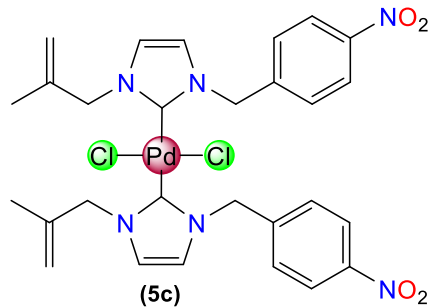


(2g)



(2h)





---

---

## Resumen

En este trabajo se describe la síntesis, caracterización y reactividad de sales cuaternarias de imidazolio y bencimidazolio, y su uso como precursores en la síntesis de complejos carbénicos *N*-heterocíclicos de plata (I), oro (II) y paladio (II). Los complejos de plata y oro sintetizados se emplearon como posibles inhibidores de crecimiento bacteriano.

Se sintetizaron las sales cuaternarias de imidazolio **1a-1e** partiendo del 1-(2-metilalil)-1*H*-imidazol. Asimismo, la síntesis de las sales cuaternarias de bencimidazolio **1f-1h** se realizó a partir de 1-metilbencimidazol. Todas las sales de azolio se emplearon en la síntesis de los complejos de plata [Ag(NHC)Cl] **2a-2h**, los cuales fueron utilizados en reacciones de transmetalación para la síntesis de los nuevos complejos carbénicos de oro [Au(NHC)Cl] **3a-3h** y del complejo biscarbénico de oro [Au(NHC)<sub>2</sub>Cl] **3a'**.

Asimismo, se obtuvieron a los complejos de oro (III) **4b** y **4e** los cuales contienen en su estructura un carbeno NHC y un grupo alquilo coordinado formando un metalacido de seis miembros. Adicionalmente se estudió la actividad antibacteriana de los complejos NHC-Ag(I) (**2a-2h**) y NHC-Au(I) (**3a-3h**) frente a tres cepas bacterianas Gram (+) y tres cepas bacterianas Gram (-).

Finalmente se describe la síntesis de los complejos biscarbénicos de paladio (II) [Pd(NHC)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] **5a**, **5c**, **5d**, **5f** y **5g** empleando dos metodologías: 1) reacciones de transmetalación vía plata y 2) mediante el uso de una fuente de plata y reacciones de desprotonación de las sales cuaternarias de azolio. También se aisló al complejo dimérico {[Pd(NHC)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} **5a'** y se muestran sus estudios de reactividad frente a trifenilfosfina para la obtención del complejo [Pd(NHC)(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>] **7a**. Adicionalmente, se sintetizaron a los complejos monocarbénicos de paladio [Pd(NHC)ImCl<sub>2</sub>] **6b**, **6e** y **6h**, a partir de la correspondiente sal cuaternaria, PdCl<sub>2</sub> and Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como una base desprotonante, los cuales tienen en su estructura un ligante carbénico y un ligante imidazol coordinado.

---

---

## Abstract

The present work describes the synthesis, characterization, and reactivity of imidazolium and benzimidazolium quaternary salts, and their use as precursors in the synthesis of *N*-heterocyclic carbene complexes of silver(I), gold(I) and palladium (II). The synthesized silver and gold complexes were studied as possible inhibitors of bacterial growth.

Quaternary imidazolium salts **1a-1e** were synthesized from 1-(2-methylallyl)-1*H*-imidazole and the corresponding alkyl halides. And the quaternary benzimidazolium salts **1f-1h** were synthesized from 1-Methylbenzimidazole and the corresponding alkyl halides. NHC-silver(I) compounds **2a-2h** were obtained by using Ag<sub>2</sub>O as starting material, and the corresponding imidazolium salt. Silver complexes were used for the synthesis of new gold carbenic complexes **3a-3h** and the biscarbenic complex **3a'**. Gold (III) complexes **4b** and **4e** were also synthesized, these compounds have a coordinated carbene and an alkyl fragment forming a six member metallacycle. In addition, the antibacterial activity of the NHC-Ag(I) (**2a-2h**) and NHC-Au(I) (**3a-3h**) complexes against three Gram (+) and three Gram (-) bacterial strains were studied.

Finally, the synthesis of biscarbenic complexes of palladium (II) [Pd(NHC)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] **5a**, **5c**, **5d**, **5f** y **5g** are described using two methodologies: 1) transmetalation reactions via a silver complex and 2) using a source of silver and deprotonation reactions of azolium quaternary salts. The dimer complex {[Pd(NHC)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} **5a'** was also isolated and its reactivity against triphenylphosphine is shown to produce complex [Pd(NHC)(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>] **7a**. Additionally, the monocarbene palladium complexes [Pd(NHC)ImCl<sub>2</sub>] **6b**, **6e** and **6h**, were synthesized from the corresponding quaternary salt, PdCl<sub>2</sub> and Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as a deprotonating base, which bear a carbene ligand and an coordinated imidazole.

---

---

## Abreviaturas y símbolos

Å	Angstrom
Ar	Sustituyente arilo
bd	Banda débil (IR)
bf	Banda fuerte (IR)
bm	Banda mediana (IR)
c	Señal cuadruple (RMN)
COD	Ciclooctadieno
Δ	Calentamiento
δ	Desplazamiento químico (RMN), vibración de deformación (IR)
d	Señal doble (RMN)
dd	Señal doble de doble (RMN)
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
Et	Etilo
Et <sub>2</sub> O	Dietiléter
γ	Vibración del esqueleto del anillo
gCOSY	Gradient Correlation Spectroscopy (por sus siglas en inglés)
gHMBC	Gradient Heteronuclear Multiple Bond Correlation (por sus siglas en inglés)
gHSQC	Gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence (por sus siglas en inglés)
h	Hora (s)
Hz	Hertz
IL	Ionic Liquid (por sus siglas en inglés)
IR	Espectroscopía de infrarrojo
J	Constante de acoplamiento (RMN)
KHMDS	Bis(trimetil)amida de potasio
KOtBu	Tertbutóxido de potasio
L	Ligante
LDA	Diisopropilamida de litio
m	Señal múltiple (RMN)
M	Metal de transición
Me	Metilo
Mes	Grupo mesitilo
MIC	Concentración mínima de inhibición
MRSA	Staphylococcus aureus resistente a meticilina (por sus siglas en inglés)
NaOAc	Acetato de sodio
NaOEt	Etóxido de sodio
NHC	Carbeno <i>N</i> -heterocíclico
OAc	Sustituyente acetato
OMe	Sustituyente metoxilo



---



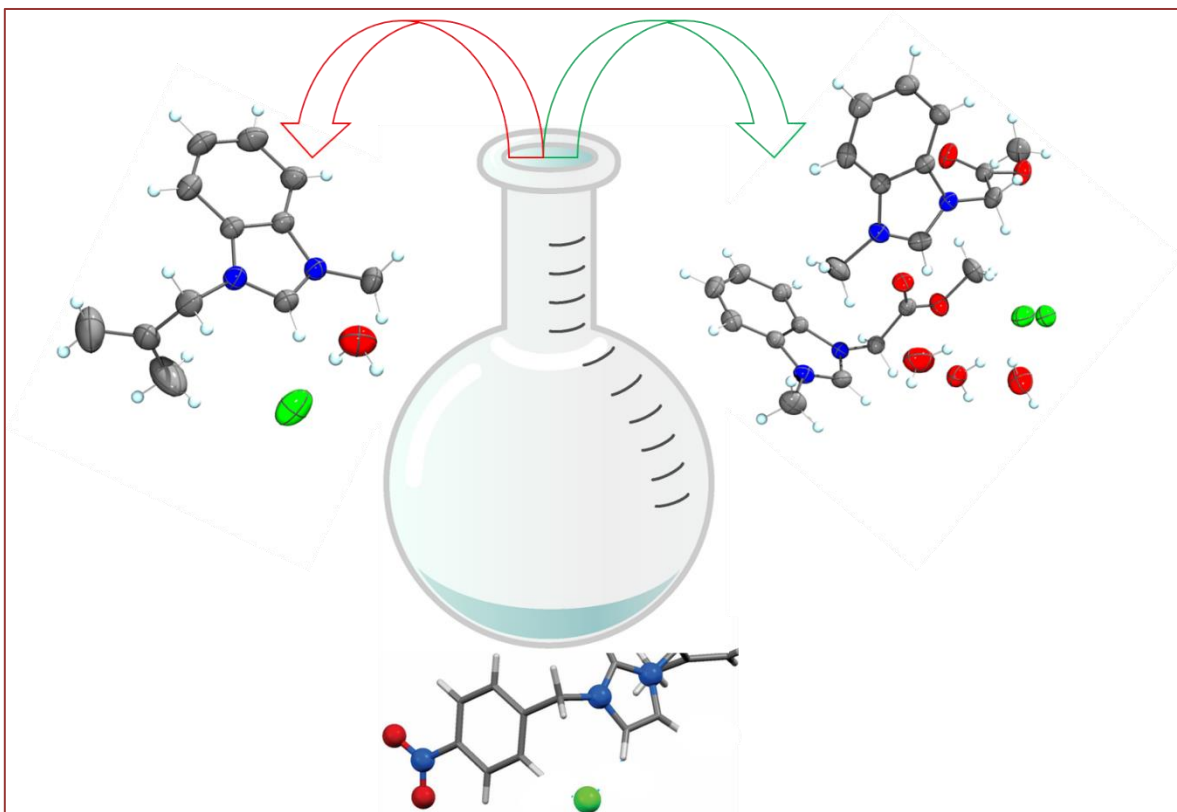
---

OR	Grupo alcóxido
ORTEP	Programa de gráficos de elipsoide térmico de Oak Ridge (por sus siglas en inglés)
$\pi$	Enlace pi
Pd(OAc) <sub>2</sub>	Acetato de paladio
Ph	Grupo fenilo
PPh <sub>3</sub>	Trifenilfosfina
ppm	Partes por millón
PR <sub>3</sub>	Trialkilfosfina
R	Sustituyente alquilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN de <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C desacoplado de protón
RMN de <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H
RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>31</sup> P desacoplado de protón
$\sigma$	Enlace sigma
s	Señal simple (RMN)
SMe <sub>2</sub>	Dimetil sulfuro
S <sub>N</sub> 2	Sustitución nucleofílica bimolecular
st	Vibración de estiramiento (IR)
T	Temperatura
t	Señal triple (RMN)
t.a	Temperatura ambiente
tBu	Tert-butilo
THF	Tetrahidrofurano
Vbur	Buried volume (por sus siglas en inglés), volumen de enterramiento

---

---

# CAPÍTULO I. Síntesis de sales cuaternarias de imidazolio y bencimidazolio



---

---

## I.1 Introducción

Las sales cuaternarias de azolio, se han empleado en la síntesis de una gran variedad de complejos metálicos de tipo carbeno *N*-heterocíclico (NHC), esto debido a la gran versatilidad que existe en cuanto a su síntesis, a los sustituyentes que pueden tener sobre los átomos de nitrógeno [1] y al tipo de anión que estabiliza la carga positiva sobre el átomo de nitrógeno [2] el cual, dependiendo del tamaño o de la naturaleza de este, puede favorecer o no la solubilidad de la sal, permitiendo que estas puedan emplearse en diversos medios de reacción, ya sea en disolventes orgánicos o incluso en agua [3]. Existe una gran variedad de sales cuaternarias de azolio, las cuales pueden ser empleadas como precursoras en la síntesis de carbenos NHC tanto clásicos como no clásicos (figura I.1) [4], pero en este trabajo se profundizará solo en las sales y complejos NHC derivados de imidazol y bencimidazol.

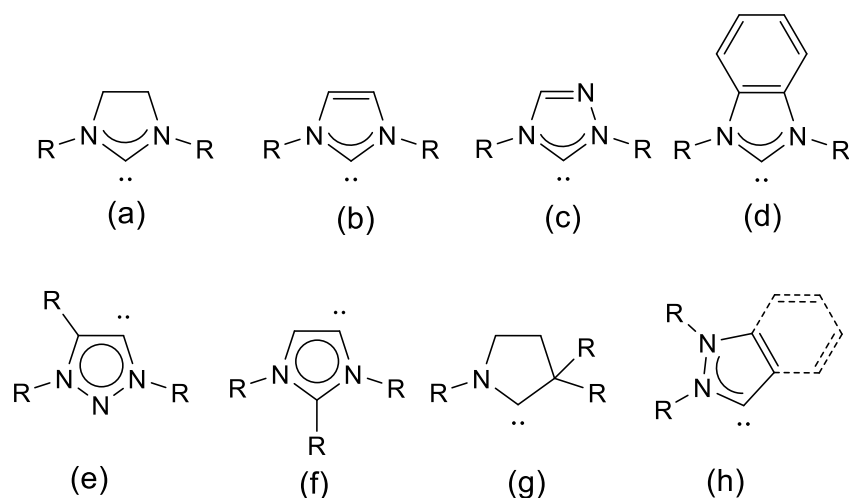


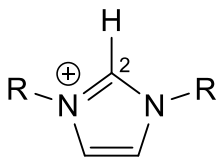
Figura I.1 Carbenos NHC clásicos (a-d) y no clásicos (e-h)

El estudio de las sales cuaternarias de imidazolio ha tenido un creciente interés en muchas de las áreas de la química, debido a que pueden presentarse como sales en estado sólido o en estado líquido (líquidos iónicos), además de que el catión imidazolio presenta una serie de beneficios como lo son puntos de fusión bajos, viscosidad baja, facilidad de síntesis y buena estabilidad a condiciones oxidativas y reductoras [5]. Aun así, existen algunas limitaciones que se presentan en las sales de imidazolio, como por ejemplo la acidez del protón en el carbono 2, la cual es

importante en relación a la facilidad de perder o no el hidrógeno en esa posición y así formar la especie carbénica, la cual es empleada como ligante en la formación de complejos carbénicos de tipo NHC hacia metales de transición.

Inicialmente en las reacciones de desprotonación de imidazolio, se utilizaban bases fuertes como hidruro de sodio o potasio, LDA, KHMDS, NaOH o NaOEt [6], posteriormente se optó por utilizar bases débiles como el  $K_2CO_3$  o el KOtBu [7]. La elección de la base, depende de la acidez del protón en el carbono 2, es por ello que algunos autores han optado por determinar valores de pKa de las sales de imidazolio (tabla I.1). Estos estudios se han realizado tanto de forma experimental como empleando cálculos teóricos.

**Tabla I.1 Valores de pKa determinados en sales cuaternarias de imidazolio**

	R	Disolvente	pKa	Referencia
	tBu	DMSO	22.7	[8]
	Me	H <sub>2</sub> O	23.0	[8]
	Me	DMSO	21.2	[9]
	tBu	DMSO	22.6	[9]
	Ph	DMSO	16.1	[10]
	iPr	DMSO	24.0	[11]

Por otro lado, existen sales cuaternarias de imidazolio que han causado gran interés debido a que su principal característica es encontrarse en estado líquido a temperatura ambiente, estas especies son conocidas como líquidos iónicos, los cuales son compuestos puros que consisten solamente en cationes y aniones (sales) que se funden en o por debajo de los 100°C, siendo esta característica lo que ha permitido emplearlos como disolventes o como reactivos en diversos procesos químicos [12]. En este capítulo se discutirá acerca de la síntesis, caracterización y análisis de sales cuaternarias de imidazolio y bencimidazolio con diferentes sustituyentes en los átomos de nitrógeno.

---

---

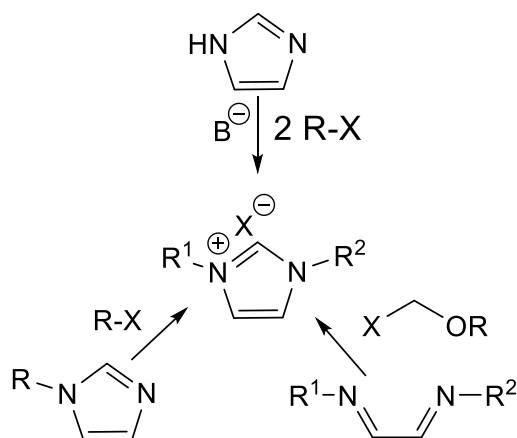
## I.2 Antecedentes

Las sales cuaternarias de imidazolio están formadas por un par discreto de un catión y un anión, se pueden encontrar en estado sólido o líquido y tienen diversas aplicaciones, ya sea como disolventes (en el caso de los líquidos iónicos), como agentes antitumorales, antimicrobianos, antioxidantes o como ligantes (carbenos NHC) hacia metales de transición. La amplia gama de aplicaciones y la versatilidad de estas sales se derivan de su fácil síntesis y diseño estructural, lo que le permite ajustar ciertas propiedades como lo son la hidrofiliidad, lipofiliidad y solubilidad [13].

### I.2.1 Sales cuaternarias de imidazolio

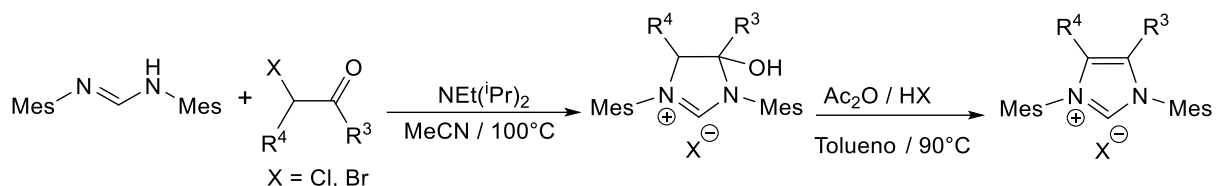
Las sales cuaternarias de imidazolio son los derivados obtenidos de la alquilación de ambos nitrógenos en el anillo imidazólico. Se han reportado diversas rutas de síntesis, así como su obtención a partir de productos naturales [14].

En los últimos años las rutas que se emplean para la síntesis de sales cuaternarias de imidazolio son la desprotonación y doble alquilación del imidazol, la alquilación de un alquilimidazol y la alquilación ciclación de 1,2-bisiminas (esquema I.1), estas tres rutas son empleadas para la formación de sales con sustituyentes únicamente en los átomos de nitrógeno [15].



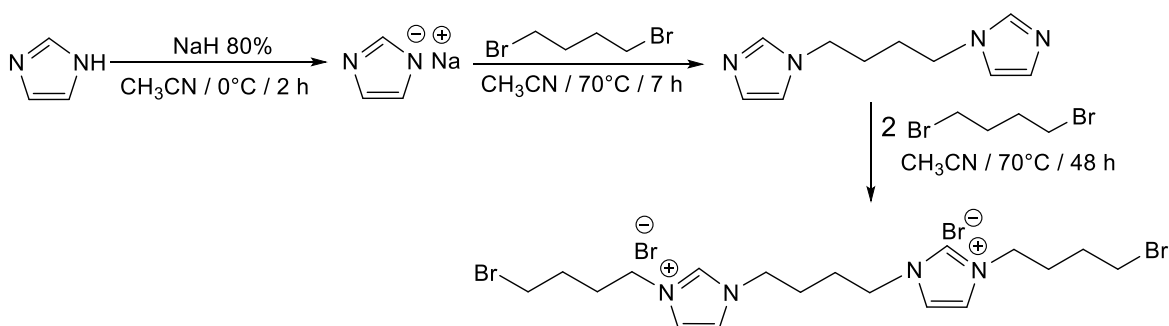
Esquema I.1 Rutas de síntesis de sales cuaternarias de imidazolio

Sin embargo, se han realizado síntesis de sales de imidazolio que contienen sustituyentes diferentes a hidrógeno en los carbonos 4 y 5 del heterociclo, para esto se ha optado por rutas en las que se emplean cetonas  $\alpha$ -halogenadas seguidas por una acilación-eliminación inducida (esquema I.2) [15].



**Esquema I.2 Síntesis de sales cuaternarias de imidazolio a partir de cetonas halogenadas**

La síntesis de las sales de imidazolio a partir del imidazol se realiza empleando una base que desprotona al nitrógeno para posteriormente adicionarle un equivalente de halogenuro de alquilo (si al final se quiere la obtención de una sal asimétrica) o dos equivalentes (si al final se quiere una sal simétrica). Taheri y colaboradores [16] reportan la síntesis del bromuro de 1,1'-(butano-1,4-diil)bis(3-(4-bromobutil)-1H-imidazol-3-io) bajo esta ruta en la cual se emplea imidazol en presencia de hidruro de sodio como base para desprotonar y posteriormente se adiciona en un primer paso un equivalente de 1,4-dibromobutano realizando así la primera alquilación. La cuaternarización se realiza empleando al alquilimidazol y dos equivalentes más de 1,4-dibromobutano (esquema I.3).



**Esquema I.3 Síntesis de la sal 1,1'-(butano-1,4-diil)bis(3-(4-bromobutil)-1H-imidazol-3-io)**

Es importante que al llevar a cabo este tipo de reacciones se cuide la estequiometría empleada, ya que si se requiere solamente la obtención del alquilimidazol se tiene que evitar poner más de un equivalente del halogenuro debido a que un pequeño

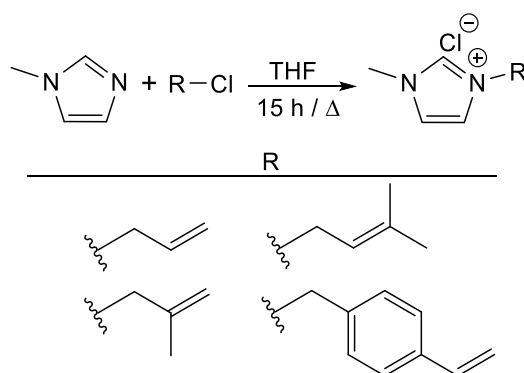


---

---

exceso podría dar como subproducto la sal cuaternaria. De igual manera se debe de considerar la estequiometría y la fuerza de la base que se emplea para desprotonar, ya que algunos halogenuros llegan a reaccionar con los restos de la base en exceso. La base más común utilizada es el NaH [16-17], pero sin embargo hay reportes que emplean al K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [18], EtONa (o Na en etanol) [19] e incluso el uso de catalizadores [20]. Esta ruta de síntesis ha mostrado ser eficiente tanto para la obtención de sales cuaternarias de imidazolio sencillas, así como para aquellas que tienen macromoléculas como sustituyentes o que llegan a formar cadenas poliméricas [21-22].

La síntesis de sales cuaternarias de imidazolio partiendo de un alquilimidazol es de las más utilizadas debido a que existe un número considerable de alquilimidazoles comerciales, y por lo tanto en condiciones adecuadas, se puede llevar a cabo fácilmente la cuaternarización del átomo de nitrógeno en el heterociclo. Ejemplo de esto lo reporta González-Abrego y colaboradores [23], donde se sintetizó una serie de sales cuaternarias de imidazolio con sustituyentes insaturados a partir de metilimidazol, los cloruros de alquilo correspondientes y empleado THF como disolvente (esquema I.4). Es importante recalcar que esta serie de compuestos fue sintetizada con el objetivo de emplearse como ligantes de tipo NHC hacia metales del grupo 11 y como precursores para la formación de polímeros, esto último aprovechando que los sustituyentes sobre el átomo de nitrógeno contienen fragmentos insaturados, en los cuales, en condiciones óptimas, puede inducirse el crecimiento de la cadena.



**Esquema I.4 Síntesis de sales cuaternarias de imidazolio derivadas de metilimidazol**

El uso de alquilimidazoles para la síntesis de sales cuaternarias de imidazolio, ha mostrado gran utilidad para el diseño de diversas moléculas, ya que dependiendo de la características que se requiera que tenga el derivado de imidazol, serán el tipo de sustituyente que se necesite que contenga el anillo de imidazol o en todo caso con el que se realice la cuaternarización; en la figura I.2 se muestran algunos ejemplos de sales cuaternarias quirales [24-27] y sales que presentan propiedades fotoelectrónicas [28-30], en ambos casos diseñadas a partir del uso de un alquilimidazol.

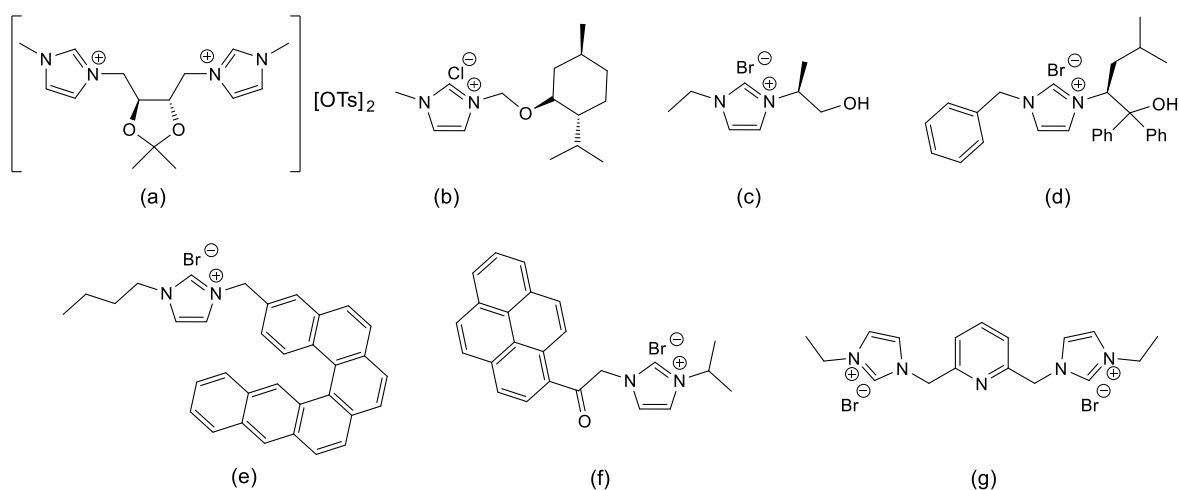


Figura I.2 Sales cuaternarias quirales (a-d) y con propiedades fotoelectrónicas (e-g)

### I.2.1.2 Líquidos iónicos

Las sales cuaternarias de imidazolio que se encuentran clasificadas como líquidos iónicos (IL) son aquellas que se mantienen en estado líquido a temperatura ambiente debido a los bajos puntos de fusión que presentan, se caracterizan por una baja presión de vapor, baja volatilidad y por tener altos puntos de ebullición y polaridad [31]. Como se ha descrito anteriormente, muchas de las propiedades físicas de estos compuestos se ven influenciadas por el tipo de sustituyentes que contiene sobre los átomos de nitrógeno, así como del tipo de anión que estabiliza la carga positiva [32]. La propiedad de encontrarse en estado líquido, se le atribuye a que la mayoría de estos compuestos son sales asimétricas, cuyos sustituyentes están formados por grupos alquilo o arilo que dificultan el empaquetamiento de las moléculas, ocasionando interacciones intermoleculares débiles, esto último

---

---

también puede ser ocasionado en sales que presentan sustituyentes alifáticos de cadena larga en los carbonos 4 y 5 del heterociclo [33]. En la figura I.3 se muestran algunos ejemplos de líquidos iónicos derivados de imidazol que se han reportado en la literatura.

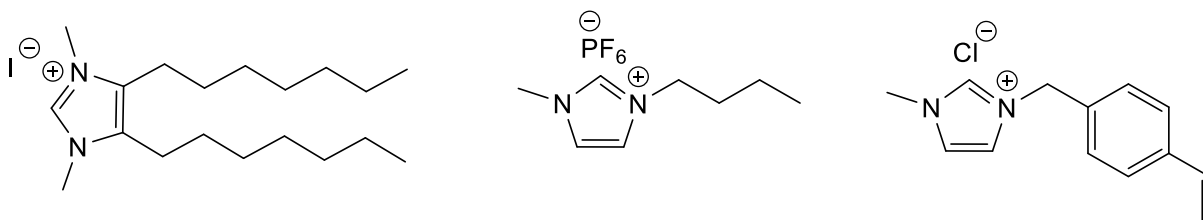
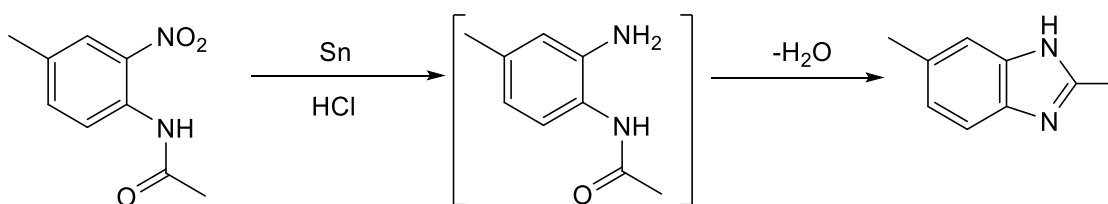


Figura I.3 Ejemplos de líquidos iónicos

### I.2.2 Sales cuaternarias de bencimidazolio

Dentro de los compuestos heterocíclicos, los bencimidazoles han llamado la atención en los últimos años, ya que han mostrado tener propiedades antimicrobianas, antiparasitarias, anticancerígenas entre otras tantas [34]. La estructura base de estos compuestos está dada por un anillo de benceno fusionado con un anillo de imidazol en las posiciones 4 y 5, sin embargo, es posible que contengan diversos sustituyentes en los átomos de nitrógenos, así como en el resto de los carbonos del anillo de benceno. Históricamente el primer bencimidazol fue sintetizado en 1872 por Hoesbrecker, quien sintetizó al 2,5-dimetilbencimidazol a partir de la reducción del 2-nitro-4-metilacetanilida [35] como se muestra en el esquema I.5.



Esquema I.5 Síntesis del 2,5-dimetilbencimidazol

La síntesis de las sales cuaternarias de bencimidazolio es muy similar a la de sus análogos de imidazolio, se pueden diseñar dependiendo a las características que se requieran, principalmente en cuanto a los sustituyentes sobre los átomos de

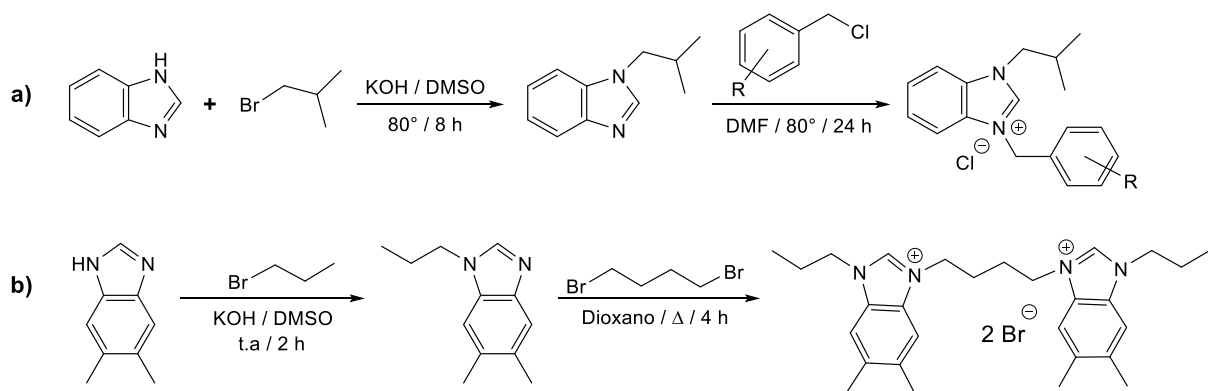
---

---

nitrógeno, así como del anión que establezca la carga positiva de la cuaternarización del bencimidazol.

Una de las rutas de síntesis de sales cuaternarias de bencimidazol es a partir del bencimidazol, el cual se hace desprotonar con una base, siendo las más utilizadas el NaOH, KOH y el K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [36-38]. Una vez formado el bencimidazuro se le adiciona un halogenuro de alquilo para formar el alquil bencimidazol, posteriormente a esta especie se le adiciona un equivalente más del mismo halogenuro (si se requiere una sal simétrica) o de otro (para obtener la sal asimétrica). Cabe resaltar que uno de los factores importantes en la síntesis de este tipo de compuestos es el disolvente en el que se lleva a cabo la reacción, ya que en la mayoría de los casos se emplean disolventes altamente polares como lo son DMSO, DMF y acetonitrilo, esto para favorecer que los reactivos se encuentren completamente solubles y faciliten la reacción.

Bajo esta ruta se muestra la síntesis de sales cuaternarias de bencimidazol realizada por Islimani y colaboradores [39] las cuales son una serie de sales asimétricas derivadas del 1-isobutilbencimidazol y diferentes halogenuros de bencilo (esquema 1.6a). De igual forma en el esquema 1.6b se muestra el trabajo realizado por Habib y colaboradores [40] en el cual se sintetizan sales dicatiónicas de bencimidazol bajo esta misma metodología.



**Esquema 1.6 Síntesis de sales cuaternarias de bencimidazol**

---

---

En la literatura se ha reportado la síntesis de estas sales a partir de alquil bencimidazoles comerciales, en los cuales únicamente se lleva a cabo la cuaternarización del átomo de nitrógeno para la sal correspondiente. Uno de los alquil imidazoles más empleados es el metilbencimidazol [41-42], sin embargo, como se ha mencionado anteriormente dependiendo de las características que se busquen de las sales sintetizadas se pueden obtener compuestos que contengan sobre los átomos de nitrógeno diversos sustituyentes como lo son grupos alquilo, diversos grupos arilos y demás grupos funcionales como se muestra en la figura I.4 [43-45].

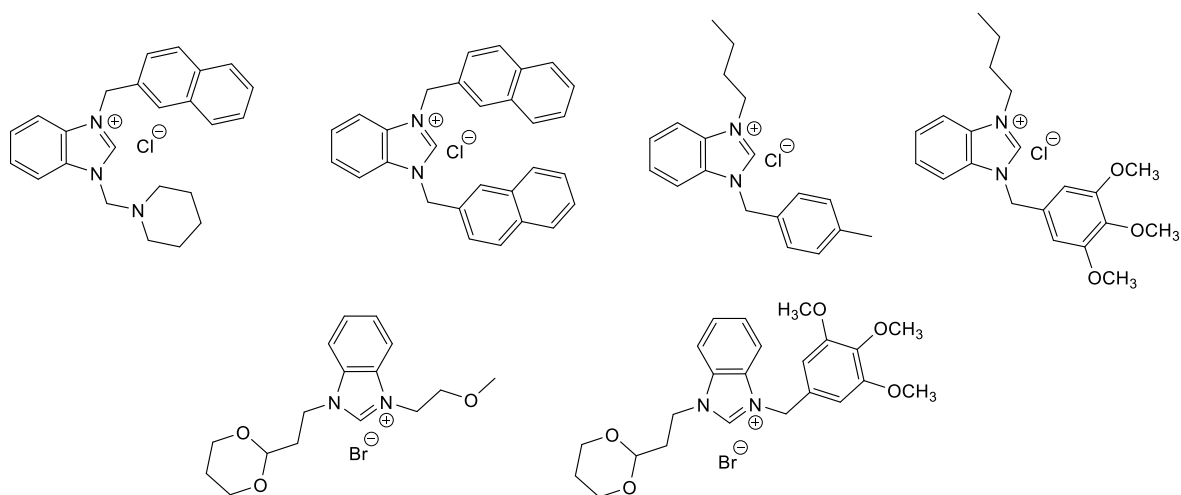


Figura I.4 Ejemplos de sales cuaternarias de bencimidazolio

### I.2.3 Aplicación de las sales cuaternarias de azolio

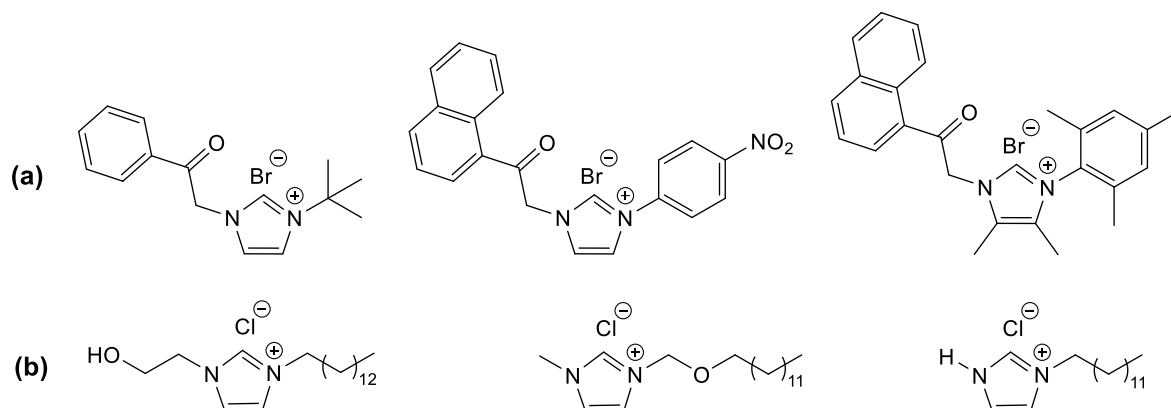
La búsqueda de nuevas moléculas a partir de compuestos heterocíclicos de nitrógeno ha sido de gran relevancia en los últimos años. Si bien una de las aplicaciones principales de las sales cuaternarias de imidazolio y bencimidazolio es ser empleadas como precursores de carbenos de tipo NHC hacia metales de transición, las sales por si solas presentan ciertas características importantes que les permiten tener aplicaciones específicas.

Se ha reportado en la literatura la presencia de sales cuaternarias de imidazolio en productos naturales que han mostrado cierta actividad antitumoral, por lo que se han diseñados compuestos con características estructurales análogas (figura I.5a) que puedan ser aplicadas dentro de esta área y que presenten actividad similar a

---

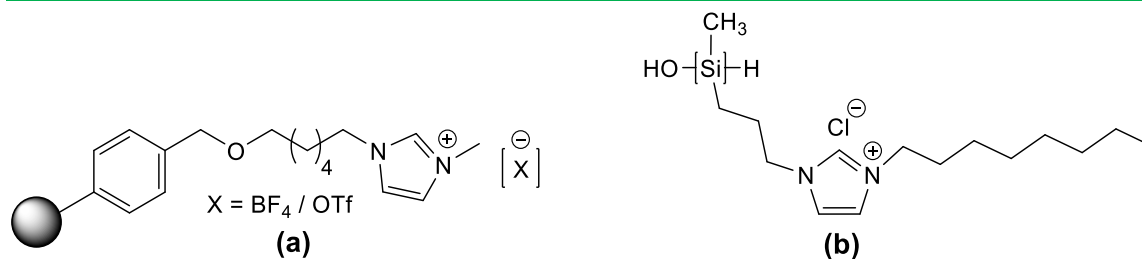
---

compuestos derivados del cis platino [46]. Por otro lado, se han empleado sales cuaternarias de imidazolio como agentes antibacteriales (figura 1.5b), se ha reportado que este tipo de compuestos presentan buena actividad frente a bacterias Gram (+) como lo son *S. aureus* y la cepa MRSA y también frente bacterias Gram (-) como lo son la *E. coli* y la *P. aeruginosa*, así mismo se ha observado buena actividad antifúngica frente la *C. albicans* [47-48].



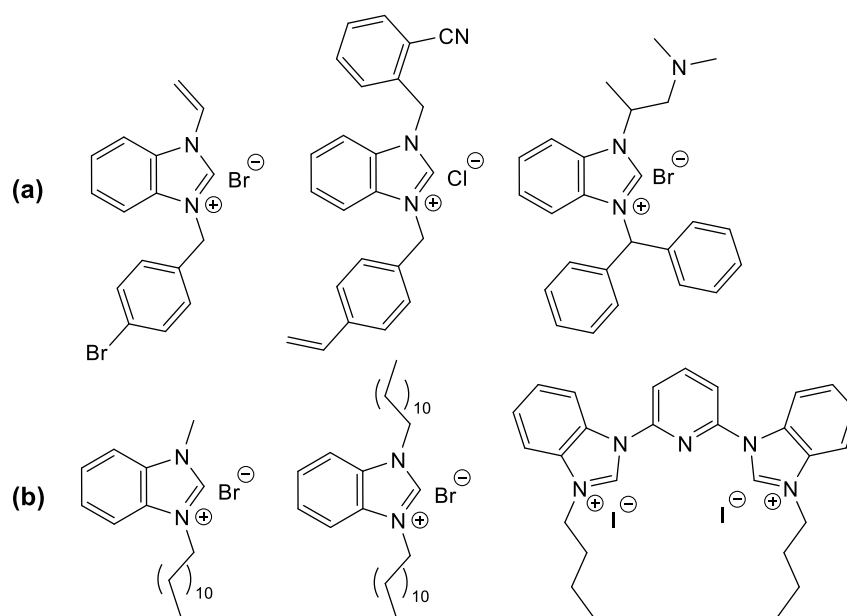
**Figura 1.5 Ejemplos de sales cuaternarias de imidazolio con actividad antitumoral (a) y antimicrobiana (b).**

Otra de las áreas que ha mostrado interés en cuanto al uso de sales de imidazolio, es la síntesis de polímeros a partir de estas, para ello es importante diseñar las moléculas con los sustituyentes adecuados para poder propiciar la polimerización. En la literatura se ha reportado la síntesis de polímeros a partir de líquidos iónicos [49] los cuales se han empleado como catalizadores en reacciones de sustitución nucleofílica que incluyan fluoraciones (figura 1.6a). Por otro lado, Wang y colaboradores [50] sintetizaron polímeros derivados de arilimidazolio que emplearon como catalizadores en captura de CO<sub>2</sub> empleando epóxidos para la formación de carbonatos cíclicos. De igual manera se ha reportado el uso de especies macromoleculares con fragmentos de imidazol como agentes antimicrobianos, esto se muestra en el trabajo de Mizerska y colaboradores [51], en el cual a partir de sales cuaternarias de imidazolio con sustituyentes silano se realizaron estudios de actividad antimicrobiana frente a *E. gime*, *S. aureus*, *E. coli*, *P. vulgaris* y *P. aureginosa*, mostrando ser buenos agentes de inhibición bacteriana de amplio espectro (figura 1.6b).



**Figura I.6 Ejemplos de sales cuaternarias de imidazolio poliméricas.**

Por otro lado las sales cuaternarias de bencimidazolio, han mostrado ser una buena alternativa en ciertas áreas de las ciencias biológicas, ya que al igual que sus análogos de imidazol, se ha reportado que estos compuestos llegan a presentar cierta actividad antitumoral [52], anticancerígena [53] e inhibición enzimática [54], algo importante de hacer mención es que en la mayoría de los reportes, al menos uno de los sustituyentes en los átomos de nitrógeno contiene como grupo funcional un anillo aromático (figura I.7a). De igual manera se tienen reportes de sales de bencimidazolio que pueden ser empleadas como catalizadores en la síntesis de  $\alpha$ -hidroxicetonas [55] y en catálisis de transferencia de fase [56], en la figura I.7b se muestran algunos ejemplos de sales de bencimidazolio empleados en estos procesos.



**Figura I.7 Sales cuaternarias de bencimidazolio con actividad biológica (a) y catalítica (b).**

---

---

## I.3 Objetivos

### I.3.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar sales cuaternarias de imidazolio (**1a-1e**) y bencimidazolio (**1f-1h**) que contengan diferentes grupos funcionales, para estudiar sus propiedades físicas, químicas y estructurales, que permita estudiar su potencial como ligantes de tipo carbeno *N*-heterocíclico hacia plata, oro y paladio.

### I.3.2 Objetivos específicos

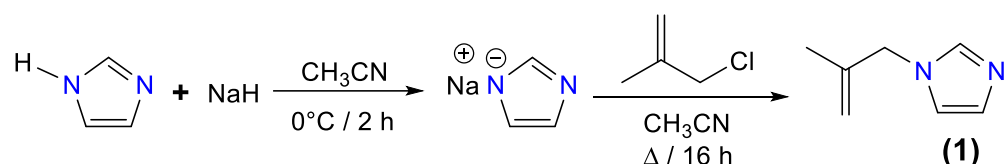
- Sintetizar al compuesto 1-(2-metilalil)-1H-imidazol (**1**) a partir de imidazol y el halogenuro correspondiente.
- Sintetizar las sales cuaternarias de imidazolio **1a-1e** partiendo del compuesto **1** y de diferentes halogenuros de alquilo, alilo y bencilo.
- Sintetizar las sales cuaternarias de bencimidazolio (**1f-1h**) a partir del 1-metilbencimidazol y de halogenuros de alquilo y bencilo.
- Caracterizar las sales cuaternarias de imidazolio y bencimidazolio sintetizadas empleando técnicas espectroscópicas convencionales en solución y de ser posible en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.



## I.4 Discusión de resultados

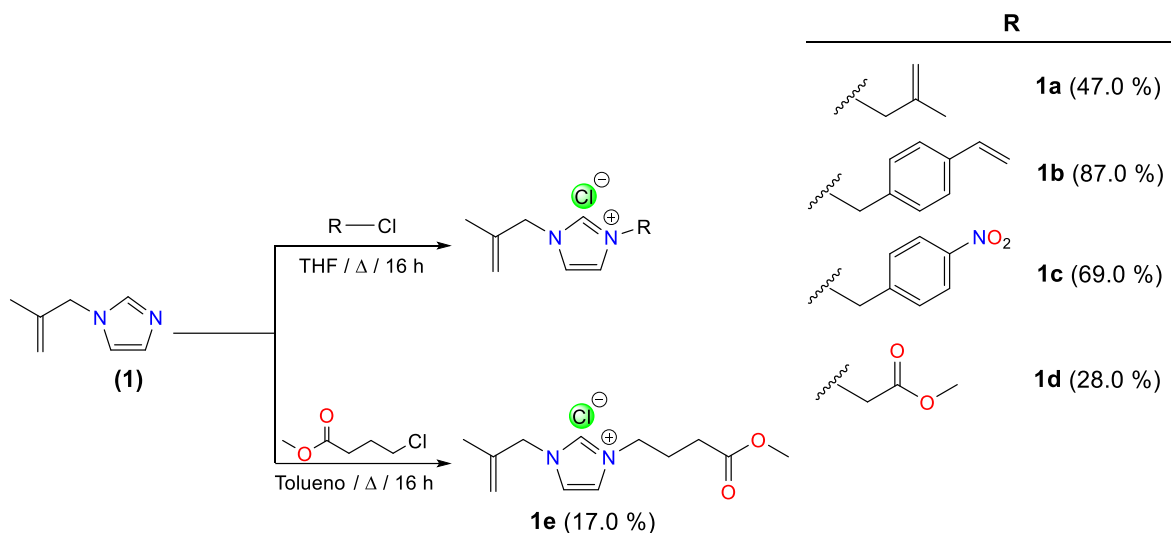
### I.4.1 Síntesis de sales cuaternarias de imidazolio 1a-1e

Para realizar la síntesis de las sales cuaternarias de imidazolio, primeramente, fue necesario sintetizar al 1-(2-metilalil)-1H-imidazol (**1**), para esto se utilizó la técnica reportada en la literatura [16], en la cual se desprotona al imidazol empleando NaH y posteriormente se alquila utilizando al cloruro de 2-metil-1-propeno, obteniendo al compuesto **1** de forma cuantitativa (esquema I.7).



Esquema I.7 Síntesis del compuesto 1-(2-metilalil)-1H-imidazol.

Una vez sintetizado el compuesto **1**, se empleó como materia prima para la síntesis de las sales cuaternarias **1a-1e**, empleando la metodología descrita en la literatura [23] como se muestra en el esquema I.8.



Esquema I.8 Síntesis de las sales cuaternarias de imidazolio 1a-1e.

La síntesis de estos compuestos se llevó a cabo mediante una sustitución nucleofílica S<sub>N</sub>2, en el cual el átomo de nitrógeno no sustituido del imidazol ataca al carbono parcialmente positivo del cloruro de alquilo, sustituyendo al átomo de cloro, formando las sales cuaternarias de imidazolio las cuales contienen una carga

---

---

positiva sobre el átomo de nitrógeno cuaternario, estabilizado por la carga negativa del cloruro liberado durante la sustitución. La purificación de estos compuestos se realizó mediante lavados con disolventes en donde las sales no son solubles, como lo son THF, éter etílico o hexano frío. Todos los compuestos son solubles en disolventes clorados como CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y CHCl<sub>3</sub>.

Las sales **1a**, **1c** y **1d** se obtuvieron como sólidos, los compuestos **1a** y **1d** se obtuvieron como sólidos de color beige y el compuesto **1c** de color amarillo. Los compuestos **1b** y **1e** se obtuvieron como líquidos viscosos de color amarillo y café respectivamente, debido a esta característica de encontrarse en estado líquido a temperatura ambiente, estos se pueden clasificar como líquidos iónicos. El estado de agregación en el que se encontraron estos compuestos, se relaciona con el tipo de sustituyente que contiene y con la simetría del mismo compuesto. En el caso del compuesto **1a** al ser una sal simétrica tiene un mayor orden su empaquetamiento molecular, por lo que existiría una mayor fuerza de cohesión entre moléculas dando como resultado su estado de agregación sólido. En el caso de los compuestos **1c** y **1d**, el estado de agregación se justifica debido a que en su estructura se encuentra un grupo nitro (-NO<sub>2</sub>) y un grupo éster de cadena corta respectivamente, por lo cual es posible la existencia de un número mayor de interacciones intermoleculares entre los pares de electrones libres que contienen los oxígenos y algún otro fragmento de otra molécula similar (esta información se retomará más adelante cuando se discuta la estructura de rayos X del compuesto **1c**). Los compuestos **1b** y **1e** se encuentran en estado líquido, en un principio por ser sales asimétricas, pero de igual forma por contener un grupo alilo (en el caso de **1b**) y una cadena alifática de mayor tamaño (en el caso de **1e**), lo que hace que las interacciones intermoleculares disminuyan o sean más débiles ocasionando un pobre empaquetamiento molecular.

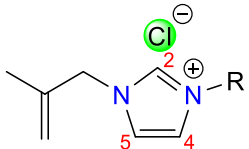
#### **I.4.2 Caracterización de sales cuaternarias de imidazolio**

Todas las sales cuaternarias de imidazolio sintetizadas se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo y en solución mediante RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, y en el caso de **1c**, fue posible su estudio en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

### I.4.2.1 Caracterización por RMN de las sales cuaternarias de imidazolio 1a-1e

Las sales cuaternarias de imidazolio se caracterizaron por RMN de  $^1\text{H}$  empleando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente, en todos los espectros fue posible observar la señal correspondiente al protón  $\text{H}^2$ . En la tabla I.2 se muestran algunos desplazamientos químicos ( $\delta$ ) importantes, cabe hacer mención que para el caso de los compuestos **1a** y **1c** su síntesis y caracterización por RMN de  $^1\text{H}$  ya se encuentran descritos en la literatura [57], los desplazamientos químicos obtenidos presentan pequeñas variaciones con lo reportado (0.1 ppm); tomando en cuenta que ambos experimentos se realizaron en  $\text{CDCl}_3$ , esta variación se atribuye a que probablemente no se realizaron a la misma concentración, ya que es sabido que en sales cuaternarias de imidazolio el desplazamiento químico de las señales puede verse afectado por este factor [58].

Tabla I.2 Desplazamientos químicos ( $\delta$  en ppm) de  $^1\text{H}$  de las sales 1a-1e

Estructura	Compuesto	$\text{H}^2$	$\text{H}^4$	$\text{H}^5$
	<b>1a</b>	11.00	7.27	-
	<b>1b</b>	11.21	7.14	7.19
	<b>1c</b>	10.62	7.80	7.30
	<b>1d</b>	10.88	7.49	7.21
	<b>1e</b>	10.97	7.21	7.41

Como se puede observar, las señales correspondientes al protón  $\text{H}^2$ , tienen un desplazamiento superior a las 10 ppm, estos desplazamientos son característicos de este tipo de compuestos, además de que se observa un cambio notorio en el desplazamiento en comparación con la materia prima de partida (compuesto **1**) en el cual el hidrógeno dos se encontraba en 7.46 ppm. En la figura I.8 se muestran los espectros de los compuestos **1b**, **1d** y **1e** donde se observa que el resto de los protones del fragmento 2-metilpropeno no muestran cambios significativos en su desplazamiento químico, por lo que es evidencia de que no se ve afectado por el sustituyente presente en el otro átomo de nitrógeno.

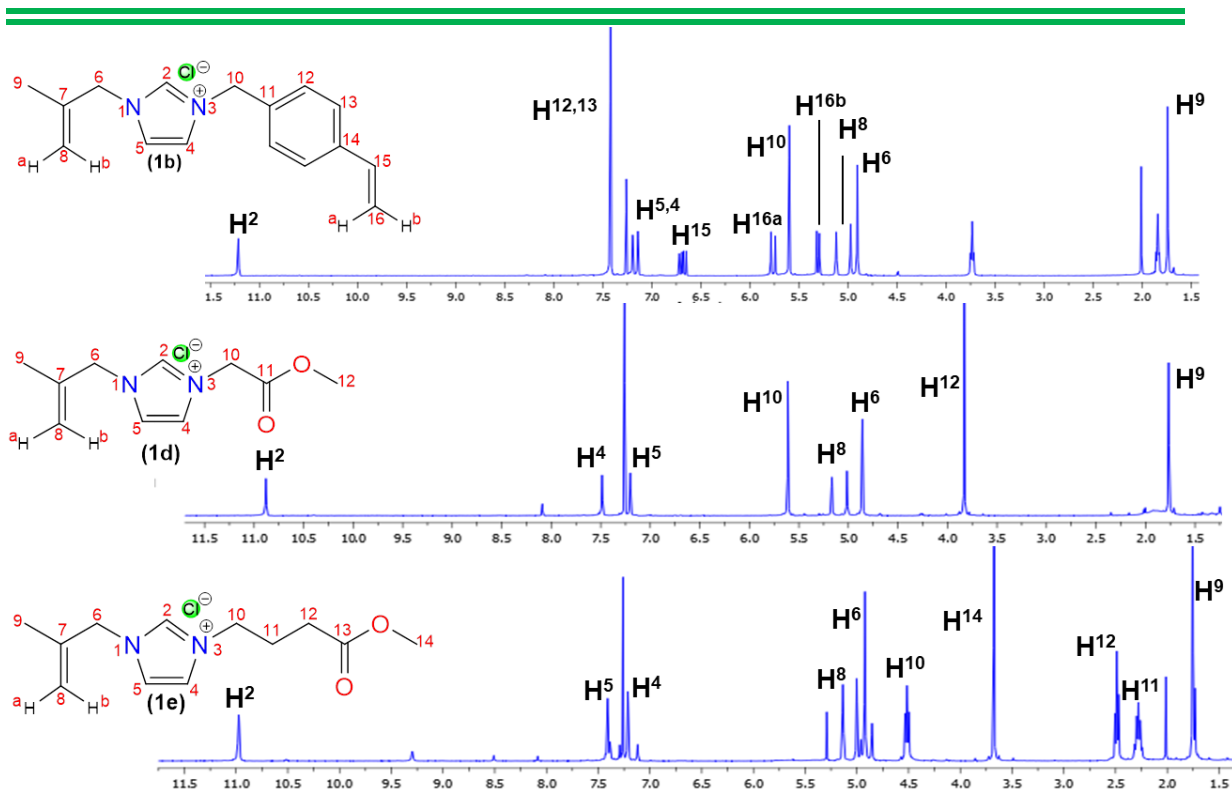
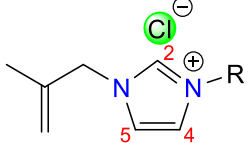


Figura I.8 RMN de  $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm) de los compuestos **1b**, **1d** y **1e** en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

En la tabla I.3 se muestran los desplazamientos importantes de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de las sales de imidazolio sintetizadas, como se puede observar el rango de valores en donde se encuentra el desplazamiento del carbono  $\text{C}^2$  es similar para todas las sales, lo que es indicio de que el sustituyente no influye en los desplazamientos químicos en estos compuestos; este valor es importante tenerlo presente, debido a que su desplazamiento químico cambia significativamente una vez que se desprotona y que indica la formación de la especie carbénica.

Cabe resaltar, que los desplazamientos químicos obtenidos concuerdan con los reportados en la literatura para los carbonos del anillo de imidazol en compuestos similares [57-58], de igual forma la asignación de señales para los compuestos se realizó empleando experimentos de dos dimensiones (gHSQC y gHMBC). En la figura I.9 se muestran los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de las sales **1b**, **1d** y **1e**, en los cuales se observa la asignación de todos los carbonos de las moléculas.

Tabla I.3 Desplazamientos químicos ( $\delta$ en ppm) de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de las sales 1a-1e				
Estructura	Compuesto	C <sup>2</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>
	<b>1a</b>	139.3	121.8	-
	<b>1b</b>	138.9	121.5	121.6
	<b>1c</b>	138.0	122.9	122.2
	<b>1d</b>	139.9	123.7	121.1
	<b>1e</b>	139.0	121.5	122.2

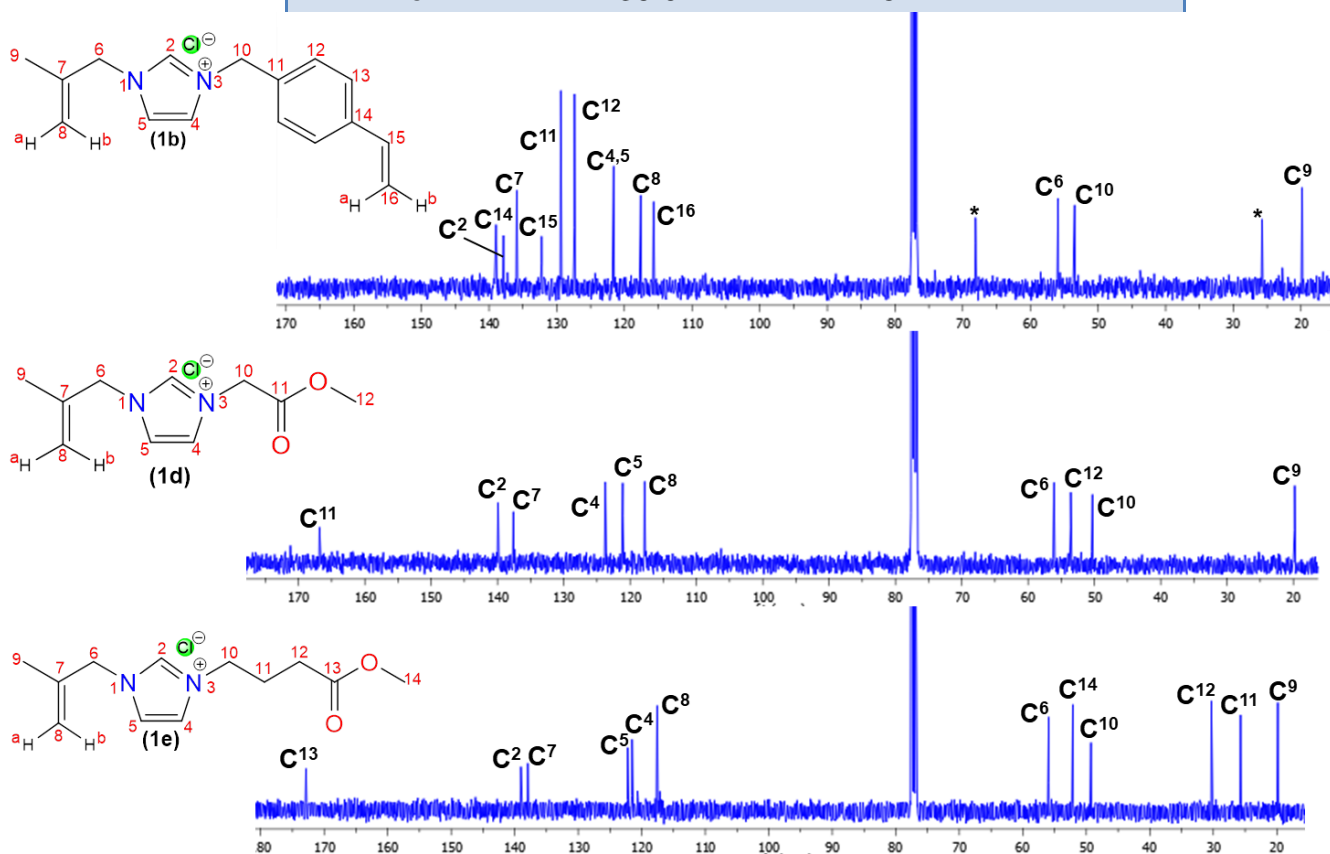


Figura I.9 RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$  en ppm) de los compuestos 1b, 1d y 1e en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

#### I.4.2.2 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo de las sales cuaternarias de imidazolio 1a-1e

Los espectros de infrarrojo de los compuestos **1a** y **1c** se obtuvieron en pastillas de KBr y el resto en ventana de CsI. En los espectros es posible observar las bandas características del anillo de imidazol, así como la de los grupos funcionales que contienen los sustituyentes de los átomos de nitrógeno. En la tabla I.4 se muestra un resumen de las frecuencias de vibración principales de IR de estos compuestos. Las bandas de vibración correspondientes al anillo aromático del imidazol C-H<sub>ar</sub> se observan en el intervalo de 3150-3060  $\text{cm}^{-1}$ , así como las correspondiente a la

vibración carbono hidrógeno alifático (C-H<sub>alifático</sub>) en el rango de 2950-2850 cm<sup>-1</sup>. De igual manera se identificaron las bandas de los carbonilos para el caso de los compuestos **1d** y **1e** en 1753 y 1730 cm<sup>-1</sup> respectivamente, y la del grupo –NO<sub>2</sub> en 1513 y 1348 cm<sup>-1</sup> para el caso del compuesto **1c**. En todos los compuestos fue posible identificar la banda característica del enlace C=N<sup>+</sup> característica de las sales cuaternarias de imidazolio (debido a la deslocalización electrónica en el anillo) en un rango de 1168-1152 cm<sup>-1</sup>.

**Tabla I.4 Principales bandas de vibración (cm<sup>-1</sup>) de los compuestos 1a-1e**

Compuesto	C-H <sub>ar</sub>	C-H <sub>alifático</sub>	C=N <sup>+</sup>
<b>1a</b>	3130	2950	1160
<b>1b</b>	3140	2940	1152
<b>1c</b>	3130	2980	1168
<b>1d</b>	3148	2950	1168
<b>1e</b>	3141	2950	1158

#### **I.4.2.3 Caracterización por difracción de rayos X de monocristal de 1c**

Se obtuvieron cristales del compuesto **1c** a partir de evaporación lenta de una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Tolueno a temperatura ambiente. El compuesto cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial  $P2_{1/n}$  con un volumen de celda de 1550.0 (2) Å<sup>3</sup>. En la figura I.10 se muestra la estructura molecular del compuesto, en la cual se corrobora que se obtuvo la sal cuaternaria de imidazolio estabilizada por un anión cloruro, la cual cristalizó con una molécula de agua.

De igual forma se puede apreciar que el anillo de benceno se encuentra orientado hacia afuera del plano que contiene al anillo de imidazol, así como los carbonos correspondientes al fragmento alilo que se encuentra orientado hacia el mismo lado que el anillo del benceno. La orientación de los sustituyentes hacia fuera del plano que contiene al anillo de imidazol se ha observado en otras estructuras análogas, por ejemplo, Malan y colaboradores [57] reportan la estructura de rayos X del compuesto **1a**, en la cual se observa que los sustituyentes 2-metilalilo se encuentran orientados hacia el mismo lado de la molécula, pero fuera del plano que contiene al anillo de imidazol. En la tabla I.5 se muestran los ángulos y distancias de enlace de los átomos seleccionados.

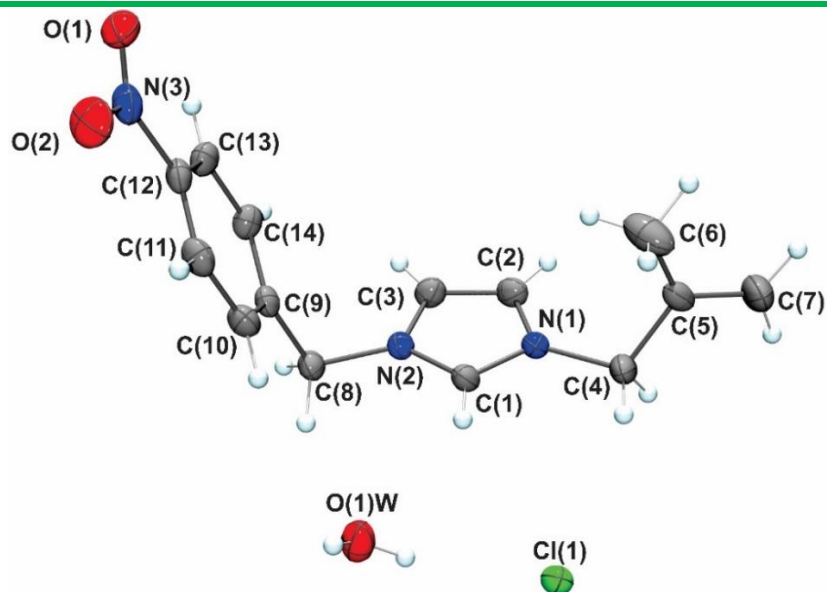


Figura I.10 Estructura ORTEP del compuesto 1c, probabilidad del 30%.

Tabla I.5 Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto 1c

Distancias de enlace (Å)			
<b>C1–N1</b>	1.324 (2)	<b>C8–C9</b>	1.504 (3)
<b>C1–N2</b>	1.326 (2)	<b>C9–C10</b>	1.386 (3)
<b>C2–C3</b>	1.341 (3)	<b>C9–C14</b>	1.392 (3)
<b>C2–N1</b>	1.373 (2)	<b>C10–C11</b>	1.383 (3)
<b>C3–N2</b>	1.366 (6)	<b>C11–C12</b>	1.370 (3)
<b>C4–N2</b>	1.473 (3)	<b>C12–C13</b>	1.379 (3)
<b>C4–C5</b>	1.491 (3)	<b>C12–N3</b>	1.467 (3)
<b>C5–C7</b>	1.369 (4)	<b>C13–C14</b>	1.375 (3)
<b>C5–C6</b>	1.421 (4)	<b>N3–O2</b>	1.223 (3)
<b>C8–N1</b>	1.472 (2)	<b>N3–O1</b>	1.224 (3)
Ángulos de enlace (°)			
<b>N1–C1–N2</b>	108.75 (17)	<b>C11–C12–N3</b>	119.54 (19)
<b>C3–C2–N1</b>	106.79 (18)	<b>C13–C12–N3</b>	117.9 (2)
<b>C2–C3–N2</b>	107.71 (17)	<b>C14–C13–C12</b>	118.2 (2)
<b>N2–C4–C5</b>	113.89 (18)	<b>C13–C14–C9</b>	120.80 (19)
<b>C7–C5–C6</b>	123.4 (2)	<b>N1–C8–C9</b>	111.86 (15)
<b>C7–C5–C4</b>	116.0 (2)	<b>C1–N1–C1</b>	108.51 (16)
<b>C6–C5–C4</b>	120.5 (2)	<b>C1–N1–C8</b>	125.30 (16)
<b>C10–C9–C14</b>	119.55 (19)	<b>C1–N2–C3</b>	108.24 (17)
<b>C10–C9–C8</b>	120.57 (19)	<b>C1–N2–C4</b>	125.75 (17)
<b>C14–C9–C8</b>	119.88 (17)	<b>C3–N2–C4</b>	125.82 (18)
<b>C11–C10–C9</b>	129.1 (2)	<b>O2–N3–O1</b>	123.7 (2)
<b>C12–C11–C10</b>	118.83 (19)	<b>O2–N3–C12</b>	117.5 (2)
<b>C11–C12–C13</b>	122.6 (2)	<b>O1–N3–C12</b>	118.84 (19)

---

---

La existencia del grupo nitro en el anillo aromático y la presencia de una molécula de agua propician la existencia de interacciones por puentes de hidrógeno. Se observa que solamente el O2 del grupo -NO<sub>2</sub> presenta una interacción con el hidrogeno H3 de una molécula de otra celda unitaria. De igual forma se observa una interacción por puente de hidrógeno entre el oxígeno de la molécula de agua y el hidrógeno H1, la distancia de ambas interacciones se encuentra dentro del rango para ser considerados puentes de hidrógeno [59], son de 2.360 Å para O2–H3 y de 2.515 Å para O1W–H1. También hay una interacción de la molécula de agua de cristalización con el anión cloruro, se observa que cada molécula de agua presenta esta interacción con dos cloruros dentro de la celda unitaria, la interacción H1W–Cl tiene un valor de 2.335 Å y la interacción Cl–H2W de 2.361 Å. Y finalmente el anión cloruro presenta una interacción con H1 con un valor de 2.863 Å, siendo esta la que ayuda a estabilizar la carga positiva del anillo de imidazol (figura I.11).

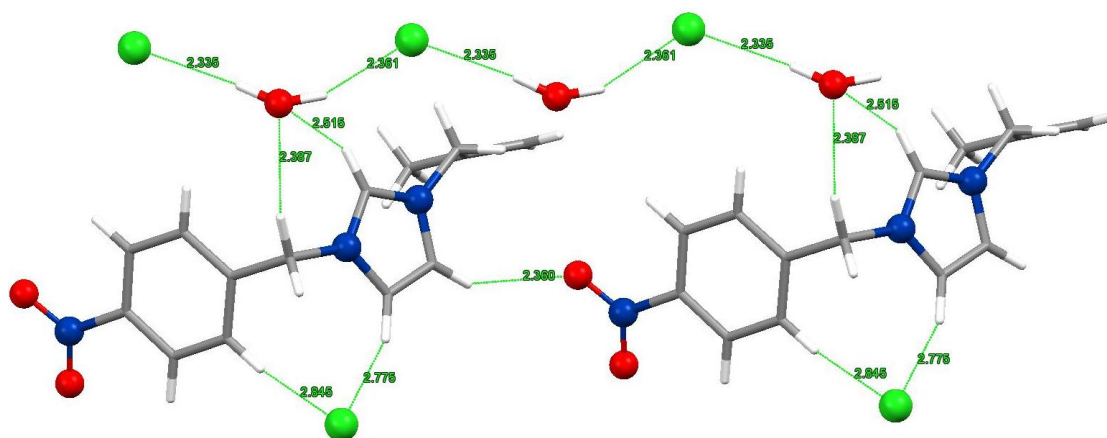


Figura I.11 Interacciones presentes en el compuesto 1c.

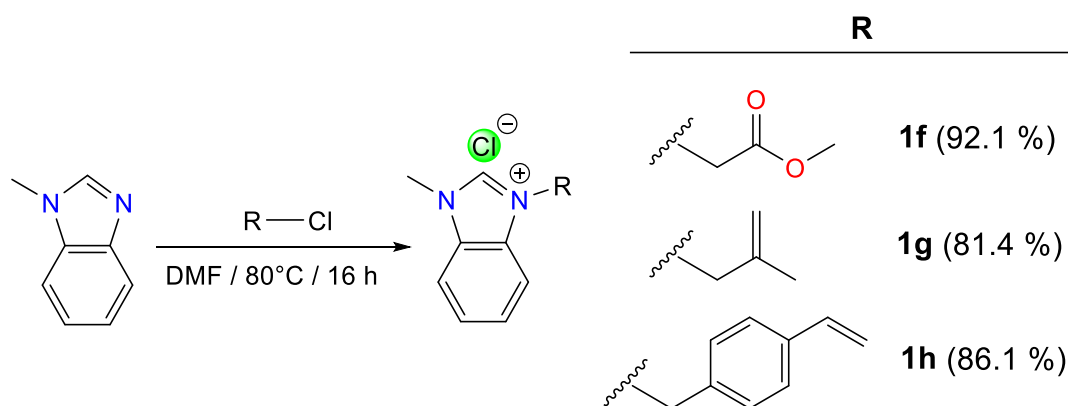
#### I.4.3 Síntesis de sales cuaternarias de bencimidazolio 1f-1h

La síntesis de las sales cuaternarias de bencimidazolio **1f-1h**, al igual que las sales cuaternarias de imidazolio se lleva a cabo mediante una sustitución nucleofílica S<sub>N</sub>2, en el cual el átomo de nitrógeno no sustituido del bencimidazol ataca al carbono parcialmente positivo del cloruro de alquilo, sustituyendo al átomo de cloro, formando las sales correspondientes.

La síntesis de las sales cuaternarias de bencimidazolio **1f-1h** se realizó empleando la metodología descrita en la literatura [39], en la cual se hace reaccionar al 1-



metilbencimidazol con diferentes halogenuros de alquilo en las condiciones descritas en el esquema I.9. Pasado el tiempo de reacción se dejó enfriar la solución y se agregó etiléter para precipitar la sal. El sólido obtenido se lavó con éter etílico y con hexano frío, se decantó y se evaporó en línea de vacío. Las tres sales se obtuvieron como sólidos blancos, las cuales son solubles en disolventes clorados ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) y polares (DMF y  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) e insolubles en disolventes con baja o nula polaridad (etiléter, THF, hexano).



**Esquema I.9 Síntesis de las sales cuaternarias de bencimidazolio 1f-1h.**

#### I.4.4 Caracterización de sales cuaternarias de bencimidazolio 1f-1h

Todas las sales cuaternarias de bencimidazolio sintetizadas se caracterizaron en solución mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y por espectroscopía de infrarrojo, en el caso de **1f** y **1g** fue posible su estudio en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

##### I.4.4.1 Caracterización por RMN de las sales cuaternarias de bencimidazolio 1f-1h

Las sales cuaternarias de bencimidazolio se caracterizaron por RMN de  $^1\text{H}$  empleando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente, en todos los espectros fue posible observar la señal correspondiente al protón  $\text{H}^2$ , en 11.50 (**1f**), 11.43 (**1g**) y 11.70 ppm (**1h**). A diferencia de los compuestos de imidazolio los carbonos C4 y C5 no contienen hidrógenos debido a la presencia del anillo de benceno, el desplazamiento de los hidrógenos del anillo aromático se encuentra en un promedio de 7.60 ppm, en todos los casos se observan como un sistema múltiple, no existe un cambio significativo en el desplazamientos de estos hidrógenos sin importar el compuesto, lo que nos

indica que su desplazamiento no se ve afectado por los sustituyentes que se encuentran sobre los átomos de nitrógeno, la figura I.12 muestra los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos **1f-1h**.

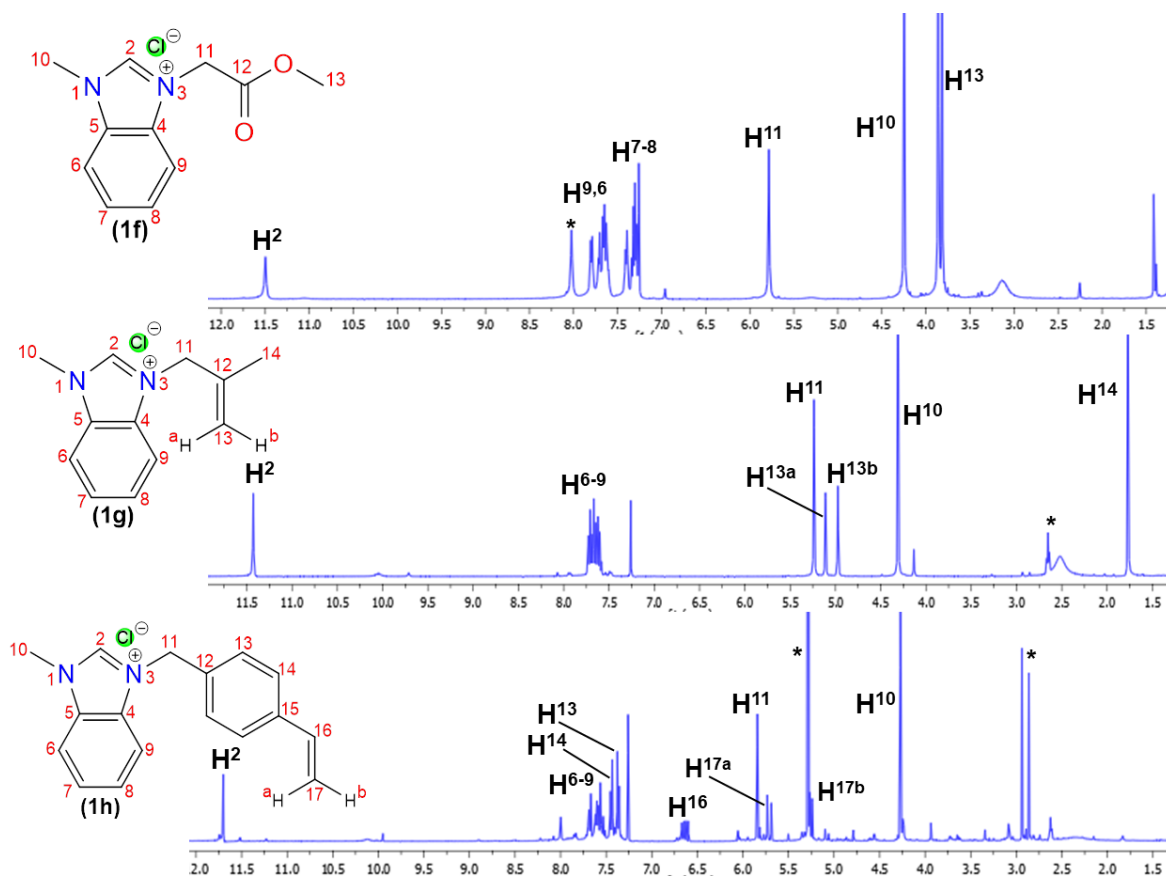


Figura I.12 RMN de  $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm) de los compuestos **1f-1h** en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

Como se puede observar, las señales correspondientes al protón  $\text{H}^2$ , tienen un desplazamiento superior a las 11 ppm, estos desplazamientos son característicos de este tipo de compuestos, además se observa que los protones  $\text{H}^{10}$  correspondientes al metilo enlazado al nitrógeno no muestran cambio significativo, por lo que al igual que los hidrógenos del anillo aromático, los sustituyentes del nitrógeno cuaternario no lo afectan directamente.

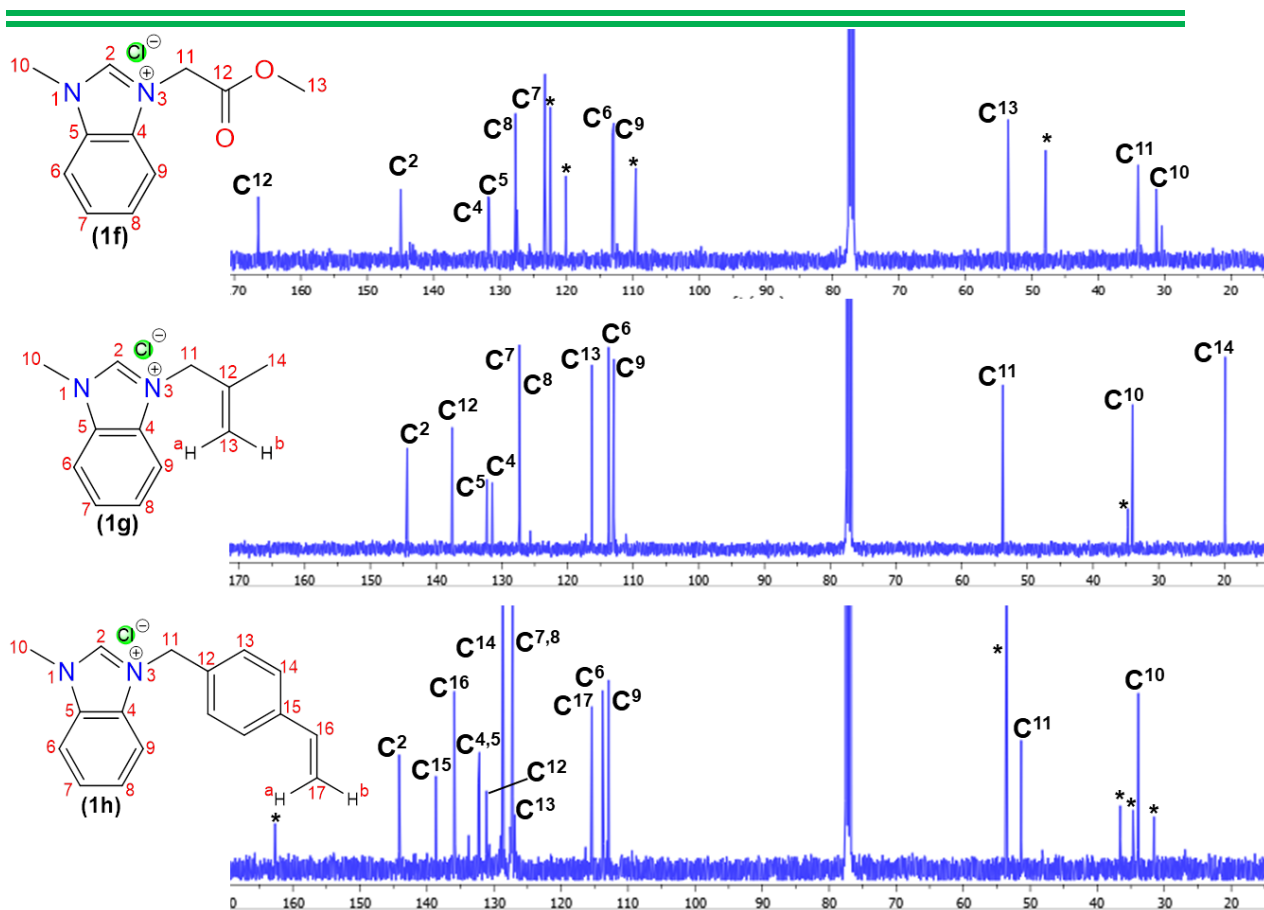


Figura I.13 RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$  en ppm) de los compuestos 1f-1h en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

La figura I.13 muestra los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 1f-1h, en la cual se puede observar que el carbono  $\text{C}^2$  se encuentra en promedio desplazado a 145 ppm. Todos los compuestos muestran una tendencia en cuanto al desplazamiento de las señales del anillo aromático, apareciendo a frecuencias altas las señales correspondientes a los carbonos  $\text{C}^5$  y  $\text{C}^4$ , seguidos por los carbonos  $\text{C}^7$  y  $\text{C}^8$  y finalmente los carbonos  $\text{C}^6$  y  $\text{C}^9$ ; la asignación del anillo aromático se realizó con ayuda de experimentos de dos dimensiones y por comparación con lo ya reportado en la literatura [39,42-43], ya que se ha observado que en la mayoría de los compuestos derivados de sales de bencimidazolio sin sustituyentes en el anillo aromático presentan esta misma tendencia en cuanto al desplazamiento.

---

---

#### I.4.4.2 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo de las sales cuaternarias de bencimidazolio 1f-1h

Los espectros de infrarrojo de todas las sales de bencimidazolio se obtuvieron en ventana de CsI. En los espectros es posible observar las bandas características de del anillo de imidazol, así como la de los grupos funcionales que contienen los sustituyentes de los átomos de nitrógeno. En la tabla I.6 se muestra un resumen de las frecuencias de vibración principales de IR de estos compuestos. Las bandas de vibración correspondientes al anillo aromático C-H<sub>ar</sub> se observan en el intervalo 3158 y 3030 cm<sup>-1</sup> así como las correspondientes a la vibración carbono-hidrógeno alifático (C-H<sub>alifático</sub>) en el rango de 2934-2845 cm<sup>-1</sup>. En todos los compuestos fue posible identificar la banda característica del enlace C=N<sup>+</sup> en un rango de 1135-1120 cm<sup>-1</sup>.

**Tabla I.6 Principales bandas de vibración (cm<sup>-1</sup>) de los compuestos 1f-1h**

Compuesto	C-H <sub>ar</sub>	C-H <sub>alifático</sub>	C=N <sup>+</sup>
<b>1f</b>	3158	2917	1135
<b>1g</b>	3154	2917	1127
<b>1h</b>	3137	2934	1120

#### I.4.4.3 Caracterización por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos 1f y 1g

Se obtuvieron cristales de los compuestos **1f** y **1g**, a partir de evaporación lenta de éter etílico a temperatura ambiente. El compuesto **1f** cristalizó en un sistema ortorrómbico con un grupo espacial  $P2_12_12_1$  con un volumen de celda de 2674.6 (2) Å<sup>3</sup>. En la figura I.14 se muestra la estructura molecular del compuesto **1f**, se observa que la unidad asimétrica contiene dos estructuras de sal de bencimidazolio cada una estabilizada por su anión cloruro, así como la presencia de cuatro moléculas de agua de cristalización. De igual manera se puede observar que el sustituyente metilacetato se encuentra fuera del plano que contiene al anillo de bencimidazol, se observa que uno de los bencimidazoles se encuentra orientado casi de forma perpendicular al otro. En la tabla I.7 se muestran las distancias y ángulos de enlace más representativos de una de las moléculas, el resto de datos se presentan en los anexos.

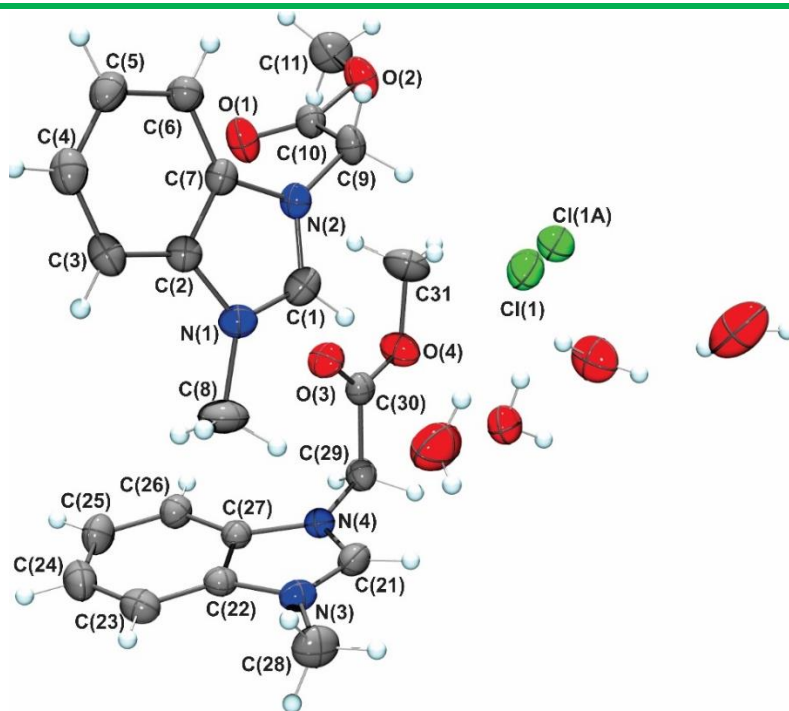


Figura I.14 Estructura ORTEP del compuesto 1f, probabilidad del 30%.

Tabla I.7 Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto 1f

**Distancias de enlace (Å)**

<b>O1–C10</b>	1.197 (5)	<b>N2–C9</b>	1.446 (5)
<b>O2–C10</b>	1.312 (5)	<b>C2–C3</b>	1.375 (6)
<b>O2–C11</b>	1.468 (5)	<b>C2–C7</b>	1.378 (6)
<b>N1–C1</b>	1.326 (6)	<b>C3–C4</b>	1.366 (7)
<b>N1–C2</b>	1.393 (6)	<b>C4–C5</b>	1.404 (7)
<b>N1–C8</b>	1.480 (6)	<b>C5–C6</b>	1.363 (6)
<b>N2–C1</b>	1.334 (6)	<b>C6–C7</b>	1.390 (6)
<b>N2–C7</b>	1.401 (6)	<b>C9–C10</b>	1.504 (6)

**Ángulos de enlace (°)**

<b>C10–O2–C11</b>	116.4 (4)	<b>C4–C3–C2</b>	116.1 (5)
<b>C1–N1–C2</b>	108.7 (4)	<b>C3–C4–C5</b>	121.9 (5)
<b>C1–N1–C8</b>	125.5 (5)	<b>C6–C5–C4</b>	122.0 (5)
<b>C2–N1–C8</b>	125.8 (4)	<b>C5–C6–C7</b>	115.7 (5)
<b>C1–N2–C7</b>	107.6 (4)	<b>C2–C7–N2</b>	107.1 (4)
<b>C1–N2–C9</b>	125.5 (4)	<b>C2–C7–C6</b>	122.1 (5)
<b>C7–N2–C9</b>	126.8 (4)	<b>C6–C7–N2</b>	130.8 (5)
<b>N1–C1–N2</b>	110.2 (4)	<b>N2–C9–C10</b>	111.3 (4)
<b>C3–C2–N1</b>	131.5 (5)	<b>O1–C10–O2</b>	124.7 (4)
<b>C3–C2–C7</b>	122.1 (5)	<b>O1–C10–C9</b>	124.8 (4)
<b>C7–C2–N1</b>	106.4 (4)	<b>O2–C10–C9</b>	110.5 (4)

---

---

La presencia de los átomos de oxígeno del fragmento acetato, genera la existencia de interacciones por puentes de hidrógeno, las cuales se observan principalmente por parte del oxígeno del carbonilo hacia los hidrógenos de los metilos terminales del fragmento éster de otra molécula, la distancia de esta interacción es de 2.540 Å, de igual forma se observa que el grupo carbonilo presenta una interacción débil con la densidad electrónica en el fragmento del anillo de imidazol, presentando una interacción de 3.362 Å, como se observa en la figura I.15 esta interacción puede ser la responsable del acomodo de los grupos acetato en la molécula, así como de la orientación de los anillos de bencimidazol. La estabilidad de la red cristalina, se atribuye a la existencia de las interacciones de la nube  $\pi$ - $\pi$  que se presenta entre el anillo de imidazol con el anillo de benceno de otra molécula y viceversa, la distancia entre centroides se encuentra en un rango de 3.594 Å, en la literatura [60] se han reportado interacciones intermoleculares con la nube  $\pi$  del anillo de benceno del bencimidazol con otras moléculas dentro de la red cristalina que presentan valores similares a los encontrados en el compuesto **1f**.

De igual forma las moléculas de agua de cristalización, presentan interacciones por puentes de hidrógeno con el protón ácido del anillo de bencimidazol, así como con los protones de su metilo. Los valores de las distancias de las interacciones entre los hidrógenos y los oxígenos de las moléculas de agua (en un rango entre 2.118 y 2.951 Å) muestran que si existen interacciones por puentes de hidrógeno entre ellas. En cuanto a los aniones cloruros, la interacción que tienen con el catión bencimidazolio es con los hidrógenos de los metilenos, así como de uno de los protones del anillo de benceno de otra de las moléculas fuera de la unidad asimétrica; es importante recalcar que de igual forma presentan más de una interacción con las moléculas de agua, las cuales parece que solvatan a la sal en la red cristalina.

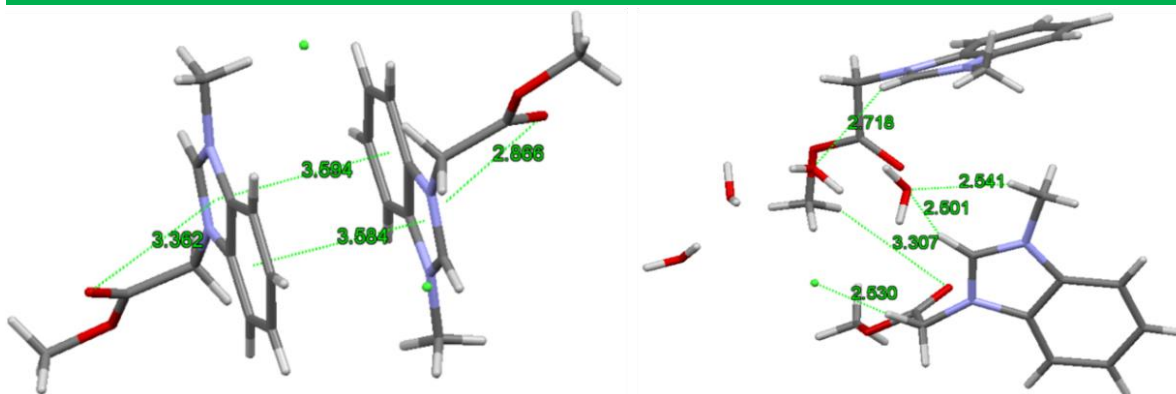


Figura I.15 Interacciones  $\pi$  y por puente de hidrógeno presentes en el compuesto **1f**.

El compuesto **1g** cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial  $P2_1/c$  con un volumen de celda de 2801.8 (3) Å<sup>3</sup>. En la figura I.16 se muestra la estructura molecular del compuesto **1g**, se observa que la unidad asimétrica contiene dos estructuras de sal de bencimidazolio cada una estabilizada por su anión cloruro así como la presencia de tres moléculas de agua de cristalización. Los cationes de bencimidazolio se encuentran en diferentes planos, orientados a aproximadamente a 45° entre ellos, se observa que los sustituyentes 2-metilpropenil, las moléculas de agua y los aniones cloruro se encuentran hacia afuera del plano que contiene al anillo de bencimidazol.

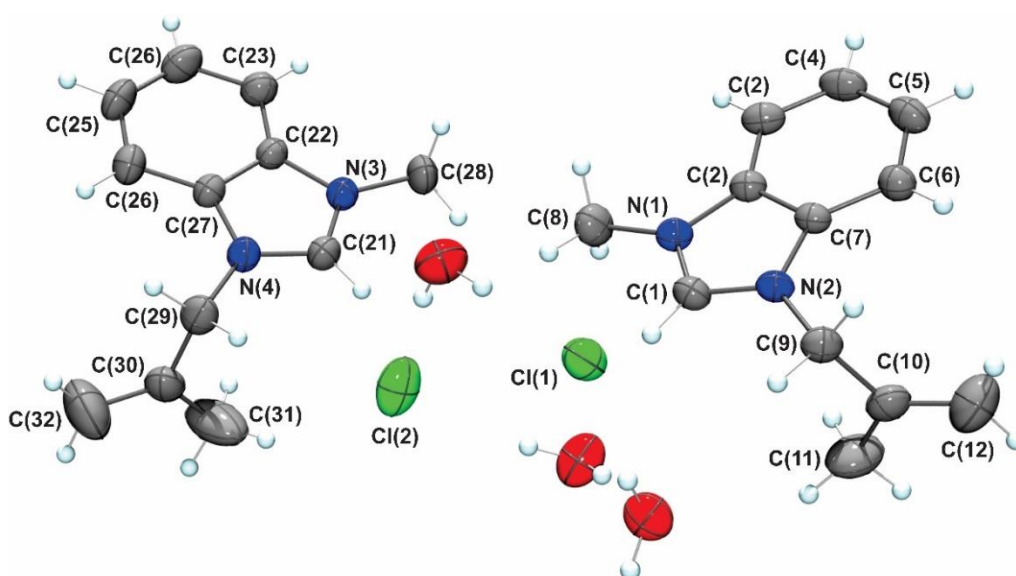


Figura I.16 Estructura ORTEP del compuesto **1g**, probabilidad del 30 %.

Las interacciones que se observan en esta estructura, son de tipo puente de hidrógeno entre los oxígenos de las moléculas de agua de cristalización y el hidrógeno de C1, de igual forma se observan interacciones entre los hidrógenos de las moléculas de agua con los aniones cloruros. En la tabla I.8 se muestran los valores de distancia y ángulos de enlace seleccionados de una de las moléculas del compuesto **1g** (los datos de la segunda molécula se muestran en los anexos). Comparado los valores de distancia y ángulos de enlace de los anillos de bencimidazol de las sales **1f** y **1g**, se puede observar que, al menos en el fragmento del metilbencimidazol no existe una diferencia significativa en cuanto a los valores adquiridos, también es importante recalcar que el arreglo y orientación de los sustituyentes en ambos compuestos son acordes con lo reportado en la literatura [61-62] para compuestos de este tipo.

**Tabla I.8 Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto 1g**  
**Distancias de enlace (Å)**

<b>C1–N1</b>	1.333 (3)	<b>C3–C4</b>	1.368 (4)
<b>N1–C2</b>	1.392 (3)	<b>C4–C5</b>	1.400 (4)
<b>N1–C8</b>	1.462 (3)	<b>C5–C6</b>	1.377 (4)
<b>C1–N2</b>	1.327 (3)	<b>C6–C7</b>	1.389 (4)
<b>C7–N2</b>	1.395 (3)	<b>C9–C10</b>	1.490 (4)
<b>N2–C9</b>	1.474 (3)	<b>C10–C11</b>	1.470 (5)
<b>C2–C3</b>	1.393 (3)	<b>C10–C12</b>	1.324 (5)
<b>C2–C7</b>	1.393 (3)		
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
<b>C1–N1–C2</b>	107.8 (2)	<b>C3–C4–C5</b>	121.9 (3)
<b>C1–N1–C8</b>	125.9 (2)	<b>C6–C5–C4</b>	122.2 (3)
<b>C2–N1–C8</b>	126.3 (2)	<b>C5–C6–C7</b>	115.9 (3)
<b>C1–N2–C7</b>	108.0 (2)	<b>C2–C7–N2</b>	106.6 (2)
<b>C1–N2–C9</b>	126.1 (2)	<b>C6–C7–N2</b>	131.3 (2)
<b>C7–N2–C9</b>	126.0 (2)	<b>C6–C7–C2</b>	122.1 (2)
<b>N2–C1–N1</b>	110.9 (2)	<b>N2–C9–C10</b>	111.5 (2)
<b>N1–C2–C3</b>	131.9 (3)	<b>C11–C10–C9</b>	117.4 (3)
<b>N1–C2–C7</b>	106.7 (2)	<b>C12–C10–C9</b>	118.5 (3)
<b>C3–C2–C7</b>	121.4 (2)	<b>C12–C10–C11</b>	124.1 (3)
<b>C4–C3–C2</b>	116.6 (3)		



---

---

## I.5 Conclusiones

Las sales de imidazolio **1a-1e** se obtuvieron en rendimientos de buenos a moderados. Los compuestos **1b** y **1e** se clasifican como líquidos iónicos ya que son sales inorgánicas en estado líquido a temperatura ambiente. El estado de agregación de las sales de imidazolio se relaciona con las propiedades estructurales con las que cuentan.

Se realizó la caracterización estructural de las sales de imidazolio mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en la cual se corroboró la formación de la sal cuaternaria, mediante el desplazamiento de la señal de  $\text{H}^2$  y  $\text{C}^2$ , mostrando que los sustituyentes empleados no ocasionan cambios significativos en el desplazamiento químico. De igual forma se caracterizaron mediante IR permitió corroborar la estructura de las sales.

Se obtuvo la estructura de rayos X del compuesto **1c**, en el cual se observa que los sustituyentes que se encuentran sobre los átomos de nitrógeno se encuentran hacia afuera del plano que contiene al anillo de imidazol. La estabilidad de la red cristalina del compuesto **1c**, se debe a la cantidad de interacciones de tipo puente de hidrógeno que presenta uno de los oxígenos del grupo nitro, así como de la molécula de agua de cristalización.

Las sales de bencimidazolio **1f-1h** se obtuvieron en buenos rendimientos, todas como sólidos blancos, solubles en disolventes polares. Al igual que las sales de imidazolio, se realizó la caracterización en solución, mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , observándose la señal característica de  $\text{H}^2$  y  $\text{C}^2$ .

Mediante la obtención de la estructura de rayos X de los compuestos **1f** y **1g**, fue posible observar que la orientación de los sustituyentes en estos compuestos es similar a la que se observa en los imidazoles sintetizados, de igual manera es posible observar interacciones intermoleculares de tipo puente de hidrógeno con la densidad  $\pi$  presente tanto en el anillo de benceno como en el de imidazol.

---

---

## I.6 Referencias

- [1] Gravel, J., Schmitzer, A. R., *J. Name.* **2012**, 00, 1-3.
- [2] Lee, S., *Chem. Commun.* **2006**, 1049-1063.
- [3] Monti, G. A., Fernández, G. A., Correa, N. M., Falcone, R. D., Moyano, F., Silbestri, G. F., *R. Soc. Open Sci.* **2017**, 4, 170481.
- [4] Huynh, H. V., *Chem. Rev.* **2018**, 118, 9457-9492.
- [5] Handy, S. T., *Curr. Org. Chem.*, **2005**, 9, 959-988.
- [6] Alcarazo, M., Roseblade, S. J., Alonso, E., Fernández, R., Alvarez, E., Lahoz, F. J., Lassaleta, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13242-13243.
- [7] Ennis, E., Handy, S. T., *Curr. Org. Synth.*, **2007**, 4, 381-389.
- [8] Kim, J., Streitwieser, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5757-5761.
- [9] Alder, R. W., Allen, P. R., Williams, S. J., *Chem. Commun.*, **1995**, 1267-1268.
- [10] Amyes, T. L., Diver, S. T., Richard, J. P., Rivas, F. M., Toth, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4366-4374.
- [11] Magill, A. M., Cavell, K. J., Yates, B. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8717-8724.
- [12] Chowdhury, S., Mohan, R. S., Scott, J. L., *Tetrahedron*, **2007**, 63, 2363-2389.
- [13] Riduan, S. N., Zhang, Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 9055-9070.
- [14] Cui, B., Zheng, B. L., He, K., Zheng, Q. Y., *J. Nat. Prod.*, **2003**, 66, 1101-1103.
- [15] Hirano, K., Urban, S., Wang, C., Glorius, F., *Org. Lett.*, **2009**, 11, 1019-1022.
- [16] Taheri, M., Ghiaci, M., Shchukarev, A., *New J. Chem.* **2018**, 42, 587-597.
- [17] Langat, J., Bellayer, S., Hudrlik, P., Hudrlik, A., Maupin, P. H., Gilman Sr, J. W., Raghavan, D., *Polymer.*, **2006**, 47, 6698-6709.

- 
- 
- [18] Xu, X., Yu, C., Chen, W., Li, Y., Yang, L., Li, Y., Zhang, H., Yang, X., *Org. Biomol. Chem.*, **2014**, 12, 1-18.
- [19] Dembereinyamba, D., Kim, K., Choi, S., Park, S., Lee, H., Kim, C., Yoo, I., *Bioorg. Med. Chem.*, **2004**, 12, 853-857.
- [20] Hardacre, C., Holbrey, J. D., McMath, J., *Chem. Commun.*, 2001, 367-368.
- [21] Hryniewicka, A., Malinowska, M., Hauschild, T., Pieczul, K., Morzycki, J. W., *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.*, **2019**, 189, 65-72.
- [22] Zhang, Y., Zhao, L., Patra, P. K., Hu, D., Ying, J. Y., *Nano Today*, **2009**, 4, 13-20.
- [23] González-Abrego, D. O., Zuno-Cruz, F. J., Carpio-Granillo, M., Andrade-López, N., Cruz-Borbolla, J., Martínez-Macias, C., Mendoza-Espinosa, D., Rosales-Hoz, M. J., Leyva, M. A., Torres-Lubian, J. R., López-Jiménez, J. A., Jancik, V., Sánchez-Cabrera, G., *Polyhedron*, **2017**, 137, 97-111.
- [24] Machado, M. Y., Dorta, R., *Synthesis*, **2005**, 15, 2473-2475.
- [25] Pernak, J., Feder-Kubis, J., Cieniecka-Roslonkiewicz, A., Fischmeister, C., Griffin, S. T., Rogers, R. D., *New. J. Chem.*, **2007**, 31, 879-892.
- [26] Jodry, J. J., Mikami, K., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 4429-4431.
- [27] Altava, B., Barbosa, D. S., Burguete, M. I., Escorihuela, J., Luis, S. V., *Tetrahedron Asymmetry*, **2009**, 20, 999-1003.
- [28] Storch, J., Zadny, J., Strasak, T., Kubula, M., Sykora, J., Dusek, M., Cirkva, V., Matejka, P., Krbal, M., Vacek, J., *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 2343-2347.
- [29] Nirmala, M., Vadivel, R., Chellappan, S., Malecki, J. G., Ramamurthy, P., *ACS Omega*, **2021**, 6, 10318-10332.
- [30] Clarke, C. J., Morgan, P. J., Hallett, J. P., Licence, P., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2021**, 9, 6224-6234.

- 
- 
- [31] Hallett, J. P., Welton, T., *Chem. Rev.*, 2011, 111, 3508-3576.
- [32] Shukla, M., Srivastava, N., Saha, S., Interactions and Transitions in Imidazolium Cation Based Ionic Liquids, *Ionic Liquids - Classes and Properties*, Ed. Prof. Scott Handy, **2011**.
- [33] Wang, D., Galla, HJ., Drücker, P., *Biophys. Rev.*, **2018**, 10, 735-746.
- [34] Bansal, Y., Silakari, O., *Bioorg. Med. Chem.*, **2012**, 20, 6208-6236.
- [35] Wright, J. B., *Chem. Rev.*, **1951**, 48, 397-541.
- [36] Lukevics, E., Arsenyan, P., Shestakova, I., Domracheva, I., Nesterova, A., Pudova, O., *Eur. J. Med. Chem.*, **2001**, 36, 507-515.
- [37] Starikova, O. V., Dolgushin, G. V., Larina, L. I., Ushakov, P. E., Komarova, T. N., Lopyrev, V. A., *Russ. J. Org. Chem.*, 2003, 39, 1467-1470.
- [38] Van Thong, P., Hien, N., Son Ha, N., Thanh Chi, N. T., *Vietnam J. Chem.*, **2017**, 55, 248-253.
- [39] Slimani, I., Mansour, L., Abutaha, N., Halim Harrath, A., Al-Tamimi, J., Gürbüz, N., Özdemir, I., Hamdi, N., *J. King Saud Univ. Sci.*, **2020**, 32, 1544-1554.
- [40] Habib, A., Iqbal, M. A., Bhatti, H. N., Shahid, M., *Transit. Met. Chem.*, **2019**, 44, 431-443.
- [41] Scattolin, T., Piccin, A., Mauceri, M., Rizzolio, F., Demitri, N., Canzonieri, V., Visentin, F., *Polyhedron*, **2021**, 207, 115381.
- [42] Allegue, A., Albert-Soriano, M., Pastor, I. M., *Appl. Organometal. Chem.*, **2015**, 29, 624-632.
- [43] Gök, Y., Gürbüz, N., Özdemir, I., Cetinkaya, B., Centikaya, E., *Appl. Organometal. Chem.*, **2005**, 19, 870-874.
- [44] Günal, S., Kaloglu, N., Özdemir, I., Demir, S., Özdemir, I., *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**, 21, 142-146.

- 
- 
- [45] Dogan, Ö., Demir, S., Özdemir, I., Centinkaya, B., *Appl. Organometal. Chem.*, **2011**, 25, 163-167.
- [46] Yang, X., Zeng, X., Zhang, Y., Qing, C., Song, W., Li, L., Zhang, H., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2009**, 19, 1892-1895.
- [47] Pernak, J., Sobaszkiwicz, K., Mirska, I., *Green Chem.*, **2003**, 5, 52-56.
- [48] Pernak, J., Goc, I., Mirska, I., *Green Chem.*, **2004**, 6, 323-329.
- [49] Kim, D., Chi, D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 483-485.
- [50] Wang, J., Sng, W., Yi, G., Zhang, Y., *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 12076-12079.
- [51] Mizerska, U., Fortuniak, W., Chojnowski, J., Halasa, R., Konopacka, A., Werel, W., *Eur. Polym. J.*, **2009**, 45, 779-787.
- [52] Lukevics, E., Arsenyan, P., Shestakova, I., Domracheva, I., Nesterova, A., Pudova, O., *Eur. J. Med. Chem.*, **2001**, 36, 507-515.
- [53] Akkoç, S., Kayser, V., İlhan, İ., *J. Heterocyclic Chem.*, **2019**, 56, 2934-2944.
- [54] Yigit, M., Yigit, B., Taslimi, P., Özdemir, I., Karaman, M., Gulçin, I., *J. Mol. Struct.*, **2020**, 1207, 127802.
- [55] Iwamoto, K., Hamaya, M., Hashimoto, N., Kimura, H., Suzuki, Y., Sato, M., *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 7175-7177.
- [56] Tu, T., Assenmacher, W., Peterlink, H., Schnakenburg, G., Heinz Dötz, K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 7127-7131.
- [57] Malan, F. P., Singleton, E., van Rooyen, P. H., Landman, M., *New. J. Chem.*, **2019**, 43, 8472.
- [58] Lin, S-T., Ding, M-F., Chang, C-W., Lue, S-S., *Tetrahedron*, **2004**, 60, 9441-9446.
- [59] Steiner, T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 48-76.

---

---

[60] Haque, R. A., Haziz, U. F. M., Abdullah, A. A-A., Shaheeda, N., Razali, M. R., *Polyhedron*, **2016**, 109, 208-217.

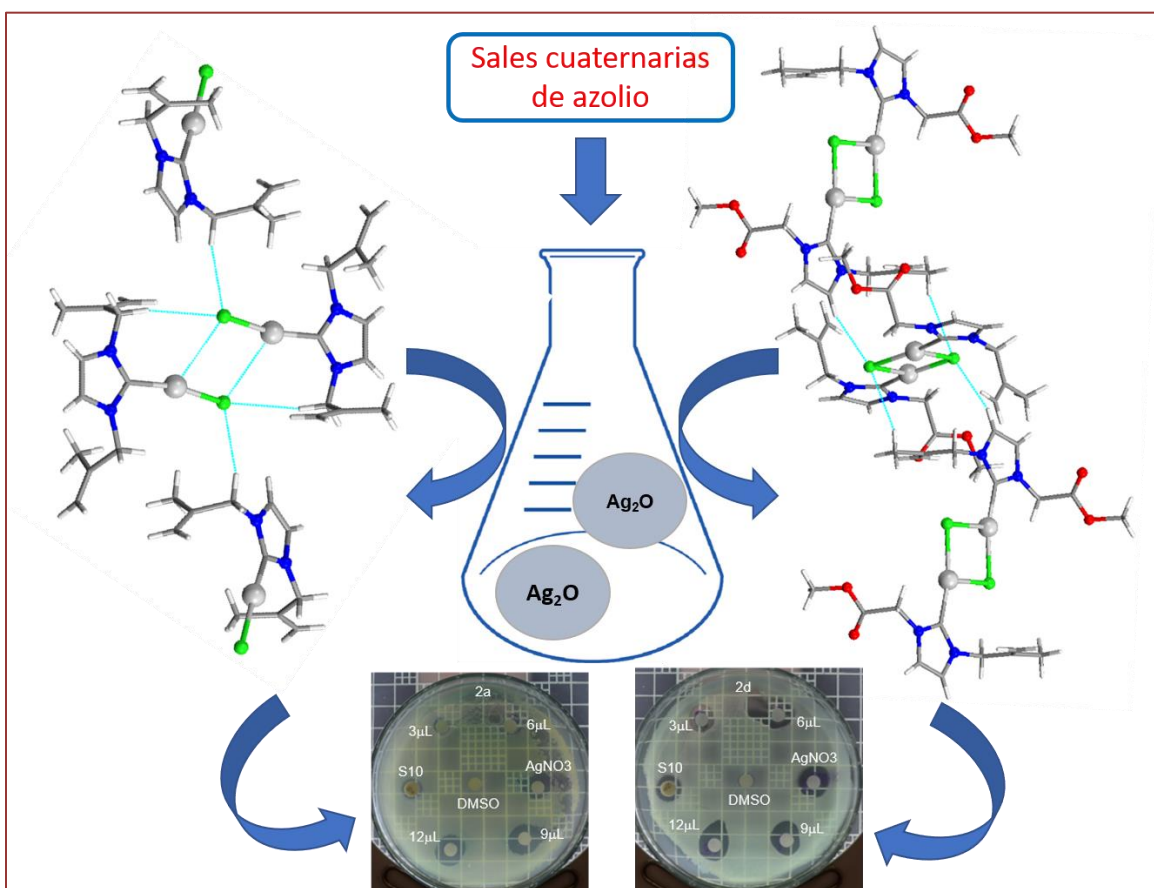
[61] Achar, G., Hokrani, P. P., Brinda, K. N., Malecki, J. G., Budagumpi, S., *J. Mol. Struct.*, **2019**, 1196, 627-636.

[62] Türker, F., Celepci, D. B., Aktas, A., Taslimi, P., Gök, Y., Aygün, M., Gulçin, I., *Arch. Pham. Chem. Life Sci.*, **2018**, 351, 1800029.

---

---

# CAPÍTULO II. Complejos carbénicos *N*-heterocíclicos de plata derivados de imidazolio y bencimidazolio



---

---

## II.1 Introducción

Los carbenos son especies neutras que contienen un átomo de carbono divalente con seis electrones en su capa de valencia. Su octeto incompleto y su insaturación coordinativa hacen que los carbenos sean inestables, pero de igual forma compuestos altamente reactivos, por lo cual durante mucho tiempo han sido considerados solamente como especies intermediarias en diferentes procesos de síntesis orgánica. Hoy en día el uso de los carbenos como ligantes hacia metales de transición ha tenido gran relevancia [1].

Dependiendo al tipo de sustituyente que contengan en su estructura, los carbenos se pueden clasificar como tipo Fischer o Schrock [1]. En el caso de los carbenos de tipo Fischer contienen sustituyentes con capacidad  $\pi$ -donadora como lo pueden ser alcóxidos, aminas, halogenuros (en virtud de que contienen un par solitario de electrones disponibles para donar al átomo de carbono). Este tipo de carbenos tienen a enlazarse a metales de transición con bajos estados de oxidación que contengan en su estructura coligantes aceptores  $\pi$ , como lo son las fosfinas o el ligante carbonilo. Finalmente, este tipo de carbenos se consideran como una especie neutra de dos electrones en un estado fundamental electrónico de tipo singulete (figura II.1a). Por otro lado, los carbenos de tipo Shrock carecen de sustituyentes  $\pi$ -donadores, son considerados como especies donadoras de cuatro electrones con una carga de -2 (esto en el conteo de electrones en complejos metálicos) y con un estado fundamental de tipo triplete (figura II.1b), generalmente se enlazan a metales de transición temprana con estados de oxidación altos y que contengan enlazados coligantes que no sean aceptores  $\pi$ .

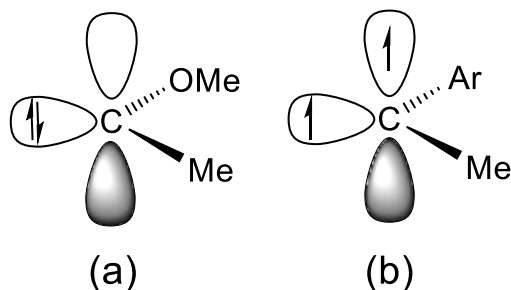
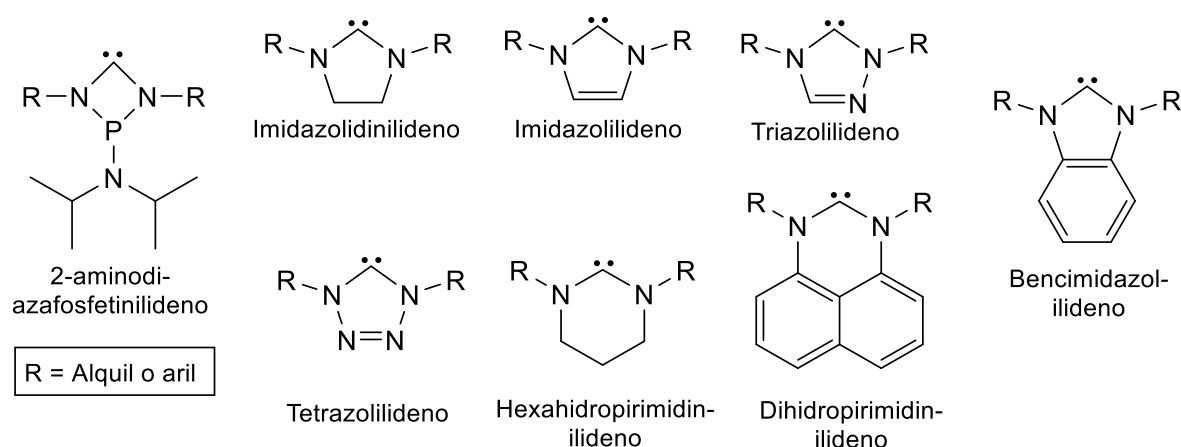


Figura II.1 Carbeno singulete (a) y carbeno triplete (b).



Existen otro tipo de carbenos, denominado *N*-heterocíclicos o carbenos de Arduengo, los cuales son diaminocarbenos cíclicos que forman complejos de tipo Fischer con metales de transición. Desde la década de los 60's un gran número de complejos de tipo carbeno *N*-heterocíclicos (NHC) han sido sintetizados de forma *in situ*, es decir sin la formación del carbeno libre; fue hasta 1991 cuando Arduengo y colaboradores sintetizaron al 1,3-bis(adamantil)imidazol-2-ilideno, que es el primer carbeno NHC libre aislado [2]. Desde entonces se han sintetizado una gran cantidad de carbenos NHC a partir de diferentes heterociclos que contienen a un átomo de carbono entre dos átomos de nitrógeno [3], como lo son los imidazoles, triazoles, tetrazoles, bencimidazoles, pirimidinas, entre otros (figura II.2).



**Figura II.2 Ejemplos de carbenos NHC.**

Ligeros cambios en la estructura del NHC, hacen que existan cambios considerables en cuanto a las propiedades electrónicas y estéricas. Por lo que los sustituyentes son un factor determinante para poder establecer las propiedades que pueden presentar este tipo de compuestos y principalmente su estabilidad. Hoy en día se emplea un mayor uso de derivados de heterociclos de cinco miembros, y han mostrado gran relevancia en procesos de catálisis orgánica [4-6] y en la síntesis de catalizadores de rutenio, oro y paladio [7-10]. En este capítulo se describirá y discutirá la síntesis y estudio estructural de carbenos NHC de plata a partir de sales cuaternarias de imidazolio y bencimidazolio, así como la evaluación de su actividad antimicrobiana frente a bacterias Gram (+) y Gram (-).

---

---

## II.2 Antecedentes

### II.2.1 Carbenos *N*-heterocíclicos

Los carbenos NHC se definen como especies heterocíclicas que contienen un carbono carbénico y al menos un átomo de nitrógeno en la estructura del anillo [11], dentro de esta definición se encuentran muchas clases diferentes de compuestos carbénicos, con diversos patrones de sustitución, tamaño de anillo y grado de estabilidad del heteroátomo, sin embargo, nuestro interés se enfocara en los derivados de imidazol. Los efectos electrónicos y estéricos afectan notablemente la estabilidad del carbono carbénico C<sup>2</sup> en los anillos de imidazol, por lo que normalmente, los NHC presentan sustituyentes voluminosos adyacentes al carbono carbénico, estos ayudan a estabilizar cinéticamente al carbeno evitando la dimerización de la olefina conocido como equilibrio de Wanzlick (figura II.3)

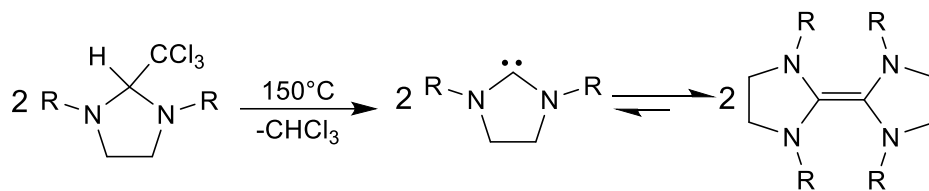


Figura II.3 Equilibrio de Wanzlick.

La estabilidad electrónica que proporcionan los átomos de nitrógeno es un factor sumamente importante, en contraste con los carbenos que no contienen átomos de nitrógeno, los NHC exhiben una configuración electrónica de estado fundamental singlete el cual se describe como un par solitario con una hibridación formal  $\text{sp}^2$  y un orbital p desocupado (figura II.4a). Los átomos de nitrógeno adyacentes estabilizan la estructura de manera inductiva al reducir la energía del orbital ocupado y mesoméricamente al donar densidad electrónica al orbital p vacío. La naturaleza cíclica de los NHC también ayuda a favorecer el estado singlete al obligar que el carbono carbénico adopte una geometría plana más cercana a una hibridación  $\text{sp}^2$ . Esto último se puede observar en lo reportado por Arduengo y colaboradores [2], en el cual la distancia de enlace C<sup>2</sup>-N en el carbeno libre es de  $1.37 \text{ \AA}$ , mientras que en su análogo de sal de imidazolio es de  $1.33 \text{ \AA}$  y en su análogo saturado es de  $1.49 \text{ \AA}$  [12], mostrando entonces que el enlace C<sup>2</sup>-N de la especie carbénica posee un carácter parcial de enlace doble.

---

---

Las propiedades estéricas de los NHC son importantes ya que son las que nos permiten hablar de la estabilidad por lo que es conveniente cuantificarlas, para ello se emplea el parámetro de enterramiento ( $\%V_{bur}$ ) [13], como se muestra en la figura II.4b. El valor del  $\%V_{bur}$  es una referencia del porcentaje de una esfera ocupada por el ligante NHC al coordinarse con un metal, el cual se encuentra en el centro de esa esfera, esos porcentajes se ven afectados dependiendo de qué tan voluminosos o no sean los sustituyentes sobre los átomos de nitrógeno. El  $\%V_{bur}$  se puede obtener a partir de datos cristalográficos o mediante cálculos teóricos, tanto de carbenos NHC libres, así como de complejos metálicos. En complejos metálicos de tipo NHC de plata y oro se ha reportado que es factible este tipo de análisis debido a la geometría lineal que presentan [14].

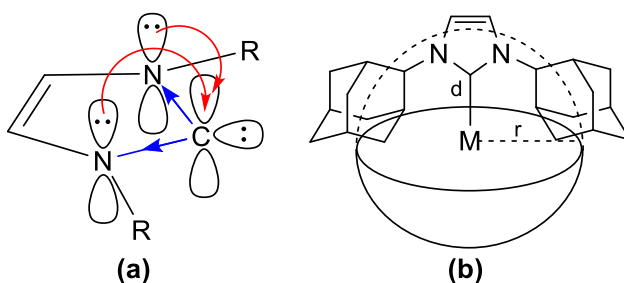


Figura II.4 Propiedades electrónicas (a) y estéricas (b) de los NHC.

### II.2.2 Carbenos *N*-heterocíclicos de plata

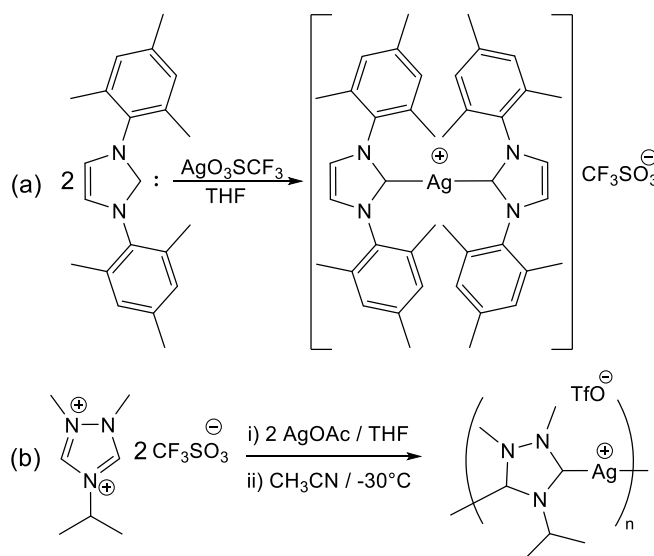
Los complejos metálicos de tipo carbeno *N*-heterocíclico tienen un alto impacto en diversas áreas de la química, tanto por la facilidad de síntesis y estabilidad, así como las diversas aplicaciones en las que se emplean, desde catalizadores en la síntesis de diversos compuestos orgánicos hasta estudios biológicos de actividad antimicrobiana y anticancerígena. La síntesis y aplicaciones de complejos de plata de tipo carbeno NHC se ha descrito a partir de sales cuaternarias de azolio.

Debido a la utilidad de los complejos metálicos NHC, se han explorado muchos métodos de síntesis. De acuerdo con los reportes descritos acerca de la síntesis de complejos carbénicos de tipo NHC, en términos generales se pueden clasificar en cinco rutas de síntesis: a) La reacción de la especie carbénica libre con precursor metálico [15], b) a partir de la reacción de dímeros de olefina ricos en densidad

electrónica con compuestos con fragmentos organometálicos [16], c) a partir de la reacción de sales de azolio con sales básicas de metales de transición [17], d) a partir de la reacción de sales de azolio con precursores metálicos bajo catálisis de transferencia de fase básica [18] y e) a partir de reacciones de transmetalación utilizando complejos carbénicos de plata [19]. Esta última ruta muestra la importancia de la síntesis de carbenos de plata.

### II.2.2.1 Síntesis de carbenos *N*-heterocíclicos de plata

Para la síntesis de carbenos NHC de plata las rutas de síntesis más empleadas son aquellas en las que se hacen reaccionar las sales de azolio con una base de plata, la reacción del carbeno libre con una sal de plata o sales de azolio con sales de plata en medio básico. Por ejemplo, Arduengo y colaboradores [20] reportaron en 1993 el primer carbeno NHC de plata el cual fue sintetizado a partir del carbeno libre y el triflato de plata obteniendo un compuestos biscarbénico de plata (esquema II.1a). Por otro lado, Bertrand y colaboradores [21] reportaron la síntesis de un carbeno NHC de plata polimérico (esquema II.1b), a partir de un triflato de triazolio y el acetato de plata, que se emplea como base desprotonante y agente portador del metal.



Esquema II.1 Síntesis de complejos NHC de plata.

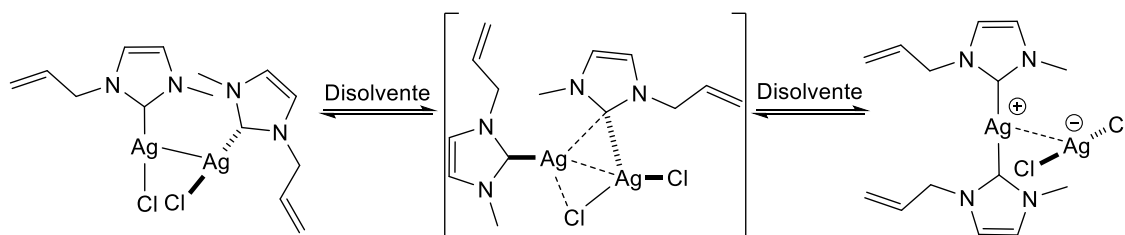
Otra base metálica empleada para la síntesis de carbenos NHC de plata es el  $\text{Ag}_2\text{O}$ , el cual se empleó por primera vez por Wang y colaboradores [19] en un intento de

---

---

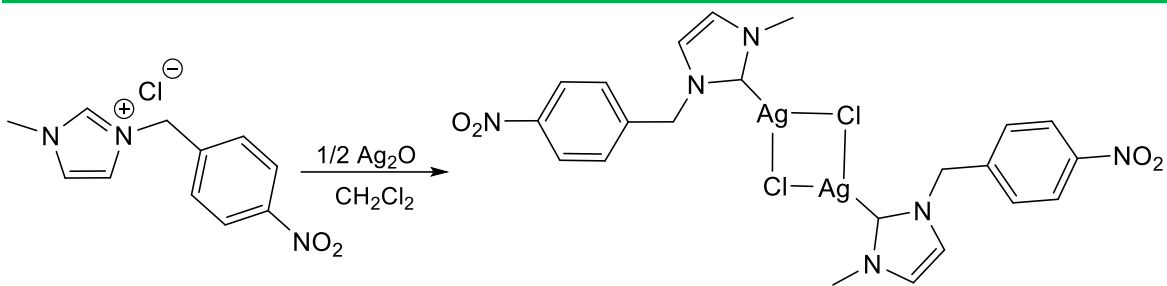
sintetizar un carbeno de oro utilizando una base blanda como lo es el  $\text{Ag}_2\text{O}$  para la desprotonación, la obtención del complejo carbénico de oro implicó la generación del carbeno metálico de plata de forma *in situ* que posteriormente funciona como agente transmetalante para la formación de carbenos NHC de oro y de otros metales de transición.

Actualmente la síntesis de complejos carbénicos empleando  $\text{Ag}_2\text{O}$ , es una de las rutas más utilizadas, por ejemplo, González-Abrego y colaboradores [22] han reportado una serie de complejos carbénicos de plata a partir de sales cuaternarias de imidazolio que contienen sustituyentes insaturados. La mayoría de los compuestos obtenidos mostraron tener estructuras biscarbénicas de plata y una estructura monocarbénica dimérica, sin embargo, para la obtención de este último se propone la existencia de un equilibrio en el cual se forma la especie biscarbénica (esquema II.2).



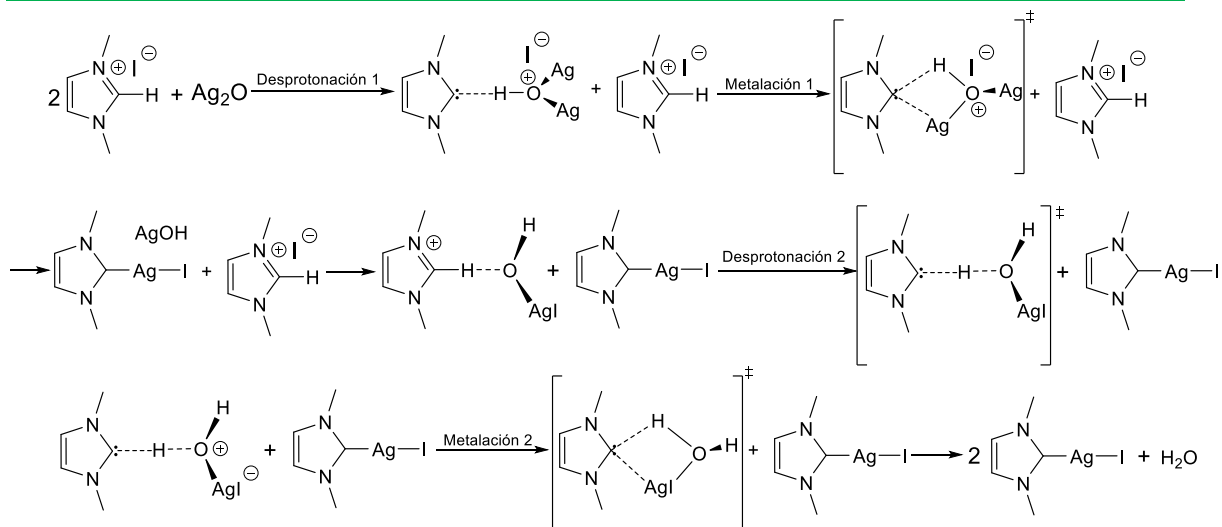
**Esquema II.2 Equilibrio entre complejo monocarbénico y biscarbénico de plata.**

Por otro parte, Carpio-Granillo y colaboradores [23] reportan la síntesis de un complejo monocarbénico de plata a partir del cloruro de 1-metil-3-(4-nitrobenzil)-1H-imidazol-3-io y el  $\text{Ag}_2\text{O}$ , obteniendo como producto un complejo monocarbénico de plata polimérico en el estado sólido (esquema II.3) el cual presenta una estructura 1D en forma de escalera con interacciones Ag-Ag, además este compuesto se empleó en pruebas de actividad antimicrobiana obteniendo buenos resultados.



**Esquema II.3 Síntesis del complejo polimérico NHC monocarbénico de plata.**

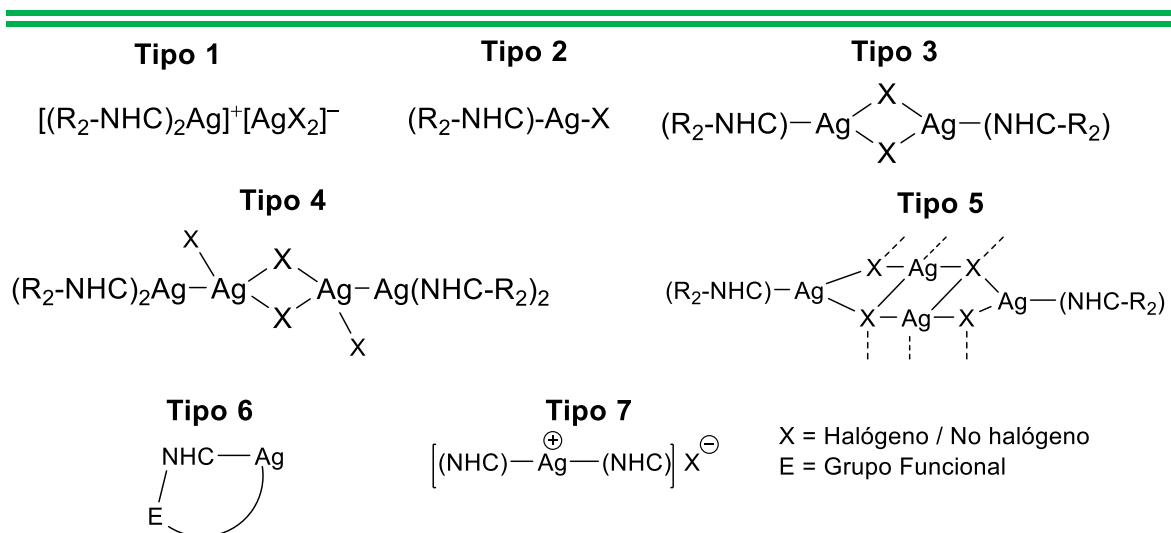
En los estudios descritos, se resalta el uso de  $\text{Ag}_2\text{O}$  para la formación de carbenos NHC [24-26]. Es importante recalcar que el uso de esta base se debe a que fácilmente se puede monitorear durante la reacción, ya que al no ser soluble en los disolventes de mediana o baja polaridad como  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  y  $\text{MeOH}$  se observa su desaparición al reaccionar con la sal de azolio, además de que fácilmente se puede retirar el exceso de  $\text{Ag}_2\text{O}$  que no reacciona empleando una percolación en celita. Sin embargo, la importancia de emplear el  $\text{Ag}_2\text{O}$  es debido a que no genera subproductos obteniendo únicamente al complejo carbénico de interés. Hayes y colaboradores [27] describieron el mecanismo de la formación de los complejos monocarbénicos de plata a partir de sales de azolio y  $\text{Ag}_2\text{O}$  empleando cálculos teóricos, este mecanismo se describe en la figura II.5, en la que se observa que en un primer paso existe una interacción entre una unidad de  $\text{Ag}_2\text{O}$  con el protón  $\text{H}^2$  de la sal de imidazolio, que a su vez conforme se va rompiendo el enlace C-H se forma el enlace C-Ag, dando como subproducto al  $\text{AgOH}$ , posteriormente ocurre la desprotonación de la segunda sal de imidazolio y la formación del segundo carbeno NHC, obteniendo como subproducto una molécula de agua. Con este mecanismo se puede justificar que la estequiometría para la formación de estos compuestos es de 2:1 sal de imidazolio y  $\text{Ag}_2\text{O}$  respectivamente.



**Figura II.5 Mecanismo teórico de la formación de NHC-Ag a partir de Ag<sub>2</sub>O.**

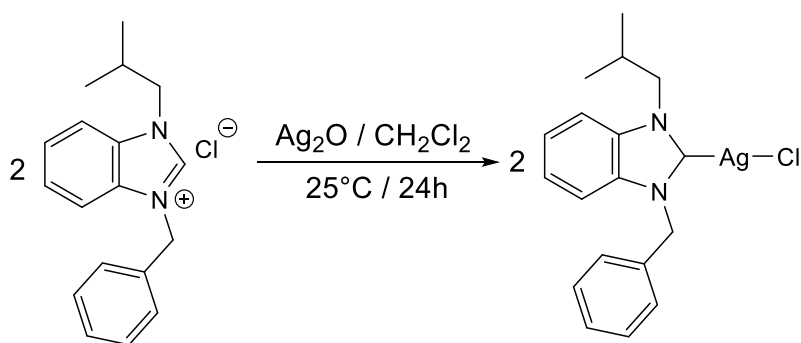
Algo importante de mencionar es que el empleo de Ag<sub>2</sub>O como agente portador de metal, no determina el tipo de estructura que tendrá el carbeno obtenido, de acuerdo con lo reportado [28] para complejos NHC-Ag provenientes de halogenuros de azolio, ya que existen al menos siete tipos de estructuras en estado sólido tanto neutras como iónicas (figura II.6). Se ha reportado [19, 29,30] la obtención de complejos carbénicos de plata iónicos del tipo 1 y neutros de tipo 2 y 3 a partir de cloruros o bromuros de azolio con sustituyentes alquilo en relación estequiométrica 1:1 con el Ag<sub>2</sub>O.

Un carbeno de tipo 3 se reportó en estado sólido al cristalizarse en acetona [31], mientras que al cristalizarse en una mezcla de diclorometano y hexano cristalizó como un carbeno tipo 4 [30], lo cual indica que el tipo de disolvente que se emplee para la cristalización afecta directamente la estructura que tendrá en estado sólido debido a las interacciones que puede presentar la estructura molecular con las moléculas del disolvente. En casos similares se ha descrito en la literatura [31,32] la obtención de un carbeno de tipo 4 que, al cambiar de disolvente cristaliza como carbeno tipo 5. Para la obtención de un carbeno tipo 6 la presencia de grupos alcóxido en su estructura es necesaria [33,34], mientras que para la síntesis de carbenos tipo 7, se utilizan sales que no contienen halogenuros como anión estabilizante y por ende solo pueden formar especies biscarbénicas [30].



**Figura II.6 Tipos de estructuras que optan los NHC-Ag.**

Todo lo anterior se ha descrito principalmente para carbenos de plata que se obtienen a partir de sales cuaternarias de imidazolio, sin embargo, para los carbenos de bencimidazolio se aplican los mismos principios, la síntesis es muy similar a la reportada para aquellos derivados de imidazoles, y en cuanto al comportamiento estructural también es posible obtenerlos en estructuras muy similares a las obtenidas con los NHC de imidazol. Se ha reportado en la literatura [35-37] la síntesis de carbenos NHC de plata partiendo de sales cuaternarias de bencimidazolio y  $Ag_2O$ , empleando disolventes clorados como medio de reacción, en el esquema II.4 se muestra la ruta de síntesis de complejos bencimidazólicos monocarbénicos de plata mononucleares.



**Esquema II.4 Síntesis de complejos NHC de plata a partir de sales cuaternarias de bencimidazolio.**

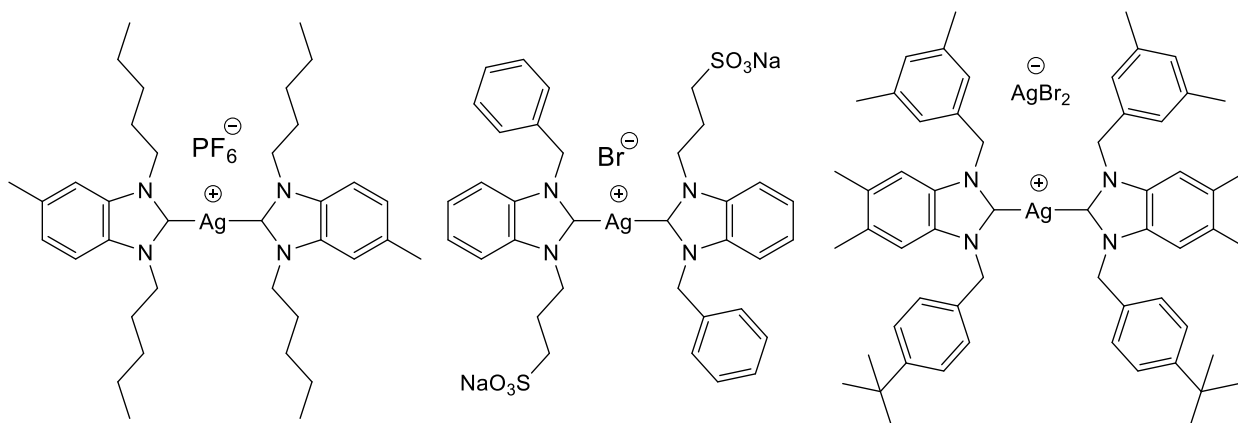
Por otro lado, al igual que los compuestos carbénicos derivados de imidazol, en los complejos que contienen bencimidazoles como ligantes carbénicos, se presenta la



---

---

formación de compuestos biscarbénicos [38-40], los cuales pueden contener al  $\text{PF}_6^-$  o halogenuros como iones estabilizantes del catión. En la figura II.7 se muestran algunos complejos biscarbénicos de plata con ligantes bencimidazol que contienen sustituyentes alifáticos de cadena larga y fragmentos aromáticos, los cuales han mostrado influir en la estabilidad de estos complejos al emplearlos como agentes anticancerígenos e inhibidores de crecimiento bacteriano.



**Figura II.7 Complejos biscarbénicos de plata, derivados de bencimidazol.**

### II.2.3 Propiedades antimicrobianas

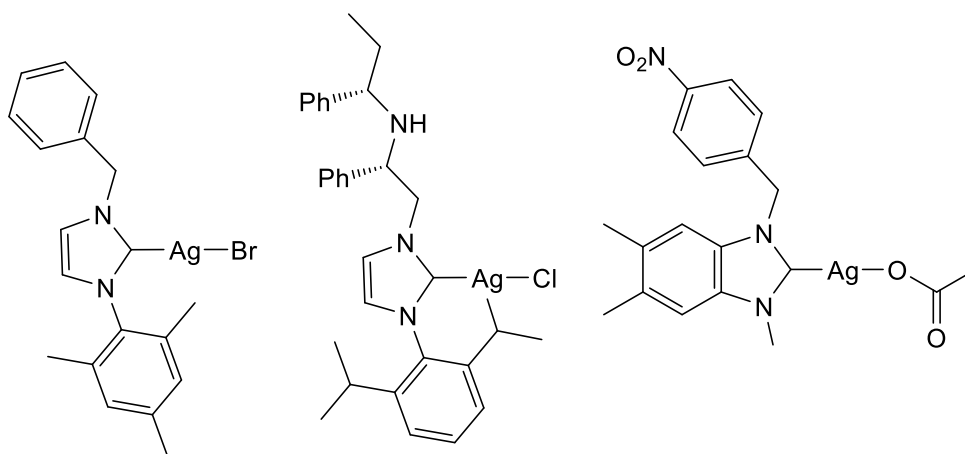
Como se ha mencionado, los complejos carbénicos de plata han mostrado tener propiedades que favorecen la actividad antimicrobiana, las cuales se relacionan directamente con las características estructurales que poseen, ya que es bien sabido que la inhibición de bacterias la presenta específicamente el ion metálico, por lo tanto, es necesario que los compuestos que sean probados para posible actividad antimicrobiana posean ligantes que logren estabilizar a los centros metálicos.

Esta estabilidad se mide en relación a que tan lentamente se pueden ir liberando los iones plata al medio para así poder tener una actividad de inhibición durante un periodo de tiempo más largo. Además, un factor importante por el que se emplean compuestos de tipo NHC de plata en este tipo de pruebas es porque el ligante carbeno brinda una mayor estabilidad y mayor protección al centro metálico por impedimento estérico. Por otro lado, los sustituyentes que se encuentran sobre el anillo azólico brindan ciertas características en cuanto a la solubilidad que puede

---

---

presentar el complejo carbénico, esto último es crucial para la actividad antimicrobiana que puede presentar el complejo, ya que influye en las características lipofílicas lo que permite que presente una baja solubilidad en el medio, pero la suficiente para que interactúe y penetre la membrana bacteriana y evite su proliferación. Finalmente, la actividad antimicrobiana se puede medir de forma cualitativa a partir del tamaño de halos de inhibición del crecimiento bacteriano en el método de Kirby-Bauer y de forma cuantitativa con el cálculo de la concentración mínima de inhibición (MIC) [23,41], en la figura II.8 se muestran algunos complejos carbénicos de plata que han mostrado actividad antimicrobiana frente a bacterias Gram (+) y Gram (-).



**Figura II.8 Complejos carbénicos de plata que han presentado actividad bactericida.**

---

---

## II.3 Objetivos

### II.3.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar carbenos *N*-heterocíclicos de plata (**2a-2h**) a partir de las sales cuaternarias de imidazolio (**1a-1e**) y bencimidazolio (**1f-1h**), para estudiar su posible actividad antimicrobiana frente bacterias Gram (+) y Gram (-).

### II.3.2 Objetivos específicos

Sintetizar los carbenos NHC de plata (**2a-2e**) a partir de las sales cuaternarias de imidazolio (**1a-1e**) y de Ag<sub>2</sub>O.

Sintetizar los carbenos NHC de plata (**2f-2h**) a partir de las sales cuaternarias de bencimidazolio (**1f-1h**) y de Ag<sub>2</sub>O.

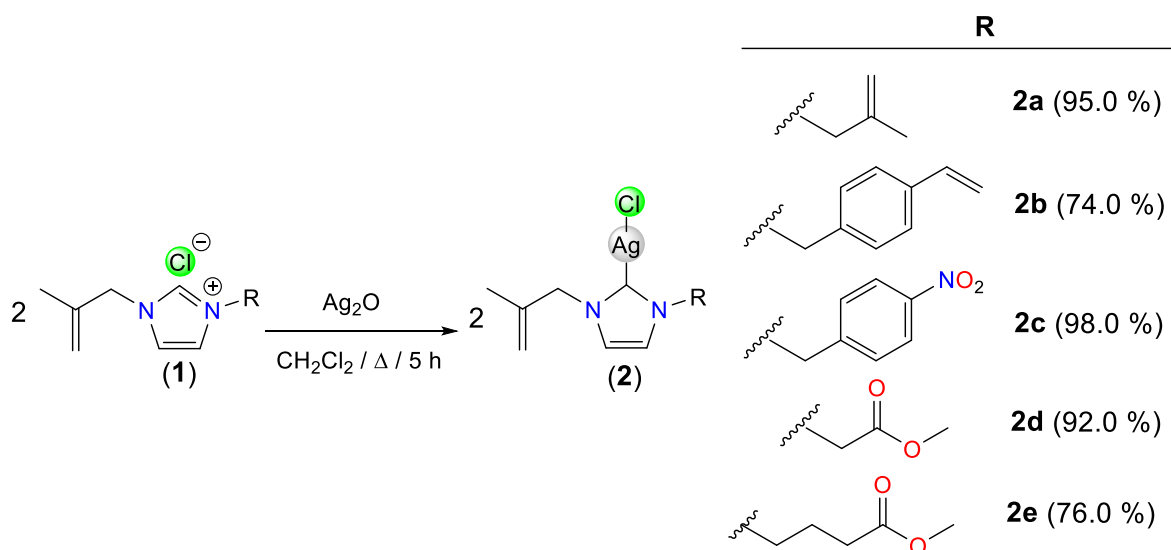
Caracterizar los complejos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas convencionales en solución (RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}), IR y en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal para los compuestos que esto sea posible.

Evaluar la actividad antimicrobiana de los complejos de plata sintetizados frente a bacterias Gram negativas como *Escherichia Coli* (E.c), *Salmonella typhi* (S.t) y *Pseudomonas aeruginosa* (P.a) y frente a bacterias Gram positivas como *Bacillus subtilis* (B.s), *Staphylococcus aureus* (S.a) y *Enterococcus feacalis* (E.f), empleando el método de halos de inhibición Kirby-Bauer.

## II.4 Discusión de resultados

### II.4.1 Síntesis de complejos carbénicos de plata 2a-2e a partir de sales cuaternarias de imidazolio

Para la síntesis de los complejos de tipo carbeno NHC de plata (**2a-2e**), se empleó la ruta descrita en la literatura [22], en la cual se hace reaccionar a la sal cuaternaria de imidazolio (**1a-1e**) frente a  $\text{Ag}_2\text{O}$  en relación 2:1 respectivamente, en las condiciones que se muestran en el esquema II.5. Con esta metodología se propone la obtención de complejos monocarbénicos mononuclares estabilizados por el anión cloro, de acuerdo a lo observado en la caracterización espectroscópica, además de observarse la obtención de un solo compuesto durante la reacción.



Esquema II.5 Síntesis de los complejos carbénicos de plata 2a-2e.

Los compuestos **2a**, **2d** y **2e** se obtuvieron como líquidos viscosos de color café, mientras que los complejos **2b** y **2c** se obtuvieron como sólidos blancos. Todos los complejos son solubles en disolventes clorados como  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CHCl}_3$ , así como en  $\text{CH}_3\text{CN}$  y THF. Todos los complejos son relativamente estables al aire y a temperatura ambiente, el único factor a considerar es la interacción con la luz, ya que es bien sabido que los compuestos derivados de plata son fotosensibles, en el caso de los complejos sintetizados llegan a tornarse de color oscuro debido a la descomposición por acción de la luz, sin embargo, es posible recuperar parte del compuesto simplemente disolviéndolo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y percolarlo en columna de celita.

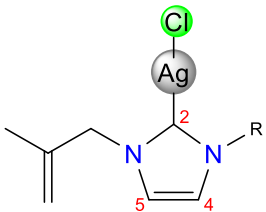
## II.4.2 Caracterización de complejos carbénicos de plata derivados de imidazolio

Todos los complejos NHC de plata sintetizados se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo y en solución mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , y en el caso de **2a** y **2d**, fue posible su estudio en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

### II.4.2.1 Caracterización por RMN de los complejos carbénicos de plata 2a-2e

Los complejos carbénicos de plata se caracterizaron mediante RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y 2D, empleando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente. En los espectros de  $^1\text{H}$  ya no se observa la presencia del protón  $\text{H}^2$ , lo cual indica la desprotonación de la sal cuaternaria de imidazolio. En la tabla II.1 se muestran los desplazamientos de los hidrógenos que conforman al anillo de imidazol, en el cual se observan pequeños cambios en cuanto al desplazamiento comparados con los presentados en las sales cuaternarias de imidazolio.

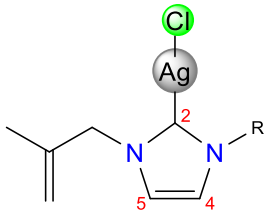
Tabla II.1 Desplazamientos químicos ( $\delta$  en ppm) de  $^1\text{H}$  de los complejos NHC-Ag (2a-2e)

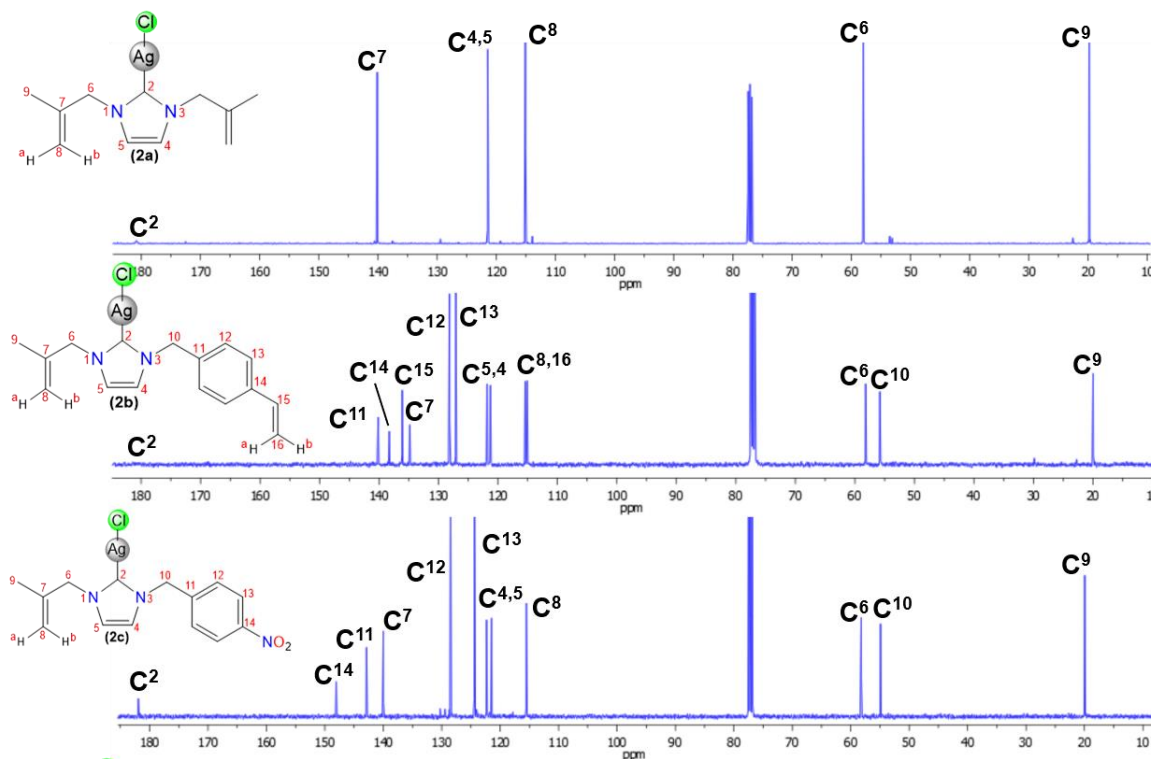
Estructura	Compuesto	$\text{H}^4$	$\text{H}^5$
	<b>2a</b>	6.98	-
	<b>2b</b>	6.96	6.94
	<b>2c</b>	7.03	7.01
	<b>2d</b>	7.09	7.00
	<b>2e</b>	6.97	7.05

Por otro lado, los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , muestran a frecuencias altas la señal característica del carbono carbénico, la cual se observa en un rango de 180 a 183 ppm, este desplazamiento concuerda con los reportado en la literatura [22,23] para compuestos monocarbénicos de plata. En la tabla II.2 se muestran los desplazamientos de los carbonos  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^4$  y  $\text{C}^5$ , los cuales muestran variaciones importantes en comparación con las mostradas en las sales cuaternarias de imidazolio. El cambio más significativo lo presenta el  $\text{C}^2$ , el cual cambia su  $\delta$  de 140 ppm en la sal de imidazolio a 180 ppm en el complejo carbénico, esto nos habla de una mayor desprotección del carbono  $\text{C}^2$  causada por la coordinación del centro metálico, el cual al ser más electrodeficiente, atrae la densidad electrónica del

carbono carbénico ocasionando la desprotección de este. En las figuras II.9a y II.9b se muestran los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **2a-2e** en el cual podemos observar la asignación de los carbonos del fragmento orgánico.

**Tabla II.2 Desplazamientos químicos ( $\delta$  en ppm) de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos NHC-Ag (2a-2e)**

Estructura	Compuesto	$\text{C}^2$	$\text{C}^4$	$\text{C}^5$
	<b>2a</b>	180.8	121.5	-
	<b>2b</b>	180.4	121.3	121.8
	<b>2c</b>	181.9	122.3	121.5
	<b>2d</b>	182.5	122.5	121.7
	<b>2e</b>	180.2	121.5	121.4



**Figura II.9a Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$  en ppm) de los complejos 2a-2c, en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.**

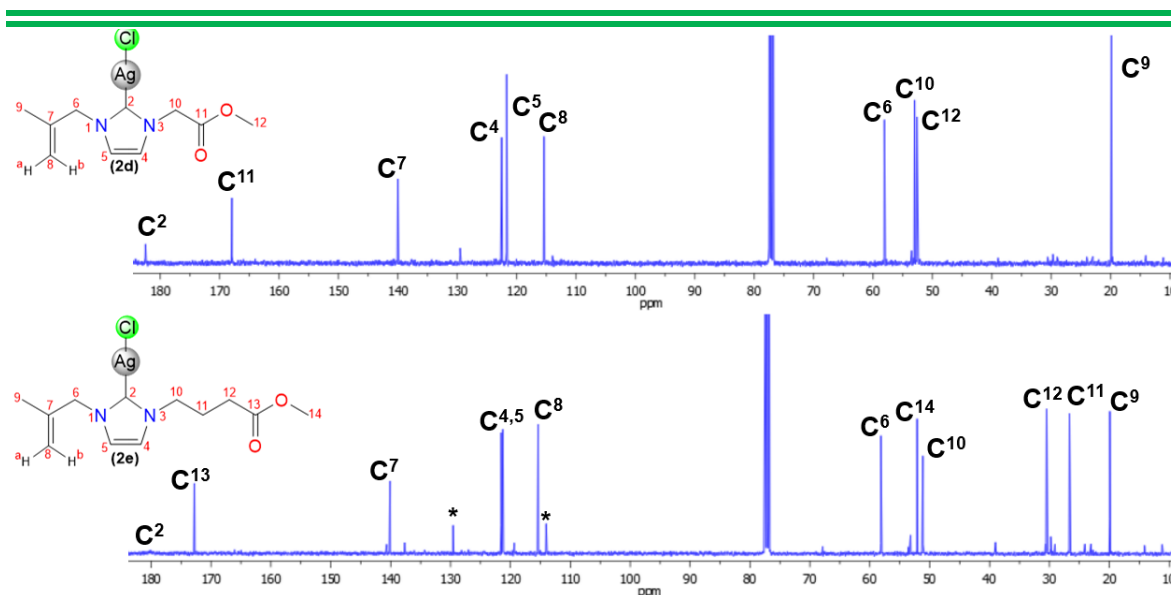


Figura II.9b Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$  en ppm) de los complejos 2d-2e, en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

#### II.4.2.2 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo

El espectro de infrarrojo del compuesto **2a** se obtuvo en pastilla de KBr y el resto en ventana de CsI. En los espectros es posible observar las bandas características de del anillo de imidazol, así como la de los grupos funcionales que contienen los sustituyentes de los átomos de nitrógeno. En la tabla II.3 se muestra un resumen de las frecuencias de vibración principales de IR de estos compuestos, observando que a diferencia de las sales cuaternarias de imidazolio ya no se observa la banda  $\text{C}=\text{N}^+$ , debido a la coordinación del carbono  $\text{C}^2$  al átomo metálico. Las bandas de vibración correspondientes al anillo aromático del imidazol  $\text{C}-\text{H}_{\text{ar}}$  se observan en el intervalo de  $3164\text{-}3055\text{ cm}^{-1}$ , así como las correspondiente a la vibración carbono hidrógeno alifático ( $\text{C}-\text{H}_{\text{alifático}}$ ) en el rango de  $2985\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ . De igual manera se identificaron las bandas de los carbonilos para el caso de los compuestos **2d** y **2e** en  $1751$  y  $1732\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, y la del grupo  $-\text{NO}_2$  en  $1524$  y  $1348\text{ cm}^{-1}$  para el caso del compuesto **2c**.

Tabla II.3 Principales bandas de vibración (cm<sup>-1</sup>) de los compuestos 2a-2e

Compuesto	C-H <sub>ar</sub>	C-H <sub>alifático</sub>
2a	3148	2950
2b	3158	2973
2c	3165	2976
2d	3154	2985
2e	3118	2980

#### II.4.2.3 Caracterización por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos 2a y 2d

Se obtuvieron cristales de los compuestos **2a** y **2d** a partir de evaporación lenta de una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Tolueno a temperatura ambiente. El compuesto **2a** cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial P2<sub>1/n</sub> con un volumen de celda de 1327.0 (6) Å<sup>3</sup>. En la figura II.10 se muestra la estructura molecular del compuesto, en la cual se corrobora la estructura del complejo carbénico de plata. De igual manera se puede observar que los sustituyentes de los átomos de nitrógeno se encuentran orientados hacia afuera del plano que contiene el anillo de imidazol. El átomo de carbono carbénico presenta una distancia de enlace de 2.089 (2) Å con el átomo de plata.

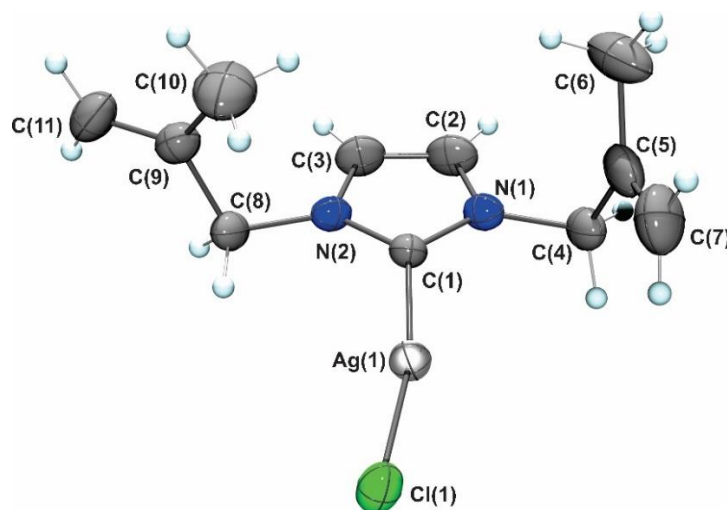


Figura II.10 Estructura ORTEP del compuesto 2a, probabilidad del 30 %.

En la tabla II.4 se muestran las distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **2a**.



**Tabla II.4 Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto 2a**

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
<b>Ag1–Cl1</b>	2.3627 (6)	<b>C2–C3</b>	1.335 (5)
<b>Ag1–C1</b>	2.089 (2)	<b>C4–C5</b>	1.506 (4)
<b>N1–C1</b>	1.350 (3)	<b>C5–C6</b>	1.475 (5)
<b>N1–C2</b>	1.381 (4)	<b>C5–C7</b>	1.318 (4)
<b>N1–C8</b>	1.471 (3)	<b>C8–C9</b>	1.504 (4)
<b>N2–C1</b>	1.352 (3)	<b>C9–C10</b>	1.502 (5)
<b>N2–C3</b>	1.381 (3)	<b>C9–C11</b>	1.321 (5)
<b>N2–C4</b>	1.461 (3)		
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
<b>C1–Ag1–Cl1</b>	168.91 (6)	<b>C3–C2–N1</b>	107.2 (2)
<b>C1–N1–C2</b>	110.6 (2)	<b>C2–C3–N2</b>	106.6 (3)
<b>C1–N1–C8</b>	123.5 (2)	<b>N2–C4–C5</b>	113.0 (2)
<b>C2–N1–C8</b>	125.8 (2)	<b>C6–C5–C4</b>	117.0 (3)
<b>C1–N2–C3</b>	110.9 (2)	<b>C7–C5–C4</b>	119.3 (3)
<b>C1–N2–C4</b>	125.0 (2)	<b>C7–C5–C6</b>	123.5 (3)
<b>C3–N2–C4</b>	124.0 (2)	<b>N1–C8–C9</b>	112.2 (3)
<b>N1–C1–Ag1</b>	127.62 (17)	<b>C10–C9–C8</b>	115.4 (3)
<b>N1–C1–N2</b>	104.6 (2)	<b>C11–C9–C8</b>	119.9 (3)
<b>N2–C1–Ag1</b>	127.66 (17)	<b>C11–C9–C10</b>	124.7 (4)

Se esperaría que al ser un complejo de plata monocarbénico presentara una geometría lineal, sin embargo, existe una distorsión en el ángulo C1-Ag-Cl1, el cual tiene un valor de 168.9°(figura II.11), esta distorsión se debe a que existe una interacción de 3.114 Å entre el átomo de plata de una de las moléculas con el átomo de cloro de otra unidad asimétrica, formando una especie de metalaciclo de 4 miembros, se puede observar que las moléculas que interaccionan se encuentran en posición anti una con otra, debido a la orientación de los sustituyentes. Esta distorsión angular que presenta el compuesto **2a** ha sido reportada en la literatura [42] para complejos monocarbénicos de plata que llegan a presentar interacciones argentofílicas, ocasionando la existencia de un ángulo C-Ag-Cl de 167.3°. De igual manera se reportan especies diméricas que presentan un ángulo C-Ag-Cl de 163.2°, debido a la interacción entre el cloro de una de las moléculas con el centro metálico de otra [43].

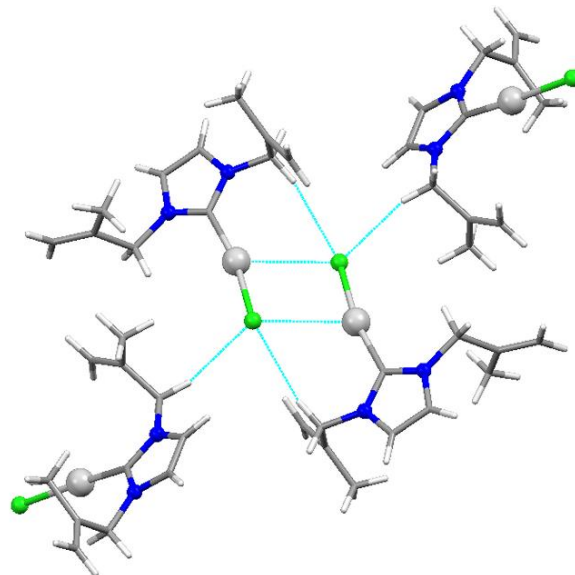


Figura II.11 Interacciones presentes en el compuesto **2a**.

El compuesto **2d** cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial  $P2_{1/n}$  con un volumen de celda de  $1306.3(4) \text{ \AA}^3$ . En la figura II.12 se muestra la estructura molecular del compuesto, en la cual se corrobora la estructura del complejo carbénico de plata. De igual manera se puede observar que los sustituyentes de los átomos de nitrógeno se encuentran orientados hacia afuera del plano que contiene el anillo de imidazol, sin embargo, a diferencia de **2a** uno se encuentra hacia arriba del plano y el otro hacia abajo. La distancia de enlace entre el C1 y Ag es de  $2.099(5) \text{ \AA}$ , distancia un poco mayor a la que presenta el complejo **2a**.

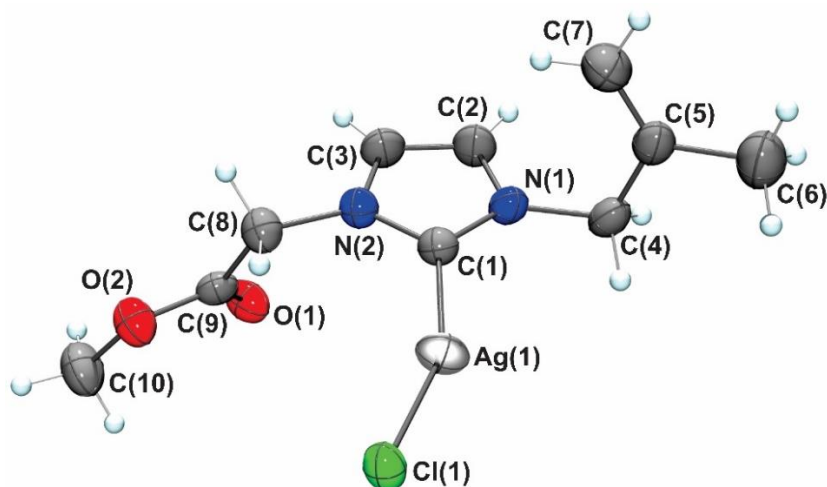


Figura II.12 Estructura ORTEP del compuesto **2d**, probabilidad del 30 %.

Al igual que el complejo **2a**, el compuesto **2d** muestra tener una geometría lineal distorsionada, con un valor de 159.5° para el ángulo C1-Ag1-Cl1. Sin embargo, a diferencia del compuesto **2a**, el compuesto **2d** muestra ser en estado sólido un compuesto dimérico, esto debido a que la interacción Ag1-Cl2 es de 3.000 Å, que es más corta que la presentada en el complejo **2a** (figura II.13). Este acortamiento de la interacción es la que ocasiona que el ángulo C1-Ag1-Cl1 sea menor en comparación con el compuesto **2a**. En la literatura [43] se ha reportado la presencia de compuestos diméricos de plata cuyos ángulos de enlace se encuentran en un rango de 163°. De igual manera ese acortamiento de la distancia se puede atribuir a que existen interacciones por puentes de hidrógeno entre el oxígeno del carbonilo con los hidrógenos de la cadena alifática. En la tabla II.5 se muestran las distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **2d**.

**Tabla II.5 Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto 2d**

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
<b>Ag1-Cl1</b>	2.4014 (14)	<b>N2-C1</b>	1.348 (7)
<b>Ag1-C1</b>	2.099 (5)	<b>N2-C3</b>	1.386 (7)
<b>O1-C9</b>	1.181 (6)	<b>N2-C4</b>	1.462 (7)
<b>O2-C9</b>	1.334 (7)	<b>C2-C3</b>	1.337 (8)
<b>O2-C10</b>	1.444 (8)	<b>C4-C5</b>	1.485 (9)
<b>N1-C1</b>	1.361 (7)	<b>C5-C6</b>	1.494 (9)
<b>N1-C2</b>	1.388 (7)	<b>C5-C7</b>	1.296 (3)
<b>N1-C8</b>	1.446 (7)	<b>C8-C9</b>	1.494 (8)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
<b>C1-Ag1-Cl1</b>	159.48 (16)	<b>C3-C2-N1</b>	106.9 (5)
<b>C9-O2-C10</b>	115.8 (5)	<b>C2-C3-N2</b>	106.4 (5)
<b>C1-N1-C2</b>	111.1 (5)	<b>N2-C4-C5</b>	114.5 (5)
<b>C1-N1-C8</b>	124.9 (5)	<b>C4-C5-C6</b>	114.2 (6)
<b>C2-N1-C8</b>	124.0 (5)	<b>C7-C5-C4</b>	124.1 (6)
<b>C1-N2-C3</b>	112.0 (5)	<b>C7-C5-C6</b>	121.6 (7)
<b>C1-N2-C4</b>	123.6 (5)	<b>N1-C8-C9</b>	112.6 (5)
<b>C3-N2-C4</b>	124.1 (5)	<b>O1-C9-O2</b>	124.7 (6)
<b>N1-C1-Ag1</b>	126.0 (4)	<b>O1-C9-C8</b>	126.1 (6)
<b>N2-C1-Ag1</b>	130.3 (4)	<b>O2-C9-C8</b>	109.2 (5)
<b>N2-C1-N1</b>	103.7 (5)		

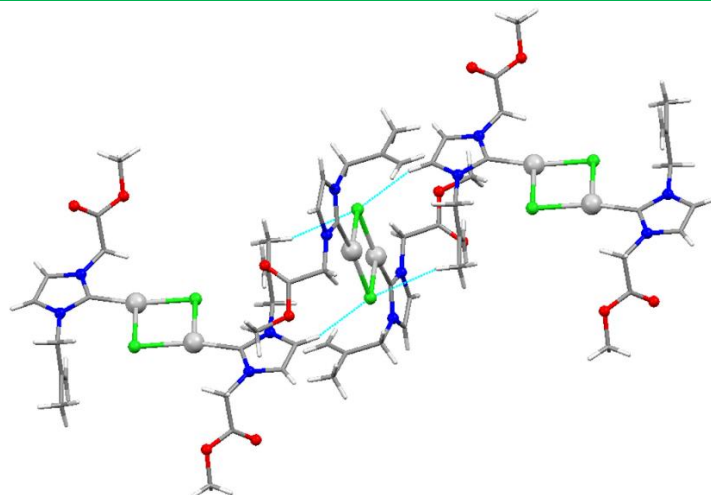
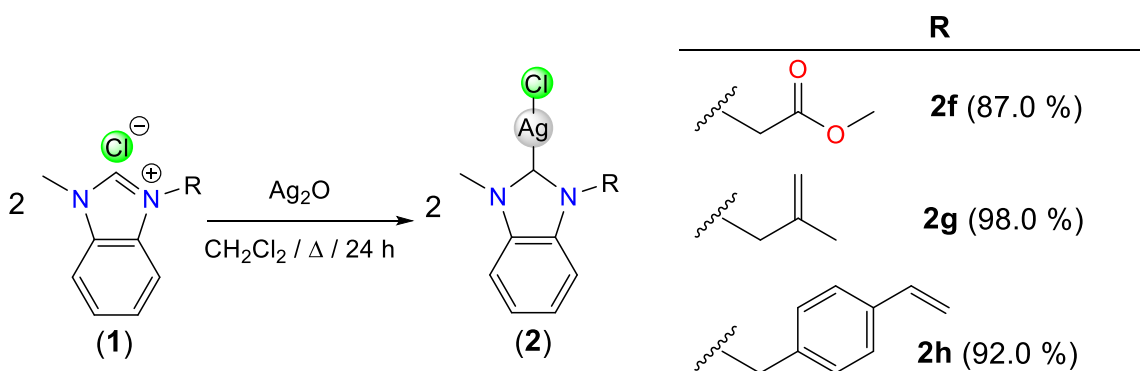


Figura II.13 Interacciones presentes en el compuesto 2d.

#### II.4.3 Síntesis de complejos carbénicos de plata 2f-2h a partir de sales cuaternarias de bencimidazolio

Para la síntesis de los complejos de tipo carbeno NHC de plata (**2f-2h**), se empleó la ruta descrita en la literatura [35], en la cual se hace reaccionar a la sal cuaternaria de bencimidazolio (**1f-1h**) frente al  $\text{Ag}_2\text{O}$  en relación 2:1 respectivamente, en las condiciones que se muestran en el esquema II.6. Con esta metodología se propone la obtención de complejos monocarbénicos mononucleares estabilizados por el anión cloro, esto tomando en cuenta lo observado en la caracterización espectroscópica, además de observarse la obtención de un solo compuesto durante la reacción. Los compuestos **2f** y **2h** se obtuvieron como sólidos color amarillo, mientras que el complejo **2g** se obtuvo como un sólido blanco. Todos los complejos son solubles en disolventes clorados como  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CHCl}_3$ , y estables al aire a temperatura ambiente.



Esquema II.6 Síntesis de los complejos carbénicos de plata 2f-2h.

---

---

#### **II.4.4 Caracterización de complejos carbénicos de plata derivados de bencimidazolio 2f-2h**

Todos los complejos NHC de plata sintetizados se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo y en solución mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , y en el caso de **2f** y **2g**, fue posible su estudio en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

##### **II.4.4.1 Caracterización por RMN de los complejos carbénicos de plata 2f-2h**

Los complejos carbénicos de plata se caracterizaron mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  empleando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente. En los espectros de  $^1\text{H}$  ya no se observa la presencia del protón  $\text{H}^2$ , lo cual indica la desprotonación de la sal cuaternaria de bencimidazolio. A diferencia de los complejos carbénicos de imidazol, los complejos de bencimidazol no contienen hidrógenos en las posiciones 4 y 5, sin embargo, se pueden observar pequeños cambios de desplazamiento de los protones del anillo de benceno en donde se observa que llegan incluso a diferenciarse las señales; en el caso de las sales cuaternarias se observan como multipletes mientras que en los complejos se pueden definir más la multiplicidad de las señales. Estas pequeñas diferencias se pueden atribuir a que al enlazarse al centro metálico se ocasionan cambios en el ambiente electrónico del anillo de benceno que permiten proponer la coordinación del ligante al átomo de plata.

Por otro lado, lo que ayuda a confirmar la formación del complejo carbénico de plata son los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , en los cuales se observa a frecuencias altas la señal característica del carbono carbénico, en un rango de 189 a 191 ppm, este desplazamiento concuerda con los reportado en la literatura [35] para compuestos monocarbénicos de plata derivados de bencimidazol. En la tabla II.6 se muestran el desplazamiento de los carbonos  $\text{C}^2$  y  $\text{C}^{10}$  los cuales muestran las variaciones más importantes en comparación con las materias primas. El cambio más significativo lo presenta el  $\text{C}^2$ , el cual de estar en alrededor de 145 ppm en la sal de bencimidazolio, se desplaza a alrededor de 190 ppm en el complejo carbénico, esto nos habla de una mayor desprotección del carbono  $\text{C}^2$  causada por la coordinación del centro metálico, el cual al ser más electrodeficiente, atrae la densidad electrónica del carbono carbénico ocasionando la desprotección de este. Sin embargo, otro factor

que influye en estos compuestos es la presencia del anillo de benceno en la estructura, el cual por efecto de la deslocalización electrónica puede ocasionar la desprotección del carbono C<sup>2</sup> ocasionando que presente un desplazamiento a frecuencias más altas en comparación con los derivados de imidazol que se encuentran en promedio 10 ppm a frecuencias más bajas. En la figura II.14 se muestran los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de los complejos **2f-2h** en los que se asignó cada uno de los carbonos presentes en el fragmento orgánico con ayuda de experimentos en 2D.

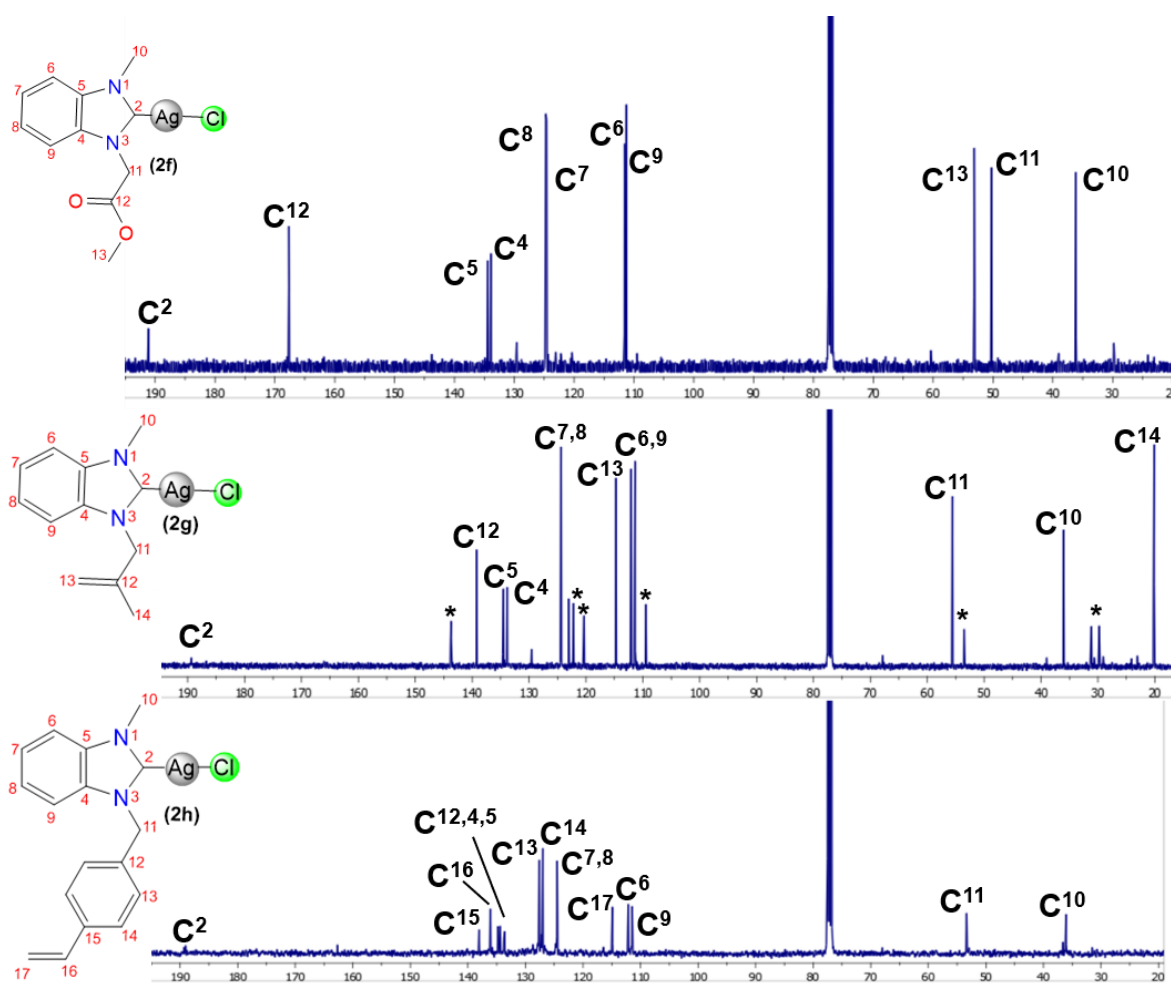
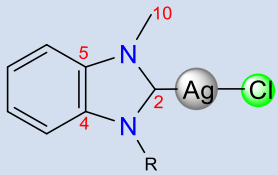


Figura II.14 Espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ( $\delta$  en ppm) de los complejos **2f-2h**, en CDCl<sub>3</sub> a t.a.  
Las impurezas se señalan con un (\*)

**Tabla II.6 Desplazamientos químicos ( $\delta$  en ppm) de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos NHC-Ag (2f-2h)**

Estructura	Compuesto	$\text{C}^2$	$\text{C}^{10}$
	<b>2f</b>	191.1	36.1
	<b>2g</b>	189.3	20.1
	<b>2h</b>	189.0	36.1

#### II.4.4.2 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo de los compuestos 2f-2h

Los espectros de infrarrojo de los compuestos **2f** y **2h** se obtuvieron en ventana de Csl, mientras que el compuesto **2g** en pastilla de KBr. En los espectros es posible observar las bandas características del anillo de imidazol, así como la de los grupos funcionales que contienen los sustituyentes de los átomos de nitrógeno. En la tabla II.7 se muestra un resumen de las frecuencias de vibración principales de IR de estos compuestos. Las bandas de vibración correspondientes a los anillos aromáticos C-H<sub>ar</sub> se observan en el intervalo de 3105-3008  $\text{cm}^{-1}$ , así como las correspondiente a la vibración carbono hidrógeno alifático (C-H<sub>alifático</sub>) en el rango de 2973-2846  $\text{cm}^{-1}$ . De igual manera se identificó la banda de los carbonilos para el caso de los compuestos **2f** en 1730  $\text{cm}^{-1}$ . Cabe hacer mención que las bandas presentes para estos compuestos de bencimidazol, presentan similitudes con sus análogos de imidazol.

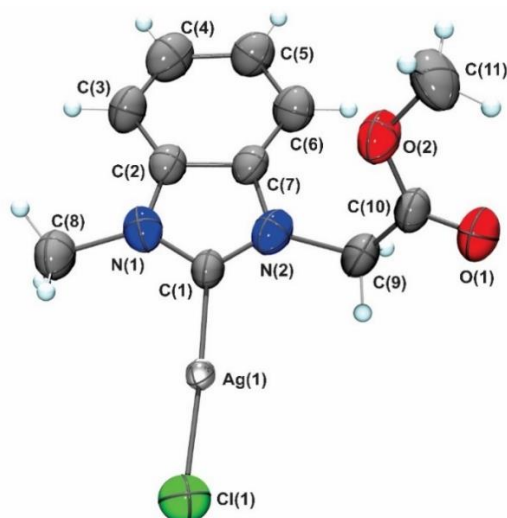
**Tabla II.7 Principales bandas de vibración ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los compuestos 2f-2h**

Compuesto	C-H <sub>ar</sub>	C-H <sub>alifático</sub>
<b>2f</b>	3105	2953
<b>2g</b>	3085	2973
<b>2h</b>	3050	2976

#### II.4.4.3 Caracterización por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos 2f y 2g

Se obtuvieron cristales de los compuestos **2f** y **2g** a partir de evaporación lenta de una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Tolueno a temperatura ambiente. El compuesto **2f** cristalizó en un sistema triclinico con un grupo espacial *P*-1 con un volumen de celda de 629.57 (5)  $\text{Å}^3$ . En la figura II.15 se muestra la estructura molecular del compuesto, en la cual se corrobora el arreglo estructural del complejo obtenido. Se muestra que el

sustituyente metilacetato se encuentra orientado hacia fuera del plano que contiene a los anillos del bencimidazol.



**Figura II.15 Estructura ORTEP del compuesto 2f, probabilidad del 30 %.**

En la celda unitaria hay dos moléculas del complejo de plata, las cuales se encuentran orientadas en posiciones opuestas y presentan interacciones por puente de hidrógeno entre el metilo del bencimidazol y el oxígeno del grupo carbonilo, esta interacción tiene un valor de 2.533 Å (intervalo para interacción de puente de hidrógeno). En la tabla II.8 se muestran los valores de las distancias y ángulos de enlace, donde se muestra que el enlace C1-Ag tiene un valor de 2.032 (10) Å, distancia relativamente más corta que los complejos de plata con imidazol. El ángulo C1-Ag-Cl1 tiene un valor de 177.0 (2)° por lo que tiene una geometría casi lineal, a diferencia de los complejos de plata de imidazol al no existir interacción con el átomo de cloro y ninguna otra con el centro metálico la geometría no sufre distorsión.

**Tabla II.8 Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto 2f**

Distancias de enlace (Å)			
Ag1–Cl1	2.267 (4)	N2–C7	1.423 (13)
Ag1–C1	2.032 (10)	N2–C9	1.488 (13)
O1–C9	1.159 (12)	C2–C3	1.331 (15)
O2–C10	1.314 (12)	C2–C7	1.373 (13)
O2–C11	1.433 (15)	C3–C4	1.36 (2)
N1–C1	1.314 (12)	C4–C5	1.429 (19)
N1–C2	1.393 (14)	C5–C6	1.376 (16)
N1–C8	1.387 (13)	C6–C7	1.376 (15)
N2–C1	1.272 (13)	C9–C10	1.494 (17)



Ángulos de enlace (°)			
C1–Ag1–Cl1	177.0 (2)	C7–C2–N1	105.3 (9)
C10–O2–C11	115.2 (10)	C2–C3–C4	117.3 (11)
C1–N1–C2	110.2 (8)	C3–C4–C5	122.6 (12)
C1–N1–C8	126.6 (10)	C6–C5–C4	118.1 (12)
C2–N1–C8	124.0 (5)	C5–C6–C7	117.1 (11)
C1–N2–C7	110.1 (8)	C2–C7–N2	105.1 (9)
C1–N2–C9	128.3 (10)	C2–C7–C6	121.8 (10)
C7–N2–C9	121.5 (10)	C6–C7–N2	133.1 (9)
N1–C1–Ag1	123.2 (7)	N2–C9–C10	116.7 (10)
N2–C1–Ag1	127.3 (7)	O1–C10–O2	123.8 (11)
N2–C1–N1	109.3 (9)	O1–C10–C9	123.6 (11)
C3–C2–N1	132.3 (10)	O2–C10–C9	112.6 (8)
C3–C2–C7	122.3 (11)		

El compuesto **2g**, cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial  $P2_{1/c}$  con un volumen de celda de 1259.75 (10) Å<sup>3</sup>. En la figura II.16 se muestra la estructura molecular del complejo, que es un compuesto mononuclear monocarbénico, y al igual que el complejo **2f**, muestra tener interacciones entre el átomo de plata y el átomo de cloro, provocando que la geometría no sea lineal y esté distorsionada. La interacción entre las dos moléculas genera que en estado sólido este complejo sea una especie dimérica.

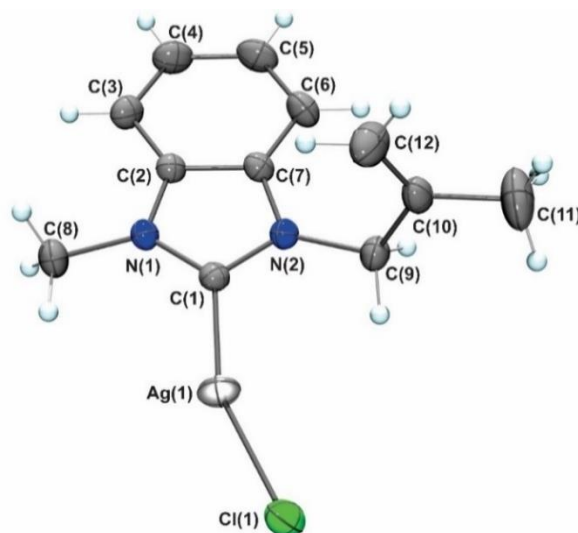
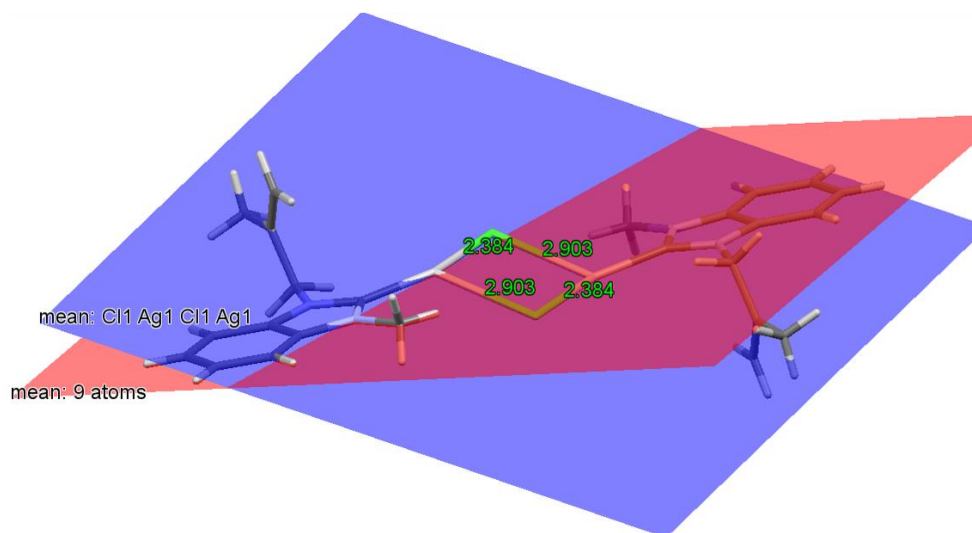


Figura II.16 Estructura ORTEP del compuesto **2g**, probabilidad del 30 %.

Como se muestra en la figura anterior, el sustituyente alqueno se encuentra fuera del plano que contiene al anillo de bencimidazol. De igual manera el plano que

contiene a los átomos de plata y de cloro no contienen a ninguno de los dos anillos de bencimidazol, ya que estos se encuentran orientados alrededor de 45° con respecto al plano de los metales y en forma anti entre ellos (figura II.17).



**Figura II.17 Planos y distancias de enlace en Å del complejo 2g.**

En la tabla II.9 se muestran las distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **2g**. Se observa que la distancia de enlace C1-Ag es de 2.093 (3) Å, la cual es similar a las observadas en las estructuras discutidas anteriormente. El ángulo entre C1-Ag1-Cl1 tiene un valor de 158.99 (7)°, esta distorsión se atribuye a la interacción que existe entre el átomo de plata de uno de los complejos con respecto al cloro de la otra unidad, la cual tiene un valor de 2.9035 (8) Å, este valor comparado con la suma de los radios covalentes (2.46 Å), iónicos (2.96 Å) y de Van der Waals de la plata y el cloro, cae en el rango de una interacción iónica.

**Tabla II.8 Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto 2g**

Distancias de enlace (Å)			
<b>Ag1–Cl1<sup>1</sup></b>	2.9035 (8)	C2–C3	1.386 (4)
<b>Ag1–Cl1</b>	2.3842 (7)	C2–C7	1.389 (3)
<b>Ag1–C1</b>	2.093 (3)	C3–C4	1.373 (4)
<b>Cl1–Ag1<sup>1</sup></b>	2.9035 (8)	C4–C5	1.395 (5)
<b>N1–C1</b>	1.355 (3)	C5–C6	1.377 (5)
<b>N1–C2</b>	1.384 (3)	C6–C7	1.387 (4)
<b>N1–C8</b>	1.454 (3)	C9–C10	1.502 (4)
<b>N2–C1</b>	1.351 (3)	C10–C11	1.470 (4)
<b>N2–C7</b>	1.390 (3)	C10–C12	1.320 (5)
<b>N2–C9</b>	1.453 (3)		

Ángulos de enlace (°)			
C11–Ag1–C11 <sup>1</sup>	89.44 (2)	N1–C2–C7	106.1 (2)
C1–Ag1–C11 <sup>1</sup>	110.55 (7)	C3–C2–C7	121.8 (2)
C1–Ag1–C11	158.99 (7)	C4–C3–C2	116.7 (3)
Ag1–C11–Ag1 <sup>1</sup>	90.56 (2)	C3–C4–C5	121.8 (8)
C1–N1–C2	111.3 (2)	C6–C5–C4	121.5 (3)
C1–N1–C8	125.2 (2)	C5–C6–C7	116.9 (3)
C2–N1–C8	123.5 (2)	C2–C7–N2	105.9 (2)
C1–N2–C7	111.2 (2)	C6–C7–N2	132.8 (2)
C1–N2–C9	124.6 (2)	C6–C7–C2	121.3 (2)
C7–N2–C9	124.1 (2)	N2–C9–C10	114.0 (2)
N1–C1–Ag1	129.44 (18)	C11–C10–C9	115.3 (3)
N2–C1–Ag1	125.08 (18)	C12–C10–C9	122.9 (3)

#### II.4.5 Evaluación de la actividad antimicrobiana en complejos de plata

Como se mencionó anteriormente, los complejos carbénicos de plata han mostrado tener buenos resultados en la inhibición del crecimiento bacteriano, es por ello que se optó por evaluar el potencial antimicrobiano de los complejos de imidazol **2a-2e** y de los complejos de bencimidazol **2f-2h**, esto empleando la técnica de difusión en disco Kirby-Bauer, para lo cual se siguió la metodología descrita en la literatura [23,44], en la cual se realiza un cultivo bacteriano por triplicado en cajas Petri y se colocaron discos impregnados con diferentes volúmenes (3, 6, 9 y 12  $\mu\text{L}$ ) de soluciones de los complejos de plata disueltos en DMSO, todas las soluciones se usaron con una concentración de 800  $\mu\text{g}/\text{mL}$  de iones  $\text{Ag}^+$  (figura II.18).

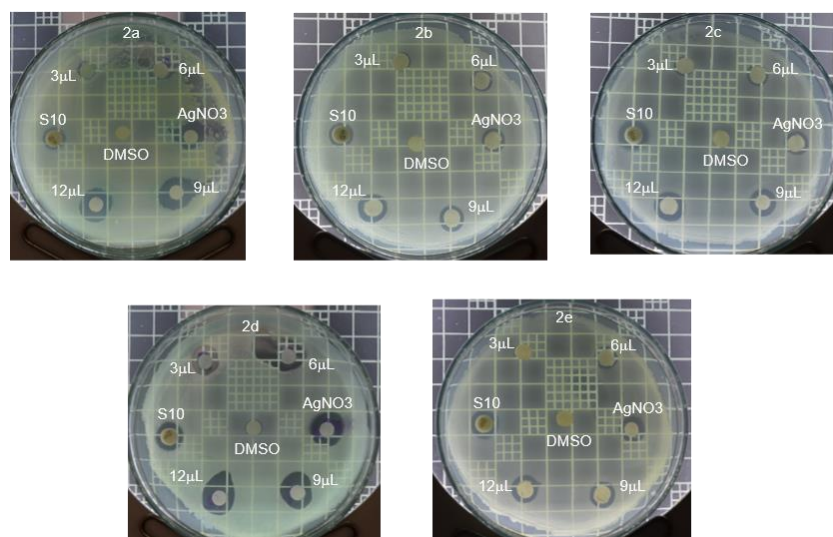


Figura II.18 Ensayo Kirby-Bauer empleando a los complejos de plata 2a-2e frente a *Salmonella typhi*.

Se emplearon dos blancos comparativos, DMSO puro, para descartar que el disolvente sea factor de inhibición, AgNO<sub>3</sub> para tener como referencia alguna sustancia portadora de iones Ag<sup>+</sup>, mientras que la eficiencia de los complejos se compara frente a la estreptomicina (S10). La lectura de resultados se realizó a las 48 h de incubación, midiendo el diámetro (en mm) de inhibición del crecimiento bacteriano que se forma alrededor de los discos impregnados y se reporta como un promedio de los experimentos por triplicado. En la tabla II.9, se muestran los datos obtenidos de los complejos de plata con ligantes imidazólicos **2a-2e**, frente a bacterias Gram (-), como lo son la *Escherichia Coli* (E.c), *Salmonella typhi* (S.t) y *Pseudomonas aeruginosa* (P.a); y frente a bacterias Gram(+) como *Bacillus subtilis* (B.s), *Staphylococcus aureus* (S.a) y *Enterococcus feacalis* (E.f).

Tabla II.9 Zona de inhibición (mm) de crecimiento bacteriano promovida por los compuestos **2a-2e**, se resalta en rojo la actividad mayor de cada compuesto.

Compuesto	Volumen (μL)	Bacterias Gram (-)			Bacterias Gram (+)		
		E.c	S.t	P.a	B.s	S.a	E.f
2a	3	12 ± 1	10 ± 0	12 ± 0	11 ± 1	12 ± 1	11 ± 0
	6	15 ± 1	12 ± 1	15 ± 0	12 ± 1	15 ± 1	13 ± 1
	9	16 ± 1	14 ± 0	19 ± 1	14 ± 0	15 ± 1	15 ± 1
	12	19 ± 1	18 ± 0	<b>23 ± 1</b>	15 ± 0	19 ± 1	20 ± 0
2b	3	6 ± 0	7 ± 0	7 ± 0	7 ± 0	7 ± 1	8 ± 1
	6	8 ± 1	9 ± 0	9 ± 1	9 ± 1	10 ± 1	10 ± 1
	9	11 ± 1	11 ± 1	11 ± 0	12 ± 0	10 ± 0	11 ± 1
	12	<b>13 ± 1</b>	<b>13 ± 1</b>	12 ± 0	<b>13 ± 1</b>	12 ± 1	12 ± 1
2c	3	6 ± 0	7 ± 1	8 ± 0	8 ± 0	8 ± 1	7 ± 1
	6	8 ± 1	9 ± 1	9 ± 0	9 ± 1	8 ± 1	7 ± 1
	9	10 ± 1	10 ± 1	10 ± 1	11 ± 1	10 ± 1	9 ± 1
	12	11 ± 1	<b>12 ± 0</b>	<b>12 ± 1</b>	<b>12 ± 1</b>	11 ± 1	10 ± 1
2d	3	12 ± 0	10 ± 1	14 ± 1	10 ± 1	10 ± 0	10 ± 0
	6	15 ± 1	12 ± 0	16 ± 1	10 ± 0	13 ± 1	14 ± 1
	9	16 ± 0	15 ± 1	16 ± 0	12 ± 0	15 ± 0	16 ± 0
	12	18 ± 1	18 ± 1	<b>19 ± 1</b>	14 ± 0	16 ± 0	18 ± 0
2e	3	7 ± 0	7 ± 0	8 ± 1	7 ± 0	7 ± 1	7 ± 0
	6	8 ± 1	8 ± 0	9 ± 0	9 ± 1	9 ± 1	9 ± 1
	9	10 ± 1	10 ± 0	10 ± 1	10 ± 0	10 ± 1	10 ± 1
	12	11 ± 1	10 ± 1	<b>12 ± 0</b>	<b>12 ± 0</b>	10 ± 1	<b>12 ± 0</b>

---

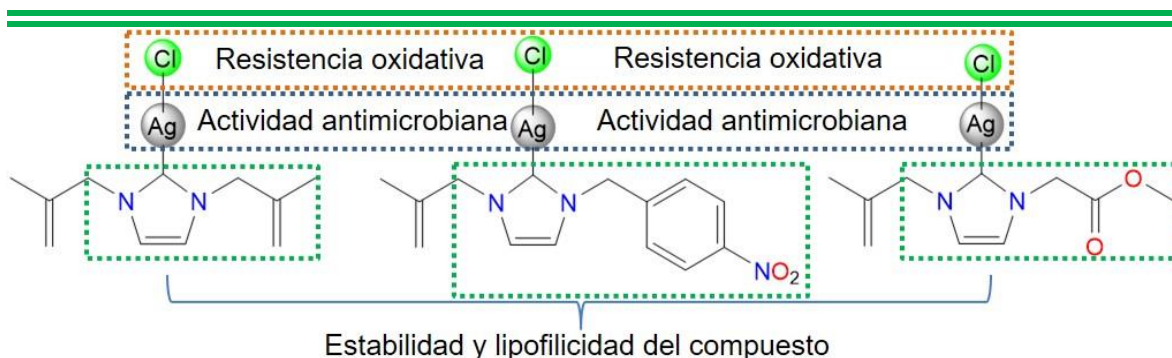
---

Como se observa en los datos obtenidos, todos los compuestos presentaron actividad en mayor o menor medida, se resaltan en color rojo los resultados más altos obtenidos con cada uno de los complejos.

La mayor actividad la presentó el compuesto **2a** seguido del compuesto **2d**, ambos frente a la *Pseudomona aeruginosa*. El resto de los compuestos presentaron actividad media a baja con las demás bacterias empleadas, además se observa que la actividad es proporcional a la cantidad de muestra empleada, ya que el aumento de la inhibición se observa conforme se aumentan los  $\mu\text{L}$  empleados. Cabe hacer mención que para los blancos utilizados las lecturas obtenidas fueron sin actividad para el DMSO, y de 12-15 mm para el nitrato de plata, mientras que hay un intervalo de 16-17mm para la S10.

En la literatura [26,45-46] se ha reportado la actividad antimicrobiana de complejos de plata de tipo NHC-Ag-X, donde X puede ser cloro, bromo o yodo, y que contienen en su estructura anillos aromáticos como sustituyentes, estos compuestos han mostrado una buena actividad frente bacterias como la *Staphylococcus aureus*; sin embargo, en los resultados obtenidos en este trabajo el complejo **2a** es quien muestra una mayor actividad frente a esta bacteria y las demás bacterias empleadas, mientras que los complejos que contienen en su estructura grupos aromáticos si mostraron respuesta inhibitoria pero no tanta como aquellos que contiene grupos alquenos (**2a**) o grupos éster (**2d**), los cuales han presentado un halo de inhibición incluso mayor que al antibiótico empleado (S10).

Con lo anterior se puede relacionar la estructura del complejo y estabilidad con su actividad antibacteriana, la estabilidad que presentan los complejos mononucleares debido al ligante carbeno NHC como al halogenuro presente, permite que existan en el medio iones  $\text{Ag}^+$  durante un tiempo más prolongado. Todos los complejos sintetizados contienen al grupo 2-metilpropeno, grupos aromáticos y grupos éster, lo cual favorece el comportamiento lipofílico, esto es importante porque permite una mejor interacción con la membrana de la bacteria ayudando a inhibir su propagación (figura II.19).



**Figura II.19 Relación de la estructura-actividad antimicrobiana de los complejos de plata sintetizados.**

También se evaluó la actividad antimicrobiana para los complejos de plata que contienen ligantes bencimidazólicos, los cuales presentaron los resultados mostrados en la tabla II.10. Como se observa en los resultados, los tres complejos mostraron inhibición, en el caso del complejo **2f** se observa que presenta buena actividad frente *Salmonella typhi* y *Staphylococcus aureus*, en el caso del complejo **2g** mostró mayor actividad frente *Salmonella typhi* y *Enterococcus faecalis*, y finalmente para el compuesto **2h** se observó actividad similar para todas las bacterias empleadas.

Tabla II.10 Zona de inhibición (mm) de crecimiento bacteriano promovida por los compuestos **2f-2h**, se resalta en rojo la actividad mayor de cada compuesto.

Compuesto	Volumen (μL)	Bacterias Gram (-)			Bacterias Gram (+)		
		E.c	S.t	P.a	B.s	S.a	E.f
<b>2f</b>	3	8 ± 0	12 ± 0	8 ± 0	9 ± 1	12 ± 0	10 ± 0
	6	10 ± 0	14 ± 0	10 ± 1	11 ± 1	13 ± 1	12 ± 0
	9	12 ± 0	15 ± 1	10 ± 1	12 ± 0	12 ± 0	14 ± 0
	12	13 ± 1	<b>17 ± 1</b>	15 ± 0	14 ± 0	<b>19 ± 1</b>	16 ± 0
<b>2g</b>	3	8 ± 0	12 ± 0	9 ± 1	10 ± 0	10 ± 1	10 ± 0
	6	10 ± 0	15 ± 1	10 ± 0	12 ± 0	11 ± 1	11 ± 1
	9	12 ± 0	<b>16 ± 1</b>	12 ± 0	12 ± 0	13 ± 1	13 ± 1
	12	14 ± 0	15 ± 1	14 ± 0	13 ± 1	12 ± 0	<b>15 ± 1</b>
<b>2h</b>	3	10 ± 1	12 ± 0	10 ± 1	10 ± 1	12 ± 1	10 ± 0
	6	12 ± 1	15 ± 1	9 ± 1	10 ± 0	14 ± 1	14 ± 0
	9	13 ± 1	16 ± 1	12 ± 0	13 ± 1	14 ± 0	16 ± 1
	12	14 ± 0	<b>16 ± 0</b>	14 ± 0	14 ± 0	<b>16 ± 0</b>	<b>16 ± 0</b>

---

---

En la literatura se han reportado complejos carbénicos de plata a partir de bencimidazolio, que presentan cierta actividad antimicrobiana. Hackenberg y colaboradores [47] reportan la actividad de complejos carbénicos de plata derivados de bencimidazolio que contienen grupos aromáticos como sustituyentes y al ión acetato como estabilizante de la carga; estos complejos presentaron una actividad moderada frente *S. aureus* y *E. coli*, teniendo resultados con valores cercanos a 8 mm de diámetro de inhibición en sus concentraciones más elevadas (0.46  $\mu\text{mol}$ ).

De igual manera se ha reportado en la literatura [48-50] la actividad de complejos biscarbénicos de plata frente al mismo grupo de bacterias en las cuales han mostrado tener valores mínimos de 6 mm y máximos de 30 mm. En todos los casos, al igual que los compuestos sintetizados en este trabajo se presentan compuestos con un solo núcleo de plata, sin embargo la variación de los valores obtenidos con lo reportado en la literatura se pueden atribuir a que llegan a emplearse complejos biscarbénicos lo que permite una mayor estabilidad del centro metálico evitando su rápida liberación, y el uso de aniones como el acetato y el  $\text{PF}_6^-$  lo cual favorecería la solubilidad de estos complejos permitiendo una mayor interacción con la membrana microbiana.



---

---

## II.5 Conclusiones

Se realizó la síntesis de los complejos carbénicos *N*-heterocíclicos de plata **2a-2h** a partir de las sales cuaternarias de imidazolio **1a-1e** y bencimidazolio **1f-1h**. Todos los complejos obtenidos fueron especies mononucleares.

Todos los complejos obtenidos fueron estables al air y fotosensibles, después de un tiempo presentan subproductos de descomposición, aunque fácilmente pueden ser retirados mediante percolación.

Se obtuvo la difracción de rayos X de monocristal de los complejos **2a**, **2d**, **2f** y **2g**, en el cual se observa que estos complejos presentan una geometría lineal distorsionada alrededor del átomo metálico, esto debido a la interacción que presentan los núcleos metálicos con los átomos de cloro de otra unidad asimétrica. De igual manera se encontraron interacciones por puente de hidrógeno lo que da estabilidad a las estructuras.

Debido a las características estructurales que presentan los complejos de plata sintetizados, se emplearon en pruebas de inhibición de crecimiento bacteriano. Todos los complejos de plata se probaron a bacterias Gram (-), como lo son la *Escherichia Coli* (E.c), *Salmonella typhi* (S.t) y *Pseudomonas aeruginosa* (P.a); y frente a bacterias Gram (+) como *Bacillus subtilis* (B.s), *Staphylococcus aureus* (S.a) y *Enterococcus faecalis* (E.f).

Todos los complejos de plata presentaron actividad en menor o mayor medida, sin embargo, en el caso de los complejos de imidazol se observó que los compuestos **2a** y **2d** presentaron una mayor actividad principalmente frente a la *Pseudomonas aeruginosa*; de los complejos de bencimidazol se presentó la misma tendencia, en donde el complejo **2f** es el que mostró mayor actividad frente a esta misma bacteria.



---

---

## II.6 Referencias

- [1] Montgomery, C. D., *J. Chem. Educ.*, **2015**, 92, 10, 1653-1660.
- [2] Arduengo, A. J., Harlow, R. L., Kline, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 361-363.
- [3] Bazinet, P., Ong, T-G., O'Brien, J. S., Lavoie, N., Bell, E., Yap, G. P. A., Korobkov, I., Richeson, D. S., *Organometallics*, **2007**, 26, 2885-2895.
- [4] Marion, N., Diez-González, S., Nolan, S. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 2988-3000.
- [5] Enders, D., Balensiefer, T., *Acc. Chem. Res.*, **2004**, 37, 534-541.
- [6] Zeitler, K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 7506-7510.
- [7] Dragutan, V., Dragutan, I., Delaude, L., Demonceau, A., *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 765-794.
- [8] Sommer, W. J., Weck, M., *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 860-873.
- [9] Marion, N., Nolan, S. P., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1776-1782.
- [10] Kantchev, E. A. B., O'Brien, C. J., Organ, M. G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 2768-2813.
- [11] de Frémont, P., Marison, N., Nolan, S. P., *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 862-892.
- [12] Runyon, J. W., Steinhof, O., Rasika Dias, H. V., Calabrese, J. C., Marshall, W. J., Arduengo III, A. J., *Aust. J. Chem.*, **2011**, 64, 1165-1172.
- [13] Hillier, A. C., Sommer, W. J., Yong, B. S., Petersen, J. L., Cavallo, L., Nolan, S. P., *Organometallics*, **2003**, 22, 4322-4326.
- [14] Dröge, T., Glorius, F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 6940-6952.
- [15] Herrmann, W. A., Köcher, C., Gooßen, L. J., J. Artus, G. R., *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, No. 12, 1627-1636.

- 
- 
- [16] Lappert, M. F., *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 358, 185-214.
- [17] Wanzlick, H. W., Schönherr, H. J., *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **1968**, 80.
- [18] Ming Lee, K., Kuan Lee, C., Lin, B. J. B., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1850-1852.
- [19] Wang, H. M. J., Lin, I. J. B., *Organometallics*, **1998**, 17, 972-975.
- [20] Arduengo, III, A. J., Rasika, Dias, H. V., Calabrese, J. C., Davidson, F., *Organometallics*, **1993**, 12, 3405-3409.
- [21] Guerret, O., Solé, S., Gornitzka, H., Teichert, M., Trinquier, G., Bertrand, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 6668-6669.
- [22] González-Abrego, D. O., Zuno-Cruz, F. J., Carpio-Granillo, M., Andrade-López, N., Cruz-Borbolla, J., Martínez-Macias, C., Mendoza-Espinosa, D., Rosales-Hoz, M. J., Leyva, M. A., Torres-Lubian, J. R., López-Jiménez, J. A., Jancik, V., Sánchez-Cabrera, G., *Polyhedron*, **2017**, 137, 97-111.
- [23] Carpio-Granillo, M., Zuno-Cruz, F. J., Sánchez-Cabrera, G., Rojo-Gómez, E. G., González-Abrego, D. O., Coronel-Olivares, C., Caviedes, M. F., Andrade-López, N., Rosales-Hoz, M. J., Leyva, M. A., *Polyhedron*, **2022**, 217, 115726.
- [24] Garrison, J. C., Youngs, W. J., *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 3978-4008.
- [25] Catalano, V. J., Etogo, A. O., *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 5608-5615.
- [26] Aher, S., Das, A., Muskawar, P., Osborne, J., Bhagat, P., *J. Mol. Liq.*, **2017**, 233, 270-277.
- [27] Hayes, J. M., Viciano, M., Peris, E., Ujaque, G., Lledós, A., *Organometallics*, **2007**, 26, 6170-6183.
- [28] Lin, I. J. B., Vasam, C. S., *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 642-670.
- [29] Ming Lee, K., Wang, H. M. J., Lin, I. J. B., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 2852-2856.

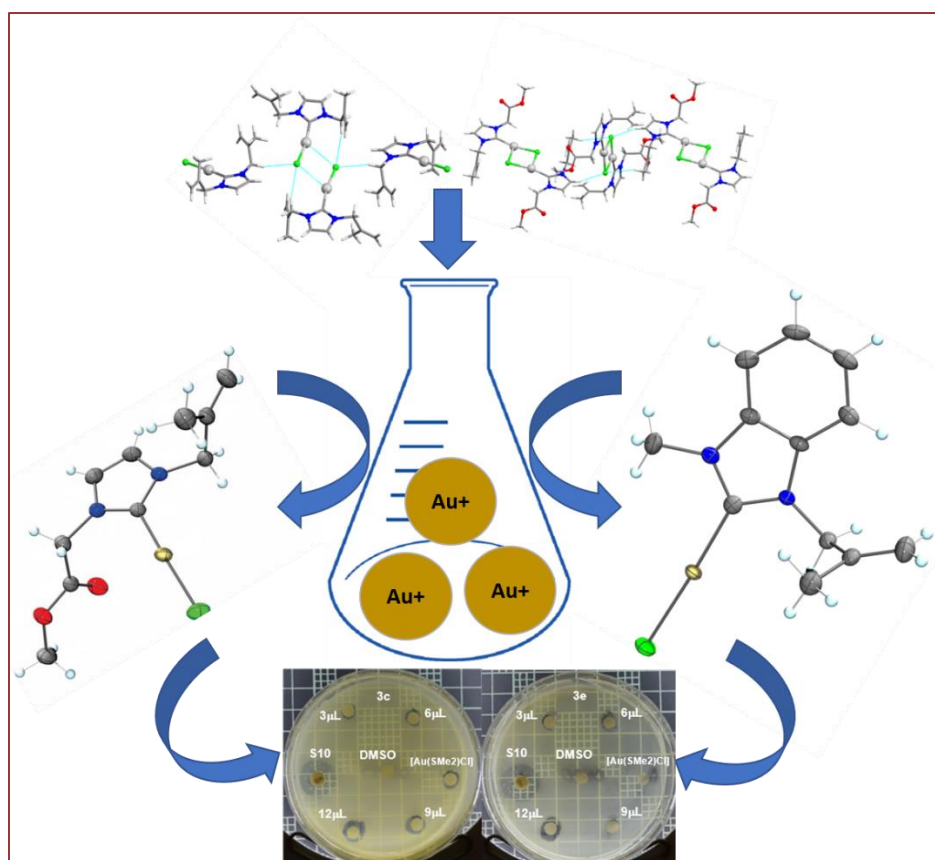
- 
- 
- [30] Lee, C. K., Vasam, C. S., Huang, T. W., Wang, H. M. J., Yang, R. Y., Lee, C. S., Lin, I. J. B., *Organometallics*, **2006**, 25, 3768-3775.
- [31] Chen, W., Liu, F., *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 673, 5-12.
- [32] Liu, Q-X., Xu, F-B., Li, Q-S., Zeng, X-S., Leng, X-B., Chou, Y. L., Zhang, Z-Z., *Organometallics*, **2003**, 22, 309-314.
- [33] Arnold, P. L., Scarisbrick, A. C., Blake, A. J., Wilson, C., *Chem. Commun.*, **2001**, 2340-2341.
- [34] Edworthy, I. S., Rodden, M., Mungur, S. A., Davis, K. M., Blake, A. J., Wilson, C., Schröder, M., Arnold, P. L., *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 5710-5719.
- [35] Slimani, I., Mansour, L., Abutaha, N., Harrath, A. H., Al-Tamimi, J., Gürbüz, N., Özdemir, I., Hamdi, N., *J. King Saud. Univ. Sci.*, **2020**, 32, 1544-1554.
- [36] Slimani, I., Chakchouk-Mtibaa, A., Mellouli, L., Mansour, L., Ozdemir, I., Gürbüz, N., Hamdi, N., *J. Braz. Chem. Soc.*, **2020**, 31, 2058-2070.
- [37] Özdemir, I., Çiftçi, O., Evren, E., Gürbüz, N., Kaloğlu, N., Türkmen, N. B., Yaşar, Ş., Üstün, E., Hamdi, N., Mansour, L., Özdemir, I., *Inorganica Chim. Acta*, **2020**, 506, 119530.
- [38] Boubakri, L., Dridi, K., Al-Ayed, A. S., Özdemir, I., Yasar, S., Hamdi, N., *J. Coord. Chem.*, 2019, 72.
- [39] Marinelli, M., Pellei, M., Cimarelli, C., Rasika Dias, H. V., Marzano, C., Tisato, F., Porchia, M., Gandin, V., Santini, C., *J. Organomet. Chem.*, **2016**, 806, 45-53.
- [40] Habib, A., Nazari, M., Iqbal, M. A., Bhatti, H. N., Khadeer Ahmed, M. B., Abdul Majid, A. M. S., *J. Saudi Chem. Soc.*, **2019**, 23, 795-808.
- [41] Oehninger, L., Rubbiani, R., Ott, I., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 3269-3284.
- [42] Ray, L., Shaikh, M. M., Ghosh, P., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 230-240.

- 
- 
- [43] Su, H., Pérez, L. M., Lee, S., Reibenspies, J. H., Bazzi, H. S., Bergbreiter, D. E., *Organometallics*, **2012**, 31, 4063-4071.
- [44] Patil, S., Dietrich, K., Deally, A., Gleeson, B., Müller-Brunz, H., Paradisi, F., Tacke, M., *Helv. Chim. Acta*, **2010**, 93, 2347-2364.
- [45] Roland, S., Jolivald, C., Cresteil, T., Eloy, L., Bouhours, P., Hequet, A., Mansuy, V., Vanucci, C., Paris, J., *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 1442-1446.
- [46] Shahini, C. R., Achar, G., Budagumpí, S., Tacke, M., Patil, S. A., *Inorganica Chim. Acta*, **2017**, 466, 432-441.
- [47] Heckenberg, F., Deally, A., Lally, G., Malenke, S., Müller-Bunz, H., Paradisi, F., Patil, S., Quaglia, D., Tacke, M., *Journal of Inorganic Chemistry*, 2012.
- [48] Subramanya Prasad T. V., Shahini C. R., Shivaputra A. Patil, Xiaojun Huang, Alejandro Bugarin, Siddappa A. Patil, *J. Coord. Chem.*, **2016**, 70, 600-614.
- [49] Umie Fatihah Mohamed Haziz, Rosenani A. Haque, Amirul Al-Ashraf Abdullah & Mohd R. Razali, *J. Coord. Chem.*, **2020**, 70, 2698-2717.
- [50] Achar, G., Ramya, V. C., Upendranath, K., Budagumpi, S., *Appl. Organomet. Chem.*, **2017**, 3370.

---

---

# CAPÍTULO III. Complejos carbénicos *N*-heterocíclicos de oro



---

---

### III.1 Introducción

La estabilidad de los carbenos metálicos *N*-heterocíclicos recae en las propiedades estéricas y electrónicas que presenta el ligante, además de la posibilidad de que pueden actuar como ligantes hacia metales duros o blandos debido a que son buenos ligantes donadores  $\sigma$  [1-2]. Estudios realizados han mostrado que la donación  $\sigma$  es el componente principal en la unión del ligante NHC hacia el metal, y que la donación y retrodonación  $\pi$  son poco importantes [3].

La importancia de los complejos carbénicos de tipo NHC se basa en su uso como catalizadores, así como por presentar actividad biológica, esto último ha tenido un gran interés debido a que se han descubierto nuevos compuestos con propiedades antimicrobianas y anticancerígenas, lo cual ha permitido que estos complejos se empleen como agentes antiproliferativos [4-5]. La actividad biológica notable de complejos carbénicos NHC de Ag(I), Au(I) y Pd(II) contra bacterias, hongos y líneas celulares de cáncer se debe a la lenta liberación de los iones metálicos a través de las membranas celulares que finalmente pueden interrumpir la propagación de estas [6-7]. Sin embargo, estudios han revelado que la actividad biológica de los complejos metálicos de tipo NHC, no siempre se relaciona con la interacción de los iones metálicos hacia la membrana celular, sino más bien con la estabilidad del complejo para lograr el factor de inducción de apoptosis (muerte celular programada) hacia la mitocondria celular [8].

Dentro de los metales de transición empleados en la síntesis de complejos carbénicos, los complejos de coordinación y organometálicos de oro han sido de gran interés [9], desde el primer reporte de un complejo de tipo  $[\text{Au}(\text{NHC})_2][\text{Anión}]$  a partir de olefinas ricas en electrones [10] hasta hoy en día, los complejos carbénicos de oro han mostrado una gran versatilidad en cuanto al diseño del ligante carbénicos y sus rutas de síntesis. En este capítulo se discutirá la síntesis, caracterización y uso como agente antimicrobiano de complejos de oro que contienen en su estructura ligantes derivados de imidazoles y bencimidazoles funcionalizados.

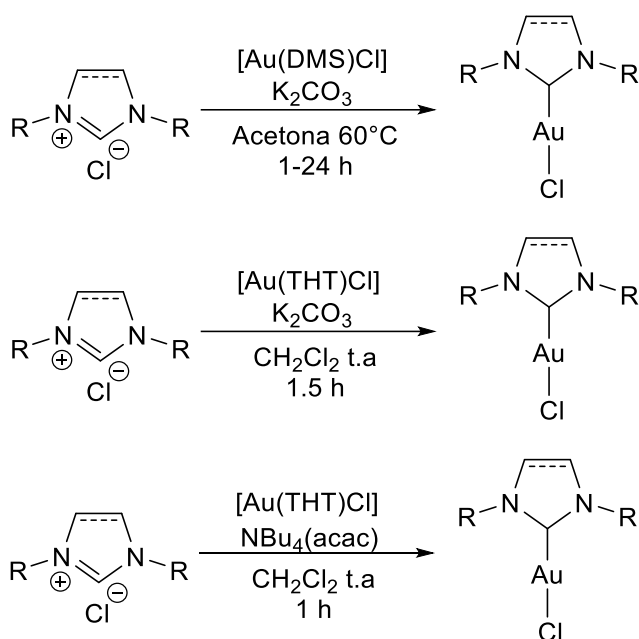
---

---

## III.2 Antecedentes

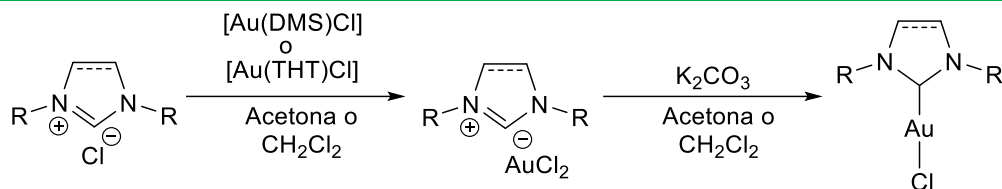
### III.2.1 Síntesis de carbenos *N*-heterocíclicos de Au(I)

Para la síntesis de complejos NHC de oro se han empleado bases débiles para la desprotonación de sales de azolio y el uso de especies precursoras de oro. En la literatura [11-13] se ha descrito la síntesis de complejos de tipo [Au(NHC)Cl] a partir de la reacción directa entre especies precursoras de oro como por ejemplo [Au(DMS)Cl] o [Au(THT)Cl] frente a sales de azolio desprotonadas con bases como K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o NaOAc. En el esquema III.1 se muestra la síntesis de complejos carbénicos de oro a partir de sales cuaternarias de imidazolio saturadas e insaturadas en presencia de un equivalente de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [14-15], la síntesis se ha realizado en disolventes polares como acetona o diclorometano y han mostrado tener buenos rendimientos debido a la obtención de un solo producto.



**Esquema III.1 Síntesis de complejos de Au(I) empleando bases desprotonantes.**

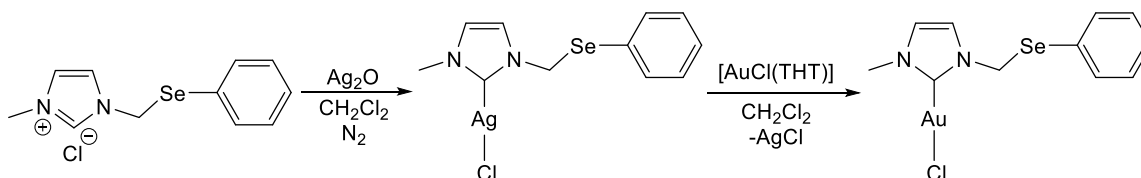
En la síntesis directa de los complejos carbénicos de oro se ha determinado que en primera instancia se forma el intermediario aurato [NHC-H][AuCl<sub>2</sub>], lo cual se ha comprobado en experimentos donde no se agrega base, obteniéndose en tiempos de reacción cortos y con rendimientos altos. En el esquema III.2 se muestra que una vez formado el intermediario aurato al estar en presencia del K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en acetona se puede obtener al complejo carbénico de oro correspondiente [14-15].



**Esquema III.2 Formación del intermediario aurato en la síntesis de complejos NHC-Au.**

La segunda ruta más empleada para la síntesis de los complejos de Au (I) es a partir de reacciones de transmetalación. Dentro de las reacciones de transmetalación de los carbenos *N*-heterocíclicos, los complejos de plata son el principal medio de transferencia de ligantes carbénicos, esto debido a su estabilidad al medio, la facilidad de síntesis de los complejos de plata y por la labilidad del enlace Ag-C. En presencia de un fragmento organometálico que contenga un átomo de plata, el enlace C-Ag se rompe y el carbeno es transferido al otro centro metálico dando como producto al nuevo complejo y la sal de plata correspondiente, la cual al ser insoluble fácilmente se puede retirar del medio a través de una filtración [16].

En la literatura se ha reportado la síntesis de diversos complejos carbénicos de Au (I) bajo la ruta de transmetalación vía plata, Klauke y colaboradores han reportado la síntesis de un complejo de oro con imidazol funcionalizado con un grupo selenoéter (esquema III.3), la estructura molecular de este compuesto presenta un ángulo de enlace C-Au-Cl de 177.5 (1)° valor cercano a una geometría lineal, además que en el empaquetamiento cristalino se observan interacciones oro-fílicas con un valor de 3.25 (1) Å [17].

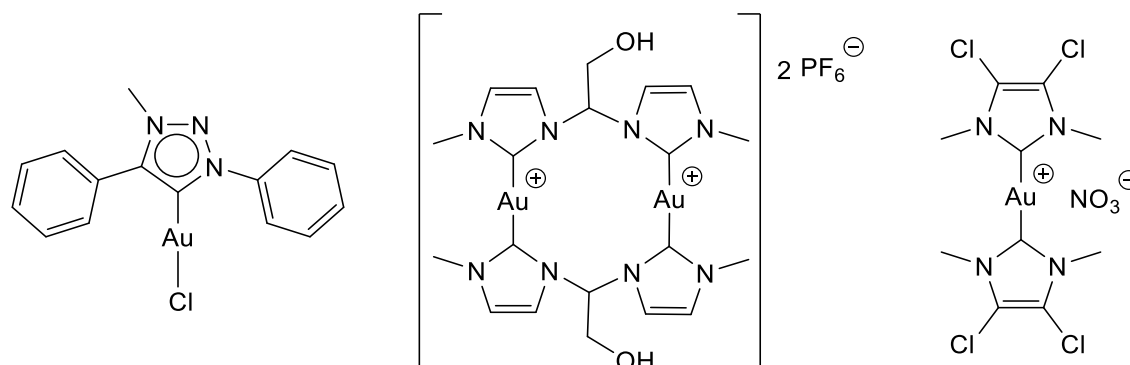


**Esquema III.3 Síntesis del complejo de oro con ligante selenoéter vía transmetalación.**

En la figura III.1 se muestran algunos compuestos obtenidos a través de reacciones de transmetalación, que van desde complejos monocarbénicos de triazoles [18] hasta compuestos biscarbénicos a partir de sales mono y dicatiónicas de imidazolio [19-20]. Es importante mencionar que al emplear las reacciones de transmetalación para la síntesis de complejos carbénicos de oro, hay que tomar en cuenta la

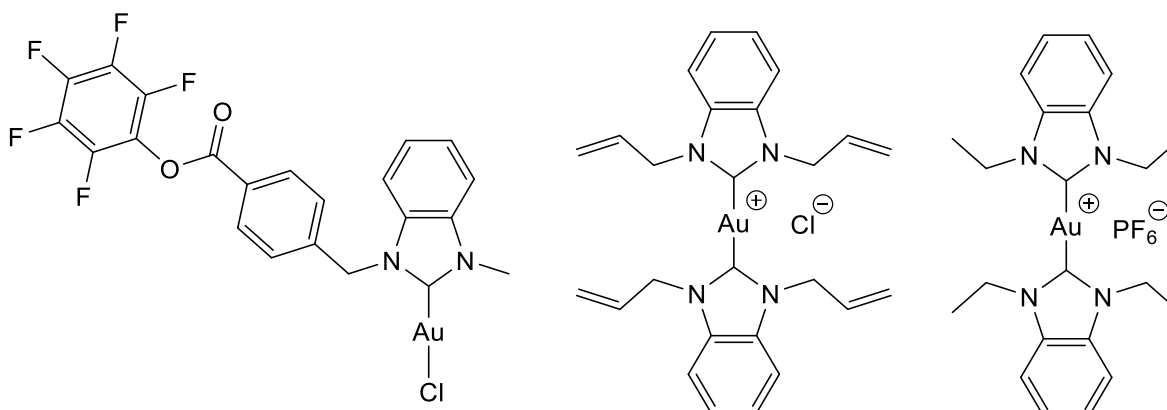


estequiometría con la que se realiza la reacción, ya que esto influye en la obtención de un compuesto mono o biscarbénico e incluso la posibilidad de tener mezcla de ambos compuestos.



**Figura III.1** Complejos de oro sintetizados vía reacciones de transmetalación.

En cuanto a los complejos derivados de bencimidazol, la síntesis puede realizarse por ambos métodos, tanto empleando una base débil para desprotonar, así como a través de transmetalación a partir de los complejos de plata correspondientes, aunque este último es el más empleado, la figura III.2 muestra algunos compuestos con ligantes bencimidazolio que fueron obtenidos a partir de sus respectivos complejos de plata mediante reacciones de transmetalación [21-23]. De igual manera que los complejos de imidazolio, los complejos con bencimidazolio pueden ser especies monocarbénicas o biscarbénicas, dependiendo de la estructura inicial del complejo de plata, la estequiometría empleada en la reacción o del anión que contenga la estructura.



**Figura III.2** Complejos de oro con ligantes NHC derivados de bencimidazol.

---

---

### III.2.2 Síntesis de carbenos *N*-heterocíclicos de Au(III)

Actualmente el interés por los complejos carbénicos de oro se debe a las diversas aplicaciones que van desde su uso para nanotecnología, medicina y en catálisis [24-26]. Debido a las aplicaciones en las que se puede enfocar, la investigación en la síntesis y caracterización de complejos NHC de oro ha crecido en los últimos años. Sin embargo, la mayoría de los estudios realizados se enfocan principalmente en complejos NHC-Au(I) y en menor medida en aquellos que contienen al Au(III), esto último debido a la inestabilidad inherente del centro de Au(III) propiciando la reducción a Au(I) o Au(0).

Por lo anterior, las rutas de síntesis más empleadas para carbenos NHC-Au(III) es a partir de la adición oxidativa de halógenos a los correspondientes complejos carbénicos de Au(I). De igual manera se ha empleado la ruta de síntesis en la cual se hace reaccionar al carbeno libre con una especie precursora de Au(III), al igual que las síntesis de complejos NHC-Au(I) las reacciones de transmetalación vía plata son útiles para la obtención de complejos de Au(III) [27].

Von Arx y colaboradores [28] sintetizaron un complejo NHC de Au(III) a partir del compuesto carbénico de Au(I) y  $\text{PhCl}_2$  en diclorometano, en donde los productos obtenidos fueron complejos de Au(III) en los que el centro metálico forma parte de un metalacido debido a la coordinación de uno de los carbonos del anillo aromático que contiene (figura III.3).

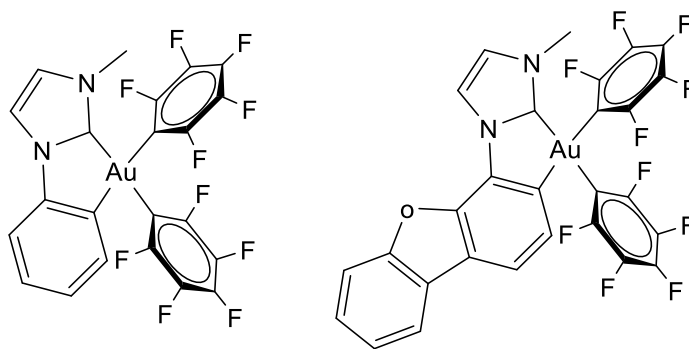


Figura III.3 Complejos de oro (III) con formación de metalaciclos.

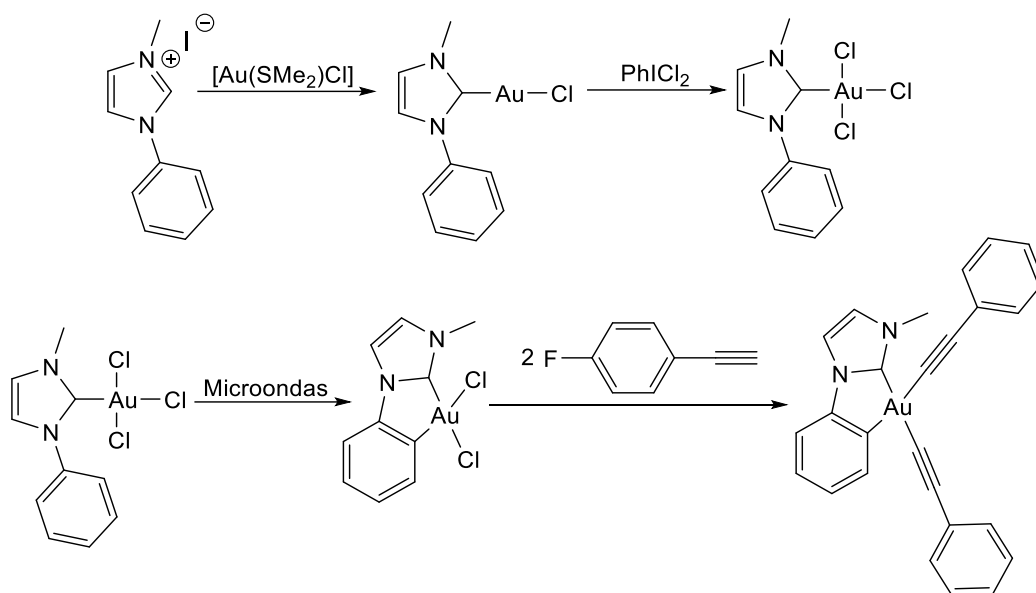
Se propone que la reacción de ciclometalación en los complejos de Au(III) involucra un mecanismo que se parece a una sustitución electrofílica aromática, ya que se tiene un anillo aromático rico en electrones y una especie deficiente de ellos ( $\text{Au}^{3+}$ ), sin embargo, se ha determinado que en algunos casos al tener un ligante NHC en

---

---

la estructura la acidez del centro metálico disminuye y por lo tanto desfavorece la ciclometalación.

Se ha realizado la síntesis de complejos de oro (III) empleando microondas, para lo cual se parte del respectivo complejo de Au(I), en donde se lleva a cabo la oxidación del centro metálico para la obtención del complejo NHC-AuCl<sub>3</sub> para posteriormente realizar una metalaciclación. Como se puede observar en el esquema III.4 es posible realizar una sustitución sobre el centro metálico formando compuestos con enlace Au-C.



**Esquema III.4 Formación de complejos NHC-Au(III).**

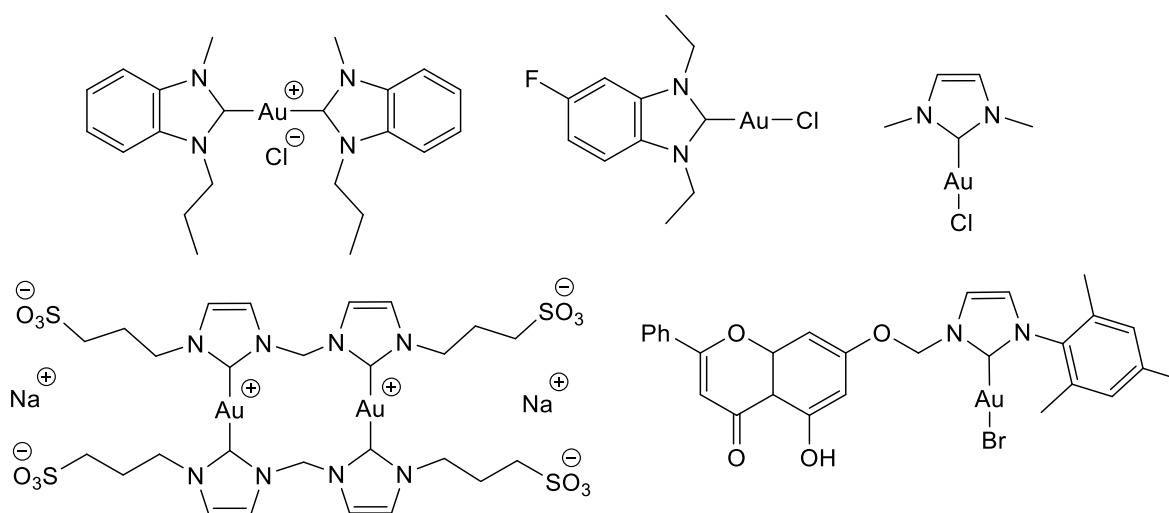
Finalmente se ha reportado en la literatura [29] que, a partir de la interacción con la luz, es posible la oxidación de complejos de oro (I) a oro (III), en especies que contienen carbenos NHC derivados de triazoles, es importante recalcar que tanto los complejos de Au(I) como los de Au(III) se emplearon como catalizadores en la hidrohídracina de alquinos terminales usando hidracina como precursor de nitrógeno.

### III.2.3 Propiedades antimicrobianas

El interés en las aplicaciones biológicas de los complejos de oro, ha ido aumentando en los últimos años, ya sea como una alternativa farmacológica moderna o por la actividad antimicrobiana que los compuestos de oro han mostrado [30]. Actualmente

los complejos NHC de oro, han llamado la atención en la química bioinorgánica por su uso como metalofármacos, ya que se sabe que los complejos NHC-Au(I) y NHC-Au(III) muestran una buena actividad contra células cancerosas en crecimiento y contra bacterias patógenas [31-32]. Por otro lado, la versatilidad estructural de los ligantes NHC en complejos de oro han permitido que presenten diversas características que ayudan a potencializar la citotoxicidad y diversas actividades biológicas, como actividades antibacterianas y anticancerígenas [33-35].

Se ha reportado la síntesis de una gran diversidad de complejos carbénicos de oro (I) que presentan buena actividad anticancerígena y antimicrobiana. Esta actividad se ha visto disminuida o aumentada dependiendo de las características estructurales de los complejos, tales como los sustituyentes sobre los átomos de nitrógeno en los fragmentos azolio de un imidazol o un bencimidazol, de si son especies mononucleares o polinucleares, si son especies monocarbénicas o biscarbénicas e incluso del tamaño del fragmento orgánico, ya que esto ayuda a aumentar o disminuir la lipofilidad. En la figura III.4 se muestran algunos complejos carbénicos de oro que presentan actividad biológica [36-38].



**Figura III.4 Complejos NHC-Au(I) con propiedades biológicas.**

---

---

### III.3 Objetivos

#### III.3.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar carbenos *N*-heterocíclicos de oro (I) derivados de imidazolio y bencimidazolio a partir de reacciones de transmetalación, empleando los complejos carbénicos de plata que contienen ligantes de imidazol y bencimidazol, para estudiar su posible actividad antimicrobiana frente bacterias Gram (+) y Gram (-).

#### II.3.2 Objetivos específicos

Sintetizar los carbenos NHC de oro **3a-3e** con fragmento imidazólico, a partir de los complejos carbénicos de plata **2a-2e**.

Sintetizar los carbenos NHC de oro **3f-3h** con fragmento bencimidazólico, a partir de los complejos carbénicos de plata **2f-2h**.

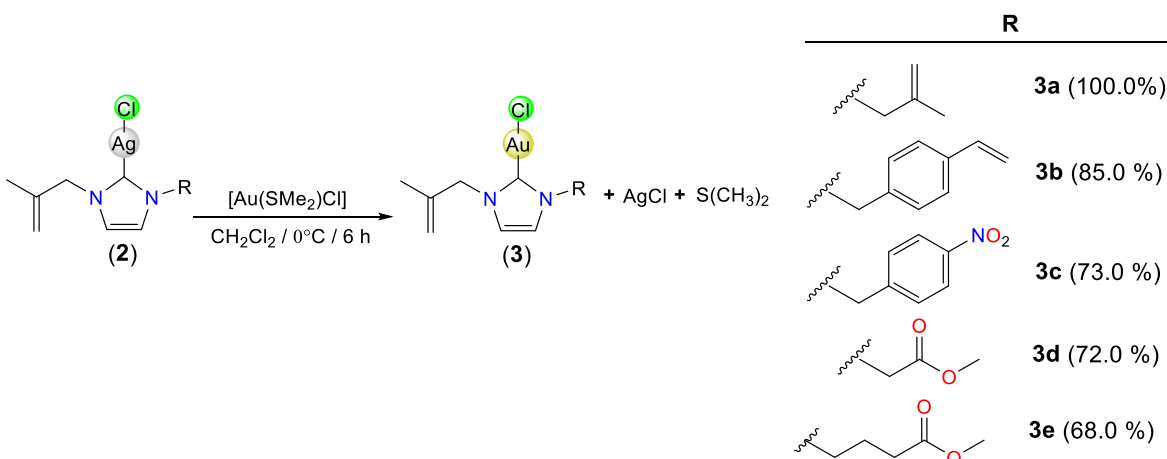
Caracterizar los complejos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas convencionales en solución (RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ), IR y en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal para los compuestos que sean posible.

Evaluar la actividad antimicrobiana de los complejos de oro sintetizados frente a bacterias Gram negativas como *Escherichia Coli* (E.c), *Salmonella typhi* (S.t) y *Pseudomonas aeruginosa* (P.a) y frente a bacterias Gram positivas como *Bacillus subtilis* (B.s), *Staphylococcus aureus* (S.a) y *Enterococcus feacalis* (E.f), empleando el método de halos de inhibición Kirby-Bauer.

### III.4 Discusión de resultados

#### III.4.1 Síntesis de complejos carbénicos de oro(I) imidazólicos a partir de complejos carbénicos de plata imidazólicos.

Para la síntesis de los complejos de tipo carbeno NHC de oro (I) (**3a-3e**), se empleó la ruta descrita en la literatura [39], en la cual se hace reaccionar al complejo de plata correspondiente (**2a-2e**) frente a  $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$  en relación 1:1, en las condiciones que se muestran en el esquema III.5. Con esta metodología se propone la obtención de complejos monocarbénicos mononucleares estabilizados por el anión cloruro, de acuerdo a su caracterización espectroscópica, en cada caso se observa la obtención de un solo compuesto durante la reacción.

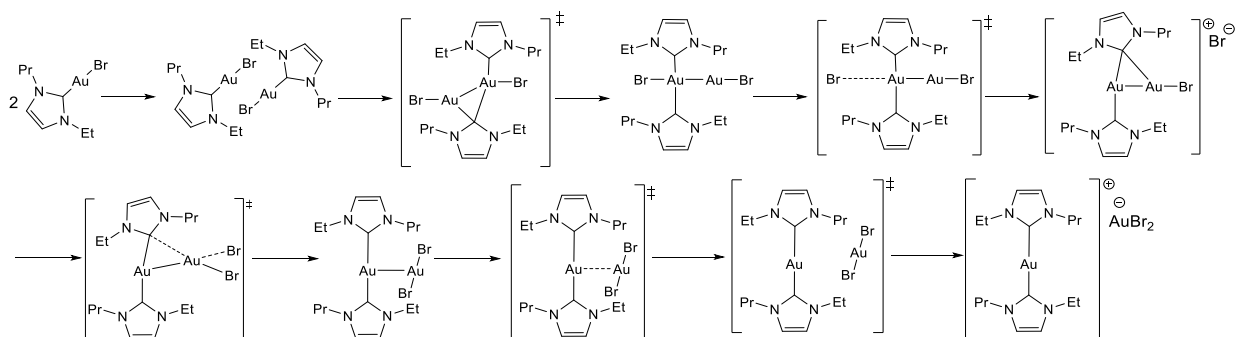


Esquema III.5 Síntesis de los complejos carbénicos de oro (I) **3a-3e**.

Los complejos **3a-3d** se obtuvieron como especies sólidas, mientras que el complejo **3e** se obtuvo como un líquido viscoso incoloro que posteriormente solidificaba. Todos los complejos son solubles en disolventes clorados como  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CHCl}_3$ , así como en  $\text{CH}_3\text{CN}$  y THF. Todos los complejos son estables al aire, a temperatura ambiente, y poco inestables a la luz visible ya llegan a tornarse de color oscuro con el paso del tiempo, sin embargo, es posible purificar los compuestos disolviéndolos en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y percolarlos en columna de celita.

En el caso del compuesto **3a**, al permanecer en solución se observó que se transforma en el complejo biscarbénico **3a'**, cabe aclarar que al realizar el seguimiento de la reacción de formación de **3a** mediante RMN de  $^1\text{H}$  (ver apartado

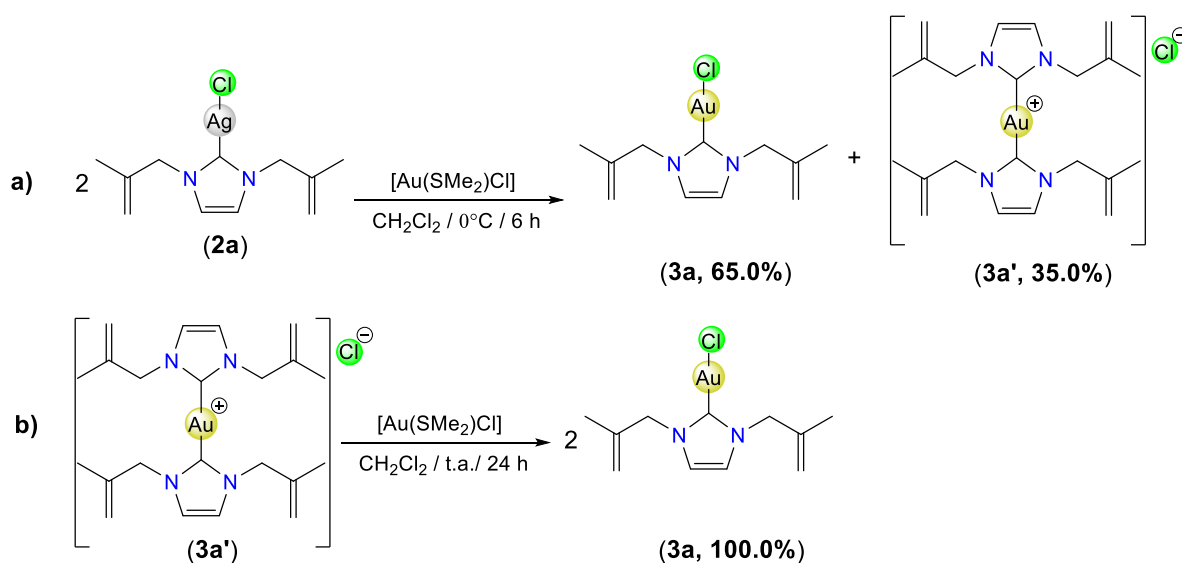
III.4.2.1), es posible identificar las señales correspondientes al complejo biscarbénico en menor proporción respecto al complejo monocarbénico, y que a medida que transcurre el tiempo (1 semana aproximadamente) alcanzan el equilibrio con una proporción de 54:46 biscarbeno:monocarbeno respectivamente. La presencia de ambos compuestos carbénicos se comprobó también mediante difracción de rayos X de monocristal (ver apartado III.4.2.3). En la literatura se ha reportado este fenómeno, en el cual se propone una interacción aurofílica entre dos unidades del complejo NHC de oro (I), la cual se ve favorecida por el disolvente en la que se encuentran, el mecanismo de formación se ha sustentado mediante cálculos teóricos, los cuales determinan que en un primer paso existe el acercamiento entre dos unidades del complejo monocarbénico, formando una especie dimérica, para posteriormente formar un intermediario en el cual existen dos centros metálicos y una unidad carbénica, con lo que hay un reordenamiento formando la especie biscarbénica, en la figura III.5 se muestra el mecanismo de formación del complejo biscarbénico reportado por Goetzfried y colaboradores [40].



**Figura III.5 Mecanismo teórico de la formación de complejos biscarbénicos de oro imidazólicos.**

La propuesta de la formación del complejo biscarbénico observado solo en el caso de 3a' puede asociarse a lo descrito en la literatura, y a que en el caso de los grupos funcionales propeno la posible interacción entre dos moléculas del compuesto puede ser más efectiva y estar relacionado con los grados de libertad que pueden presentar en solución y no el resto de complejos con los grupos con anillos aromáticos y con cadenas de tipo éster, ya que en estos compuestos no se observó el equilibrio mencionado.

Por otra parte, al observar la formación del complejo biscarbénico **3a'** se optó por realizar la síntesis directa a partir de un incremento en la estequiometría del complejo de plata en la reacción, como se muestra en el esquema III.6a se siguieron las mismas condiciones de reacción que en la síntesis de complejos monocarbénicos, pero cambiando la relación del complejo de plata y del precursor de oro, ahora colocándolo en una relación 2:1 respectivamente. Es importante mencionar que bajo estas condiciones de reacción se sigue obteniendo una mezcla de complejos, ya que se forma tanto la especie monocarbénica como la biscarbénica, las proporciones de ambos compuestos se calcularon mediante RMN de  $^1\text{H}$ . Sin embargo, como se muestra en el esquema III.6b al agregar nuevamente un exceso del complejo  $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$  toda la especie biscarbénica se transforma en el complejo monocarbénico.



Esquema III.6 Síntesis y reactividad del complejo biscarbénico **3a'**.

#### III.4.2 Caracterización de complejos carbénicos de oro (I) derivados de imidazolio

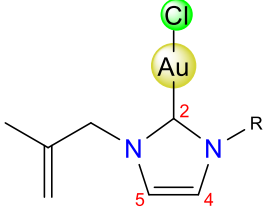
Todos los complejos NHC de oro (I) sintetizados se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo y en solución mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , y en el caso de **3a**, **3c** y **3d**, fue posible su estudio en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.



### III.4.2.1 Caracterización por RMN de los complejos NHC-Au(I) 3a-3e

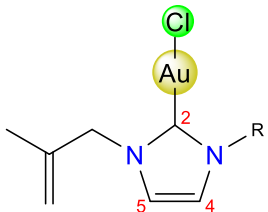
Los complejos carbénicos de oro se caracterizaron mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  empleando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente. En todos los espectros de  $^1\text{H}$  existen variaciones en los desplazamientos en comparación con los espectros de los complejos de plata. En la tabla III.1 se muestran los desplazamientos de los hidrógenos que conforman al anillo de imidazol.

Tabla III.1 Desplazamientos químicos ( $\delta$ , en ppm) de  $^1\text{H}$  de los complejos NHC-Au (3a-3e)

Estructura	Compuesto	H <sup>4</sup>	H <sup>5</sup>
	<b>3a</b>	6.95	-
	<b>3b</b>	6.88	6.91
	<b>3c</b>	7.00	6.95
	<b>3d</b>	7.06	6.98
	<b>3e</b>	6.93	7.01

Por otro lado, los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , muestran a frecuencias altas la señal característica del carbono carbénico, la cual se observa en un rango de 171 a 174 ppm, este desplazamiento concuerda con los reportado en la literatura [39,41] para compuestos monocarbénicos de oro. En la tabla III.2 se muestran los desplazamientos de los carbonos C<sup>2</sup>, C<sup>4</sup> y C<sup>5</sup>, los cuales muestran variaciones importantes en comparación con los mostrados en los complejos carbénicos de plata. El cambio más significativo lo presenta el C<sup>2</sup>, el cual se desplaza de 183 ppm en los compuestos de plata a 173 ppm en promedio en los complejos carbénicos de oro, lo cual se debe a que en los complejos carbénicos de oro (I) existe un mayor traslape entre los orbitales del metal y del ligante, ocasionando un acortamiento en la distancia C-Au, debido a una mayor interacción  $\sigma$  que es reforzada por una interacción  $\pi$ , lo cual ocasiona una mayor protección y por lo tanto un desplazamiento a frecuencias menores en comparación con los complejos de plata análogos [42].

En las figuras III.6a y III.6b se muestran los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **3a-3e** en el cual se asignan todos los carbonos del fragmento orgánico.

Tabla III.2 Desplazamientos químicos ( $\delta$ , en ppm) de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos (3a-3e)				
Estructura	Compuesto	$\text{C}^2$ ( $\delta$ , ppm)	$\text{C}^4$ ( $\delta$ , ppm)	$\text{C}^5$ ( $\delta$ , ppm)
	3a	172.2	120.8	-
	3b	171.8	121.1	120.7
	3c	172.5	121.7	120.9
	3d	173.3	122.1	121.0
	3e	171.5	121.0	120.8

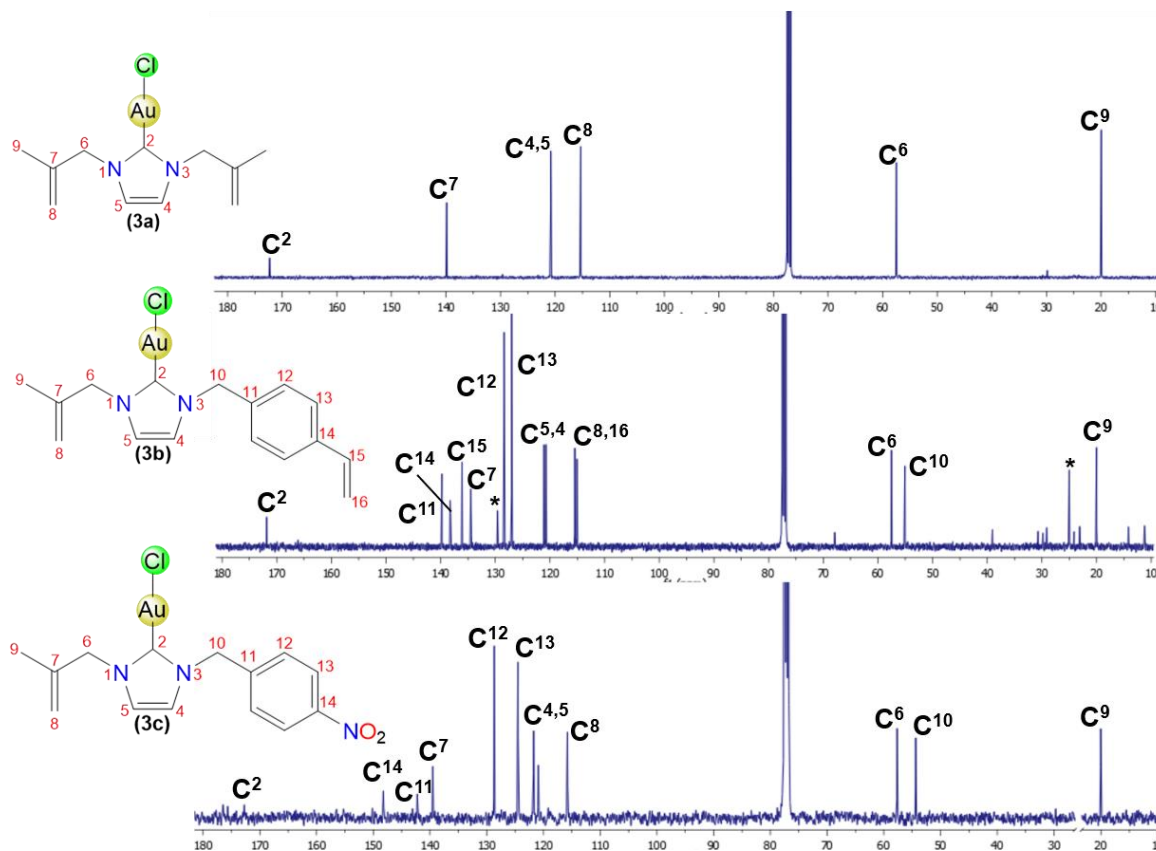


Figura III.6a Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$ , en ppm) de los complejos 3a-3c, en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

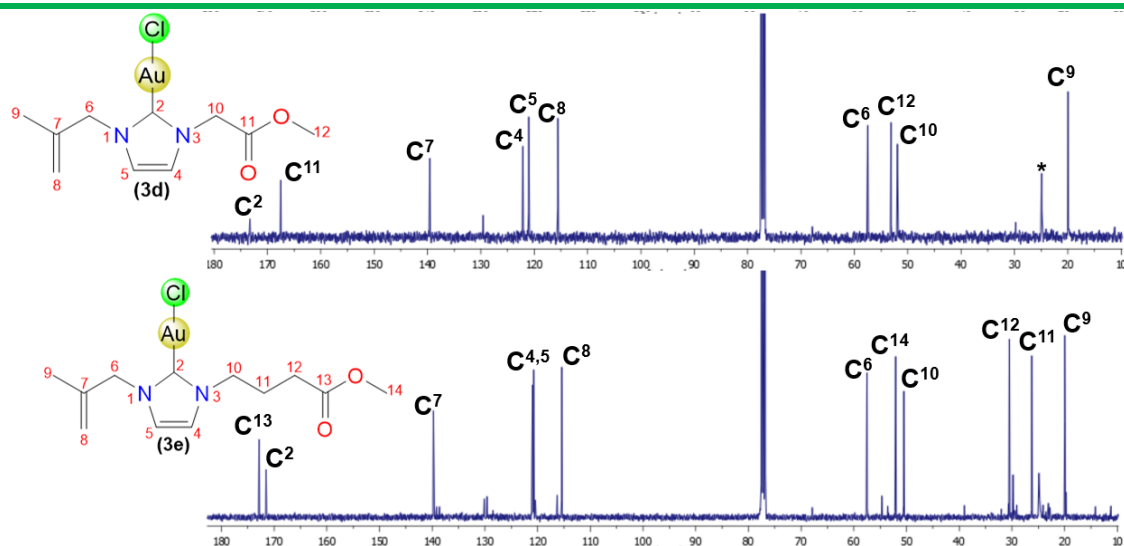


Figura III.6b Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$ , en ppm) de los complejos 3d-3e, en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

En la figura III.7 se muestra el seguimiento de la reacción a través de RMN de  $^1\text{H}$  para la formación de los complejos monocarbénico **3a** y biscarbénico **3a'**, al inicio de la reacción solo está presente el complejo monocarbénico **3a** (espectro a), sin embargo, a las 24 horas de dejarlo en solución comienzan a observarse las señales correspondientes al complejo biscarbénico **3a'** (espectro b) en una proporción 15:85 biscarbénico:monocarbénico respectivamente. El espectro c) muestra el cambio de proporción después de una semana en solución, en donde ahora se observa un aumento en la concentración del complejo biscarbénico, mostrando una relación 54:46 biscarbénico:monocarbénico respectivamente. La tabla III.3 muestra los desplazamientos de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  importantes del complejo biscarbénico en comparación con el complejo monocarbénico, observando que en el compuesto **3a'** existe un aumento en el desplazamiento del carbono  $\text{C}^2$ , debido a una mayor desprotección a causa de la densidad electrónica que el centro metálico tiene.

Tabla III.3 Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) en ppm de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **3a** y **3a'**

Estructura	Compuesto	$\text{H}^{4,5}$	$\text{C}^2$	$\text{C}^{4,5}$
	<b>3a</b>	6.95	172.2	120.8
	<b>3a'</b>	7.17	184.8	122.1

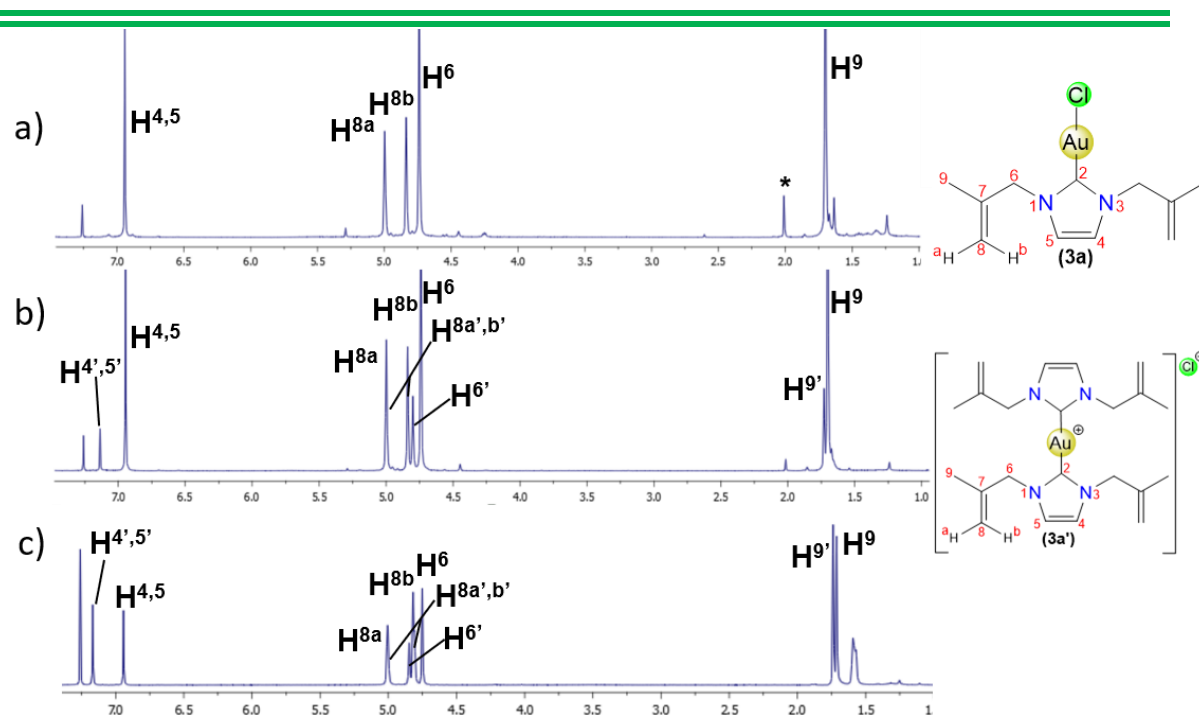


Figura III.7 RMN de  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) de la formación del complejo  $3a'$ , en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

#### III.4.2.2 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo de todos los compuestos se obtuvieron en pastilla de KBr. En los espectros es posible observar las bandas características del anillo de imidazol, así como las de los grupos funcionales que contienen los sustituyentes de los átomos de nitrógeno. En la tabla III.4 se muestra un resumen de las frecuencias de vibración principales de IR de estos compuestos. Las bandas de vibración correspondientes al anillo aromático del imidazol C-H<sub>ar</sub> se observan en el intervalo de  $3168\text{--}3048\text{ cm}^{-1}$ , así como las correspondiente a la vibración carbono hidrógeno alifático (C-H<sub>alifático</sub>) en el rango de  $2985\text{--}2848\text{ cm}^{-1}$ . De igual manera se identificaron las bandas de los carbonilos para el caso de los compuestos **3d** y **3e** en  $1752$  y  $1731\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, y la del grupo  $\text{--NO}_2$  en  $1515$  y  $1344\text{ cm}^{-1}$  para el caso del compuesto **3c**. Las bandas identificadas tienen ciertas variaciones en comparación con los compuestos de plata análogos, sin embargo, debido a la similitud estructural presentan el mismo comportamiento, mostrando solamente pequeños cambios en las frecuencias donde aparecen.

Tabla III.4 Principales bandas de vibración (cm<sup>-1</sup>) de los compuestos 3a-3e

Compuesto	C-H <sub>ar</sub>	C-H <sub>alifático</sub>
3a	3159-3080	2972-2858
3b	3158-3100	2968-2854
3c	3168-3102	2974-2850
3d	3161-3109	2985-2848
3e	3125-3048	2972-2849

### III.4.2.3 Caracterización por difracción de rayos X de monocristal

Se obtuvieron cristales de la mezcla de los compuestos **3a-3a'**, de los compuestos **3c** y **3d** a partir de evaporación lenta de una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Tolueno a temperatura ambiente. Los compuestos **3a** y **3a'** co-cristalizaron en un sistema triclinico con un grupo espacial *P*-1 con un volumen de celda de 1992.0 (14) Å<sup>3</sup>.

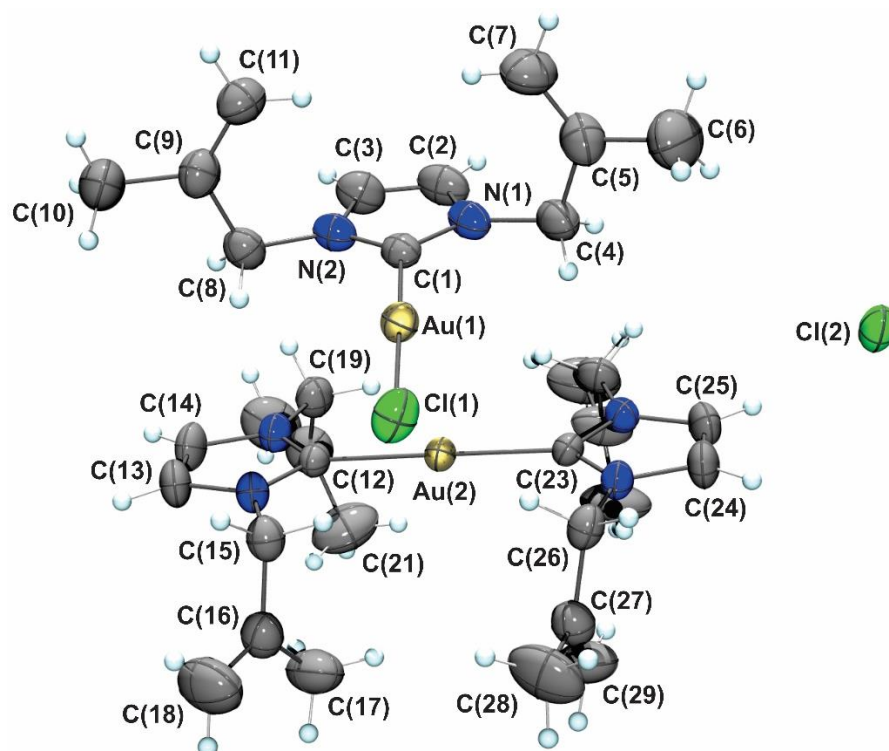
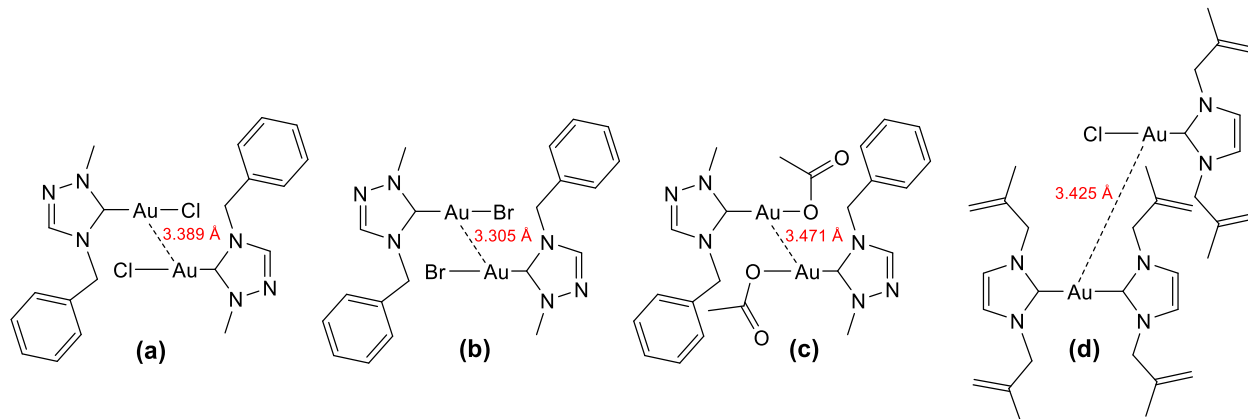


Figura III.8 Estructura ORTEP del compuesto 3a-3a', probabilidad del 30 %.

En la figura III.8 se muestra la estructura molecular del compuesto, corroborando la formación de ambos compuestos. Se observa que al igual que los análogos de plata los sustituyentes de los átomos de nitrógeno se encuentran orientados hacia afuera del plano que contienen a los anillos de imidazol. Ambos compuestos presentan una

geometría lineal, teniendo ángulos de enlace C-Au-Cl de  $177.78 (19)^\circ$  para el compuesto monocarbénico y de  $178.4 (2)^\circ$  para el compuesto biscarbénico, por lo tanto ambas estructuras presentan una geometría lineal, con una menor distorsión de la geometría ideal que en los análogos de plata.

Como se observa en la estructura, el eje C-Au-Cl del complejo monocarbénico se encuentra orientado de manera perpendicular con relación a la estructura biscarbénica. Los complejos carbénicos presentan una interacción Au---Au con un valor de  $3.425 \text{ \AA}$ , valor que puede considerarse como una interacción orofílica débil, según lo reportado por Guo y colaboradores [43] donde sintetizaron complejos carbénicos derivados de 1,2,4-triazoles los cuales se muestran en la figura III.9.



**Figura III.9** Interacciones orofílicas reportadas en la literatura (a-c) y en este trabajo (d).

En la figura III.10 se muestra que no solo existen las interacciones orofílicas en estos complejos, sino que también se presentan interacciones de tipo puente de hidrógeno entre moléculas de agua atrapadas en la red cristalina y los hidrógenos de los metilos terminales de los sustituyentes. De igual manera se observa que el anión cloruro que estabiliza la carga del complejo biscarbénico, presenta interacciones con hidrógenos tanto del compuesto monocarbénico como del compuesto biscarbénico.



<b>N5–C23</b>	1.335 (8)	<b>N1–C1</b>	1.342 (9)
<b>N5–C24</b>	1.371 (8)	<b>N1–C2</b>	1.350 (10)
<b>N5–C30</b>	1.466 (9)	<b>N1–C8</b>	1.462 (9)
<b>N6–C23</b>	1.337 (8)	<b>N2–C1</b>	1.340 (8)
<b>N6–C25</b>	1.387 (9)	<b>N2–C3</b>	1.374 (11)
<b>N6–C26</b>	1.468 (10)	<b>N2–C4</b>	1.459 (11)
<b>C13–C14</b>	1.321 (11)	<b>C2–C3</b>	1.337 (12)
<b>C15–C16</b>	1.467 (11)	<b>C4–C5</b>	1.502 (13)
<b>C16–C17</b>	1.498 (13)	<b>C5–C6</b>	1.41 (2)
<b>C16–C18</b>	1.297 (12)	<b>C5–C7</b>	1.289 (14)
<b>C19–C20</b>	1.449 (12)	<b>C8–C9</b>	1.474 (11)
<b>C20–C21</b>	1.521 (18)	<b>C9–C10</b>	1.482 (13)
<b>C20–C22</b>	1.273 (16)	<b>C9–C11</b>	1.334 (12)
<b>C24–C25</b>	1.318 (11)		
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
<b>C23–Au2–C12</b>	178.4 (2)	<b>C1–Au1–Cl1</b>	177.78 (19)
<b>C12–N3–C13</b>	110.1 (6)	<b>C1–N1–C2</b>	111.9 (7)
<b>C12–N3–C19</b>	125.0 (6)	<b>C1–N1–C8</b>	124.8 (6)
<b>C13–N3–C19</b>	124.9 (6)	<b>C2–N1–C8</b>	123.2 (7)
<b>C12–N4–C14</b>	110.5 (6)	<b>C1–N2–C3</b>	110.7 (7)
<b>C12–N4–C15</b>	126.2 (5)	<b>C1–N2–C4</b>	125.5 (7)
<b>C14–N4–C15</b>	123.3 (6)	<b>C3–N2–C4</b>	123.8 (7)
<b>C23–N5–C24</b>	111.2 (6)	<b>N1–C1–Au1</b>	127.2 (5)
<b>C23–N5–C30</b>	124.2 (5)	<b>N2–C1–Au1</b>	128.3 (6)
<b>C24–N5–C30</b>	124.5 (6)	<b>N2–C1–N1</b>	104.2 (6)
<b>C23–N6–C25</b>	109.9 (6)	<b>C3–C2–N1</b>	106.6 (8)
<b>C23–N6–C26</b>	126.2 (6)	<b>C2–C3–N2</b>	106.6 (7)
<b>C25–N6–C26</b>	123.8 (6)	<b>N2–C4–C5</b>	111.7 (7)
<b>N3–C12–Au2</b>	127.7 (5)	<b>N1–C8–C9</b>	114.7 (7)
<b>N4–C12–Au2</b>	126.9 (5)		

Por otro lado, el complejo **3c** cristalizó en un sistema triclinico con un grupo espacial *P*-1, con un volumen de celda 805.14 (5) Å<sup>3</sup>. Los sustituyentes presentes en los átomos de nitrógeno se encuentran orientados en posición anti hacia afuera del plano que contiene al anillo de imidazol, ese mismo plano contiene a los grupos CH<sub>2</sub>- de los sustituyentes, así como al centro metálico y al átomo de cloro. La figura III.11 muestra la estructura molecular del complejo **3c**.



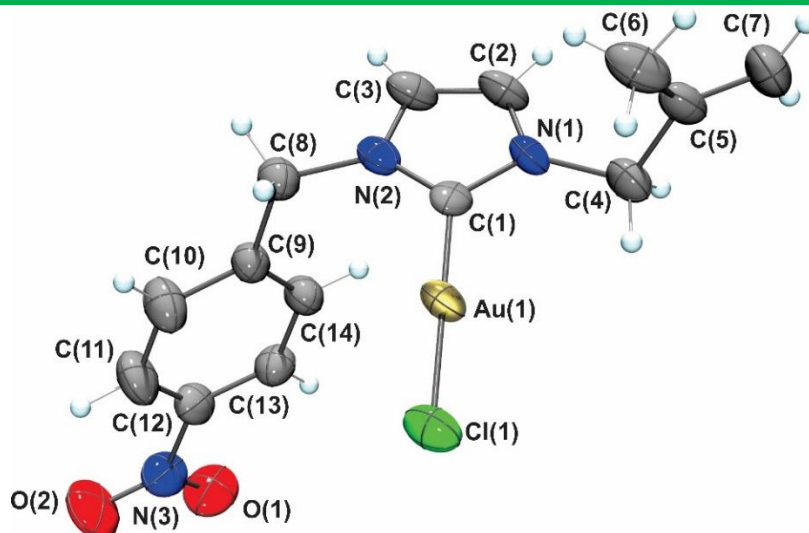


Figura III.11 Estructura ORTEP del compuesto **3c**, probabilidad del 30 %.

Como se observa en el modelo molecular, el complejo **3c**, es una especie monocarbénica, cuya distancia de enlace C-Au es de 1.949 (5) Å, de igual manera presenta una geometría lineal cuyo ángulo de enlace C-Au-Cl es de 178.09 (12)°. Cabe resaltar que el complejo presenta interacciones intermoleculares entre el oxígeno O1 de una molécula con el H10 de otra unidad del complejo, esta interacción tiene un valor de 2.603 Å, por lo que se considera como una interacción de tipo puente de hidrógeno. Por otro lado, es importante mencionar que existen dos moléculas en la misma unidad asimétrica, las cuales presentan una interacción orofílica débil, con un valor de 3.661 Å como se muestra en la figura III.12. En la tabla III.6 se muestran las distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **3c**.

Tabla III.6 Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **3c**

Distancias de enlace (Å)			
<b>Au1–Cl1</b>	2.2751 (14)	<b>C2–C3</b>	1.330 (8)
<b>Au1–C1</b>	1.949 (5)	<b>C4–C5</b>	1.501 (7)
<b>O1–N3</b>	1.214 (7)	<b>C5–C6</b>	1.454 (8)
<b>O2–N3</b>	1.220 (7)	<b>C5–C7</b>	1.330 (7)
<b>N1–C1</b>	1.352 (6)	<b>C8–C9</b>	1.510 (6)
<b>N1–C2</b>	1.378 (6)	<b>C9–C10</b>	1.382 (7)
<b>N1–C8</b>	1.459 (6)	<b>C9–C14</b>	1.364 (7)
<b>N2–C1</b>	1.371 (6)	<b>C10–C11</b>	1.377 (7)
<b>N2–C3</b>	1.369 (6)	<b>C11–C12</b>	1.360 (8)
<b>N2–C4</b>	1.460 (6)	<b>C12–C13</b>	1.361 (7)
<b>N3–C12</b>	1.482 (7)	<b>C13–C14</b>	1.389 (7)

Ángulos de enlace (°)			
C1–Au1–Cl1	178.09 (12)	N2–C4–C5	112.4 (4)
C1–N1–C2	111.3 (5)	C6–C5–C4	117.4 (5)
C1–N1–C8	123.6 (5)	C7–C5–C4	118.9 (6)
C2–N1–C8	125.0 (5)	C7–C5–C6	123.7 (5)
C1–N2–C4	124.1 (5)	N1–C8–C9	113.5 (4)
C3–N2–C1	111.7 (4)	C10–C9–C8	118.2 (5)
C3–N2–C4	124.2 (4)	C14–C9–C8	123.0 (5)
O1–N3–O2	124.5 (6)	C14–C9–C10	118.8 (5)
O1–N3–C12	117.3 (6)	C11–C10–C9	121.4 (5)
O2–N3–C12	118.2 (6)	C12–C11–C10	118.2 (6)
N1–C1–Au1	127.8 (4)	C11–C12–N3	118.0 (5)
N1–C1–N2	103.1 (5)	C11–C12–C13	122.1 (5)
N2–C1–Au1	129.2 (4)	C13–C12–N3	119.8 (6)
C3–C2–N1	107.4 (5)	C12–C13–C14	118.9 (5)
C2–C3–N2	106.6 (5)	C9–C14–C13	120.5 (5)

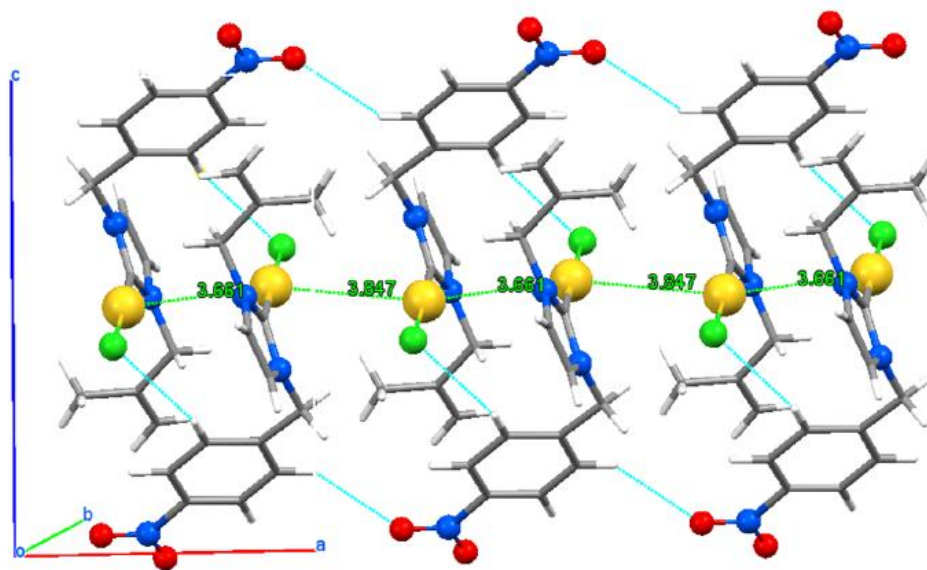


Figura III.12 Interacciones orofílicas y de puente de hidrógeno en el compuesto **3c**.

El complejo **3d** cristalizó en un sistema triclinico con un grupo espacial *P*-1, con un volumen de celda 635.61 (3) Å<sup>3</sup>. Los sustituyentes presentes en los átomos de nitrógeno, al igual que en el complejo **3c**, se encuentran orientados en posición anti hacia afuera del plano que contiene al anillo de imidazol, ese mismo plano contiene a los grupos CH<sub>2</sub>- de los sustituyentes, así como al centro metálico y el átomo de cloro. La figura III.13 muestra la estructura molecular del complejo **3d**.

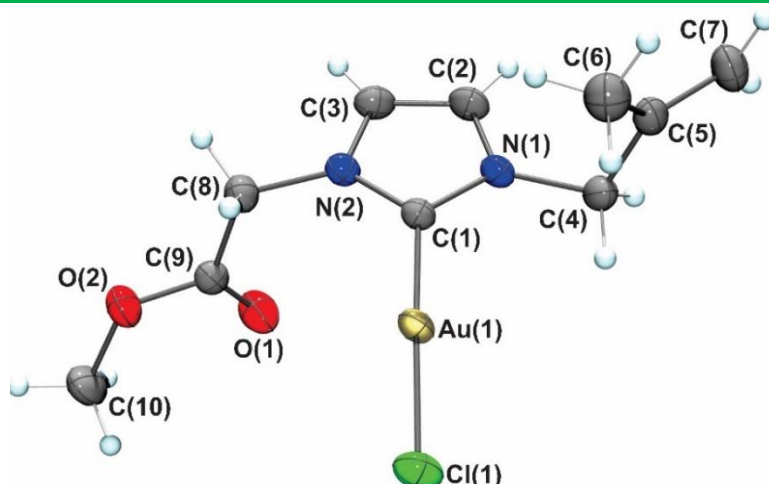


Figura III.13 Estructura ORTEP del compuesto **3d**, probabilidad del 30 %.

Como se observa en el modelo molecular, el complejo **3d**, es una especie monocarbénica, cuya distancia de enlace C-Au es de 1.978 (3) Å, de igual manera presenta una geometría lineal cuyo ángulo de enlace C-Au-Cl es de 177.76 (9)°.

Cada unidad de complejo presenta 3 interacciones por puente de hidrógeno, las cuales son entre el grupo carbonilo y los hidrógenos del metilo C10 (2.549 Å), con los hidrógenos de C4 (2.688 Å) y con el hidrógeno de C2 (2.681 Å). Por otro lado, existen dos moléculas dentro de la celda cristalina, donde hay una interacción orofílica débil, con una distancia de 3.637 Å (figura III.14). En la tabla III.7 se muestran las distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuestos **3d**.

Tabla III.7 Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **3c**

Distancias de enlace (Å)			
<b>Au1–Cl1</b>	2.2830 (8)	<b>N2–C1</b>	1.342 (4)
<b>Au1–C1</b>	1.978 (3)	<b>N2–C3</b>	1.388 (4)
<b>O1–C9</b>	1.198 (4)	<b>N2–C8</b>	1.447 (4)
<b>O2–C9</b>	1.320 (4)	<b>C3–C2</b>	1.335 (6)
<b>O2–C10</b>	1.453 (4)	<b>C4–C5</b>	1.503 (5)
<b>N1–C1</b>	1.354 (4)	<b>C5–C6</b>	1.498 (5)
<b>N1–C2</b>	1.382 (4)	<b>C5–C7</b>	1.319 (5)
<b>N1–C4</b>	1.465 (4)	<b>C8–C9</b>	1.492 (5)
Ángulos de enlace (°)			
<b>C1–Au1–Cl1</b>	177.76 (9)	<b>C2–C3–N2</b>	106.4 (3)
<b>C9–O2–C10</b>	117.1 (3)	<b>C3–C2–N1</b>	107.2 (3)
<b>C1–N1–C2</b>	110.4 (3)	<b>N1–C4–C5</b>	112.5 (3)
<b>C1–N1–C4</b>	125.3 (3)	<b>C6–C5–C4</b>	117.1 (3)

<b>C2–N1–C4</b>	124.3 (3)	<b>C7–C5–C4</b>	119.8 (3)
<b>C1–N2–C3</b>	111.1 (3)	<b>C7–C5–C6</b>	123.0 (4)
<b>C1–N2–C8</b>	123.3 (3)	<b>N2–C8–C9</b>	112.5 (3)
<b>C3–N2–C8</b>	125.6 (3)	<b>O1–C9–O2</b>	124.8 (3)
<b>N1–C1–Au1</b>	127.0 (2)	<b>O1–C9–C8</b>	125.2 (3)
<b>N2–C1–Au1</b>	128.1 (2)	<b>O1–C9–C8</b>	110.0 (3)
<b>N2–C1–N1</b>	104.8 (3)		

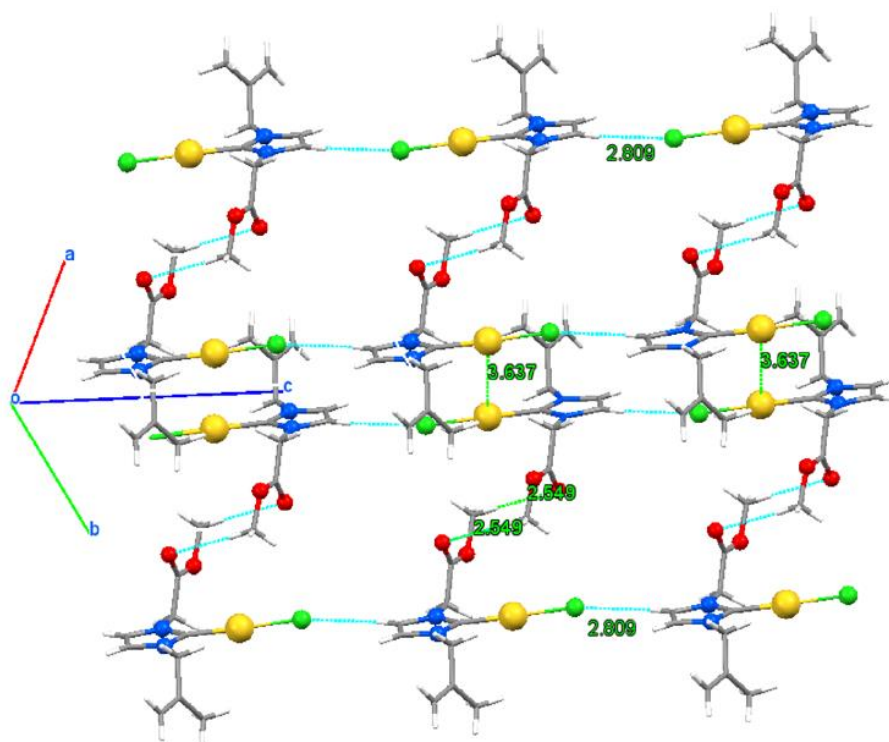
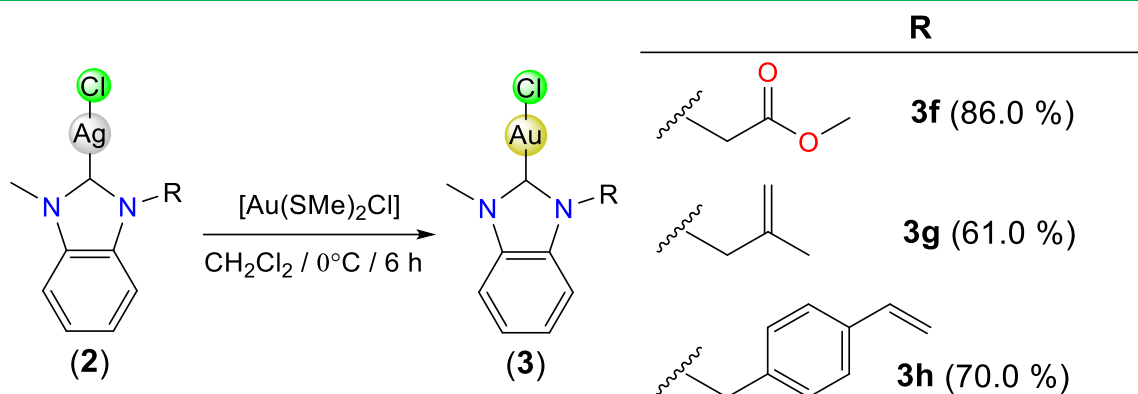


Figura III.14 Interacciones intermoleculares presentes en el compuesto 3d.

### III.4.3 Síntesis de complejos carbénicos de oro (I) bencimidazólicos a partir de complejos carbénicos de plata bencimidazólicos.

Para la síntesis de los complejos de tipo carbeno NHC de oro (I) (**3f-3h**), se empleó la ruta descrita en la literatura [22], en la cual se hace reaccionar al complejo de plata correspondiente (**2f-2h**) frente al  $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$  en relación 1:1, en las condiciones que se muestran en el esquema III.7. Con esta metodología se propone la obtención de complejos monocarbénicos mononucleares estabilizados por el anión cloruro, de acuerdo a lo observado en la caracterización espectroscópica, en cada reacción sólo se observa la obtención de un solo producto de interés.



**Esquema III.7 Síntesis de los complejos carbénicos de oro 3f-3h.**

Los complejos **3f-3h** se obtuvieron como especies sólidas, todos los complejos son solubles en disolventes clorados como  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CHCl}_3$ , así como en  $\text{CH}_3\text{CN}$  y THF. Todos los complejos son estables al aire y a temperatura ambiente, todos los complejos sintetizados llegan a tornarse de color oscuro debido a la descomposición por acción de la luz, sin embargo, es posible purificar los compuestos simplemente disolviéndolos en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y percolarlos en columna de celita.

#### III.4.4 Caracterización de complejos carbénicos de oro (I) derivados de imidazolio

Todos los complejos NHC de oro (I) derivados de bencimidazol se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo y en solución mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , y en el caso de **3f** y **3g**, fue posible su estudio en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

##### III.4.4.1 Caracterización por RMN de los complejos 3f-3h

Los complejos carbénicos de oro se caracterizaron mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  empleando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente. En todos los compuestos se observan pequeñas variaciones en los desplazamientos de  $^1\text{H}$  en comparación con los complejos de plata correspondientes, lo cual indica un cambio en el ambiente químico del complejo por la coordinación de un centro metálico de oro. A diferencia de los complejos carbénicos de imidazol, los complejos de bencimidazol no contienen hidrógenos en las posiciones 4 y 5, sin embargo, se pueden observar pequeños cambios de desplazamiento en  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  lo que indica el cambio de plata por oro. En la tabla III.8 se muestran el desplazamiento de los carbonos  $\text{C}^2$  y  $\text{C}^{10}$  los

cuales muestran variaciones importantes en comparación con las mostradas en las materias primas. El cambio más significativo lo presentan los C<sup>2</sup>, los cuales cambian su desplazamiento de 190 ppm en los complejos de plata, se desplazan a 180 ppm en los complejos carbénicos de oro, esto nos habla de una mayor protección del carbono C<sup>2</sup> debido al acortamiento de la distancia de enlace C-M, tal y como se observa en los complejos que contienen ligantes imidazoles en su estructura. En la figura III.15 se muestran los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de los complejos **3f-3h** en los que se asignó cada uno de los carbonos presentes en el fragmento orgánico y en el que se puede observar que el carbono carbénico C<sup>2</sup> presenta una diferencia de 10 ppm en comparación al carbono C<sup>2</sup> de los complejos de oro derivados de imidazol.

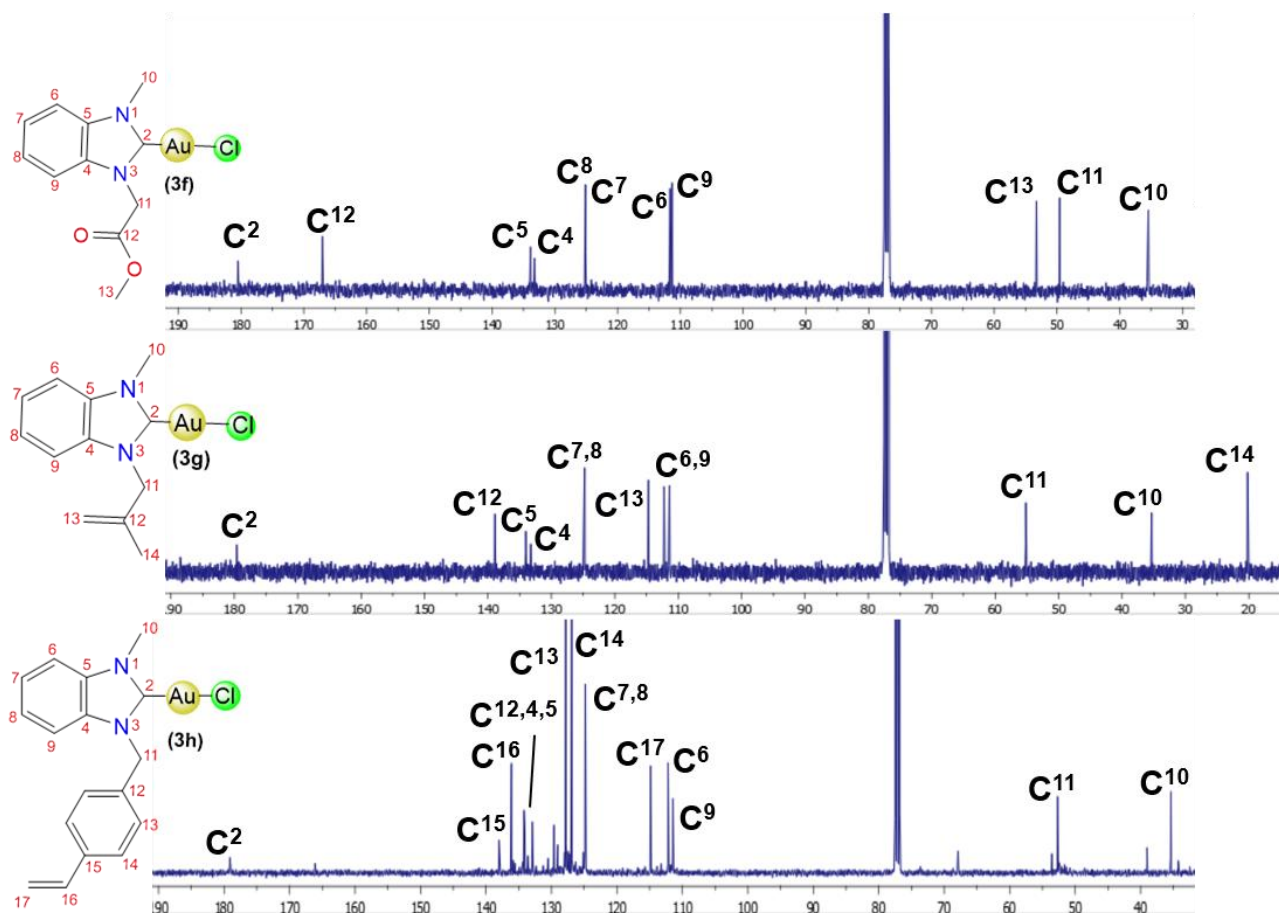
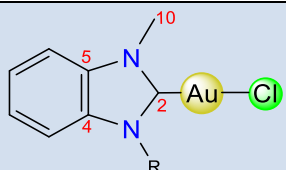


Figura III.15 Espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (δ, en ppm) de los complejos **3f-3h**, en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

**Tabla III.8 Desplazamientos químicos ( $\delta$ , en ppm) de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos NHC-Au (3f-3h)**

Estructura	Compuesto	C <sup>2</sup> ( $\delta$ , ppm)	C <sup>10</sup> ( $\delta$ , ppm)
	<b>3f</b>	180.5	35.4
	<b>3g</b>	179.6	20.2
	<b>3h</b>	179.1	35.4

#### III.4.4.2 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo de los compuestos 3f-3h

Los espectros de infrarrojo de los todos los compuestos se obtuvieron en KBr. En los espectros es posible observar las bandas características del anillo de imidazol, así como la de los grupos funcionales que contienen los sustituyentes de los átomos de nitrógeno. En la tabla III.9 se muestra un resumen de las frecuencias de vibración principales de IR de estos compuestos. Las bandas de vibración correspondientes a los anillos aromáticos C-H<sub>ar</sub> se observan en el intervalo de 3112-3010 cm<sup>-1</sup>, así como las correspondiente a la vibración carbono hidrógeno alifático (C-H<sub>alifático</sub>) en el rango de 2975-2851 cm<sup>-1</sup>. De igual manera se identificó la banda de los carbonilos para el caso del compuesto **3f** en 1750 cm<sup>-1</sup>. Cabe hacer mención que las bandas presentes para estos compuestos de bencimidazol, presentan similitudes con sus análogos de imidazol.

**Tabla III.9 Principales bandas de vibración (cm<sup>-1</sup>) de los compuestos 3f-3h**

Compuesto	C-H <sub>ar</sub>	C-H <sub>alifático</sub>
<b>3f</b>	3112-3010	2975-2932
<b>3g</b>	3082	2970-2855
<b>3h</b>	3082-3035	2954-2851

#### III.4.4.3 Caracterización por difracción de rayos X de monocristal del compuesto 3g

Se obtuvieron cristales del compuesto **3g** a partir de evaporación lenta de una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Tolueno a temperatura ambiente, el cual cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial  $P2_1/n$  con un volumen de celda de 1252.77 (6) Å<sup>3</sup>. En la figura III.16 se muestra la estructura molecular del complejo **3g**, donde se corrobora la estructura de un complejo monocarbénico de oro, que contiene un átomo de cloro como anión estabilizante de la carga positiva. De igual manera, se puede observar que los carbonos correspondientes al sustituyente metilpropeno son



los únicos que se encuentran fuera del plano que contiene al anillo bencimidazólico. La distancia de enlace C-Au es de 1.976 (6) Å y el ángulo de enlace C-Au-Cl es de 177.54 (18)° por lo que el compuesto tiene una geometría lineal.

Es importante recalcar que no se presentan interacciones orofílicas ya que la distancia entre los centros metálicos es de 3.721 Å. Otras interacciones intermoleculares que se presentan son de tipo Cl---H, las cuales se dan entre el átomo de cloro de una molécula con un átomo de hidrógeno del metilo del bencimidazol, teniendo un valor de 2.948 Å, mientras que el metilo del sustituyente alqueno presenta una interacción con el cloro de otra molécula con un valor de 2.887 Å. En la tabla III.10 se muestran las distancias y ángulos de enlace seleccionados del complejo **3g**.

**Tabla III.10 Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto 3g**

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
<b>Au1–Cl1</b>	2.2837 (16)	<b>C2–C7</b>	1.381 (8)
<b>Au1–C1</b>	1.976 (6)	<b>C3–C4</b>	1.376 (10)
<b>N1–C1</b>	1.346 (8)	<b>C4–C5</b>	1.372 (11)
<b>N1–C2</b>	1.390 (7)	<b>C5–C6</b>	1.381 (9)
<b>N1–C8</b>	1.445 (7)	<b>C6–C7</b>	1.401 (8)
<b>N2–C1</b>	1.356 (7)	<b>C9–C10</b>	1.511 (9)
<b>N2–C7</b>	1.381 (7)	<b>C10–C11</b>	1.488 (9)
<b>N2–C9</b>	1.467 (8)	<b>C10–C12</b>	1.316 (9)
<b>C2–C3</b>	1.398 (8)		
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
<b>C1–Au1–Cl1</b>	177.54 (18)	<b>C7–C2–C3</b>	122.0 (5)
<b>C1–N1–C2</b>	110.5 (5)	<b>C4–C3–C2</b>	115.8 (6)
<b>C1–N1–C8</b>	125.7 (5)	<b>C5–C4–C3</b>	122.4 (6)
<b>C2–N1–C8</b>	123.7 (5)	<b>C4–C5–C6</b>	122.6 (6)
<b>C1–N2–C7</b>	110.8 (5)	<b>C5–C6–C7</b>	115.7 (6)
<b>C1–N2–C9</b>	125.6 (5)	<b>N2–C7–C2</b>	106.3 (5)
<b>C7–N2–C9</b>	123.6 (5)	<b>N2–C7–C6</b>	132.2 (6)
<b>N1–C1–Au1</b>	125.6 (4)	<b>C2–C7–C6</b>	121.5 (5)
<b>N1–C1–N2</b>	106.1 (5)	<b>N2–C9–C10</b>	112.3 (5)
<b>N2–C1–Au1</b>	128.3 (4)	<b>C11–C10–C9</b>	116.3 (5)
<b>N1–C2–C3</b>	131.7 (6)	<b>C12–C10–C9</b>	120.4 (6)
<b>C7–C2–N1</b>	106.3 (5)	<b>C12–C10–C11</b>	123.3 (7)



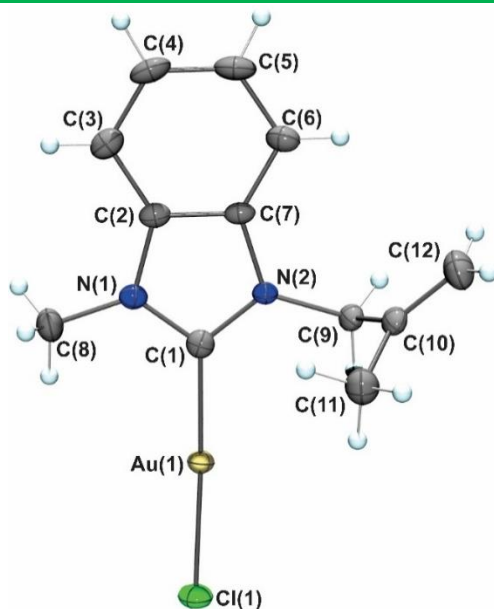


Figura III.16 Estructura ORTEP del compuesto **3g**, probabilidad del 30 %.

#### III.4.5 Evaluación de la actividad antimicrobiana en complejos de oro (I)

Los complejos carbénicos de oro han mostrado tener buenos resultados en la inhibición del crecimiento bacteriano, es por ello que se optó por evaluar el potencial antimicrobiano de los complejos de imidazol **3a-3e** y de los complejos de bencimidazol **3f-3h**, esto empleando la técnica de difusión en disco Kirby-Bauer, para lo cual se siguió la metodología descrita en la literatura [41], en la cual se realiza un cultivo bacteriano por triplicado en cajas Petri y se colocan discos impregnados con diferentes volúmenes (3, 6, 9 y 12  $\mu\text{L}$ ) de solución de los complejos de oro en DMSO, todas las soluciones se realizaron con una concentración de 800  $\mu\text{g/mL}$  de iones  $\text{Au}^+$  (figura III.17).

Se emplean dos blancos comparativos, DMSO puro, para descartar que sea factor de inhibición y  $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$  para tener como referencia alguna sustancia portadora de iones  $\text{Au}^+$ ; por último la eficiencia de los complejos se compara frente a la estreptomicina (S10). La lectura de resultados se realiza a las 48 h de incubación, midiendo el diámetro (en mm) de inhibición del crecimiento bacteriano que se forma alrededor de los discos impregnados y se reporta como un promedio. En la tabla III.11, se muestran los datos obtenidos de los complejos de plata con ligantes imidazol **3a-3e**, frente a bacterias Gram(-), como lo son la *Escherichia Coli* (E.c),

*Salmonella typhi* (S.t) y *Pseudomonas aeruginosa* (P.a); y frente a bacterias Gram(+) como *Bacillus subtilis* (B.s), *Staphylococcus aureus* (S.a) y *Enterococcus faecalis* (E.f).

Como se observa en los datos obtenidos, todos los compuestos presentan actividad en mayor o menor medida, se resaltan en color rojo los resultados más altos obtenidos con cada uno de los complejos.

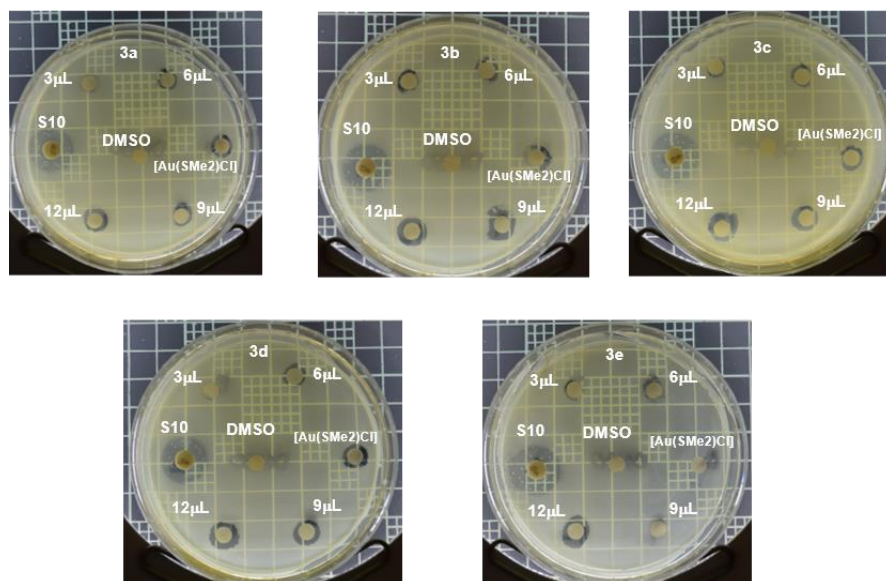


Figura III.17 Ensayo Kirby-Bauer empleando a los complejos de plata 3a-3e frente a *Escherichia Coli*.

Tabla III.11 Zona de inhibición (mm) de crecimiento bacteriano promovida por los compuestos 3a-3e, se resalta en rojo la actividad mayor de cada compuesto.

Compuesto	Volumen (µL)	Bacterias Gram (-)			Bacterias Gram (+)		
		E.c	S.t	P.a	B.s	S.a	E.f
3a	3	6 ± 0	15 ± 0	6 ± 0	6 ± 0	19 ± 0	6 ± 1
	6	7 ± 1	19 ± 1	7 ± 1	7 ± 1	20 ± 0	10 ± 0
	9	9 ± 1	20 ± 1	8 ± 1	10 ± 1	24 ± 1	11 ± 0
	12	10 ± 0	24 ± 0	9 ± 1	11 ± 0	26 ± 1	11 ± 1
3b	3	8 ± 1	12 ± 0	7 ± 0	8 ± 0	12 ± 0	10 ± 0
	6	9 ± 0	14 ± 0	7 ± 1	9 ± 1	14 ± 1	12 ± 0
	9	11 ± 0	16 ± 0	10 ± 0	10 ± 1	16 ± 0	16 ± 0
	12	13 ± 1	19 ± 1	12 ± 0	12 ± 1	19 ± 1	19 ± 1

<b>3c</b>	3	7 ± 1	12 ± 0	6 ± 0	6 ± 0	15 ± 1	7 ± 1
	6	7 ± 1	15 ± 1	7 ± 0	7 ± 1	19 ± 1	7 ± 1
	9	9 ± 0	17 ± 0	9 ± 1	9 ± 0	20 ± 1	10 ± 0
	12	10 ± 1	<b>20 ± 0</b>	10 ± 0	10 ± 0	<b>21 ± 1</b>	12 ± 1
<b>3d</b>	3	7 ± 1	15 ± 1	7 ± 0	6 ± 0	20 ± 0	8 ± 1
	6	8 ± 1	15 ± 1	7 ± 1	7 ± 1	23 ± 1	8 ± 0
	9	10 ± 1	20 ± 1	9 ± 1	9 ± 1	25 ± 1	12 ± 0
	12	10 ± 0	<b>20 ± 0</b>	10 ± 0	9 ± 1	<b>26 ± 1</b>	16 ± 0
<b>3e</b>	3	7 ± 0	7 ± 0	8 ± 1	7 ± 0	7 ± 1	7 ± 0
	6	8 ± 1	8 ± 0	9 ± 0	9 ± 1	9 ± 1	9 ± 1
	9	10 ± 1	10 ± 0	10 ± 1	10 ± 0	10 ± 1	10 ± 1
	12	11 ± 1	10 ± 1	12 ± 0	12 ± 0	10 ± 1	12 ± 0

La mayor actividad la presentó el compuesto **3a** seguido del compuesto **3d**, ambos frente a *Salmonella typhi* y *Pseudomona aeruginosa*. El resto de los compuestos presentaron actividad media a baja con las demás bacterias empleadas, asimismo se observa que la actividad es proporcional a la cantidad de muestra empleada, ya que el aumento de la inhibición se observa conforme se aumenta el volumen empleado. Cabe mencionar que para el caso de los blancos utilizados las lecturas obtenidas fueron sin actividad para el DMSO, de 9-10 mm para el [Au(SMe<sub>2</sub>)Cl] y un intervalo de 16-17 mm para la S10. Los resultados obtenidos en estas pruebas llegan a ser mayores que las reportadas en la literatura [41,45] para complejos de oro de tipo NHC, de igual manera supera a los resultados mostrados en los complejos de plata reportados en este trabajo, así como los reportados en la literatura [41, 46]. Esto se puede explicar debido a que los complejos carbénicos NHC de oro son más estables que los análogos de plata, lo que permite un mayor tiempo de vida del complejo y por lo tanto un mayor tiempo de interacción en el cultivo bacteriano [21]; además de que estudios previos han mostrado que los complejos NHC de oro inhiben la proliferación bacteriana al bloquear la citocinesis por lo cual no permite la división celular y por lo tanto evita el aumento de las bacterias en el medio [47], si bien el mecanismo de acción no es del todo claro, se

ha mostrado que los sustituyentes en el átomo de nitrógeno del anillo de imidazol llegan a ser los responsables de las diferentes actividades antimicrobianas, resaltando nuevamente la importancia en la relación estructura-actividad que presentan los complejos carbénicos NHC de oro.

También se evaluó la actividad antimicrobiana para los complejos de oro que contienen ligantes bencimidazólicos, los cuales presentaron los resultados mostrados en la tabla III.12.

Tabla III.12 Zona de inhibición (mm) de crecimiento bacteriano promovida por los compuestos **3f-3h**, se resalta en rojo la actividad mayor de cada compuesto.

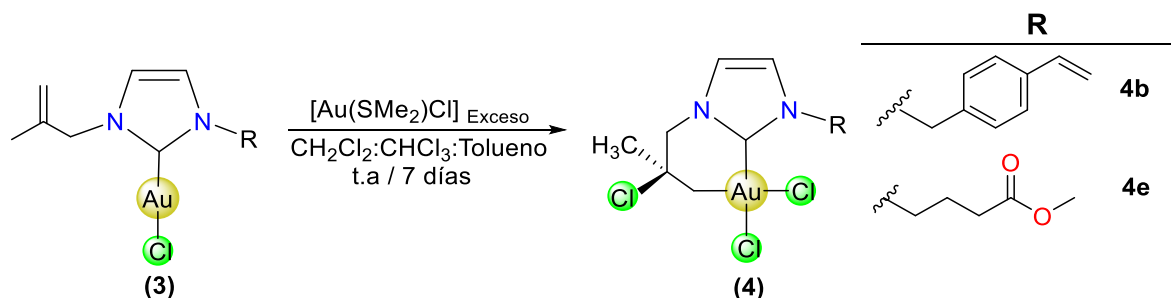
Compuesto	Volumen (μL)	Bacterias Gram (-)			Bacterias Gram (+)		
		E.c	S.t	P.a	B.s	S.a	E.f
<b>3f</b>	3	16 ± 0	5 ± 0	14 ± 1	11 ± 1	18 ± 0	15 ± 1
	6	18 ± 1	5 ± 0	17 ± 1	13 ± 1	20 ± 0	18 ± 0
	9	22 ± 0	8 ± 1	18 ± 1	13 ± 2	21 ± 1	19 ± 0
	12	<b>25 ± 1</b>	10 ± 1	20 ± 1	19 ± 1	<b>24 ± 1</b>	22 ± 1
<b>3g</b>	3	15 ± 1	6 ± 1	16 ± 1	14 ± 1	15 ± 1	12 ± 1
	6	19 ± 1	7 ± 1	18 ± 1	17 ± 1	20 ± 1	17 ± 0
	9	20 ± 0	7 ± 0	19 ± 1	21 ± 1	20 ± 2	19 ± 1
	12	<b>25 ± 1</b>	9 ± 1	21 ± 1	<b>23 ± 1</b>	<b>24 ± 2</b>	<b>23 ± 2</b>
<b>3h</b>	3	7 ± 0	7 ± 0	7 ± 0	7 ± 0	7 ± 0	7 ± 1
	6	8 ± 0	8 ± 1	8 ± 1	9 ± 1	8 ± 1	8 ± 1
	9	10 ± 1	10 ± 1	9 ± 1	10 ± 1	10 ± 1	10 ± 1
	12	10 ± 0	10 ± 0	10 ± 1	10 ± 1	<b>12 ± 1</b>	10 ± 0

Como se observa en los resultados, los tres complejos mostraron inhibición, sin embargo, el complejo **3g** fue el que presentó una mayor inhibición antimicrobiana principalmente frente a *Escherichia Coli* (E.c), *Bacillus subtilis* (B.s), *Staphylococcus aureus* (S.a) y *Enterococcus faecalis* (E.f). Mientras que el complejo **3f** mostró una buena inhibición frente *Escherichia Coli* y *Staphylococcus aureus*, ambos compuestos llegaron a mostrar una inhibición mayor que el antibiótico S10 cuyos valores están entre 10 y 14 mm. Es importante recalcar que estos dos complejos

presentaron inhibición mayor en comparación con los complejos que contienen imidazol (**3a-3e**) e incluso más que todos los complejos de plata sintetizados en este trabajo (**2a-2h**), esto se atribuye a que el ligante bencimidazólico da una mayor estabilidad a los complejos formados, permitiendo la presencia del ion metálico por más tiempo en el medio de cultivo, además de que es bien sabido que los bencimidazoles por si solos, presentan actividad antimicrobiana, anticancerígena y enzimática [48-50] y que al estar coordinados al metal se potencializa más esa actividad. En el caso del complejo **3h** los valores obtenidos fueron los más bajos incluso en comparación con los complejos que contienen imidazolios en la estructura, por lo cual se puede atribuir que el sustituyente que presenta sobre los átomos de nitrógeno afecta la eficiencia como agentes antimicrobianos.

#### III.4.6 Complejos NHC de Au(III)

Los complejos de oro (III) **4b** y **4e** se obtuvieron como resultado de colocar en solución para su cristalización a los complejos **3b** y **3e** respectivamente, la mezcla empleada fue CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:CHCl<sub>3</sub>:Tolueno (30:30:40). Sin embargo los cristales obtenidos no correspondieron a los complejos carbénicos de oro (I) sino a los correspondientes complejos NHC de oro (III), los cuales son especies monocarbénicas que contienen dos átomos de cloro como sustituyentes pero que además presentaron una activación del enlace doble del grupo propeno ocasionando la coordinación de un carbono proveniente del grupo alilo, generando un alquiluro metálico y ocasionando la formación de una especie metalacíclica de 6 miembros y la consecuente oxidación del átomo metálico (esquema III.8).



Esquema III.8 Síntesis de los complejos carbénicos de oro (III) **4b** y **4e**.

---

---

Como se muestra en el esquema anterior, se propone la oxidación del complejo carbénico de oro (I) debido a la presencia de un exceso del complejo  $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$  en el medio, el cual proviene de la materia prima sin reaccionar durante la síntesis del correspondiente complejo de oro (I), esto último fue corroborado mediante RMN de  $^1\text{H}$ . La oxidación de complejos carbénicos de oro (I) a partir de un mayor número de equivalentes del complejo  $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$  ha sido reportada en la literatura [51-52]. Es importante recalcar que la oxidación de Au(I) a Au(III) solo se observó en los complejos **3b** y **3e**, ya que el resto de los compuestos de oro sintetizados no sufrieron reacciones de oxidación bajo las mismas condiciones.

Se propone que la activación del doble enlace sea consecuencia de que el sustituyente alqueno en algún punto determinado se acercó lo suficiente al centro metálico conforme se iba a oxidando, y este al estar deficiente de densidad electrónica se siente atraído por la contenida en el enlace doble generando la formación de un enlace  $\sigma$  de uno de los carbonos del alqueno hacia el átomo metálico.

Los complejos **4b** y **4e**, se caracterizaron únicamente mediante difracción de rayos X de monocristal. El complejo **4b** cristalizó en un sistema triclínico con un grupo espacial  $P-1$  y un volumen de celda de  $980.15(5) \text{ \AA}^3$ . En la figura III.18 se muestra el modelo molecular del complejo **4b** donde se observa que los sustituyentes que contienen los átomos de nitrógeno se encuentran orientados hacia afuera del plano que contiene al anillo imidazólico, al átomo de oro y a uno de los cloros coordinados a él, el segundo cloro se encuentra orientado hacia el lado contrario respecto a los sustituyentes del fragmento orgánico. En la tabla III.13 se muestran las distancias y ángulos de enlace selectos, con esta información se corrobora la geometría cuadrada que presenta el átomo de oro y una distancia de enlace del carbono carbénico C-Au de  $2.005(8) \text{ \AA}$ , distancia que es ligeramente mayor en comparación a sus análogos de oro (I), mientras que la distancia del carbono del alquiluro C-Au es de  $2.081(9) \text{ \AA}$ . Cabe hacer mención que esta molécula presenta desorden en cuanto a la posición del anillo aromático.

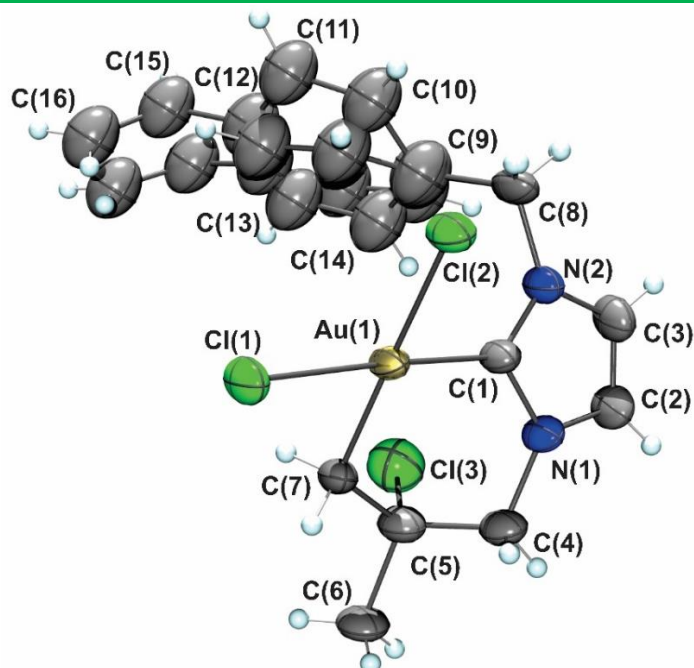


Figura III.18 Estructura ORTEP del compuesto 4b, probabilidad del 30 %.

Como se muestra en la figura anterior

Tabla III.13 Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto 4b

Distancias de enlace (Å)			
Au1–Cl1	2.321 (1)	C9–C10	1.374 (8)
Au1–Cl2	2.409 (2)	C9–C14	1.378 (8)
Au1–C1	2.005 (8)	C10–C11	1.378 (8)
Au1–C6	2.081 (9)	C11–C12	1.377 (8)
Cl3–C5	1.803 (12)	C12–C13	1.381 (8)
N1–C1	1.352 (10)	C12–C15	1.558 (17)
N1–C2	1.356 (12)	C13–C14	1.377 (8)
N1–C4	1.461 (11)	C15–C16	1.323 (15)
N2–C1	1.318 (11)	C9A–C10A	1.375 (8)
N2–C3	1.394 (11)	C9A–C14A	1.379 (8)
N2–C8	1.469 (11)	C10A–C11A	1.379 (8)
C2–C3	1.299 (14)	C11A–C12A	1.378 (8)
C4–C5	1.523 (15)	C12A–C13A	1.381 (8)
C5–C6	1.498 (13)	C12A–C15A	1.558 (17)
C5–C7	1.576 (12)	C13A–C14A	1.377 (8)
C8–C9	1.504 (14)	C15A–C16A	1.323 (15)
C8–C9A	1.517 (15)		
Ángulos de enlace (°)			
Cl1–Au1–Cl2	89.94 (9)	C3–N2–C8	124.8 (8)
C1–Au1–Cl1	175.5 (2)	N1–C1–Au1	122.0 (6)
C1–Au1–Cl2	94.6 (2)	N2–C1–Au1	131.0 (6)
C1–Au1–C6	88.9 (3)	N2–C1–N1	107.0 (7)



<b>C6–Au1–Cl1</b>	86.6 (3)	<b>C3–C2–N1</b>	108.4 (8)
<b>C6–Au1–Cl2</b>	174.4 (3)	<b>C2–C3–N2</b>	107.5 (8)
<b>C1–N1–C2</b>	108.7 (7)	<b>N1–C4–C5</b>	110.0 (8)
<b>C1–N1–C4</b>	123.2 (7)	<b>C5–C6–Au1</b>	119.9 (6)
<b>C2–N1–C4</b>	126.7 (7)	<b>N2–C8–C9</b>	111.2 (9)
<b>C1–N2–C3</b>	108.4 (7)	<b>N2–C8–C9A</b>	112.7 (10)
<b>C1–N2–C8</b>	126.5 (7)		

El complejo **4e** cristalizó en un sistema triclinico con un grupo espacial *P*-1 y un volumen de celda de 842.53 (9) Å<sup>3</sup>. En la figura III.19 se muestra el modelo molecular del complejo **4e**.

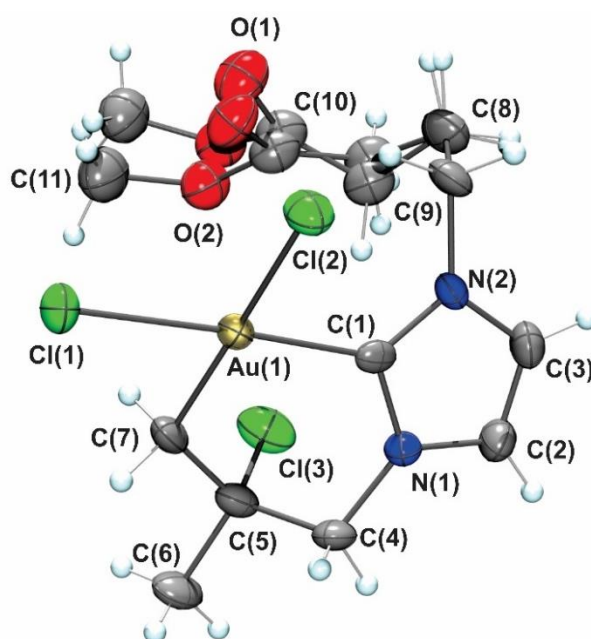


Figura III.19 Estructura ORTEP del compuesto **4e**, probabilidad del 30 %.

Como se muestra en la figura anterior, los sustituyentes que contienen los átomos de nitrógeno se encuentran orientados hacia afuera del plano que contiene al anillo imidazólico, al átomo de oro y a uno de los cloros coordinados a él, el segundo cloro se encuentra orientado hacia el lado contrario a los sustituyentes del fragmento orgánico. En la tabla III.14 se muestran las distancias y ángulos de enlace selectos, con esta información se corrobora la geometría cuadrada que presenta el átomo de oro y una distancia de enlace C-Au de 2.003 (8) Å, mientras que la distancia entre el carbono del alquiluro C-Au es de 2.080 (9) Å. Cabe hacer mención que en ambos complejos existió una adición de un átomo de cloro en el enlace doble del alqueno, generando la presencia de un carbono asimétrico.



**Tabla III.14 Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto 4e**

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
<b>Au1–Cl1</b>	2.319 (2)	<b>C5–C6</b>	1.528 (11)
<b>Au1–Cl2</b>	2.394 (2)	<b>C5–C7</b>	1.506 (13)
<b>Au1–C1</b>	2.003 (8)	<b>C8–C9</b>	1.525 (15)
<b>Au1–C7</b>	2.080 (9)	<b>C9–C10</b>	1.494 (16)
<b>Cl3–C5</b>	1.798 (10)	<b>C9–C10A</b>	1.502 (16)
<b>N1–C1</b>	1.336 (10)	<b>C10–C11</b>	1.384 (17)
<b>N1–C2</b>	1.380 (11)	<b>C11–O1</b>	1.237 (14)
<b>N1–C8</b>	1.468 (10)	<b>C11–O2</b>	1.387 (15)
<b>N2–C1</b>	1.341 (10)	<b>O2–C12</b>	1.431 (18)
<b>N2–C3</b>	1.380 (11)	<b>C10A–C11A</b>	1.386 (17)
<b>N2–C4</b>	1.448 (10)	<b>C11A–O1A</b>	1.238 (14)
<b>C2–C3</b>	1.321 (12)	<b>C11A–O2A</b>	1.385 (15)
<b>C4–C5</b>	1.510 (13)	<b>O2A–C12A</b>	1.430 (18)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
<b>Cl1–Au1–Cl2</b>	89.85 (9)	<b>C1–N2–C4</b>	124.6 (7)
<b>C1–Au1–Cl1</b>	176.2 (2)	<b>C3–N2–C4</b>	125.2 (7)
<b>C1–Au1–Cl2</b>	94.0 (2)	<b>N1–C1–Au1</b>	130.8 (6)
<b>C1–Au1–C7</b>	90.1 (3)	<b>N1–C1–N2</b>	106.6 (7)
<b>C7–Au1–Cl1</b>	86.1 (3)	<b>N2–C1–Au1</b>	122.5 (6)
<b>C7–Au1–Cl2</b>	173.6 (3)	<b>C3–C2–N1</b>	107.7 (8)
<b>C1–N1–C2</b>	109.1 (7)	<b>C2–C3–N2</b>	107.1 (8)
<b>C1–N1–C8</b>	126.3 (7)	<b>N2–C4–C5</b>	110.6 (7)
<b>C2–N1–C8</b>	124.4 (7)	<b>C5–C7–Au1</b>	119.8 (6)
<b>C1–N2–C3</b>	109.3 (7)	<b>N1–C8–C9</b>	110.8 (8)

---

---

### III.5 Conclusiones

Se realizó la síntesis de los complejos carbénicos *N*-heterocíclicos de oro (I) vía transmetalación a partir de los complejos de plata, obteniéndose especies monocarbénicas (**3a-3h**) y una especie biscarbénica (**3a'**).

Todos los complejos obtenidos son especies estables al aire, aunque son fotosensibles ya que después de un tiempo presentan subproductos de descomposición que fácilmente pueden ser retirados mediante percolación.

Se obtuvieron a los complejos de oro (III) **4b** y **4e** a partir de la reacción redox entre el complejo carbénico de oro (I) y un exceso de  $[Au(SMe_2)Cl]$ .

Se obtuvieron las estructuras moleculares por difracción de rayos X de monocristal de los complejos monocarbénicos de oro (I) **3a-3a'**, **3c**, **3d** y **3f**, los cuales presentan una geometría lineal. En cuanto a los complejos de oro (III) **4b** y **4e**, son especies con geometría cuadrada, las cuales presentan una oxidación del átomo de oro y la formación de un metalacido de 6 miembros, debido a la activación del enlace doble formando un alquiluro metálico.

Debido a las características estructurales que presentan los complejos de oro (I) sintetizados, se emplearon en pruebas de inhibición de crecimiento bacteriano. Todos los complejos se probaron en bacterias Gram (-), como lo son la *Escherichia Coli* (E.c), *Salmonella typhi* (S.t) y *Pseudomonas aeruginosa* (P.a); y frente a bacterias Gram (+) como *Bacillus subtilis* (B.s), *Staphylococcus aureus* (S.a) y *Enterococcus faecalis* (E.f).

Todos los complejos presentaron actividad en menor o mayor medida, sin embargo, la mayoría presentó una mejor actividad que sus análogos de plata. De los compuestos de oro utilizados, los que presentaron buena actividad de inhibición de crecimiento bacteriano fueron los complejos de bencimidazol **3f** y **3g**, los cuales mostraron tener una eficiencia mucho mayor que el antibiótico empleado.

---

---

### III.6 Referencias

- [1] Hopkinson, M. N., Richter, C., Schedler, M., Glorius, F., *Nature*, **2014**, 510, 486-496.
- [2] Fantasia, S., Petersen, J. L., Jacobsen, H., Cavallo, L., Nolan, S. P., *Organometallics*, **2007**, 26, 5880-5889.
- [3] Mungur, S. A., Liddle, S. T., Wilson, C., Sarsfield, M. J., Arnold, P. L., *Chem. Commun.*, **2004**, 2738-2739.
- [4] Kascatan-Nebioglu, A., Panzner, M. J., Tessier, C. A., Cannon, C. L., Youngs, W. J., *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 884-895.
- [5] Özdemir, İ., Denizci, A., Öztürk, H. T., Çetinkaya, B., *Appl. Organometal. Chem.*, **2004**, 18, 318-322.
- [6] Teyssot, M-L., Jarrouse, A.S., Manin, M., Chevry, A., Roche, S., Norre, F., Beaudoin, C., Morel, L., Boyer, D., Mahiou, R., Gautier, A., *Dalton Trans.*, **2009**, 6894-6902.
- [7] Medici, S., Peana, M., Nurchi, V. M., Lachowicz, J. I., Crisponi, G., Zoroddu, M. A., *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 284, 329-350.
- [8] Eloy, L., Jarrouse, A-S., Teyssot, M-L., Gautier, A., Morel, L., Jolival, C., Cresteil, T., Ronald, S., *Chem. Med. Chem.*, **2012**, 7, 805-814.
- [9] Lin, J. C. L., Huang, R. T. W., Lee, C. S., Bhattacharyya, A., Hwang, W. S., Lin, I. J. B., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 3561-3598.
- [10] Çetinkaya, B., Dixneuf, P., Lappert, M. F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 1827.
- [11] Ghosh, A. K., Catalano, V. J., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 1832-1843.
- [12] Landers, B., Navarro, O., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 2980-2982.

- 
- 
- [13] Zhu, S., Liang, R., Jiang, H., *Tetrahedron*, **2012**, 68, 7949-7955.
- [14] Collado, A., Gómez-Suárez, A., Martín, A. R., Slawin, A. M. Z., Nolan, S. P., *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 5541-5543.
- [15] Visbal, R., Laguna, A., Gimeno, M. C., *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 5642-5644.
- [16] de Frémont, P., Marion, N., Nolan, S. P., *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 862-892.
- [17] Klauke, K., Gruber, I., Knedel, T.-O., Schmolke, L., Barthel, J., Breitzke, H., Buntkowsky, G., Janiak, C., *Organometallics*, **2018**, 37, 298-308.
- [18] Canseco-Gonzalez, D., Petronilho, A., Müller-Bunz, H., Ohmatsu, K., Ooi, T., Albrecht, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 13193-13203.
- [19] Rieb, J., Dominelli, B., Mayer, D., Jandl, C., Drechsel, J., Heydenreuter, W., Sieber, S. A., Kühn, F. E., *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 2722-2735.
- [20] Siciliano, T. J., Deblock, M. C., Hindi, K. M., Durmus, S., Panzner, M. J., Tessier, C. A., Youngs, W. J., *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 1066-1071.
- [21] Mora, M., Gimeno, M. C., Visbal, R., *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48, 4447.
- [22] Ghahayeb, M. Z., Haqqe, R. A., Budagumpi, S., *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 696, 1066-1071.
- [23] Wang, H. M. J., Lin, I. J. B., *Organometallics*, **1998**, 17, 972-975.
- [24] Hashmi, A. S. K., Hutchings, H. K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 7896-7936.
- [25] Font, P., Ribas, X., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 26, 2556-2569.
- [26] Bauer, E. B., Bernd, M. A., Schütz, M., Oberkofler, J., Pöthig, A., Reich, R. M., Kühn, F. E., *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 16615.

- 
- 
- [27] Baron, M., Tubaro, C., Basato, M., Biffis, A., Graiff, C., *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 714, 41-46.
- [28] Von Arx, T., Szentkuti, A., Zehnder, T. N., Blacque, O., Venkatesan, K., *J. Mater. Chem. C.*, **2017**, 5, 3765-3769.
- [29] Mendoza-Espinosa, D., Rendón-Nava, D., Alvarez-Hernández, A., Angeles-Beltran, D., Negrón-Silva, G. E., Suárez-Castillo, O. R., *Chem. Asian. J.*, **2017**, 12, 203-207.
- [30] Schmidt, C., Karge, B., Misgeld, R., Prokop, A., Brönstrup, M., Ott, I., *Med. Chem. Commun.*, **2017**, 8, 1681-1689.
- [31] Messori, L., Marchetti, L., Massai, L., Scaletti, F., Guerri, A., Landini, I., Nobili, S., Perrone, G., Mini, E., Leoni, P., Pasquali, M., Gabbiani, C., *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 2396-2403.
- [32] Bertrand, B., Casini, A., *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 4209-4219.
- [33] Hindi, K. M., Panzner, M. J., Tessier, C. A., Cannon, C. L., Youngs, W. J., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 3859-3884.
- [34] Lui, W., Gust, R., *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 329, 191-213.
- [35] Porchia, M., Pellei, M., Marinelli, M., Tisato, F., Del Bello, F., Santini, C., *Eur. J. Med. Chem.*, **2018**, 146, 709-746.
- [36] Vellé, A., Maguire, R., Kavanagh, K., Sanz Miguel, P. J., Montagner, D., *Chem. Med. Chem.*, **2017**, 12, 841-844.
- [37] Karaca, Ö., Scalcon, V., Meier-Menches, S. M., Bonsignore, R., Brouwer, J. M. J. L., Tonolo, F., Folda, A., Rigobello, M. P., Kühn, F. E., Casini, A., *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 14237-14250.

- 
- 
- [38] Rendón-Nava, D., Mendoza-Espinosa, D., Negrón-silva, G. E., Téllez-Arreola, J. L., Martínez-Torres, A., Valdez-Calderón, A., González-Montiel, S., *New J. Chem.*, **2017**, 41, 2013-2019.
- [39] González-Abrego, D. O., Zuno-Cruz, F. J., Carpio-Granillo, M., Andrade-López, N., Cruz-Borbolla, J., Martínez-Macias, C., Mendoza-Espinosa, D., Rosales-Hoz, M. J., Leyva, M. A., Torres-Lubian, J. R., López-Jiménez, J. A., Jancik, V., Sánchez-Cabrera, G., *Polyhedron*, **2017**, 137, 97-111.
- [40] Goetzfried, S. K., Gallati, C. M., Cziferszky, M., Talmazan, R. A., Wurst, K., Liedl, K. R., Podewitz, M., Gust, R., *Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 20, 15312-15323.
- [41] Carpio-Granillo, M., Zuno-Cruz, F. J., Sánchez-Cabrera, G., Rojo-Gómez, E. G., González-Abrego, D. O., Coronel-Olivares, C., Caviedes, M. F., Andrade-López, N., Rosales-Hoz, M. J., Leyva, M. A., *Polyhedron*, **2022**, 217, 115726.
- [42] Batiste, L., Chen, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 9296-9307.
- [43] Guo, S., Bernhammer, J. C., Huynh, H. V., *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 15157-15165.
- [44] Gaillard, S., Nun, P., Slawin, A. M. Z., Nolan, S. P., *Organometallics*, **2010**, 29, 5402-5408.
- [45] Fernández, G. A., Vela Gurovic, M. S., Olivera, N. L., Chopa, A. B., Silbestri, G. F., *J. Inorg. Biochem.*, **2014**, 135, 54-57.
- [46] Patil, S., Deally, A., Gleeson, B., Müller-Bunz, H., Paradisi, F., Tacke, M., *Metallomics*, **2011**, 3, 74-88.
- [47] Ray, S., Mohan, R., Sinhg, J. K., Samantaray, M. K., Shaikh, M. M., Panda, D., Ghosh, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 15042-15053.
- [48] Lukevics, E., Arsenyan, P., Shestakova, I., Domracheva, I., Nesterova, A., Pudova, O., *Eur. J. Med. Chem.*, **2001**, 36, 507-515.

---

---

[49] Akkoç, S., Kayser, V., İlhan, İ. Ö., *J. Heterocyclic Chem.*, **2019**, 56, 2934-2944.

[50] Yigit, M., Yigit, B., Taslimi, P., Özdemir, İ., Karaman, M., Gulçin, İ., *J. Mol. Struct.*, 2020, 1207, 127802.

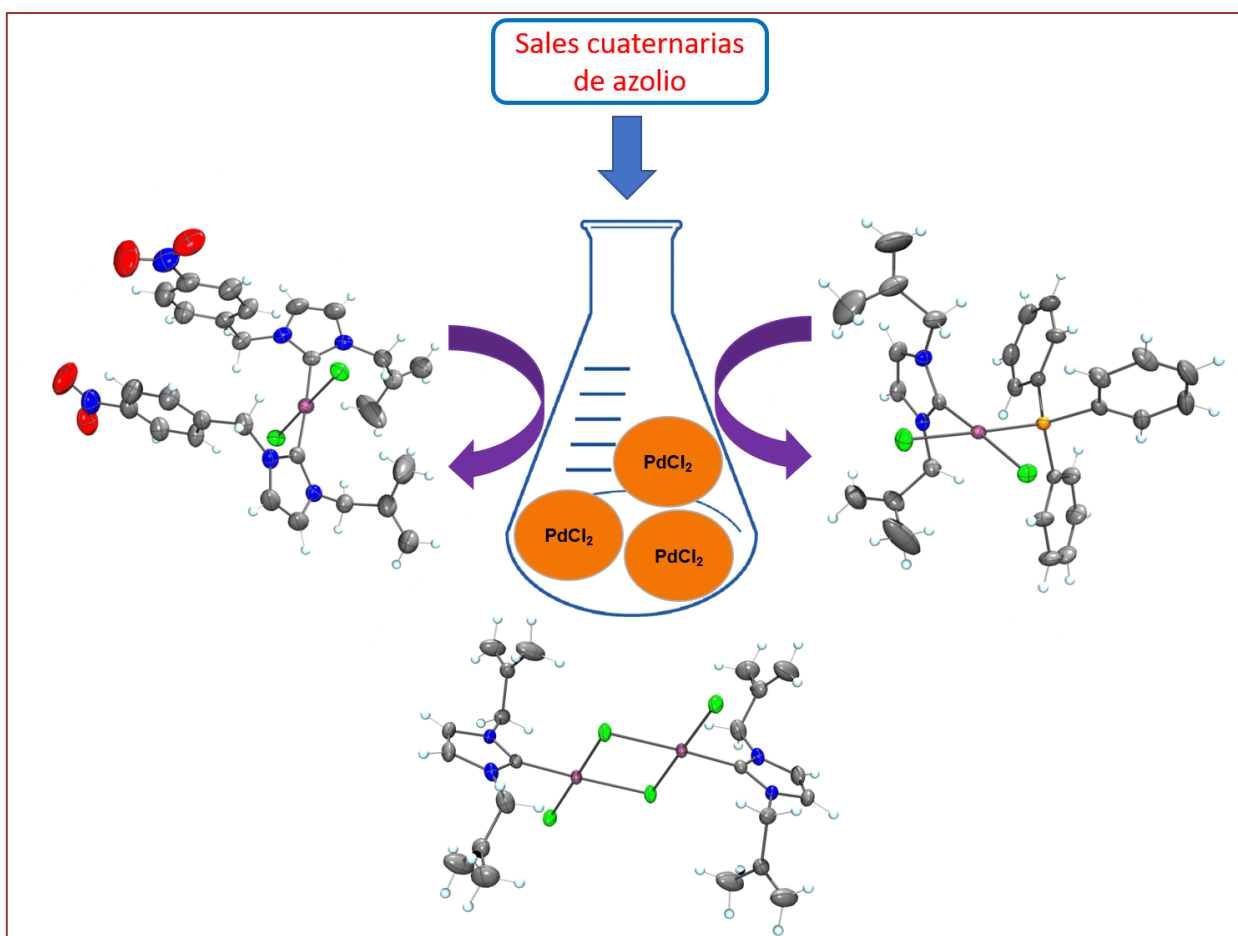
[51] Rana, B. K., Nandy, A., Bertolasi, V., Bielawski, C. W., Das Saha, K., Dinda, J., *Organometallics*, **2014**, 33, 2544-2548.

[52] Dinda, J., Das Adhikary, S., Seth, S. K., Mahapatra, A., *New. J. Chem.*, **2013**, 37, 431-438.

---

---

# CAPÍTULO IV. Complejos carbénicos *N*-heterocíclicos de paladio (II)





---

---

## IV.1 Introducción

El desarrollo en la síntesis y aplicaciones de complejos NHC de paladio (II) ha tenido un gran crecimiento desde el primer reporte de estos compuestos en 1998 [1] en el cual se llevó a cabo la síntesis de un complejo biscarbénico de paladio (II) que fue empleado como catalizador en reacciones de Suzuki y Heck. Sin embargo, hoy en día estos compuestos se encuentran como los principales complejos de tipo metal carbénico *N*-heterocíclico, esto último ha generado estudios enfocados en la síntesis de nuevos ligantes NHC que permitan brindarle estabilidad al centro de paladio y mejoren su eficiencia, alcance y aplicabilidad en catálisis [2-3] y actividad biológica [4-5].

Las dos rutas más empleadas para sintetizar complejos carbénicos de paladio (II), son a partir de reacciones de transmetalación empleando complejos carbénicos de plata y alguna otra especie portadora de paladio, como lo son  $[\text{Pd}(\text{NCCH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Pd}(\text{NCCH}_3)_2\text{Br}_2]$  o  $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ , las cuales contienen ligantes lábiles que fácilmente pueden descoordinarse dejando un sitio vacante para el ingreso de un ligante carbénico [6]. Otra de las rutas empleadas en su síntesis, es a partir de carbenos libres o de la desprotonación *in situ* de sales cuaternarias de azolio [7].

Los complejos NHC-Pd(II) han sido empleados en reacciones de acoplamiento de diversos compuestos orgánicos [8-9], así mismo se han realizado pruebas antimicrobianas frente a *E. Coli* y *S. Aereus*. Por otro lado, estos compuestos también han sido probados como inhibidores de células causantes del cáncer de colon, sin embargo, en este caso es importante hacer énfasis que la actividad anticancerígena depende de las características estructurales del complejo, así como del isómero que puede obtenerse [10].

En este capítulo se discutirá la síntesis y caracterización de complejos carbénicos de paladio partiendo de la desprotonación de sales cuaternarias de imidazolio y bencimidazolio o a partir de reacciones de transmetalación vía el complejo carbénico de plata.

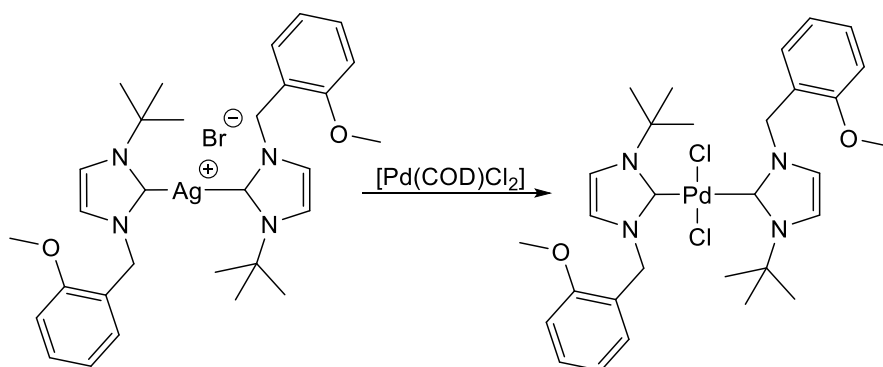
---

---

## IV.2 Antecedentes

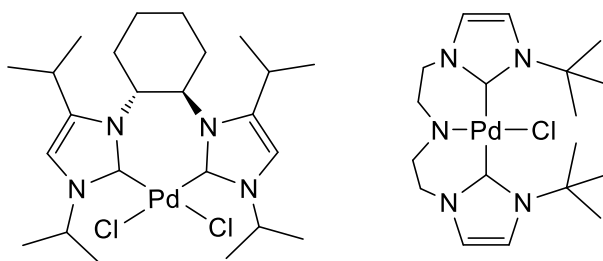
### IV.2.1 Síntesis de carbenos *N*-heterocíclicos de Pd (II) con imidazoles

Se ha reportado la síntesis de complejos carbénicos de paladio a partir de reacciones de transmetalación empleando complejos carbénicos de plata; Ray y colaboradores [11] realizaron la síntesis de un complejo biscarbénico de plata que contiene en sus estructura sustituyentes aromáticos y alifáticos, el cual se hizo reaccionar con el complejo  $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$  para la obtención del complejo biscarbénico de paladio correspondiente (esquema IV.1) el cual es un complejo cuadrado plano, que contiene a los ligantes carbeno en posición trans. Este complejo se empleó como catalizador en reacciones de acoplamiento de Suzuki para la obtención de compuestos derivados de benzaldehído.



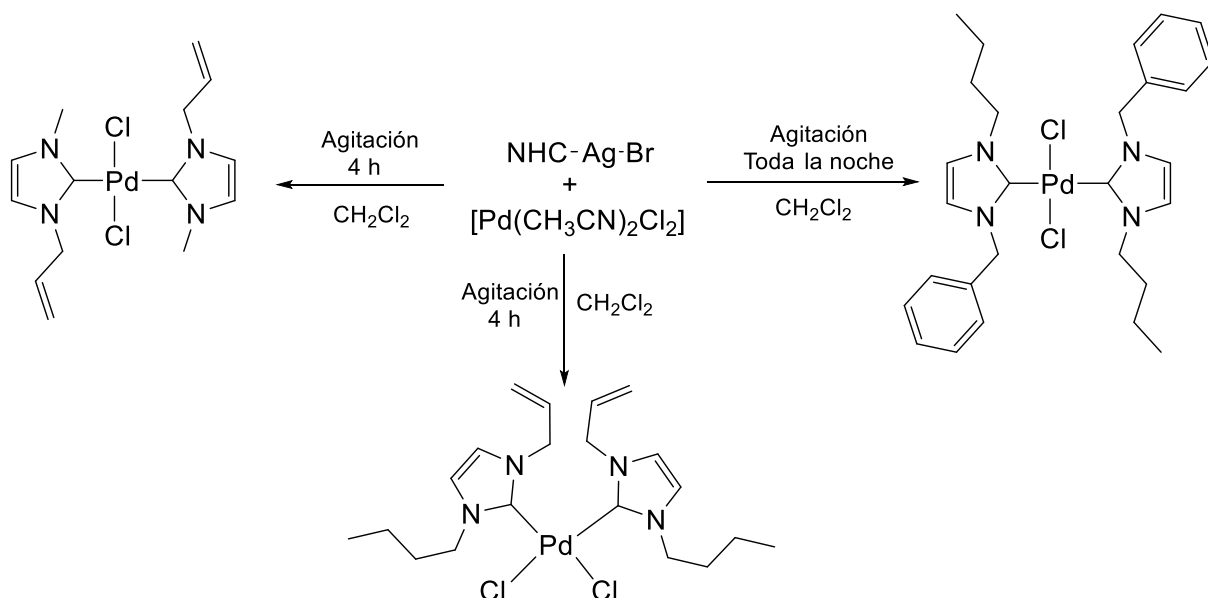
**Esquema IV.1 Síntesis de complejos de Pd(II) empleando transmetalación vía plata.**

Algunos autores han reportado la síntesis de sales cuaternarias de imidazolio dicatiónicas [12-13], es decir, que contienen dos anillos imidazólicos unidos por un espaciador, las cuales se emplean para la síntesis de complejos de plata que utilizan como materia de partida en la síntesis de los correspondientes complejos de paladio, sin embargo, dependiendo del tamaño del espaciador que contiene a los fragmentos NHC, el complejo obtenido contará con una isomería cis o trans (figura IV.1).



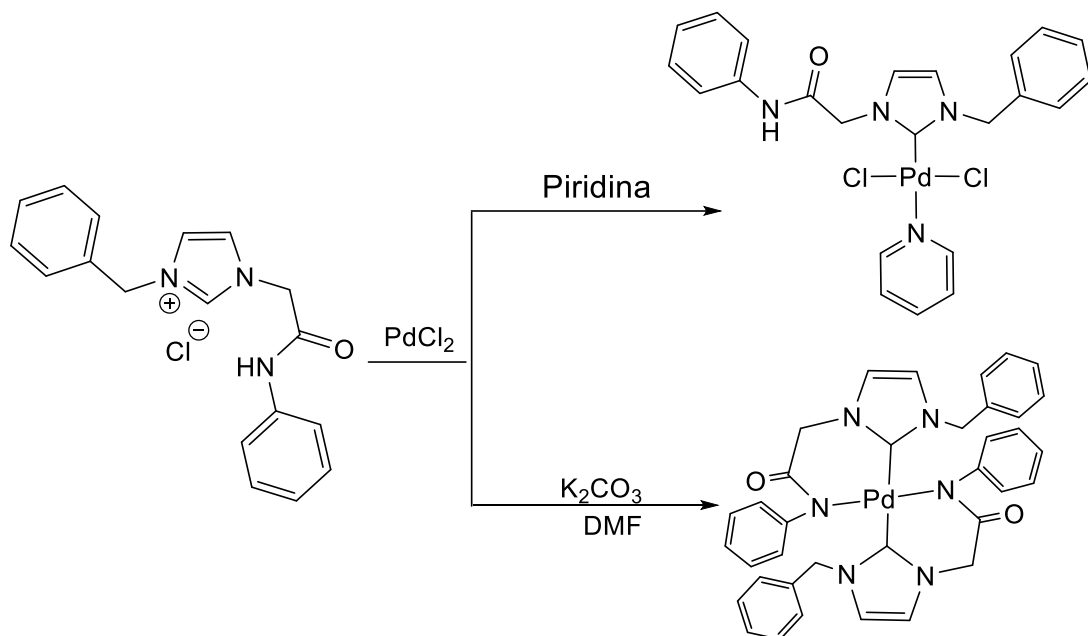
**Figura IV.1 Complejos biscarbénicos de Pd(II) con isomería cis y trans.**

Por otro lado Haque y colaboradores [10] mostraron la síntesis de complejos de paladio a partir de reacciones de transmetalación, encontraron que la isomería del complejo de paladio obtenido puede variar debido a los sustituyentes que contengan los nitrógenos en el anillo de imidazolio, ya que estos brindan propiedades electrónicas y estéricas particulares que influyen en el comportamiento químico, el esquema IV.2 muestra la síntesis de los complejos mencionados, en las cuales se parte del complejo de plata correspondiente y del complejo  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  como precursor de paladio.

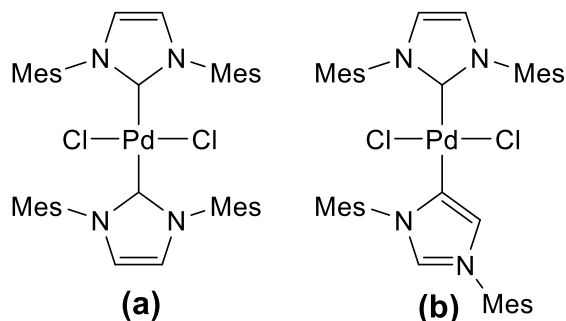


**Esquema IV.2 Síntesis de complejos de Pd (II) con isomería cis y trans.**

Si bien, la ruta de síntesis de carbenos de paladio a partir de complejos de plata es factible, existen otros métodos empleados, uno de ellos es partir de la sal cuaternaria de imidazolio y  $\text{PdCl}_2$  usando una base que desprotona a la sal de manera *in situ*. Liao y colaboradores [14] han reportado la síntesis de complejos biscarbénicos de paladio a partir de sales de imidazolio las cuales son desprotonadas empleando  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Sin embargo, es importante mencionar que, si existe alguna otra especie coordinante en el medio, existe la posibilidad de obtener especies monocarbénicas en lugar de biscarbénicas, tal y como se muestra en el esquema IV.3 en donde al emplearse piridina en el medio de reacción esta fácilmente ocupa una vacante de coordinación del paladio en posición trans al carbeneo NHC.

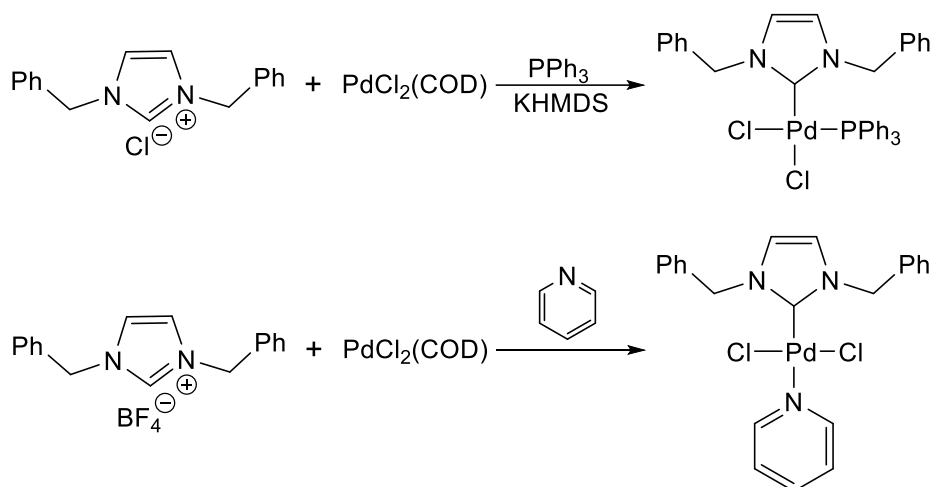


**Esquema IV.3 Síntesis de complejos de Pd (II) empleando  $K_2CO_3$  como base desprotonante.** El uso de bases débiles para la desprotonación de sales cuaternarias de imidazolío ha mostrado ser una ruta viable para la síntesis de complejos carbénicos de paladio, sin embargo, es importante mencionar que dependiendo de la fuerza de la base empleada pueden desprotonarse posiciones diferentes del anillo de imidazol. En la figura IV.2 se muestran los compuestos obtenidos por Lebel y colaboradores [15], en donde se observa la obtención de un carbeno NHC “clásico” (figura IV.2a) al emplear  $Cs_2CO_3$ , mientras que al emplear  $Pd(OAc)_2$  como base y fuente portadora de metal se obtiene un complejo que contiene un carbeno NHC “clásico” y uno “no clásico” o mesoiónico coordinado al centro metálico (figura IV.2b).



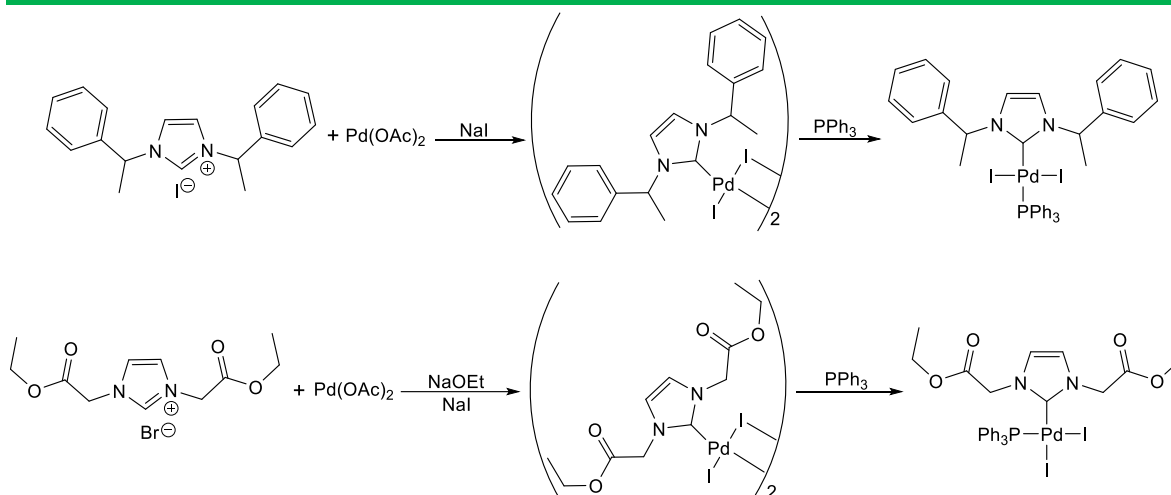
**Figura IV.2 Complejos biscarbénicos de Pd(II) clásico (a) y no clásico (b).**

El diseño de nuevos complejos carbénicos de paladio ha permitido diseñar rutas sintéticas en las cuales se puedan obtener diferentes tipos de complejos que contengan no solo al ligante carbénico coordinado al centro metálico, sino algunos otros que fácilmente puedan donar densidad electrónica al metal. Algunos autores [16-17] han reportado la síntesis de complejos de paladio que contienen en su estructura ligantes piridinas y diversas fosfinas. En el esquema IV.4 se muestra la síntesis de estos complejos mixtos, en los cuales dependiendo del comportamiento electrónico y estérico se obtiene el isómero cis o trans.



**Esquema IV.4 Síntesis de complejos mixtos de Pd (II).**

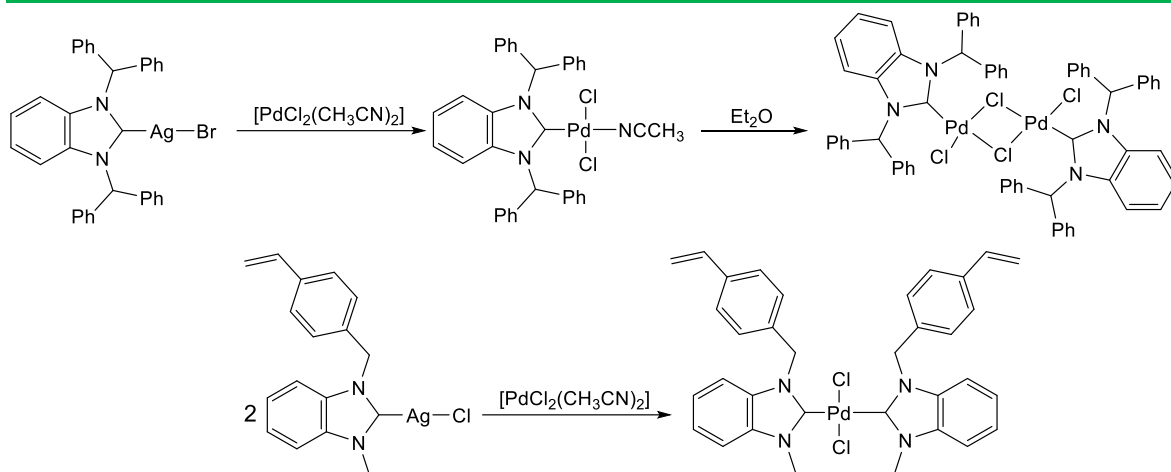
Si bien el factor electrónico y estérico es importante para determinar que isómero se puede obtener, existen ejemplos como los mostrados en el esquema anterior donde fosfinas voluminosas llegan a coordinarse en posición cis al ligante carbeno. Se sabe que el efecto trans es importante en los complejos con geometría cuadrada, y que las sustituciones en estos complejos dependen de las propiedades electrónicas del ligante que se encuentre en posición opuesta a la especie que será sustituida, se reporta la formación de complejos diméricos de paladio [18-19], los cuales se hacen reaccionar con alquifosfinas para la obtención de los complejos monocarbénicos NHC. En el esquema IV.5 se muestra la síntesis de complejos carbénicos de paladio que contienen ligante fosfina, sin embargo se observa que es posible obtener el isómero cis o trans dependiendo de la fuerza donadora del ligante carbeno que contenga coordinado el centro metálico, así como del impedimento estérico que ocasionen los sustituyentes de los nitrógenos.



**Esquema IV.5 Síntesis de complejos NHC diméricos de paladio y su reactividad con  $\text{PPh}_3$ .**

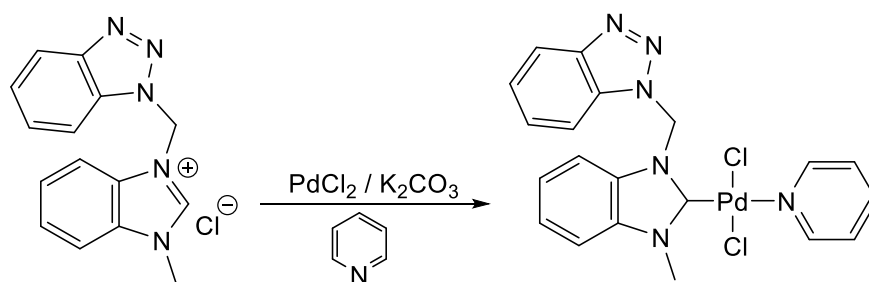
#### IV.2.2 Síntesis de carbenos *N*-heterocíclicos de Pd (II) con bencimidazoles

En cuanto a los complejos NHC de paladio que contienen anillos de bencimidazol, sus rutas de síntesis son exactamente igual que aquellos que contienen imidazoles, siendo en la mayoría de los casos la única diferencia el tiempo en que se lleva a cabo la reacción. En la literatura [20-21] se reporta la síntesis de complejos biscarbénicos de paladio que contienen en su estructura bencimidazolios funcionalizados, empleando la ruta de transmetalación vía el complejo de plata, los compuestos carbénicos obtenidos fueron evaluados como catalizadores en síntesis orgánica. Cabe resaltar que emplear la transmetalación en la síntesis de estos compuestos es factible ya que fácilmente se puede retirar la sal de plata obtenida como productos en la reacción, además de que no se generan otros subproductos. También es importante recalcar que bajo esta ruta de síntesis se puede controlar la formación de especies biscarbénicas o diméricas monocarbénicas, ya que simplemente se debe de cuidar la estequiometría con la que se lleva a cabo la reacción. En el esquema IV.6 se muestra la síntesis de complejos biscarbénicos y diméricos de paladio que contienen bencimidazolios en su estructura, a partir de los complejos de plata correspondientes y empleando a complejos activados de paladio como precursores del metal.



**Esquema IV.6 Síntesis de complejos NHC paladio con bencimidazoles.**

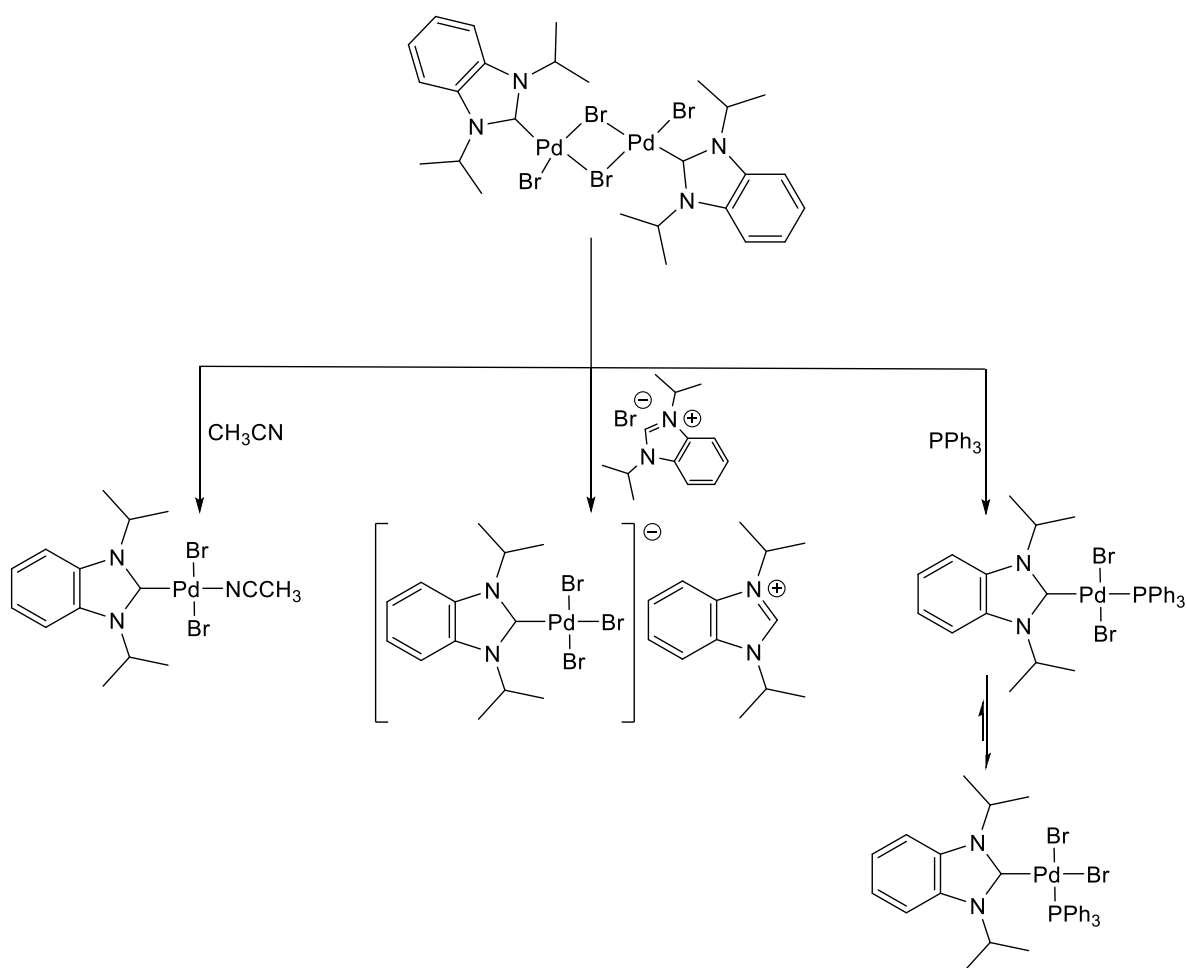
Al igual que en los complejos con imidazolio, para los complejos bencimidazólicos se ha reportado [22-23] la síntesis a partir de la sal cuaternaria de bencimidazolio desprotonada *in situ* con una base como lo es el  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  o piridina. Esta ruta de síntesis se recomienda cuando la ruta vía transmetalación no sea funcional, sin embargo debido a que se emplean temperaturas de reflujo de disolventes con puntos de ebullición relativamente altos, se puede dar el caso de obtener mezclas de complejos, ya que en un principio se busca la obtención de complejos biscarbénicos pero también pueden obtenerse complejos monocarbénicos que contengan enlazados ligantes piridina (si es que se emplea como base) e incluso ligantes bencimidazólicos que se obtengan por la pirolisis de la sal de bencimidazolio (esquema IV.7).



**Esquema IV.7 Síntesis de complejos NHC paladio empleando base.**

Finalmente se ha reportado la síntesis y reactividad de complejos diméricos de paladio [24]. En el esquema IV.8 se muestra lo reportado por Huynh y colaboradores

[25], en donde se sintetiza un complejo dimérico de paladio, y se hace reaccionar frente a agentes coordinantes como lo son fosfinas y acetonitrilo, que también pueden reaccionar frente a la sal cuaternaria de bencimidazolio de partida. Esta reactividad del complejo dimérico muestra lo fácil que puede romperse para formar especies monocarbénicas sustituidas con otro ligante. Cabe mencionar que al obtenerse al complejo con fosfina se observó la existencia de un equilibrio entre el complejo cis y el trans, mostrando un desplazamiento hacia la formación del complejo con la fosfina en posición cis al ligante carbénico, lo cual indica que el complejo trans es el producto cinético, pero conforme se queda en solución se va transformando en el complejo cis, el cual es el producto termodinámico.



Esquema IV.8 Reactividad de complejos diméricos de paladio.



---

---

### IV.2.3 Importancia de los complejos carbénicos NHC de paladio

El desarrollo de fármacos a partir de metales de transición continúa creciendo dentro de la química inorgánica medicinal, a pesar de la dificultad que presenta la síntesis, la biodisponibilidad, la eficacia y seguridad de los compuestos empleados. Los complejos a base de platino como el cisplatino y el carboplatino han mostrado una eficacia favorable en varios tratamientos contra el cáncer; es por ello que complejos isoestructurales de paladio son naturalmente competentes como agentes anticancerígenos [26-27].

En cuanto a complejos carbénicos NHC de paladio (II) han mostrado tener buena actividad en procesos biológicos, ya sea como agentes antimicrobianos o anticancerígenos, así como catalizadores [28], esta es su aplicación principal debido a la gran efectividad que tienen para mejorar diversas reacciones de síntesis orgánica, que en condiciones normales sin catalizadores de paladio son de muy bajo rendimiento o incluso no se llevan a cabo [29-30]. Sin embargo, como se mencionó anteriormente el interés principal de la síntesis de nuevos complejos carbénicos de paladio, recae en la actividad citotóxica que ha presentado frente a diversas líneas celulares de cáncer, que se supone son las mismas frente a las que fármacos de platino han presentado buena eficacia [31]. En la figura IV.3 se muestran algunos complejos de paladio que tienen buena actividad citotóxica incluso mayor que fármacos que emplean como ingrediente activo compuestos a base de platino [32-33]. Es por todo lo anterior, por lo que se plantean los siguientes objetivos.

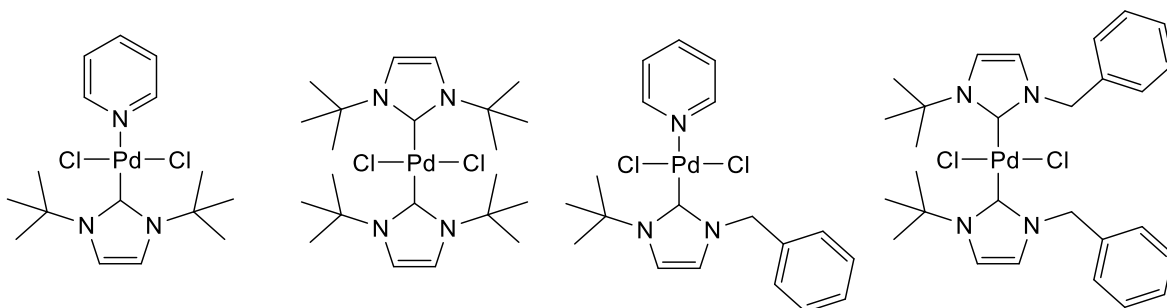


Figura IV.3 Complejos carbénicos de Pd(II) que presentan actividad biológica.

---

---

## IV.3 Objetivos

### IV.3.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar complejos carbénicos NHC de paladio (II) a partir de sales cuaternarias de imidazolio y bencimidazolio, empleando como ruta de síntesis reacciones de transmetalación vía plata o la desprotonación directa de las sales de azolio.

### IV.3.2 Objetivos específicos

Sintetizar los carbenos NHC de paladio (II) **5a** y **5a'** con fragmento imidazólico, a partir del complejo carbénico de plata **2a**.

Sintetizar los carbenos NHC de paladio (II) con fragmento imidazólico y bencimidazólico, a partir de las sales cuaternarias de azolio **1b-1h** empleando la ruta de desprotonación de la sal.

Estudiar la reactividad del complejo **5a'** frente a la trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>).

Caracterizar los complejos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas convencionales en solución (RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}), IR y en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal para los compuestos que se puedan obtener cristales.

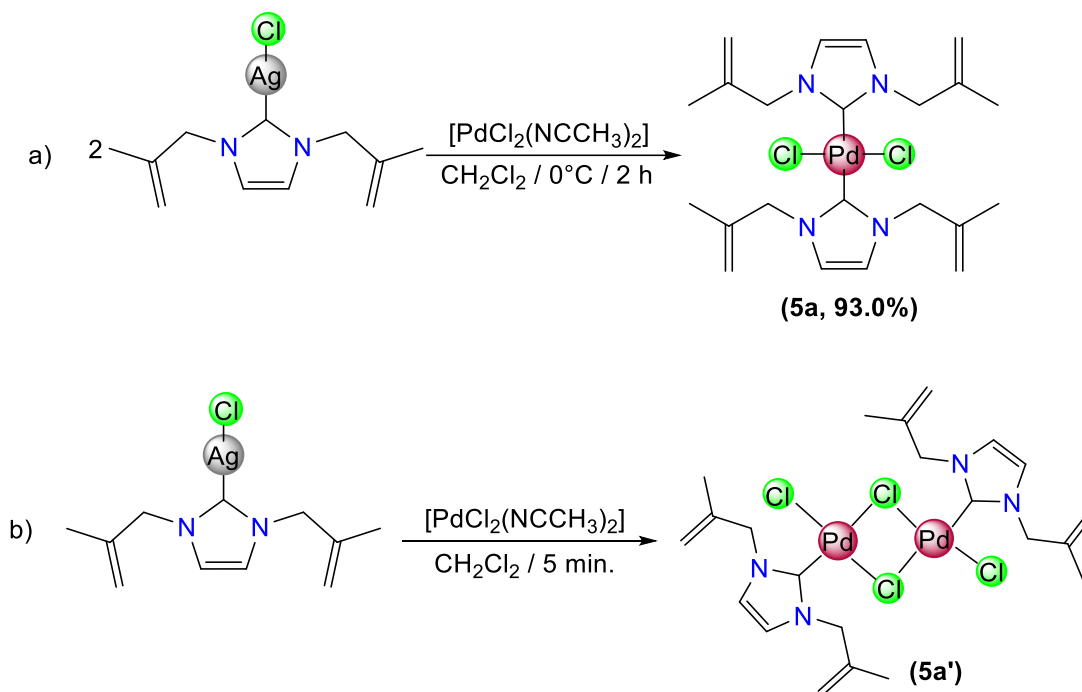
---

---

## IV.4 Discusión de resultados

### IV.4.1 Síntesis de complejos carbénicos NHC de paladio (II) empleando ligantes de tipo imidazol

Para la síntesis de los complejos de tipo carbeno NHC de paladio (II) se emplearon dos rutas de síntesis, la primera a partir de reacciones de transmetalación vía el complejo de plata [10] y a partir de la desprotonación de las sales de imidazolio empleando  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  [15]. Se hizo reaccionar al complejo carbénico de plata **2a** frente al complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  en relación 2:1 respectivamente en las condiciones que se muestran en el esquema IV.9a para la obtención del compuesto biscarbénico **5a** sin embargo, al cambiar la estequiometría de la reacción en una relación 1:1 se obtiene al compuesto dimérico **5a'** (esquema IV.9b).



Esquema IV.9 Síntesis de los complejos 5a-5a' mediante transmetalación.

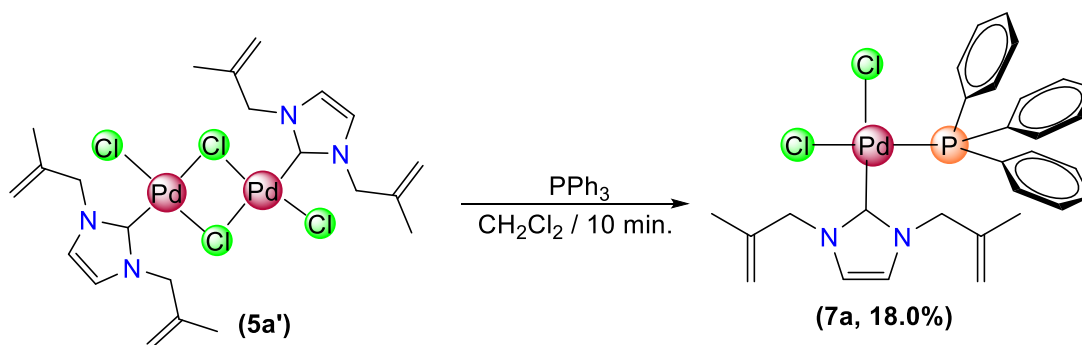
El complejo **5a** se obtuvo como un sólido de color amarillo, estable al ambiente, y soluble en disolventes orgánicos polares como  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{CH}_3\text{CN}$  e insoluble en disolventes orgánicos no polares y en agua. Se propone la obtención del complejo biscarbénico de paladio de acuerdo a su caracterización por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , lo cual es confirmado en estado sólido por su estructura de rayos X obtenida la cual se discutirá más adelante.

---

---

Por otro lado, el compuesto **5a'** se obtiene como un sólido anaranjado, el cual no es estable mientras permanece en solución ya que tiende a transformarse en el complejo biscarbénico, sin embargo, una vez evaporado el disolvente, el compuesto difícilmente puede solubilizarse, por lo que el complejo se caracterizó únicamente mediante difracción de rayos X de monocristal.

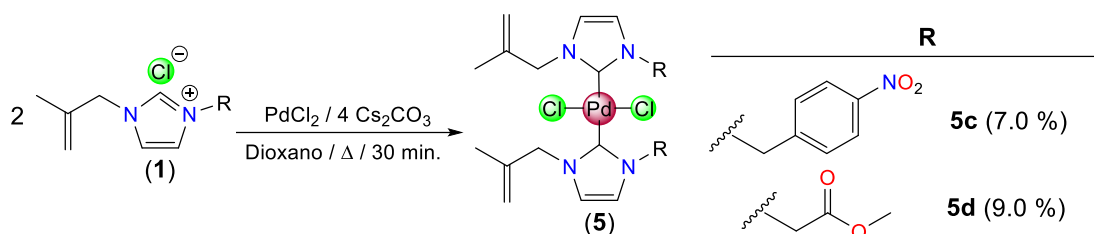
Dada su baja estabilidad en solución se propone que el complejo dimérico **5a'** sea el compuesto intermediario en la reacción de transmetalación para la síntesis del complejo biscarbénico **5a**, el cual en presencia de más complejo carbénico de plata se transforma completamente al complejo biscarbénico, de aquí la importancia de cuidar la estequiometría en este tipo de reacciones. Debido a lo reportado en la literatura [25] se optó por hacer reaccionar al complejo dimérico **5a'** con trifenilfosfina en las condiciones que se muestran en el esquema IV.10, la cual dio como resultado la obtención del complejo monocarbénico de paladio con una trifenilfosfina coordinada en posición cis al ligante NHC, lo que fue confirmado mediante difracción de rayos X. Cabe hacer mención que esta reacción se llevó a cabo inmediatamente que se observa la formación del complejo dimérico (solución de color anaranjada). El complejo **7a** se obtiene después de separar el crudo de reacción en ccf empleando como mezcla de elusión Hexano:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>CN en una proporción 70:20:10 respectivamente, el compuesto se obtiene en la segunda fracción como un sólido blanco estable al medio ambiente.



**Esquema IV.10 Síntesis del complejo 7a.**

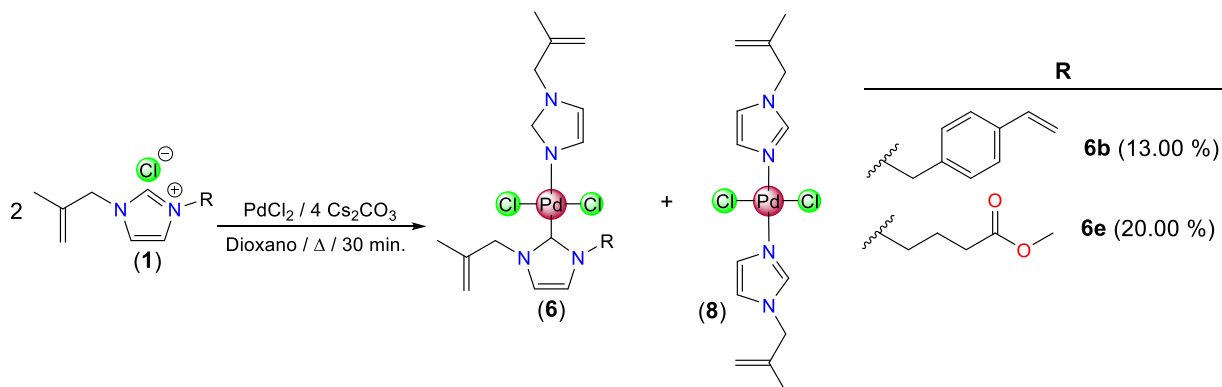
Para la obtención de los complejos biscarbénicos de paladio **5c** y **5d** se emplearon dos equivalentes de la sal cuaternaria de imidazolio correspondiente con un exceso

de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y un equivalente de PdCl<sub>2</sub> en las condiciones que se muestran en el esquema IV.11



**Esquema IV.11 Síntesis de los complejos 5c y 5d empleando una base desprotonante.**

Ambos compuestos se obtuvieron después de una separación del crudo de reacción mediante cromatografía de capa fina (ccf), empleando como mezcla de elusión Hexano:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>CN en una proporción 70:20:10 respectivamente, en ambas reacciones en la tercera fracción es en donde se encuentran los complejos de interés, obteniéndose como sólidos de color amarillo. Es importante aclarar que el complejo **5a** y **5a'** se obtuvieron únicamente por reacciones de transmetalación, mientras que el resto de los complejos (**5c** y **5d**) se sintetizaron mediante el uso de la base Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, esto debido a que mediante reacciones de transmetalación no se logra obtener a los complejos biscarbénicos, en su lugar se obtienen sólidos blancos que son insolubles en disolventes convencionales lo que no permite su caracterización. La ruta empleando una base solo fue factible para la obtención de los compuestos biscarbénicos **5c** y **5d**. Para el caso de la serie **b** y **e** no se obtuvo los compuestos biscarbénicos sino complejos mixtos de tipo carbeno NHC e imidazol, como se muestra en el esquema IV.12.



**Esquema IV.12 Síntesis de los complejos mixtos de paladio (II) 6b y 6e.**

Como se observa en el esquema anterior, no solo se obtienen a los complejos mixtos de paladio, sino que además se obtiene como subproducto al complejo de coordinación **8**. Cabe mencionar que los complejos **6** se obtienen después de separar el crudo de reacción en ccf empleando como mezcla de elusión Hexano:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>CN en una proporción 70:20:10 respectivamente, obteniéndose a los complejos **6** en la primera fracción y al complejo **8** en la tercera fracción. Cabe resaltar que no se identificaron a los complejos biscarbénicos **5** en estas síntesis. Los dos compuestos obtenidos han mostrado ser estables a temperatura ambiente y solubles en diversos disolventes halogenados.

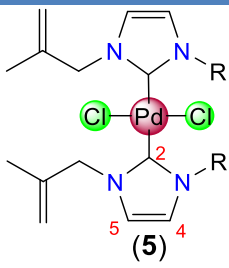
#### IV.4.2 Caracterización de los complejos NHC-Pd (II) con ligantes imidazol.

Los complejos carbénicos de paladio (II) fueron caracterizados en solución mediante RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, en IR y para el caso de los complejos **5a**, **5a'**, **5c** y **7a** se logró la caracterización mediante difracción de rayos X de monocristal.

##### IV.4.2.1 Caracterización por RMN de los complejos NHC-Pd (II) con ligantes imidazol.

Los complejos biscarbénicos de paladio se caracterizaron mediante RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} empleando CDCl<sub>3</sub> como disolvente. En el espectro de <sup>1</sup>H del complejo **5a** existen variaciones en los desplazamientos en comparación con el espectro del complejo de plata **2a**, es importante mencionar que en el complejo **5a** únicamente se ve un juego de señales debido a la simetría que presenta. En la tabla IV.1 se muestran los desplazamientos de los hidrógenos que conforman al anillo imidazólico de los compuestos biscarbénicos sintetizados.

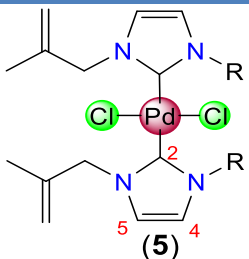
Tabla IV.1 Desplazamientos químicos (δ, en ppm) de <sup>1</sup>H de los complejos [PdCl<sub>2</sub>(NHC)<sub>2</sub>]

Estructura	Compuesto	H <sup>4</sup>	H <sup>5</sup>
	<b>5a</b>	6.83	-
	<b>5c</b>	6.89 y 6.85	6.76 y 6.73
	<b>5d</b>	7.00	6.87

Por otro lado, los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, muestran a frecuencias altas la señal característica del carbono carbénico, la cual se observa en un rango de 170

a 172 ppm, este desplazamiento concuerda con los reportados en la literatura [10,14] para compuestos biscarbénicos de paladio (II). En la tabla IV.2 se muestran los desplazamientos de los carbonos C<sup>2</sup>, C<sup>4</sup> y C<sup>5</sup>, los cuales muestran variaciones importantes en comparación con sus respectivas materias primas.

**Tabla IV.2 Desplazamientos químicos ( $\delta$  en ppm) de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos  $[\text{PdCl}_2(\text{NHC})_2]$**

Estructura	Compuesto	C <sup>2</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>
	<b>5a</b>	170.8	120.7	-
	<b>5c</b>	171.2	121.7	121.2
	<b>5d</b>	171.6	122.4	120.9

En la figura IV.4 se muestran los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos biscarbénicos de paladio, en donde se asigna la señal del carbono carbénico y del resto del fragmento orgánico, sin embargo, en el espectro del complejo **5c** se observa la existencia de señales dobleteadas a excepción de la correspondiente al carbono carbénico C<sup>2</sup>, las señales dobleteadas se pudieron asignar con apoyo de experimentos de dos dimensiones, ya que este fenómeno se presentó también en el espectro de  $^1\text{H}$  (anexo B.52). Se propone que esto sea causado por interacciones con los átomos de cloro que contiene el complejo, ya que estas se observan en estado sólido (ver caracterización por difracción de rayos X de monocristal), si bien es sabido que el comportamiento en solución y en estado sólido es diferente, pueden existir interacciones tan fuertes o impedimento estérico que permiten anclar a las moléculas en solución ocasionando la diferenciación de los anillos de imidazol sin importar la simetría de la molécula.

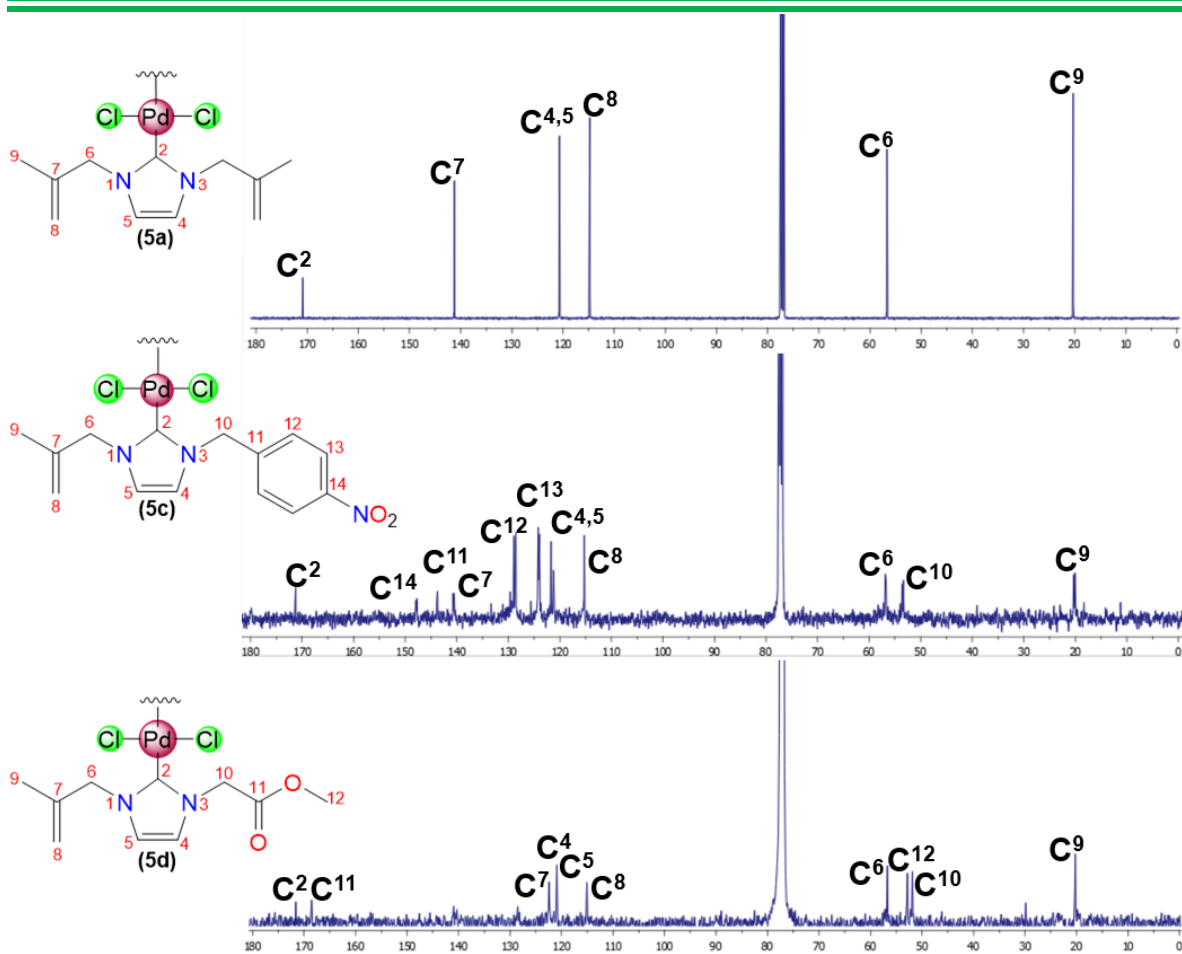
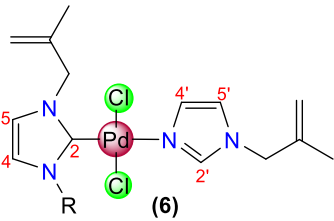


Figura IV.4 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$  en ppm) de los complejos  $[\text{PdCl}_2(\text{NHC})_2]$ , en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

Los complejos monocarbénicos **6b** y **6e** se caracterizaron mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  empleando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente. En los espectros de protón ya no se observa la señal correspondiente a  $\text{H}^2$  de la sal, por lo cual se propone la desprotonación de esta, sin embargo, se observa la señal correspondiente a  $\text{H}^2$  del imidazol coordinado por el nitrógeno, en un desplazamiento alrededor de 8.10 ppm para ambos compuestos. En la tabla IV.3 se muestran los desplazamientos importantes de los anillos de imidazol, tanto del fragmento carbénico como del fragmento de coordinación.

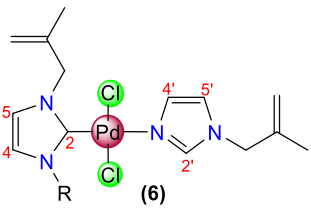


**Tabla IV.3 Desplazamientos químicos ( $\delta$  en ppm) de  $^1\text{H}$  de los complejos  $[\text{PdCl}_2(\text{NHC})\text{Im}]$**

Estructura	Compuesto	H <sup>4</sup>	H <sup>5</sup>	H <sup>2'</sup>	H <sup>4'</sup>	H <sup>5'</sup>
	<b>6b</b>	6.86	6.70	8.10	7.56	6.81
	<b>6d</b>	6.89	6.97	8.09	7.54	6.81

Por otro lado, los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , muestran a frecuencias altas la señal característica del carbono carbénico, la cual se observa alrededor de 152 ppm, a diferencia de los compuestos biscarbénicos el desplazamiento del carbono C<sup>2</sup> de estos compuestos se desplaza a frecuencias más bajas, estos desplazamientos se han observado en complejos monocarbénicos de paladio que tienen coordinados una piridina en posición trans al carbeno [14], lo que indica que la coordinación del nitrógeno ocasiona un mayor efecto de retrodonación del metal hacia el carbono carbénico, dando como consecuencia una mayor protección y por lo tanto un menor desplazamiento en RMN. En el caso de los compuestos 6, la evidencia experimental se explicaría por la coordinación del nitrógeno de un ligante imidazol formado en la reacción y encontrado en posición trans al carbeno. En la tabla IV.4 se muestran los desplazamientos de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para los complejos **6b** y **6e** en los cuales se observa que ambos tienen la misma tendencia de desplazamiento. En la figura IV.5 se muestran los espectros de RMN de los compuestos **6**.

**Tabla IV.4 Desplazamientos químicos ( $\delta$  en ppm) de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos  $[\text{PdCl}_2(\text{NHC})\text{Im}]$**

Estructura	Compuesto	C <sup>2</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>	C <sup>2'</sup>	C <sup>4'</sup>	C <sup>5'</sup>
	<b>6b</b>	152.0	121.6	121.4	138.4	118.8	128.5
	<b>6e</b>	151.6	122.0	121.2	140.3	118.8	128.5

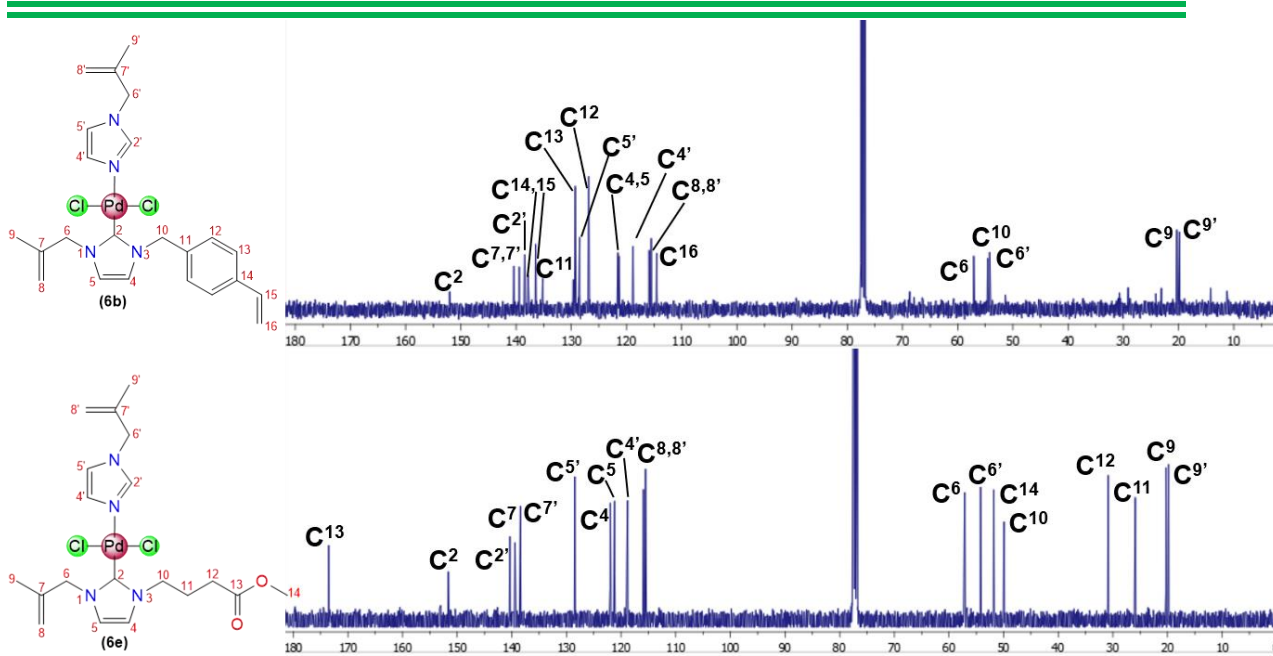


Figura IV.5 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$  en ppm) de los complejos  $[\text{PdCl}_2(\text{NHC})\text{Im}]$ , en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

Para el caso del compuesto **7a**, en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se observa un cambio de desplazamiento de las señales en comparación con las del complejo de plata de partida, además de que los hidrógenos del  $-\text{CH}_2-$  ahora son heterotópicos lo que indica un cambio en el ambiente químico, ocasionando que lo que antes era una señal simple se convierta ahora en dos señales dobles, esto se atribuye a que al tener coordinada una trifenilfosfina en posición cis, genera un cono de protección hacia una de los hidrógenos del  $-\text{CH}_2-$  ocasionando su desplazamiento a frecuencias más bajas, además de que ya no pueden girar libremente en solución debido al impedimento estérico que genera la trifenilfosfina ocasionando el anclaje de los hidrógenos y por lo tanto generando diferentes ambientes químicos. En el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se puede observar que el carbono carbénico se encuentra desplazado a 162.5 ppm, desplazamiento que se encuentra dentro de los reportado en la literatura [18] para complejos carbénicos NHC de esta naturaleza. Es importante mencionar que de igual manera se realizó un espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para corroborar la existencia de un solo compuesto, observando una sola señal en 27.5 ppm. En las figuras IV.6 y IV.7 se muestran los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **7a**.

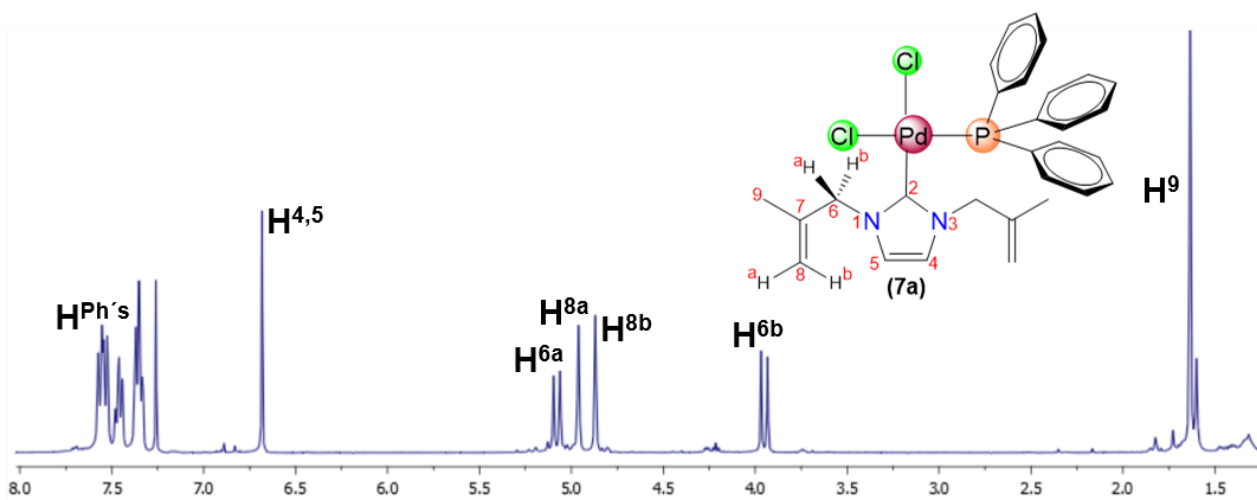


Figura IV.6 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo 7a, en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

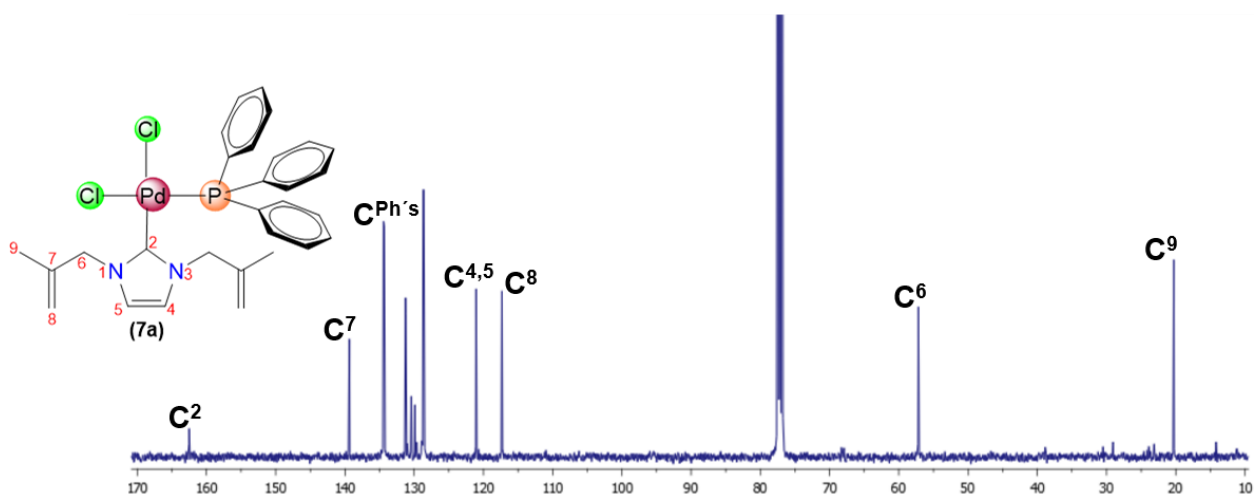


Figura IV.7 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$  en ppm) del complejo 7a, en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

#### IV.4.2.2 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo de los complejos NHC-Pd(II)

Los espectros de infrarrojo de los compuestos **5a**, **5c**, **5d**, **6b** y **7a** se obtuvieron en pastilla de KBr, mientras que el del compuesto **6e** se obtuvo en ventana de CsI. En los espectros es posible observar las bandas características del anillo de imidazol, así como la de los grupos funcionales que contienen los sustituyentes de los átomos de nitrógeno. En la tabla IV.5 se muestra un resumen de las frecuencias de vibración principales de IR de estos compuestos. Las bandas de vibración correspondientes

al anillo aromático del imidazol C-H<sub>ar</sub> se observan en el intervalo de 3172-3060 cm<sup>-1</sup>, así como las correspondiente a la vibración carbono hidrógeno alifático (C-H<sub>alifático</sub>) en el rango de 2954-2860 cm<sup>-1</sup>. De igual manera se identificaron las bandas de los carbonilos para el caso de los compuestos **5d** y **6e** en 1727 y 1733 cm<sup>-1</sup> respectivamente, y la del grupo -NO<sub>2</sub> en 1527 y 1348 cm<sup>-1</sup> para el caso del compuesto **5c**. Las bandas identificadas tienen ciertas variaciones en comparación con los compuestos de plata y oro, sin embargo, todas se encuentran en el mismo rango, lo que es un indicio que el centro metálico al que se encuentren coordinados los ligantes carbenos NHC o si es una especie monocarbénica o biscarbénica no es un factor determinante para modificar la frecuencia a la que aparecen dichas bandas.

**Tabla IV.5 Principales bandas de vibración (cm<sup>-1</sup>) de complejos de paladio**

<b>Compuesto</b>	<b>C-H<sub>ar</sub></b>	<b>C-H<sub>alifático</sub></b>
<b>5a</b>	3155-3080	2974-2856
<b>5c</b>	3158-3081	2954-2853
<b>5d</b>	3172-3109	2957-2857
<b>6b</b>	3164-3085	2960-2858
<b>6e</b>	3162-3098	2976-2850
<b>7a</b>	3159-3060	2960-2860

#### **IV.4.2.3 Caracterización por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos 5a, 5a', 5c y 7a**

Se obtuvieron cristales de los compuestos **5a**, **5a'**, **5c** y **7a** a partir de evaporación lenta de una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Tolueno a temperatura ambiente. El compuesto **5a** cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial  $P2_{1/n}$  con un volumen de celda de 4960.8 (5) Å<sup>3</sup>, la unidad asimétrica contiene dos unidades del complejo biscarbénico. En la figura IV.8 se muestra la estructura molecular del compuesto, corroborando la presencia de la especie biscarbénica en posición trans. El plano que contiene a los átomos de paladio y cloro forma un ángulo de 45° con el plano que contiene a los anillos imidazólicos, por lo que los ligantes carbenos no se encuentran completamente perpendiculares a los cloros, de igual manera se puede observar que los sustituyentes sobre los átomos de nitrógeno se encuentran hacia afuera del plano que contiene a los anillos de imidazol, y en posición anti entre ellos.

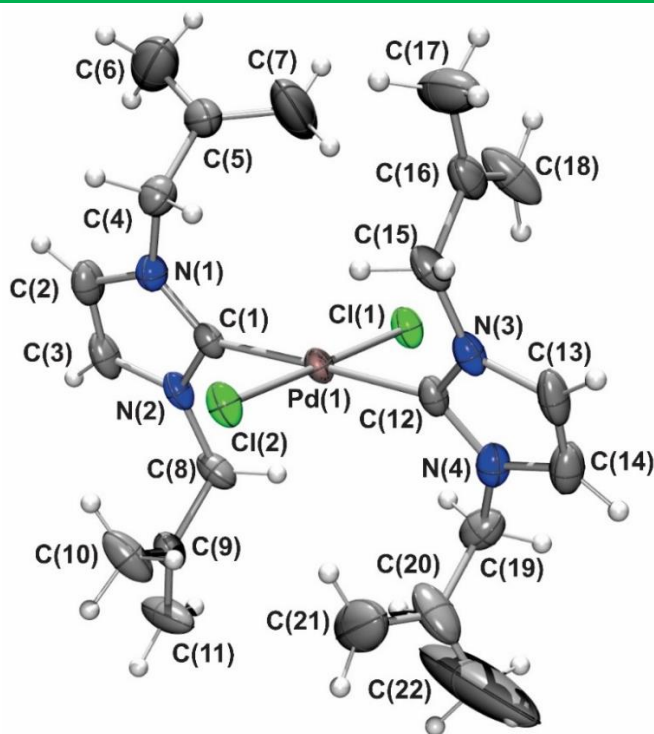


Figura IV.8 Estructura ORTEP del compuesto 5a, probabilidad del 30 %.

El complejo presenta una geometría cuadrada teniendo ángulos de enlace C-Pd-Cl de 88.89 (10)°, 90.43(10)°, 90.20 (10)° y 90.49 (10)°. La distancia de enlace C-Pd es de 2.027 (4) Å, cabe hacer mención que esta distancia es más grande que la de compuestos monocarbénicos de oro y más pequeña que complejos monocarbénicos de plata, sin embargo, presentan similitud con la distancia de enlace observada en el complejo biscarbénico de oro. En la tabla IV.6 se muestra algunas distancias de enlace y ángulos selectos del complejo 5a.

Tabla IV.6 Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto 5a

Distancias de enlace (Å)			
<b>C1–N1</b>	1.342 (5)	<b>C8–N1</b>	1.453 (5)
<b>C1–N2</b>	1.343 (5)	<b>C8A–N1A</b>	1.463 (5)
<b>C1–Pd1</b>	2.027 (4)	<b>C12–N3</b>	1.343 (5)
<b>C1A–N1A</b>	1.343 (5)	<b>C12–N4</b>	1.347 (5)
<b>C1A–N2A</b>	1.353 (5)	<b>C12–Pd1</b>	2.026 (3)
<b>C1A–Pd1A</b>	2.024 (4)	<b>C13–N3</b>	1.385 (5)
<b>C2–N1</b>	1.378 (5)	<b>C14–N4</b>	1.386 (5)
<b>C2A–N1A</b>	1.378 (5)	<b>C15–N4</b>	1.461 (6)
<b>C3–N2</b>	1.389 (5)	<b>C19–N3</b>	1.467 (6)
<b>C3A–N2A</b>	1.379 (5)	<b>C28–N13</b>	1.380 (6)

<b>C4–N2</b>	1.460 (6)	<b>C29–N14</b>	1.374 (5)
<b>C4A–N2A</b>	1.454 (5)	<b>C34–N13</b>	1.461 (6)
<b>C38–N14</b>	1.339 (5)	<b>C38–N13</b>	1.346 (5)
<b>C38–Pd1A</b>	2.033 (4)	<b>Cl1–Pd1</b>	2.3198 (9)
<b>Cl1A–Pd1A</b>	2.3271 (9)	<b>Cl2–Pd1</b>	2.3116 (9)
<b>Cl2A–Pd1A</b>	2.3151 (9)		
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
<b>N1–C1–N2</b>	104.8 (3)	<b>C12–Pd1–C1</b>	178.54 (16)
<b>N1–C1–Pd1</b>	128.5 (3)	<b>C12–Pd1–Cl2</b>	90.43 (10)
<b>N2–C1–Pd1</b>	126.7 (6)	<b>C1–Pd1–Cl2</b>	88.89 (10)
<b>N1A–C1A–N2A</b>	104.9 (3)	<b>C12–Pd1–Cl1</b>	90.20 (10)
<b>N1A–C1A–Pd1A</b>	128.6 (3)	<b>C1–Pd1–Cl2</b>	88.89 (10)
<b>N2A–C1A–Pd1A</b>	126.5 (3)	<b>C12–Pd1–Cl1</b>	90.20 (10)
<b>N3–C12–N4</b>	104.3 (3)	<b>C1–Pd1–Cl1</b>	90.49 (10)
<b>N3–C12–Pd1</b>	128.7 (3)	<b>Cl2–Pd1–Cl1</b>	179.6 (4)
<b>N4–C12–Pd1</b>	127.0 (3)		

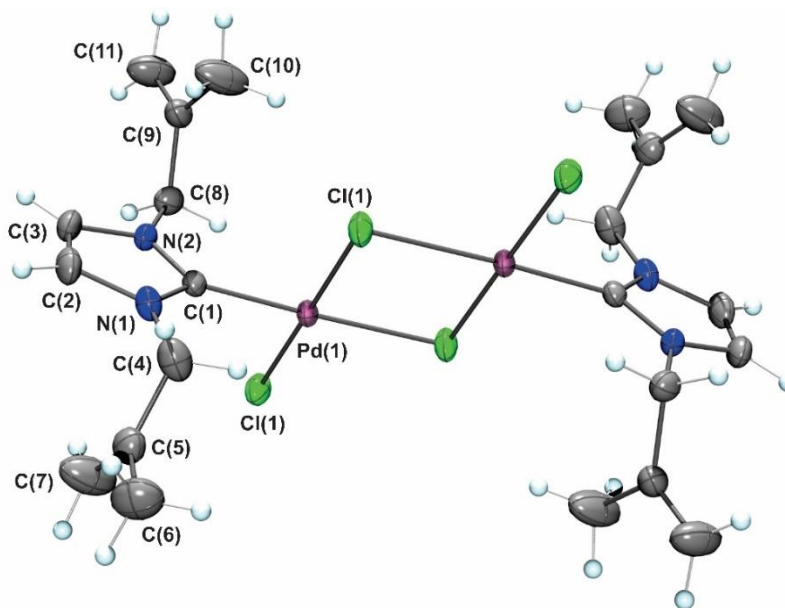
El compuesto **5a'** cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial  $P2_{1/c}$  con un volumen de celda de 1377.9 (2) Å<sup>3</sup>, en la figura IV.9 se muestra la estructura molecular del compuesto, corroborando la presencia de la especie dimérica monocarbénica de paladio (II). Como se observa, los sustituyentes sobre los átomos de nitrógeno se encuentran orientados hacia afuera del plano que contienen a los anillos de imidazol, estos sustituyentes se encuentran orientados hacia lados opuestos entre ellos, de la misma manera como se encuentran en el compuesto biscarbénico. El plano que contiene a los átomos metálicos y a los átomos de cloro, se encuentra a 45° de aquel plano que contiene a los anillos de imidazol.

En la tabla IV.7 se muestran las distancias y ángulos de enlaces selectos. Como se observa la distancia de enlace C1-Pd1 es de 1.946 (2) Å, distancia más pequeña en comparación con la que presenta el compuesto biscarbénico **5a**, este acortamiento en la distancia de enlace se atribuye a que existe un átomo de cloro coordinado en posición trans al ligante carbénico, ya que el cloro puede ser un ligante donador  $\pi$  dona densidad electrónica al metal la cual puede llegar a ser aceptada por el ligante carbeno y por lo tanto presentar retrodonación ocasionando un acortamiento de la distancia de enlace, a diferencia de los compuestos biscarbénicos que tienen dos ligantes carbénicos en posición trans, que son donadores  $\sigma$  y aceptores  $\pi$ , no se presenta este efecto ocasionando una distancia de enlace mayor. En cuanto a los

ángulos de enlace, como se muestra en la tabla IV.7 son cercanos a 90° por lo que tiene una geometría cuadrada.

**Tabla IV.7 Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto 5a**

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
<b>Pd1–Cl1</b>	2.3307 (7)	<b>N2–C3</b>	1.374 (3)
<b>Pd1–Cl1<sup>1</sup></b>	2.4182 (7)	<b>N2–C8</b>	1.462 (3)
<b>Pd1–Cl2</b>	2.2839 (7)	<b>C2–C3</b>	1.327 (4)
<b>Pd1–C1</b>	1.946 (2)	<b>C4–C5</b>	1.486 (4)
<b>N1–C1</b>	1.341 (3)	<b>C5–C7</b>	1.318 (5)
<b>N1–C2</b>	1.386 (4)	<b>C8–C9</b>	1.493 (4)
<b>N1–C4</b>	1.451 (4)	<b>C9–C11</b>	1.325 (5)
<b>N2–C1</b>	1.346 (3)	<b>C9–C10</b>	1.450 (5)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
<b>Cl1–Pd1–Cl1<sup>1</sup></b>	86.70 (3)	<b>C1–N1–C2</b>	109.4 (2)
<b>Cl2–Pd1–Cl1<sup>1</sup></b>	94.00 (3)	<b>C1–N1–C4</b>	126.5 (2)
<b>Cl2–Pd1–C1</b>	179.24 (3)	<b>C2–N1–C4</b>	124.1 (2)
<b>C1–Pd1–Cl1<sup>1</sup></b>	177.58 (7)	<b>C1–N2–C3</b>	110.0 (2)
<b>C1–Pd1–Cl1</b>	90.99 (7)	<b>C1–N2–C8</b>	126.3 (2)
<b>C1–Pd1–Cl2</b>	88.32 (7)	<b>C3–N2–C8</b>	123.6 (2)
<b>Pd1–Cl1–Pd1<sup>1</sup></b>	93.30 (3)	<b>N1–C1–N2</b>	106.1 (2)
<b>N1–C1–Pd1</b>	127.17 (19)	<b>C3–C2–N1</b>	107.4 (3)
<b>N2–C1–Pd1</b>	126.74 (19)	<b>N2–C8–C9</b>	112.5 (2)



**Figura IV.9 Estructura ORTEP del compuesto 5a', probabilidad del 30 %.**



---

---

El compuesto **5c** cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial  $I2/a$  con un volumen de celda de  $3019.7(5) \text{ \AA}^3$ , en la figura IV.10 se muestra la estructura molecular del compuesto, corroborando la presencia de la especie biscarbénica de paladio (II). Como se observa, los sustituyentes sobre los átomos de nitrógeno se encuentran orientados hacia afuera del plano que contienen a los anillos imidazólicos, estos sustituyentes se encuentran orientados hacia lados opuestos entre ellos, de la misma manera como se encuentran en los compuestos de paladio discutidos anteriormente. El plano que contiene a los átomos metálicos y a los átomos de cloro, se encuentra a  $45^\circ$  del que contiene a los anillos de imidazolio.

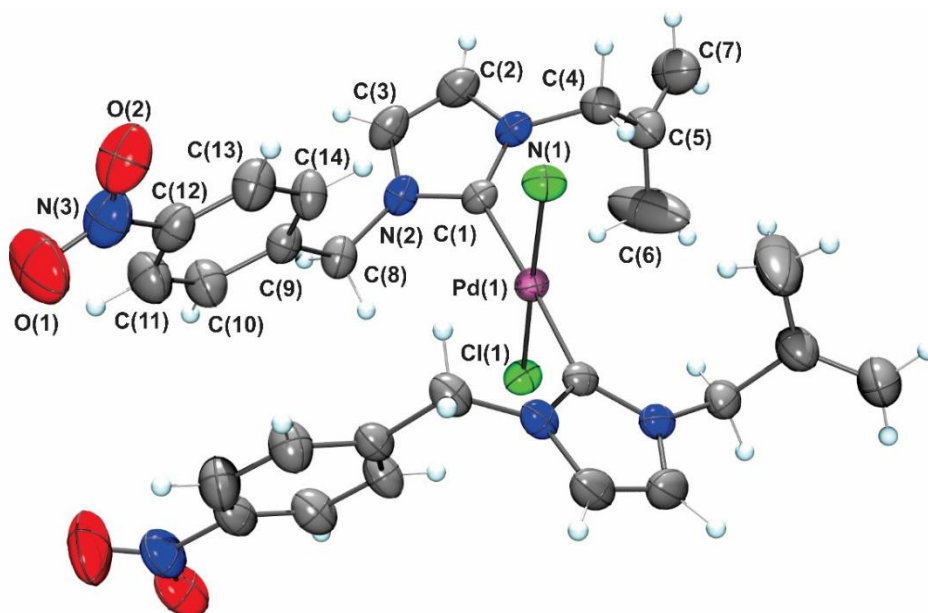


Figura IV.10 Estructura ORTEP del compuesto **5c**, probabilidad del 30 %.

Como se puede observar en la imagen anterior los anillos de imidazolio no se encuentran orientados de forma paralela entre ellos, sino que tienen una inclinación de  $45^\circ$  aproximadamente, este acomodo se le atribuye a que existen interacciones intermoleculares entre los cloros de una unidad del complejo con uno de los hidrógenos de C8, esta interacción tiene un valor de  $2.900 \text{ \AA}$ , por lo que puede considerarse como una interacción débil, pero lo suficientemente fuerte para ocasionar una diferencia en el ambiente químico de la estructura, lo que puede explicar lo observado en solución en la RMN, donde se observan dos señales para



---

---

los H<sup>δ</sup>. En la figura IV.11 se muestra que esta interacción de los átomos de cloro ocasiona el acomodo en forma de zigzag en la celda unitaria, es importante mencionar que, aunque existan átomos de oxígeno por la presencia del grupo nitro, no se observan interacciones por puentes de hidrógeno.

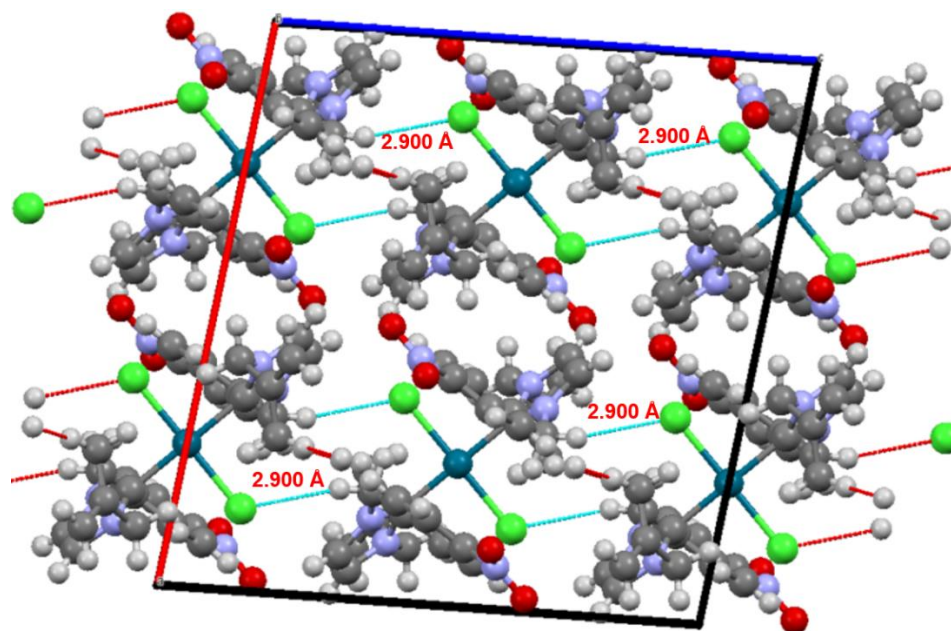


Figura IV.11 Interacciones Cl---H del compuesto **5c**.

En la tabla IV.8 se muestran las distancias y ángulos de enlaces selectos de **5c**. Como se observa, la distancia de enlace C1-Pd1 es de 2.021 (3) Å, distancia similar a la que presenta el compuesto biscarbénico **5a**, esta distancia de enlace se atribuye a que existe otro ligante carbeno coordinado en posición trans al ligante NHC, y por lo tanto al tener dos ligantes donadores  $\sigma$  y débiles aceptores  $\pi$ , la retrodonación es mínima y por lo tanto existe un alargamiento de la distancia en comparación con los compuestos monocarbénicos. En cuanto a los ángulos de enlace como se muestra en la tabla IV.8 son cercanos a 90° por lo cual presenta una geometría cuadrada.

<b>Tabla IV.8 Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto 5c</b>			
<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
<b>Pd1–Cl1</b>	2.3113 (9)	<b>N1–C4</b>	1.458 (5)
<b>Pd1–Cl1<sup>1</sup></b>	2.3113 (9)	<b>N2–C1</b>	1.349 (4)
<b>Pd1–C1<sup>1</sup></b>	2.021 (3)	<b>N2–C3</b>	1.376 (5)
<b>Pd1–C1</b>	2.021 (3)	<b>N2–C8</b>	1.450 (5)
<b>O1–N3</b>	1.202 (6)	<b>N3–C12</b>	1.475 (6)
<b>O2–N3</b>	1.221 (7)	<b>C2–C3</b>	1.326 (7)
<b>N1–C1</b>	1.347 (4)	<b>C4–C5</b>	1.493 (6)
<b>N1–C2</b>	1.377 (5)	<b>C5–C6</b>	1.424 (8)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
<b>Cl1–Pd1–Cl1<sup>1</sup></b>	178.76 (5)	<b>C2–C3–N2</b>	107.5 (4)
<b>C1–Pd1–Cl1<sup>1</sup></b>	90.03 (9)	<b>C1–N1–C2</b>	110.8 (3)
<b>C1<sup>1</sup>–Pd1–Cl1<sup>1</sup></b>	90.00 (9)	<b>C1–N1–C4</b>	125.6 (3)
<b>C1<sup>1</sup>–Pd1–Cl1</b>	90.04 (9)	<b>C2–N1–C4</b>	123.5 (3)
<b>C1–Pd1–Cl1</b>	90.00 (9)	<b>C1–N2–C8</b>	125.1 (3)
<b>C1–Pd1–C1<sup>1</sup></b>	177.0 (2)	<b>C3–N2–C8</b>	124.7 (3)
<b>N1–C1–Pd1</b>	129.0 (3)	<b>O1–N3–O2</b>	124.1 (5)
<b>N2–C1–Pd1</b>	126.2 (3)	<b>O1–N3–C12</b>	118.4 (6)
<b>C3–C2–N1</b>	106.6 (4)	<b>O2–N3–C12</b>	117.5 (5)

Finalmente, el compuesto **7a** cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial  $P2_1/n$  con un volumen de celda de 2921.65 (12) Å<sup>3</sup>, en la figura IV.12 se muestra la estructura molecular del compuesto, corroborando la presencia de la especie monocarbénica de paladio que contiene coordinada una trifenilfosfina en posición cis.

El plano que contiene al anillo de imidazolio, también contiene al átomo de paladio y de cloro que se encuentra trans al ligante carbeneo, se observa que los sustituyentes sobre los átomos de nitrógeno se encuentran hacia arriba de ese plano, este acomodo a diferencia de los complejos de paladio discutidos anteriormente, se atribuye a que por debajo del plano del imidazol se encuentra la trifenilfosfina coordinada, y por impedimento estérico ocasiona que los grupos R de los nitrógenos se orienten hacia el lado opuesto. Ambos ligantes, tanto el carbeneo NHC como la PPh<sub>3</sub> se encuentran aproximadamente a 90° con respecto al plano que contiene al centro metálico y a los átomos de cloro.

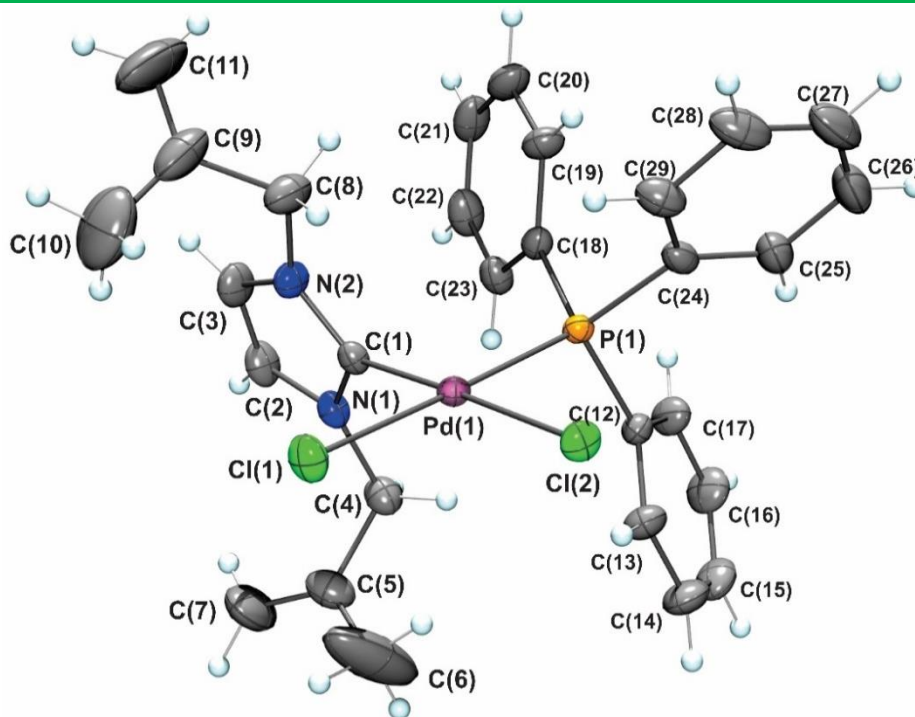


Figura IV.12 Estructura ORTEP del compuesto 7a, probabilidad del 30 %.

La orientación de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina ocasionan que los sustituyentes R se encuentren dirigidos hacia el otro extremo de la molécula, sin embargo se puede observar una interacción débil existente entre uno de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina con uno de los hidrógenos del C8 con un valor de 3.216 Å entre el hidrógeno y el centroide del anillo aromático, esta interacción podría ser la responsable de que en solución los hidrógenos de C8 se vuelvan heterotópicos ocasionando un cambio en el ambiente químico, además la interacción con la densidad electrónica del anillo aromático ocasiona un efecto de protección sobre este hidrógeno, observando en RMN un desplazamiento a frecuencias menores.

En la tabla IV.9 se muestran las distancias y ángulos de enlaces selectos. Como se observa la distancia de enlace C1-Pd1 es de 1.9830 (19) Å, distancia similar a la que presenta el compuesto dimérico monocarbénico **5a'** que contiene un ligante cloruro enlazado en posición trans al ligante carbeno. En cuanto a los ángulos de enlace como se muestra en la tabla IV.8 son cercanos a 90° por lo cual tiene una geometría cuadrada.

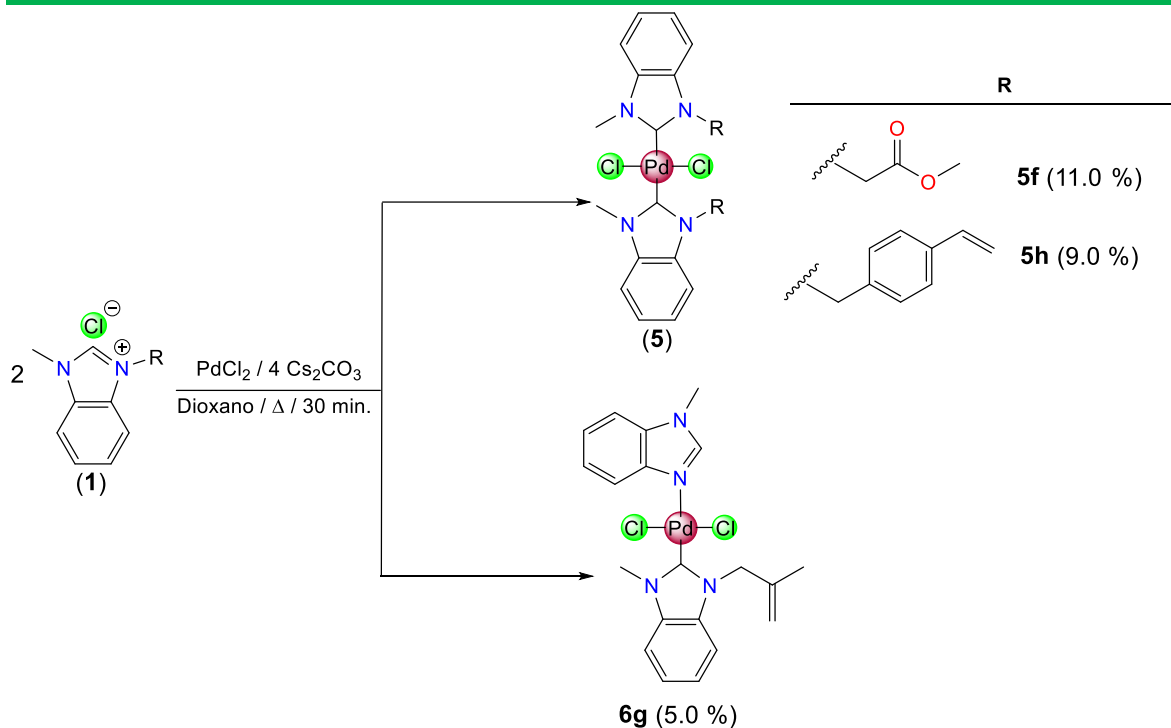
**Tabla IV.9 Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto 5c**

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
<b>Pd1–Cl1</b>	2.3639 (6)	<b>N1–C2</b>	1.386 (3)
<b>Pd1–Cl2</b>	2.3578 (5)	<b>N1–C4</b>	1.463 (3)
<b>Pd1–P1</b>	2.2573 (5)	<b>N2–C1</b>	1.341 (3)
<b>Pd1–C1</b>	1.9830 (19)	<b>N2–C3</b>	1.386 (3)
<b>P1–C12</b>	1.821 (2)	<b>N2–C8</b>	1.470 (3)
<b>P1–C18</b>	1.8301 (19)	<b>C2–C3</b>	1.327 (4)
<b>P1–C24</b>	1.823 (2)	<b>C4–C5</b>	1.504 (3)
<b>N1–C1</b>	1.348 (2)	<b>C5–C6</b>	1.385 (5)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
<b>Cl2–Pd1–Cl1</b>	92.71 (2)	<b>C18–P1–Pd1</b>	115.31 (7)
<b>P1–Pd1–Cl1</b>	177.36 (2)	<b>C24–P1–Pd1</b>	115.75 (8)
<b>P1–Pd1–Cl2</b>	89.929 (19)	<b>C24–P1–C18</b>	101.81 (9)
<b>C1–Pd1–Cl1</b>	86.19 (6)	<b>N1–C1–Pd1</b>	128.05 (15)
<b>C1–Pd1–Cl2</b>	177.89 (6)	<b>N2–C1–Pd1</b>	126.42 (15)
<b>C1–Pd1–P1</b>	91.17 (5)	<b>N2–C1–N1</b>	105.47 (17)
<b>C12–P1–Pd1</b>	110.08 (7)	<b>C3–C2–N1</b>	107.0 (2)
<b>C12–P1–C18</b>	106.53 (10)	<b>C13–C12–P1</b>	122.59 (17)
<b>C12–P1–C24</b>	106.51 (10)	<b>C17–C12–P1</b>	118.68 (17)

#### IV.4.3 Síntesis de complejos carbénicos NHC de paladio (II) empleando ligantes bencimidazólicos

Para la obtención de los complejos carbénicos NHC bencimidazólicos de paladio **5f**, **5h** y **6g** se emplearon dos equivalentes de la sal cuaternaria de bencimidazolio correspondiente con un exceso de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  y un equivalente de  $\text{PdCl}_2$  en las condiciones que se muestran en el esquema IV.13, en el cual podemos observar que al igual que los complejos derivados de imidazolio llegan a formarse los complejos biscarbénicos o en todo caso el complejo monocarbénico con un bencimidazol coordinado por un nitrógeno.

El compuesto **5f** se obtuvo como un sólido de color blanco, mientras que los complejos **5h** y **6g** se obtuvieron como sólidos amarillos, los tres complejos son estables al medio ambiente. Todos los compuestos se obtuvieron después de separar el crudo de reacción mediante ccf empleando hexano: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : $\text{CH}_3\text{CN}$  (70:20:10) como mezcla de elusión. Como se observa en el esquema los porcentajes de rendimientos son bajos, sin embargo, no fue posible mejorarlos ni al cambiar las condiciones de reacción o emplear reacciones de transmetalación.



**Esquema IV.13 Síntesis de los complejos de paladio (II) con bencimidazoles.**

#### IV.4.4 Caracterización de los complejos NHC-Pd (II) con ligantes bencimidazol.

Todos los complejos fueron caracterizados por IR, mientras que los complejos **5f** y **6g** fueron caracterizados mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , mientras que el complejo **5h** solamente por RMN de  $^1\text{H}$ .

##### IV.4.4.1 Caracterización por RMN de los compuestos **5f**, **5h** y **6g**

Los complejos de paladio obtenidos se caracterizaron mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  empleando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , de los compuestos obtenidos, ya no muestran la señal de  $\text{H}^2$  lo cual sugiere la desprotonación de la sal, a diferencia de los complejos carbénicos de imidazolío, los complejos de bencimidazolío no contienen hidrógenos en las posiciones 4 y 5, sin embargo, se pueden observar pequeños cambios de desplazamiento de los protones del anillo de benceno, pero son los desplazamientos en  $^{13}\text{C}$  los que corroboran la coordinación al centro metálico. En la tabla IV.10 se muestran el desplazamiento de los carbonos  $\text{C}^2$  y  $\text{C}^{10}$  los cuales muestran variaciones importantes en comparación con las mostradas en las materias primas.

Tabla IV.10 Desplazamientos químicos ( $\delta$  en ppm) de  $^1\text{H}$  de los complejos  $[\text{PdCl}_2(\text{NHC})_2]$

Estructura	Compuesto	$\text{C}^2$ ( $\delta$ , ppm)	$\text{C}^{10}$ ( $\delta$ , ppm)
	5f	181.9	34.9
	6g	165.6	35.0

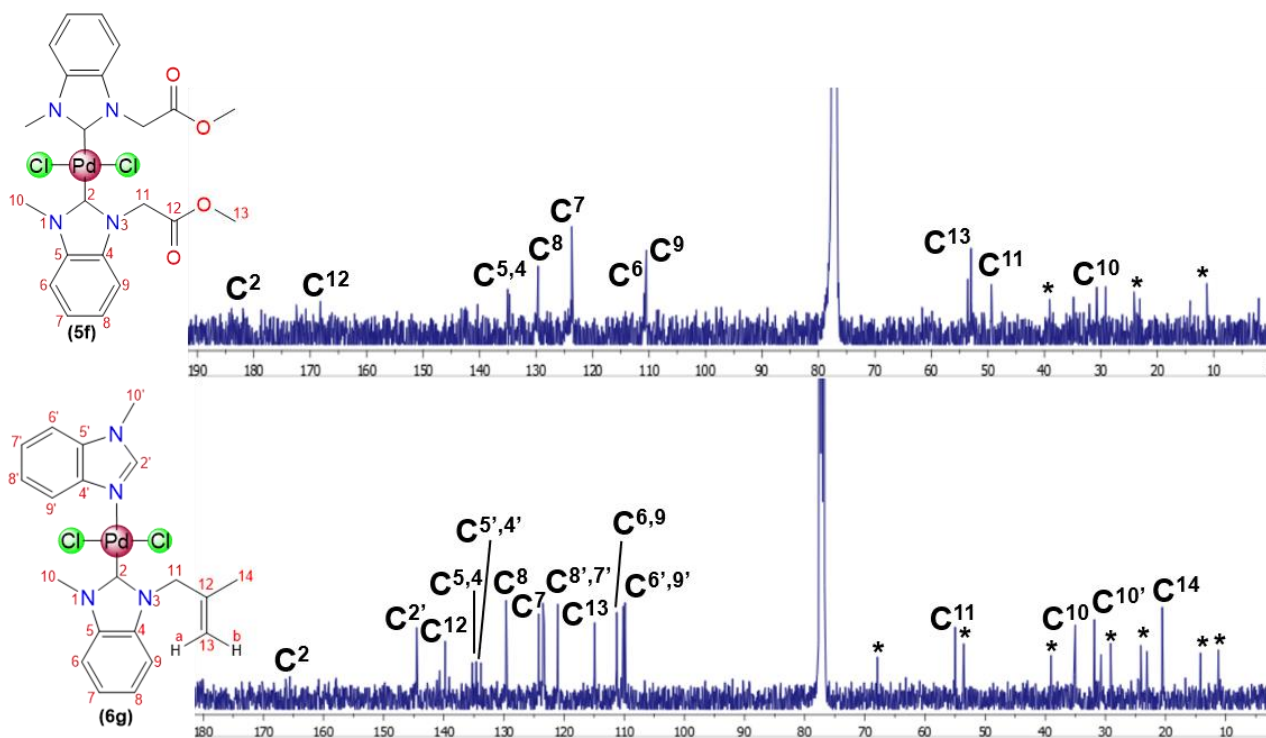


Figura IV.11 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$  en ppm) de los complejos 5f y 6g, en  $\text{CDCl}_3$  a t.a. El cambio más significativo lo presenta el  $\text{C}^2$ , el cual, de estar alrededor de 145 ppm en la sal de benzimidazolio, se desplaza a 180 ppm en el complejo biscarbénico de paladio y en 165 ppm para la especie monocarbénica, esto nos habla de una mayor desprotección del carbono  $\text{C}^2$  debido a la coordinación al centro metálico. Es importante mencionar que al igual que con el resto de los complejos sintetizados en

---

---

este trabajo, los complejos carbénicos de paladio con bencimidazolio se desplazan alrededor de 10 ppm hacia frecuencias altas en comparación con los que contienen anillos de imidazolio. En la figura IV.11 se muestran los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **5f** y **6g**. Debido a la poca cantidad obtenida del complejo **5h** no fue posible su caracterización por RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

#### IV.4.2.2 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo de los compuestos **5f**, **5h** y **6g**

Los espectros de infrarrojo de los compuestos carbénicos de paladio con bencimidazolio se obtuvieron en pastilla de KBr. En los espectros es posible observar las bandas características del anillo de imidazol, así como la de los grupos funcionales que contienen los sustituyentes de los átomos de nitrógeno. En la tabla IV.11 se muestra un resumen de las frecuencias de vibración principales de IR de estos compuestos. Las bandas de vibración correspondientes a los anillos aromáticos C-H<sub>ar</sub> se observan en el intervalo de 3095-3030 cm<sup>-1</sup>, así como las correspondiente a la vibración carbono hidrógeno alifático (C-H<sub>alifático</sub>) en el rango de 2954-2855 cm<sup>-1</sup>. De igual manera se identificó la banda de los carbonilos para el caso del compuesto **5f** en 1752 cm<sup>-1</sup>. Cabe hacer mención que las bandas presentes para estos compuestos de bencimidazol, presentan similitudes con sus análogos de imidazolio.

Tabla IV.11 Principales bandas de vibración (cm<sup>-1</sup>) de los compuestos carbénicos de paladio con bencimidazol

Compuesto	C-H <sub>ar</sub>	C-H <sub>alifático</sub>
<b>5f</b>	3085-3030	2954-2858
<b>5h</b>	3095-3030	2960-2855
<b>6g</b>	3082-3035	2958-2858



---

---

## IV.5 Conclusiones

Se realizó la síntesis de los complejos carbénicos *N*-heterocíclicos de paladio (II) vía transmetalación a partir de los complejos de plata y a partir de la desprotonación de la sal de azolio con Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Se obtuvieron los complejos biscarbénicos de paladio **5a**, **5c**, **5d**, **5f** y **5h** y los complejos monocarbénicos con imidazolio coordinado **6b**, **6e** y **6g**. Se obtuvo al compuesto dimérico de paladio **5a'** y se estudió su reactividad frente a la PPh<sub>3</sub> obteniéndose al complejo **7a**. Todos los complejos obtenidos son especies estables al aire.

Las reacciones de transmetalación no fueron factibles para la síntesis de los complejos carbénicos de paladio, bajo esta ruta solo se pudo obtener a los compuestos **5a** y **5a'**, la ruta más favorable para la síntesis de los complejos de paladio fue a partir de implementar al Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y PdCl<sub>2</sub>.

Tomando los resultados obtenidos, es posible obtener diferentes tipos de complejos carbénicos, ya que depende de la estequiometría empleada se puede obtener al complejo biscarbénico o a la especie dimérica monocarbénica, y si se llega a emplear una base a temperaturas altas de reacción, es posible obtener a la especie biscarbénica o la especie monocarbénica con un imidazol coordinado, el cual se obtiene debido a la pirolisis de la sal cuaternaria de imidazolio.

Se obtuvieron las estructuras moleculares de los compuestos **5a**, **5a'**, **5c** y **7a**, en el caso del compuesto **5c** se observaron interacciones entre los cloros del complejo con los hidrógenos de C8 provocando un anclaje de la molécula que incluso se observa en solución en RMN. De igual manera para el caso del complejo **7a**, debido al impedimento estérico de la trifenilfosfina al encontrarse coordinada en posición *cis* con respecto al carbeno, ocasiona que los hidrógenos de los metilenos sustituyentes se vuelvan heterotópicos.

Los desplazamientos químicos del carbono carbénico en RMN, así como las distancias de enlace C-Pd se ven afectadas dependiendo de la naturaleza del ligante que se encuentre coordinado frente al ligante carbeno.



---

---

## IV.6 Referencias

- [1] Herrmann, W. A., Reisinger, C-P., Spiegler, M., *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 557, 93-96.
- [2] Kantchev, E. A. B., O'Brien, C. J., Organ, M. G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 2768-2813.
- [3] Özdemir, I., Demir, S., Şahin, O., Büyükgüngör, O., Çetinkaya, B., *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 1555-1560.
- [4] Haque, R. A., Hasanudin, N., Hussein, M. A., Ahamed, S. A., Iqbal, M. A., *Inorg. Nano-Met. Chem.*, **2017**, 47, 131-137.
- [5] Fong, T. T. H., Lok, C. N., Chung, C. Y. S., Fung, Y. M. E., Chow, P. K., Wan, P. K., Che, C. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 11935-11939.
- [6] Schroeter, F., Soellner, J., Strassner, T., *ACS Catal.*, **2017**, 7, 3004-3009.
- [7] Budagumpi, S., Haque, R. A., Salman, A. W., *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, 256, 1787-1830.
- [8] Zhu, L., Gao, T. T., Shao, L. X., *Tetrahedron*, **2011**, 67, 5150-5155.
- [9] Viciu, M. S., Germaneau, R. F., Navarro-Fernandez, O., Stevens, E. D., Nolan, S. P., *Organometallics*, **2002**, 21, 5470-5472.
- [10] Haque, R. A., Salman, A. W., Budagumpi, S., Abdullan, A. A. A., Majid, M. S. A., *Metallomics*, **2013**, 5, 760-769.
- [11] Ray, L., Shaikh, M. M., Ghosh, P., *Organometallics*, **2007**, 26, 958-964.
- [12] Bonnet, L. G., Douthwaite, R. E., Hodgson, R., *Organometallics*, **2003**, 22, 4384-4386.
- [13] Douthwaite, R. E., Houghton, J., Kariuki, B. M., *Chem. Commun.*, **2004**, 698-699.
- [14] Liao, C. Y., Chan, K. T., Zeng, J. Y., Hu, C. H., Tu, C. Y., Lee, H. M., *Organometallics*, **2007**, 26, 1692-1702.

- 
- 
- [15] Lebel, H., Janes, M. K., Charette, A. B., Nolan, S. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5046-5047.
- [16] Chan, K.T., Tsai, Y. H., Lin, W. S., Wu, J. R., Chen, S. J., Liao, F. X., Hu, C. H., Lee, H. M., *Organometallics*, **2010**, 29, 463-472.
- [17] Ageshina, A. A., Sterligov, G. K., Rzhnevskiy, S. A., Topchiy, M. A., Chesnokov, G. A., Griбанov, P. S., Melnikova, E. K., Nechaev, M. S., Asachenko, A. F., Bermeshev, M. V., *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 3447-3452.
- [18] Herrmann, W. A., Goossen, L. J., Spiegler, M., *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 547, 357-366.
- [19] Herrmann, W. A., Böhm, V. P. W., Gstöttmayr, C. W. K., Grosche, M., Reisinger, C. P., Weskamp, T., *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 617-618, 616-628.
- [20] Han, Y., Hong, Y. T., Huynh, H. V., *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3159-3165.
- [21] Gök, Y., Aktaş, A., Erdoğan, H., Sari, Y., *Inorganic Chim. Acta*, **2018**, 471, 735-740.
- [22] Sahin, N., Gürbüz, N., Karabıyık, H., Karabıyık, Hasan, Özdemir, İ., *J. Organomet. Chem.*, **2020**, 907, 121076.
- [23] Onar, G., Gürses, C., Karatas, M. O., Balcıoğlu S., Akbay, N., Özdemir, N., Ateş, B., Alici, B., *J. Organomet. Chem.*, **2019**, 886, 48-56.
- [24] Han, Y., Huynh, H. V., Tan, G. K., *Organometallics*, **2007**, 26, 6447-6452.
- [25] Huynh, H. V., Han, Y., Hui Ho, J. H., Tan, G. K., *Organometallics*, **2006**, 25, 3267-3274.
- [26] Ray, S., Mohan, R., Singh, J. K., Samantaray, M. K., Shaikh, M. M., Panda, D., Ghosh, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 15042-15053.
- [27] Lee, J. Y., Lee, J., Chang, Y. Y., Hu, C. H., Wang, N. M., Lee, H. M., *Organometallics*, **2015**, 34, 17, 4359-4368.

---

---

[28] Hussaini, S. Y., Haque, R. A., Fatima, T., Agha, M. T., Abdul Majid, A. M. S., Razali, M. R., *J. Coord. Chem.*, **2018**, 71, 2787-2799.

[29] Martínez, A., Krinsky, J. L., Peñafiel, I., Castellón, S., Loponov, K., Lapkin, A., Godard, C., Claver, C., *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, 5, 310-319.

[30] Ghotbinejad, M., Khosropour, A. R., Mohammadpoor-Baltork, I., Moghadam, M., Tangestaninejad, S., Mirkhani, V., *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **2014**, 385, 78-84.

[31] Akkoç, S., Kayser, V., İlhan, İ. Ö., Hibbs, D. E., Gök, Y., Williams, P. A., Hawkins, B., Lai, F., *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 839, 98-107.

[32] Teyssot, M. L., Jarrousse, A. S., Manin, M., Chevry, A., Roche, S., Norre, F., Beaudoin, C., Morel, L., Boyer, D., Mahiou, R., Gautier, A., *Dalton Trans.*, **2009**, 6894-6902.

[33] Hindi, K. M., Panzner, M. J., Tessier, C. A., Cannon, C. L., Youngs, W. J., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 3859-3884.

---

---

## IV.7 Conclusiones generales

Las sales cuaternarias de imidazolio y bencimidazolio requieren de diferentes rutas de síntesis, esto debido a que la presencia del anillo aromático en la estructura del bencimidazol ocasiona que la sustitución nucleofílica por parte del nitrógeno hacia el halogenuro de alquilo requiera de mayor energía y tiempo de reacción.

Los sustituyentes que contienen las sales cuaternarias de azolio sintetizadas no causan cambios significativos en el desplazamiento químico de RMN del protón H<sup>2</sup> ni del carbono C<sup>2</sup>. Esto último se puede atribuir a que el enlace que forma el nitrógeno cuaternario es directamente con un fragmento -CH<sub>2</sub>- en todos los casos.

La influencia que pueden presentar los diferentes sustituyentes sobre el anillo de imidazol se puede medir en cuanto a la acidez del H<sup>2</sup>, sin embargo, se requieren de estudios que permitan la determinación del pKa de estos compuestos para poder relacionarlo con la reactividad que presentan para la formación de complejos carbénicos de plata vía Ag<sub>2</sub>O.

Los complejos carbénicos de plata (**2a-2h**) y oro (**3a-3h**) mostraron tener diferencias significativas en cuanto a los desplazamientos químicos de C<sup>2</sup> en RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, esto se explica por la distancia de enlace que presenta el carbono con cada uno de estos metales, siendo la distancia de enlace C-Au más corta que la distancia de enlace C-Ag, ocasionando que en los complejos carbénicos de oro el desplazamiento químico de C<sup>2</sup> se dirija a frecuencias más bajas por un mayor efecto de protección.

Los complejos carbénicos de plata y oro sintetizados, mostraron tener actividad biológica frente a bacterias Gram (+) y Gram (-), sin embargo, fueron los complejos de oro los que mostraron valores más altos de inhibición de crecimiento bacteriano.

Es importante mencionar la relación que existe en cuanto la estructura con la actividad bactericida, por lo que siempre es necesario que al diseñar moléculas que presenten esta actividad se opte por usar sustituyentes con enlaces múltiples, grupos aromáticos, grupos nitro y grupos éster, ya que brindan estabilidad al

---

---

complejo permitiendo una lenta liberación de iones metálicos en el medio de cultivo, siendo estos últimos los causantes de la actividad antibacteriana.

Los complejos carbénicos de plata y oro con ligantes bencimidazólicos mostraron tener una actividad antibacteriana mayor que los respectivos complejos imidazólicos, un resultado esperado, debido a que se ha reportado la actividad biológica que presentan los compuestos bencimidazólicos aun sin estar coordinados a un centro metálico.

La oxidación de complejos de oro(I) a oro (III) aún sigue en estudio, ya que se requieren medir los potenciales de oxidación para poder justificar porque solo en compuestos selectos se llevó a cabo dicha oxidación a temperatura ambiente.

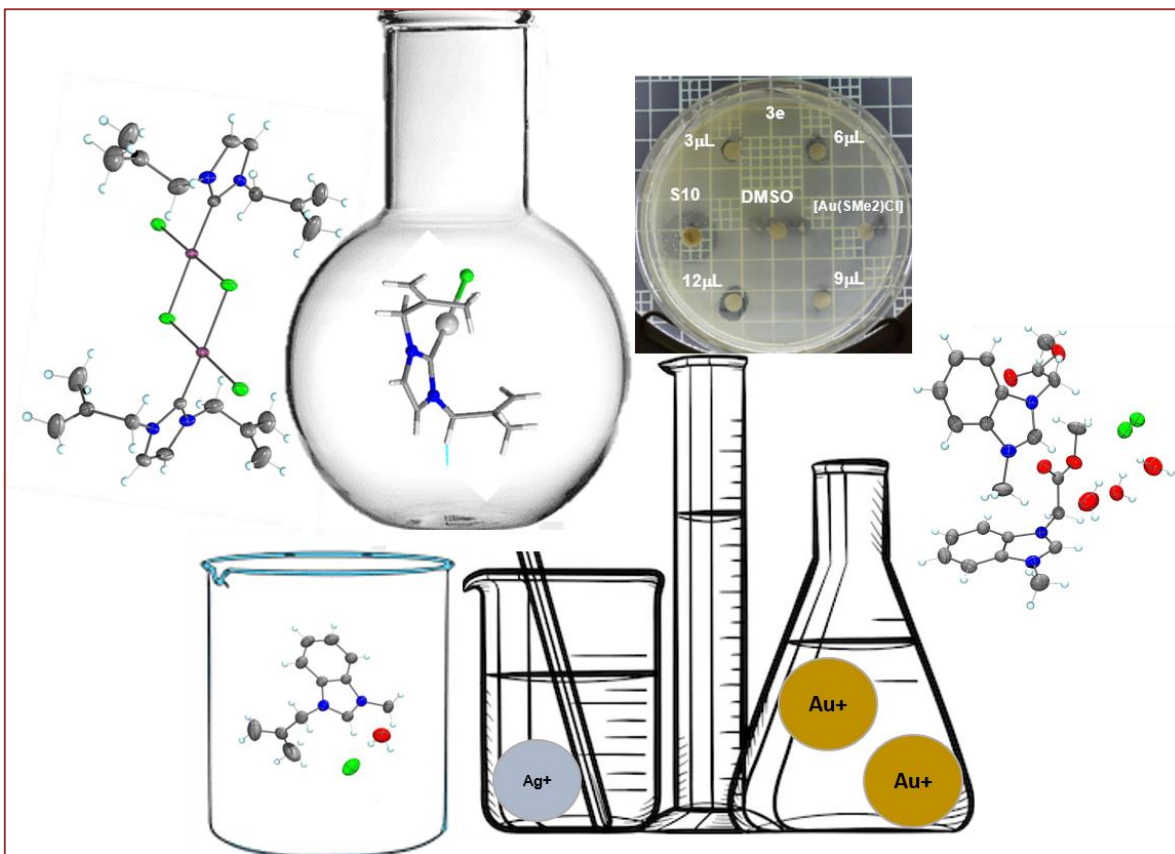
Las rutas de síntesis de los complejos de paladio difieren de las rutas empleadas para la síntesis de complejos de plata y oro. En el caso de paladio al emplear una base para desprotonar las sales de azolio, ocasiona que no sea posible controlar del todo la reacción y por lo tanto se pueden obtener complejos monocarbénicos o biscarbénicos, mientras que, al emplear la síntesis mediante transmetalación vía complejo de plata, es posible la formación de una especie dimérica intermediaria, la que posteriormente se puede transformar en la especie biscarbénica.

Todos los compuestos sintetizados en este trabajo fueron especies estables, que no requirieron de una atmósfera completamente inerte para su síntesis y presentaron una lenta descomposición tanto en solución como en estado sólido.

---

---

# CAPÍTULO V. Descripción de procedimientos experimentales



---

---

## V.1 Instrumentación y Reactivos

Todas las reacciones descritas se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte empleando técnicas Schlenk, todo el material de vidrio utilizado, así como las cánulas se mantuvieron previamente en una estufa a 110 °C durante al menos 12 horas. El disolvente utilizado en cada reacción se evaporó a presión reducida empleando una línea doble de vacío/N<sub>2</sub>.

Los disolventes utilizados fueron tolueno, tetrahidrofurano (THF), diclorometano dioxano y acetonitrilo, en grado HPLC, los cuales se secaron y destilaron previamente como se describe en la literatura [1]. Los reactivos empleados se obtuvieron en Sigma-Aldrich y se utilizaron sin previa purificación.

La purificación de los compuestos sintetizados se realizó mediante filtraciones en celita, cromatografía en capa fina (ccf) de sílica. Todos los compuestos fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas convencionales como espectroscopía infrarroja (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y por difracción de Rayos X de monocristal para los compuestos que se lograron obtener en estado sólido.

## V.2 Equipos

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro GX Perkin Elmer FT-IR system en película de CsI o en KBr. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} se obtuvieron en un equipo Bruker de 400 MHz empleando como disolvente CDCl<sub>3</sub>, todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. El análisis de la estructura de los compuestos en estado sólido se realizó por difracción de rayos X de monocristal empleando una radiación de MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). En análisis de las estructuras de los compuestos **1c** y **5a**, se realizaron mediante difracción de rayos X de monocristal empleando un difractómetro Bruker D8 Venture. Para los compuestos **1f**, **1g**, **2a**, **2d**, **2f**, **2g**, **3a**, **3a'**, **3c**, **3d**, **3g**, **4b**, **4e**, **5a'**, **5c**, **7a** y **9** los datos para su análisis se colectaron en un difractómetro Agilent Gemini. Todas las estructuras fueron resueltas con la solución de estructura SHELXT usando una base intrínseca y refinadas con el paquete SHELXL [2], usando minimización de mínimos cuadrados implementada en la interfaz Olex2 [3]. Todos los átomos diferentes a

---

---

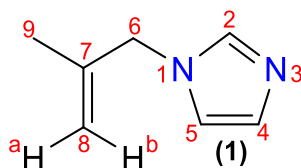
hidrógeno se refinaron anisotrópicamente y las posiciones de los átomos de hidrógeno se calcularon con un parámetro fijo de desplazamiento isotrópico común.

### V.3 Preparación de compuestos.

#### Síntesis del compuesto $C_7H_{10}N_2$ (1)

La síntesis de **1**, se realizó partiendo de los descrito en la literatura [4], en un matraz pera de 100 mL provisto de un agitador magnético se adicionó 2.00 g (29.00 mmol) de imidazol en 20 mL de acetonitrilo seco, y se agregó 2.80 g (116 mmol) de hidruro de sodio y se dejó en agitación en baño de hielo durante 30 minutos con atmósfera de nitrógeno. Pasado el tiempo se retira del baño de hielo y se deja agitando a temperatura ambiente durante 2 h más. Posteriormente se adicionó 2.90 mL (29.00 mmol) de 3-cloro-2-metilpropeno y se colocó a reflujo durante 20 h. La mezcla de reacción se filtró con cánula y la fase líquida se evaporó a vacío hasta obtener un líquido amarillo viscoso correspondiente al compuesto **1** de manera cuantitativa.

#### *Datos espectroscópicos del compuesto 1.*



**RMN de  $^1H$  de 1**,  $CDCl_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 7.46 (1H, s,  $H^2$ ), 7.07 (1H, s,  $H^5$ ), 6.88 (1H, s,  $H^4$ ), 4.96 (1H, s,  $H^{8b}$ ), 4.80 (1H, s,  $H^{8a}$ ), 4.45 (2H, s,  $H^6$ ), 1.68 (3H, s,  $H^9$ ).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  de 1**,  $CDCl_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 140.7 (1C,  $C^2$ ), 137.6 (1C,  $C^7$ ), 129.5 (1C,  $C^4$ ), 119.4 (1C,  $C^5$ ), 114.0 (1C,  $C^8$ ), 53.2 (2C,  $C^6$ ), 19.7 (2C,  $C^9$ ).

**IR de 1 (KBr)  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ):** 3128-3079 (f, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2977-2855 (f, st, C-H), 1849 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1658 (f, st, C=CH<sub>2</sub>), 1562 (f, st, C=N), 1442-1380 (m, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1216 (bd, C-N), 1155 (f, C=N), 920 (bm, st, C=CH<sub>2</sub>), 821 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).



---

---

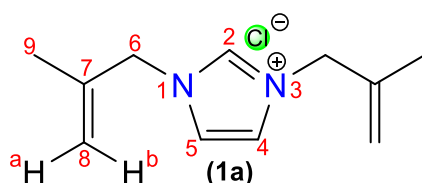
### Síntesis de las sales cuaternarias de imidazolio

En un matraz de 100 mL provisto de un agitador magnético se hizo reaccionar al 1-(2-metilalil)-1H-imidazol (**1**) con el correspondiente halogenuro de alquilo en relación 1:1, a reflujo de THF o tolueno durante 16 hrs. Pasado el tiempo de reacción se observó la formación de un líquido viscoso, el cual se separó por decantación y el residuo se lavó con THF frío (3 x 3 mL) y se evaporó a vacío [5].

- *Síntesis del compuesto  $C_{11}H_{17}N_2Cl$ , [(iPr)<sub>2</sub>Im]Cl (**1a**)*

Se hizo reaccionar 0.500 g (4.09 mmol) de **1** y 0.45 mL (4.60 mmol) de 3-cloro-2-metilpropeno en 8 mL de THF seco y se colocó a reflujo. Se obtuvo un líquido viscoso café correspondiente al compuesto **1a** (0.462 g, 47.00%).

*Datos espectroscópicos del compuesto **1a**.*



**RMN de <sup>1</sup>H de 1a**, CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ (ppm): 11.00 (1H, s, H<sup>2</sup>), 7.27 (2H, s, H<sup>4,5</sup>), 5.12 (2H, s, H<sup>8a</sup>), 4.97 (2H, s, H<sup>8b</sup>), 4.97 (4H, s, H<sup>6</sup>), 1.74 (6H, s, H<sup>9</sup>).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de 1a**, CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ (ppm): 139.3 (1C, C<sup>2</sup>), 138.1 (2C, C<sup>7</sup>), 121.8 (2C, C<sup>4,5</sup>), 117.3 (2C, C<sup>8</sup>), 55.8 (2C, C<sup>6</sup>), 19.8 (2C, C<sup>9</sup>).

**IR de 1a (KBr) v (cm<sup>-1</sup>):** 3130-3078 (f, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2950-2850 (f, st, C-H), 1832 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1660 (f, st, C=CH<sub>2</sub>), 1564 (f, st, C=N), 1450-1410 (m, st (γ), C=C y C=N), 1214 (bd, C-N), 1160 (f, C=N<sup>+</sup>), 916 (bm, st, C=CH<sub>2</sub>), 860-717 (bm, δ (γ), C=C y C=N).

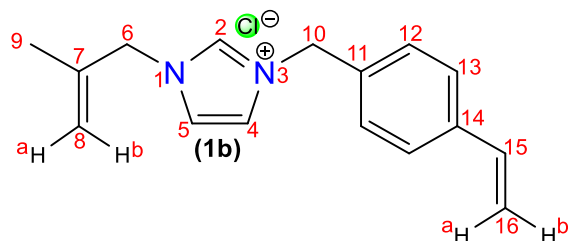
- *Síntesis del compuesto  $C_{16}H_{19}N_2Cl$ , [iPrVIm]Cl (**1b**)*

Se hizo reaccionar 0.320 g (2.62 mmol) de **1** y 0.37 mL (2.62 mmol) de 1-(clorometil)-4-vinilbenceno en 8 mL de THF seco a 50°C. Se obtuvo un líquido viscoso amarillo correspondiente al compuesto **1b** (0.630 g, 87.00%).

---

---

Datos espectroscópicos del compuesto **1b**.



**RMN de  $^1\text{H}$  de **1b****,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 11.21 (1H, s,  $\text{H}^2$ ), 7.42 (4H, s,  $\text{H}^{12,13}$ ), 7.19 (1H, s,  $\text{H}^5$ ), 7.14 (1H, s,  $\text{H}^4$ ), 6.68 (1H, dd,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}} = 17.6, 10.9$  Hz,  $\text{H}^{15}$ ), 5.76 (1H, d,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}} = 17.6$ ,  $\text{H}^{16a}$ ), 5.60 (2H, s,  $\text{H}^{10}$ ), 5.30 (1H, d,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}} = 10.9$  Hz,  $\text{H}^{16b}$ ), 5.12 (1H, s,  $\text{H}^{8a}$ ), 4.97 (1H, s,  $\text{H}^{8b}$ ), 4.90 (2H, s,  $\text{H}^6$ ), 1.74 (3H, s,  $\text{H}^9$ ).

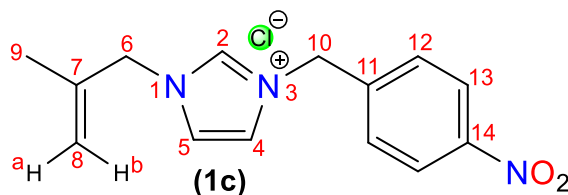
**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **1b****,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 139.0 (1C,  $\text{C}^{14}$ ), 138.9 (1C,  $\text{C}^2$ ), 137.8 (1C,  $\text{C}^7$ ), 135.9 (1C,  $\text{C}^{15}$ ), 132.2 (1C,  $\text{C}^{11}$ ), 129.4 (2C,  $\text{C}^{12}$ ), 127.4 (2C,  $\text{C}^{13}$ ), 121.6 (1C,  $\text{C}^5$ ), 121.5 (1C,  $\text{C}^4$ ), 117.6 (1C,  $\text{C}^8$ ), 115.7 (1C,  $\text{C}^{16}$ ), 55.9 (1C,  $\text{C}^6$ ), 53.4 (1C,  $\text{C}^{10}$ ), 19.8 (1C,  $\text{C}^9$ ).

**IR de **1b** (Csl)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3140-3082 (f, st, C- $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2940-2850 (f, st, C-H), 1845 (bd, = $\text{CH}_2$ ), 1628 (bm, C=C), 1558 (f, st, C=N), 1513 (bm, C= $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 1445-1408 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1215 (bd, C-N), 1152 (f, C= $\text{N}^+$ ), 995 (bm, st, C= $\text{CH}_2$ ), 913 (bm, st, C= $\text{CH}_2$ ), 860-717 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

• **Síntesis del compuesto  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$ , [iPrNIm]Cl (**1c**)**

Se hizo reaccionar 0.120 g (0.818 mmol) de **1** y 168.9 mg (0.818 mmol) de 1-(clorometil)-4-nitrobenceno en 8 mL de THF seco a  $50^\circ\text{C}$ . Se obtuvo un sólido amarillo correspondiente al compuesto **1c** (0.165 g, 69.00%). **Descomposición:**  $136.0^\circ\text{C}$ .

Datos espectroscópicos del compuesto **1c**.



---

---

**RMN de  $^1\text{H}$  de **1c****,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 10.62 (1H, s,  $\text{H}^2$ ), 8.10 (2H, d,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}^2} = 8.6$  Hz,  $\text{H}^{13}$ ), 7.83 (2H, d,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}^2} = 8.6$  Hz,  $\text{H}^{12}$ ), 7.80 (1H, s,  $\text{H}^4$ ), 7.30 (1H, s,  $\text{H}^5$ ), 5.90 (2H, s,  $\text{H}^{10}$ ), 5.06 (1H, s,  $\text{H}^{8a}$ ), 4.94 (1H, s,  $\text{H}^{8b}$ ), 4.84 (2H, s,  $\text{H}^6$ ), 1.68 (3H, s,  $\text{H}^9$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **1c****,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 148.3 (1C,  $\text{C}^{14}$ ), 140.8 (1C,  $\text{C}^{11}$ ), 138.0 (1C,  $\text{C}^2$ ), 137.7 (1C,  $\text{C}^7$ ), 130.3 (2C,  $\text{C}^{12}$ ), 124.4 (2C,  $\text{C}^{13}$ ), 122.9 (1C,  $\text{C}^4$ ), 122.2 (1C,  $\text{C}^5$ ), 117.6 (1C,  $\text{C}^8$ ), 55.8 (1C,  $\text{C}^6$ ), 52.0 (1C,  $\text{C}^{10}$ ), 19.8 (1C,  $\text{C}^9$ ).

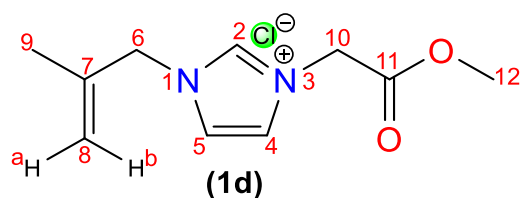
**IR de **1c** (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3130-3060 (f, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2980-2855 (bm, st, C-H), 1760 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1654 (bm, C=C), 1565 (f, st, C=N), 1513 (f, st, NO<sub>2</sub>), 1498 (bm, C=C<sub>ar</sub>), 1445-1408 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1348 (f, st, NO<sub>2</sub>), 1190 (bd, C-N), 1168 (f, C=N<sup>+</sup>), 911 (bm, st, C=CH<sub>2</sub>), 860-717 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 752-739 (bm, st, C-NO<sub>2</sub>).

**Análisis elemental de **1c**, CHN (%):** C: 56.33 (57.71), H: 5.76 (5.49), N: 13.45 (14.30).

- *Síntesis del compuesto  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ , [iPrAcIm]Cl (**1d**)*

Se hizo reaccionar 0.200 g (1.64 mmol) de **1** y 0.15 mL (1.64 mmol) de metil-2-cloroacetato en 8 mL de THF seco a reflujo. Se obtuvo un sólido blanco correspondiente al compuesto **1d** (0.103 g, 28.00%).

*Datos espectroscópicos del compuesto **1d**.*



**RMN de  $^1\text{H}$  de **1d****,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 10.88 (1H, s,  $\text{H}^2$ ), 7.49 (1H, t,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}^2} = 1.5$  Hz,  $\text{H}^4$ ), 7.21 (1H, t,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}^2} = 1.5$  Hz,  $\text{H}^5$ ), 5.61 (2H, s,  $\text{H}^{10}$ ), 5.17 (1H, s,  $\text{H}^{8b}$ ), 5.02 (1H, s,  $\text{H}^{8a}$ ), 4.86 (2H, s,  $\text{H}^6$ ), 3.83 (3H, s,  $\text{H}^{12}$ ), 1.77 (3H, s,  $\text{H}^9$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **1d****,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 166.8 (1C,  $\text{C}^{11}$ ), 139.9 (1C,  $\text{C}^2$ ), 137.6 (1C,  $\text{C}^7$ ), 123.7 (1C,  $\text{C}^4$ ), 121.1 (1C,  $\text{C}^5$ ), 117.8 (1C,  $\text{C}^8$ ), 56.1 (1C,  $\text{C}^6$ ), 53.6 (1C,  $\text{C}^{12}$ ), 50.3 (1C,  $\text{C}^{10}$ ), 19.8 (1C,  $\text{C}^9$ ).

---

---

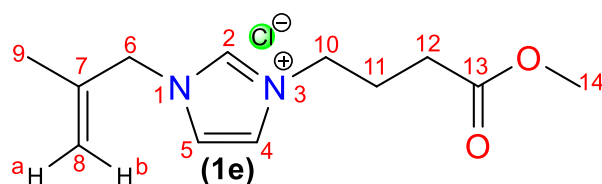
**IR de 1d (Csl)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3148-3085 (f, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2950-2850 (f, st, C-H), 1828 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1753 (f, st, C=O), 1660 (f, st, C=CH<sub>2</sub>), 1566 (f, st, C=N), 1450-1430 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1240 (f, st, OC-O), 1168 (f, C=N<sup>+</sup>), 924 (bm, st, C=CH<sub>2</sub>), 860-717 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

**Análisis elemental de 1d, CHN (%):** C: 51.07 (51.84), H: 6.92 (6.55), N: 11.35 (12.09).

• *Síntesis del compuesto C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl, [iPrBlm]Cl (1e)*

Se hizo reaccionar 0.106 g (0.864 mmol) de **1** y 0.10 mL (0.864 mmol) de metil-4-clorobutanoato en 8 mL de tolueno seco a reflujo. Se obtuvo un líquido café viscoso correspondiente al compuesto **1e** (0.038 g, 17.00%).

*Datos espectroscópicos del compuesto 1e.*



**RMN de <sup>1</sup>H de 1e**, CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 10.97 (1H, s, H<sup>2</sup>), 7.41 (1H, s, H<sup>5</sup>), 7.21 (1H, s, H<sup>4</sup>), 5.41 (1H, s, H<sup>8a</sup>), 5.00 (1H, s, H<sup>8b</sup>), 4.92 (2H, s, H<sup>6</sup>), 4.52 (2H, t, <sup>3</sup>J<sup>1</sup><sub>H-1</sub>H = 7.3 Hz, H<sup>10</sup>), 3.68 (3H, s, H<sup>14</sup>), 2.49 (2H, t, <sup>3</sup>J<sup>1</sup><sub>H-1</sub>H = 6.8 Hz, H<sup>12</sup>), 2.28 (2H, q, <sup>3</sup>J<sup>1</sup><sub>H-1</sub>H = 7.3 Hz, H<sup>11</sup>), 1.75 (3H, s, H<sup>9</sup>).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de 1e**, CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 172.9 (1C, C<sup>13</sup>), 139.0 (1C, C<sup>2</sup>), 137.9 (1C, C<sup>7</sup>), 122.2 (1C, C<sup>5</sup>), 121.5 (1C, C<sup>4</sup>), 117.6 (1C, C<sup>8</sup>), 55.9 (1C, C<sup>6</sup>), 52.1 (1C, C<sup>14</sup>), 49.3 (1C, C<sup>10</sup>), 30.2 (1C, C<sup>12</sup>), 25.7 (1C, C<sup>11</sup>), 19.8 (1C, C<sup>9</sup>).

**IR de 1e (Csl)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3141-3085 (f, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2950-2850 (f, st, C-H), 1845 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1730 (f, st, C=O), 1663 (f, st, C=CH<sub>2</sub>), 1562 (f, st, C=N), 1440-1430 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1202 (f, st, OC-O), 1158 (f, C=N<sup>+</sup>), 924 (bm, st, C=CH<sub>2</sub>), 860-760 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

---

---

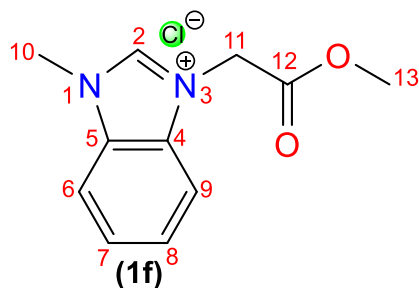
### Síntesis de las sales cuaternarias de bencimidazolio

En un matraz de 100 mL provisto de un agitador magnético se hizo reaccionar al metilbencimidazol con el correspondiente halogenuro de alquilo en relación 1:1, en 5 mL de DMF a 80°C durante 16 hrs. Pasado el tiempo de reacción se concentró en rotavapor y al residuo se le adicionó 5 mL de éter etílico para precipitar la sal [6]. El precipitado obtenido se separó por decantación y se evaporó a vacío.

- *Síntesis del compuesto  $C_{11}H_{13}N_2O_2Cl$ , [MeAcBzIm]Cl (**1f**)*

Se hizo reaccionar 0.120 g (0.908 mmol) de metilbencimidazol y 0.08 mL (0.913 mmol) de metil-2-cloroacetato en 5 mL de DMF. Se obtuvo un sólido blanco correspondiente al compuesto **1f** (0.200 g, 92.00%).

*Datos espectroscópicos del compuesto **1f**.*



**RMN de  $^1H$  de **1f****,  $CDCl_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 11.50 (1H, s,  $H^2$ ), 7.66 (4H, m,  $H^{6-9}$ ), 5.78 (2H, s,  $H^{11}$ ), 4.25 (3H, s,  $H^{10}$ ), 3.82 (3H, s,  $H^{13}$ ).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  de **1f****,  $CDCl_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 166.4 (1C,  $C^{12}$ ), 145.0 (1C,  $C^2$ ), 131.8 (1C,  $C^4$ ), 131.7 (1C,  $C^5$ ), 127.7 (1C,  $C^8$ ), 127.5 (1C,  $C^7$ ), 113.1 (1C,  $C^6$ ), 112.9 (1C,  $C^9$ ), 53.6 (1C,  $C^{13}$ ), 48.0 (1C,  $C^{11}$ ), 34.0 (1C,  $C^{10}$ ).

**IR de **1f** (Csl)  $\nu$  ( $cm^{-1}$ )**: 3158-3046 (f, st, C- $H_{Ar}$ ), 2917-2845 (f, st, C-H), 1744 (f, st, C=O), 1575 (f, st, C=N), 1460-1428 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1235 (f, st, OC-O), 1135 (f, C=N $^+$ ), 794-770 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

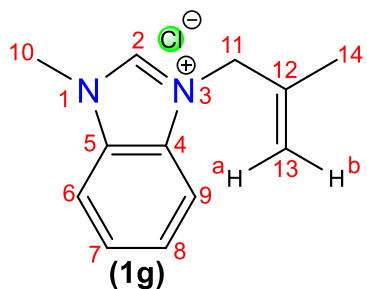
- *Síntesis del compuesto  $C_{12}H_{15}N_2Cl$ , [MeiPrBzIm]Cl (**1g**)*

Se hizo reaccionar 0.100 g (0.757 mmol) de metilbencimidazol y 0.07 mL (0.757 mmol) de 3-cloro-2-metilpropeno en 5 mL de DMF. Se obtuvo un sólido blanco correspondiente al compuesto **1g** (0.137 g, 81.00%).

---

---

Datos espectroscópicos del compuesto **1g**.



**RMN de  $^1\text{H}$  de **1g****,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 11.43 (1H, s,  $\text{H}^2$ ), 7.71 (1H, m,  $\text{H}^9$ ), 7.67 (1H, m,  $\text{H}^6$ ), 7.63 (2H, m,  $\text{H}^{7-8}$ ), 5.24 (2H, s,  $\text{H}^{11}$ ), 5.11 (1H, s,  $\text{H}^{13a}$ ), 4.97 (1H, s,  $\text{H}^{13b}$ ), 4.31 (3H, s,  $\text{H}^{10}$ ), 1.77 (3H, s,  $\text{H}^{14}$ ).

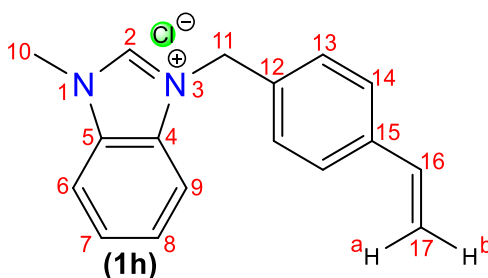
**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **1g****,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 144.4 (1C,  $\text{C}^2$ ), 137.6 (1C,  $\text{C}^{12}$ ), 132.3 (1C,  $\text{C}^5$ ), 131.5 (1C,  $\text{C}^4$ ), 127.3 (2C,  $\text{C}^{7-8}$ ), 116.3 (1C,  $\text{C}^{13}$ ), 113.8 (1C,  $\text{C}^6$ ), 113.0 (1C,  $\text{C}^9$ ), 53.7 (1C,  $\text{C}^{11}$ ), 34.0 (1C,  $\text{C}^{10}$ ), 19.9 (1C,  $\text{C}^{14}$ ).

**IR de **1g** (Csl)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )**: 3154-3030 (f, st, C- $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2917-2845 (f, st, C-H), 1845 (bd, = $\text{CH}_2$ ), 1658 (bm, st, C= $\text{CH}_2$ ), 1568 (f, st, C=N), 1460-1428 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1127 (m, C= $\text{N}^+$ ), 794-770 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

• **Síntesis del compuesto  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$ , [MeVBzIm]Cl (**1h**)**

Se hizo reaccionar 0.100 g (0.757 mmol) de metilbenzimidazol y 0.11 mL (0.757 mmol) de 1-(clorometil)-4-vinilbenzo en 5 mL de DMF. Se obtuvo un sólido amarillo correspondiente al compuesto **1h** (0.186 g, 86.00%).

Datos espectroscópicos del compuesto **1h**.



**RMN de  $^1\text{H}$  de **1h****,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 11.70 (1H, s,  $\text{H}^2$ ), 7.57 (4H, tdd,  $^3J_{\text{H}^9-\text{H}^6} = 12.8$ ,  $^3J_{\text{H}^9-\text{H}^8} = 6.8$ ,  $^3J_{\text{H}^9-\text{H}^7} = 1.3$  Hz,  $\text{H}^{6-9}$ ), 7.44 (2H, d,  $^3J_{\text{H}^{14}-\text{H}^{15}} = 8.3$  Hz,  $\text{H}^{14}$ ), 7.33 (2H, d,  $^3J_{\text{H}^{14}-\text{H}^{15}} =$

---

---

8.2 Hz, H<sup>13</sup>), 6.63 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sup>H-<sup>1</sup>H</sup> = 17.6, 10.9 Hz, H<sup>16</sup>), 5.84 (2H, s, H<sup>11</sup>), 5.71 (1H, d, <sup>3</sup>J<sup>H-<sup>1</sup>H</sup> = 17.6 Hz, H<sup>17a</sup>), 5.25 (1H, d, <sup>3</sup>J<sup>H-<sup>1</sup>H</sup> = 10.9 Hz, H<sup>17b</sup>), 4.27 (3H, s, H<sup>10</sup>).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de 1h**, CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ (ppm): 144.1 (1C, C<sup>2</sup>), 138.7 (1C, C<sup>15</sup>), 135.9 (1C, C<sup>16</sup>), 132.3 (1C, C<sup>5</sup>), 132.1 (1C, C<sup>4</sup>), 131.1 (1C, C<sup>12</sup>), 128.7 (1C, C<sup>14</sup>), 127.3 (2C, C<sup>7-8</sup>), 127.2 (1C, C<sup>13</sup>), 115.4 (1C, C<sup>17</sup>), 113.8 (1C, C<sup>6</sup>), 112.9 (1C, C<sup>9</sup>), 51.4 (1C, C<sup>11</sup>), 33.9 (1C, C<sup>10</sup>).

**IR de 1h (Csl) ν (cm<sup>-1</sup>):** 3137-3077 (f, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2934-2870 (f, st, C-H), 1628 (bm, C=C), 1566 (f, st, C=N), 1516 (bm, C=C<sub>ar</sub>), 1452-1406 (bm, st (γ), C=C y C=N), 1218 (bd, C-N), 1120 (f, C=N<sup>+</sup>), 855-760 (bm, δ (γ), C=C y C=N).

**Análisis elemental de 1h, CHN (%):** C: 67.08 (71.69), H: 6.84 (6.02), N: 8.24 (9.84).

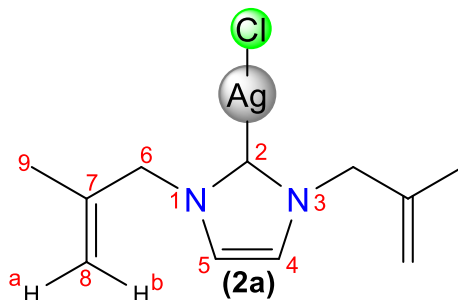
#### Síntesis de complejos carbénicos de plata derivados de imidazolio

En un matraz bola de 100 mL, provisto de un agitador magnético se hizo reaccionar al Ag<sub>2</sub>O con la sal de imidazolio correspondiente en estequiometría 1:2 en 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco, a reflujo durante 5 h [5]. La mezcla de reacción se filtró en celita y se evaporó a vacío.

- *Síntesis del compuesto C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>AgCl, [(iPr)<sub>2</sub>Im]AgCl (2a)*

Se hizo reaccionar 0.055 g (0.26 mmol) de **1a** con 0.030 g (0.13 mmol) de Ag<sub>2</sub>O en 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se obtuvo un líquido viscoso café correspondiente al compuesto **2a** (0.078 g, 95.00%), **P.F:** 76 °C.

*Datos espectroscópicos del compuesto 2a.*



**RMN de <sup>1</sup>H de 2a**, CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ (ppm): 6.98 (2H, s, H<sup>4,5</sup>), 4.97 (2H, s, H<sup>8b</sup>), 4.79 (2H, s, H<sup>8a</sup>), 4.60 (4H, s, H<sup>6</sup>), 1.64 (6H, s, H<sup>9</sup>).

---

---

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de 2a**,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 180.8 (1C,  $\text{C}^2$ ), 140.1 (2C,  $\text{C}^7$ ), 121.5 (2C,  $\text{C}^{4,5}$ ), 115.1 (2C,  $\text{C}^8$ ), 58.0 (2C,  $\text{C}^6$ ), 19.8 (2C,  $\text{C}^9$ ).

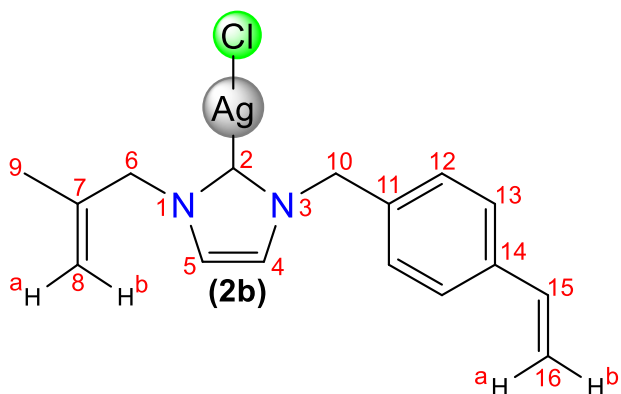
**IR de 2a (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3148-3086 (f, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2950-2850 (f, st, C-H), 1830 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1656 (f, st, C=CH<sub>2</sub>), 1454-1408 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1232 (f C-N-C), 911 (bm, st, C=CH<sub>2</sub>), 825-740 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

**Análisis elemental de 2a, CHN (%):** C: 41.17 (41.34), H: 5.33 (5.07), N: 8.26 (8.77).

• *Síntesis del compuesto  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{AgCl}$ , [iPrVIm]AgCl (2b)*

Se hizo reaccionar 0.035 g (0.13 mmol) de **1b** con 0.015 g (0.06 mmol) de  $\text{Ag}_2\text{O}$  en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se obtuvo un sólido color blanco correspondiente al compuesto **2b** (0.036 g, 74.00%).

*Datos espectroscópicos del compuesto 2b.*



**RMN de  $^1\text{H}$  de 2b**,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 7.39 (2H, d,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 8.0$  Hz,  $\text{H}^{13}$ ), 7.19 (2H, d,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 8.0$  Hz,  $\text{H}^{12}$ ), 6.96 (1H, d,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 1.4$  Hz,  $\text{H}^4$ ), 6.94 (1H, d,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 1.4$  Hz,  $\text{H}^5$ ), 6.69 (1H, dd,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 17.6, 10.9$  Hz,  $\text{H}^{15}$ ), 5.75 (1H, d,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 17.6$  Hz,  $\text{H}^{16a}$ ), 5.28 (1H, d,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 10.5$  Hz,  $\text{H}^{16b}$ ), 5.27 (2H, s,  $\text{H}^{10}$ ), 5.02 (1H, s,  $\text{H}^{8a}$ ), 4.84 (1H, s,  $\text{H}^{8b}$ ), 4.63 (2H, s,  $\text{H}^6$ ), 1.69 (3H, s,  $\text{H}^9$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de 2b**,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 180.4 (1C,  $\text{C}^2$ ), 140.1 (1C,  $\text{C}^{11}$ ), 138.3 (1C,  $\text{C}^{14}$ ), 136.1 (1C,  $\text{C}^{15}$ ), 134.8 (1C,  $\text{C}^7$ ), 128.1 (2C,  $\text{C}^{12}$ ), 127.1 (2C,  $\text{C}^{13}$ ), 121.8 (1C,  $\text{C}^5$ ), 121.3 (1C,  $\text{C}^4$ ), 115.4 (1C,  $\text{C}^8$ ), 115.1 (1C,  $\text{C}^{16}$ ), 58.2 (1C,  $\text{C}^6$ ), 55.8 (1C,  $\text{C}^{10}$ ), 20.0 (1C,  $\text{C}^9$ ).



---

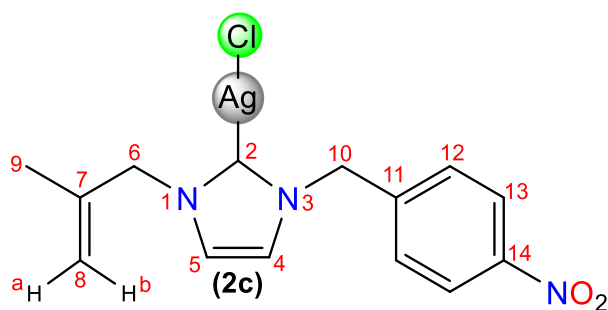
---

**IR de 2b (Csl)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3158-3084 (f, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2973-2859 (f, st, C-H), 1827 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1667 (bm, C=C), 1512 (bm, C=C<sub>ar</sub>), 1455-1379 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1233 (f, C-N-C), 992 (bm, st, C=CH<sub>2</sub>), 912 (bm, st, C=CH<sub>2</sub>), 857-715 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

• **Síntesis del compuesto  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{AgCl}$ , [iPrNIm]AgCl (**2c**)**

Se hizo reaccionar 0.040 g (0.14 mmol) de **1c** con 0.016 g (0.07 mmol) de Ag<sub>2</sub>O en 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se obtuvo un sólido color blanco correspondiente al compuesto **2c** (0.054 g, 98.00%), **P.F:** 67 °C.

*Datos espectroscópicos del compuesto 2c.*



**RMN de  $^1\text{H}$  de 2c**, CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.18 (2H, d,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}} = 8.5$  Hz, H<sup>13</sup>), 7.39 (2H, d,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}} = 8.5$  Hz, H<sup>12</sup>), 7.03 (1H, d,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}} = 1.4$  Hz, H<sup>4</sup>), 7.01 (1H, d,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}} = 1.4$  Hz, H<sup>5</sup>), 5.47 (2H, s, H<sup>10</sup>), 5.01 (1H, s, H<sup>8a</sup>), 4.84 (1H, s, H<sup>8b</sup>), 4.66 (2H, s, H<sup>6</sup>), 1.68 (3H, s, H<sup>9</sup>).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de 2c**, CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 181.9 (1C, C<sup>2</sup>), 148.1 (1C, C<sup>14</sup>), 142.9 (1C, C<sup>11</sup>), 140.0 (1C, C<sup>7</sup>), 128.5 (2C, C<sup>12</sup>), 124.4 (2C, C<sup>13</sup>), 122.3 (1C, C<sup>4</sup>), 121.5 (1C, C<sup>5</sup>), 115.5 (1C, C<sup>8</sup>), 58.2 (1C, C<sup>6</sup>), 54.9 (1C, C<sup>10</sup>), 19.9 (1C, C<sup>9</sup>).

**IR de 2c (Csl)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3165-3055 (f, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2976-2856 (bm, st, C-H), 1790 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1671 (bm, C=C), 1524 (f, st, NO<sub>2</sub>), 1495 (bm, C=C<sub>ar</sub>), 1454-1413 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1348 (f, st, NO<sub>2</sub>), 1237 (m, C-N-C), 915 (bm, st, C=CH<sub>2</sub>), 860-735 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 735-710 (bm, st, C-NO<sub>2</sub>).

**Análisis elemental de 2c, CHN (%):** C: 42.61 (42.04), H: 4.39 (3.80), N: 9.67 (10.49).

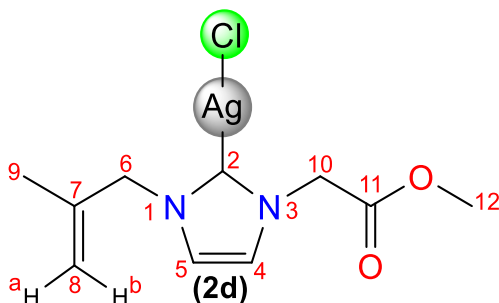
---

---

- *Síntesis del compuesto  $C_{10}H_{14}N_2O_2AgCl$ , [iPrAclm]AgCl (**2d**)*

Se hizo reaccionar 0.030 g (0.13 mmol) de **1d** con 0.015 g (0.07 mmol) de  $Ag_2O$  en 5 mL de  $CH_2Cl_2$ . Se obtuvo un líquido viscoso color café correspondiente al compuesto **2d** (0.040 g, 92.00%), **P.F.**: 86 °C.

*Datos espectroscópicos del compuesto **2d**.*



**RMN de  $^1H$  de **2d****,  $CDCl_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 7.09 (1H, d,  $^3J_{H-^1H} = 1.8$  Hz,  $H^4$ ), 7.00 (1H, d,  $^3J_{H-^1H} = 1.8$  Hz,  $H^5$ ), 4.99 (1H, s,  $H^{8b}$ ), 4.95 (2H, s,  $H^{10}$ ), 4.83 (1H, s,  $H^{8a}$ ), 4.63 (2H, s,  $H^6$ ), 3.78 (3H, s,  $H^{12}$ ), 1.67 (3H, s,  $H^9$ ).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  de **2d****,  $CDCl_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 182.5 (1C,  $C^2$ ), 168.0 (1C,  $C^{11}$ ), 140.0 (1C,  $C^7$ ), 122.5 (1C,  $C^4$ ), 121.7 (1C,  $C^5$ ), 115.4 (1C,  $C^8$ ), 58.1 (1C,  $C^6$ ), 52.6 (1C,  $C^{10}$ ), 53.0 (1C,  $C^{12}$ ), 19.9 (1C,  $C^9$ ).

**IR de **2d** (Csl)  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ):** 3154-3095 (f, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2985-2855 (f, st, C-H), 1751 (f, st, C=O), 1640 (f, st, C=CH<sub>2</sub>), 1452-1430 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1233 (f, st, OC-O), 912 (bm, st, C=CH<sub>2</sub>), 826-710 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

**Análisis elemental de **2d**, CHN (%):** C: 36.28 (35.58), H: 4.63 (4.18), N: 7.79 (8.29).

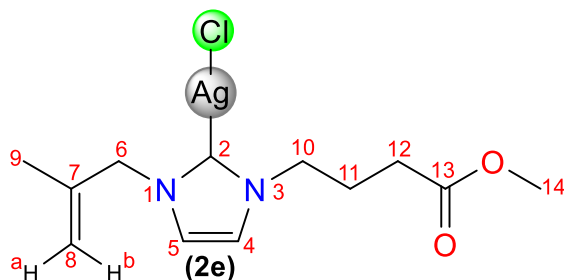
- *Síntesis del compuesto  $C_{12}H_{18}N_2O_2AgCl$ , [iPrBlm]AgCl (**2e**)*

Se hizo reaccionar 0.023 g (0.09 mmol) de **1e** con 0.010 g (0.05 mmol) de  $Ag_2O$  en 5 mL de  $CH_2Cl_2$ . Se obtuvo un líquido viscoso color café correspondiente al compuesto **2e** (0.024 g, 76.00%).

---

---

Datos espectroscópicos del compuesto **2e**.



**RMN de  $^1\text{H}$  de **2e****,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 7.05 (1H, d,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 1.8$  Hz,  $\text{H}^5$ ), 6.97 (1H, d,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 1.8$  Hz,  $\text{H}^4$ ), 5.01 (1H, m,  $\text{H}^{8a}$ ), 4.83 (1H, m,  $\text{H}^{8b}$ ), 4.61 (2H, s,  $\text{H}^6$ ), 4.17 (2H, t,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 7.2$  Hz,  $\text{H}^{10}$ ), 3.69 (3H, s,  $\text{H}^{14}$ ), 2.34 (2H, t,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 7.1$  Hz,  $\text{H}^{12}$ ), 2.13 (2H, q,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 7.1$  Hz,  $\text{H}^{11}$ ), 1.67 (3H, s,  $\text{H}^9$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  de **2e****,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 180.2 (1C,  $\text{C}^2$ ), 172.8 (1C,  $\text{C}^{13}$ ), 140.7 (1C,  $\text{C}^7$ ), 121.5 (1C,  $\text{C}^4$ ), 121.4 (1C,  $\text{C}^5$ ), 115.4 (1C,  $\text{C}^8$ ), 58.1 (1C,  $\text{C}^6$ ), 52.1 (1C,  $\text{C}^{14}$ ), 51.1 (1C,  $\text{C}^{10}$ ), 30.5 (1C,  $\text{C}^{12}$ ), 26.7 (1C,  $\text{C}^{11}$ ), 19.9 (1C,  $\text{C}^9$ ).

**IR de **2e** (Csl)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3118-3050 (f, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2980-2852 (f, st, C-H), 1732 (f, st, C=O), 1673 (f, st, C=CH<sub>2</sub>), 1438-1421 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1228 (f, st, OC-O), 911 (bm, st, C=CH<sub>2</sub>), 816-736 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

Síntesis de complejos carbénicos de plata derivados de bencimidazolío

En un matraz bola de 100 mL, provisto de un agitador magnético se hizo reaccionar al  $\text{Ag}_2\text{O}$  con la sal de bencimidazolío correspondiente en estequiometría 1:2 en 8 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco, a reflujo durante 24 h [6]. La mezcla de reacción se filtró en celita y se evaporó a vacío.

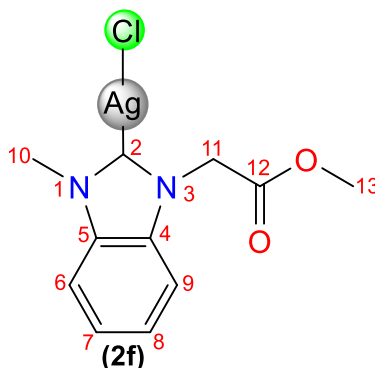
• *Síntesis del compuesto  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{AgCl}$ , [MeAcBzIm]AgCl (**2f**)*

Se hizo reaccionar 0.025 g (0.10 mmol) de **1f** con 0.012 g (0.05 mmol) de  $\text{Ag}_2\text{O}$  en 8 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se obtuvo un sólido amarillento correspondiente al compuesto **2f** (0.032g, 87.00%).

---

---

Datos espectroscópicos del compuesto **2f**.



**RMN de  $^1\text{H}$  de **2f****,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 7.50 (1H, m,  $\text{H}^6$ ), 7.43 (2H, m,  $\text{H}^{7,8}$ ), 7.35 (1H, m,  $\text{H}^9$ ), 5.25 (2H, s,  $\text{H}^{11}$ ), 4.06 (3H, s,  $\text{H}^{10}$ ), 3.80 (3H, s,  $\text{H}^{13}$ ).

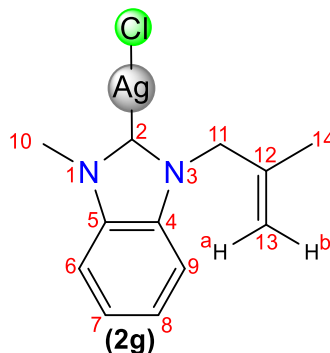
**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **2f****,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 191.1 (1C,  $\text{C}^2$ ), 167.7 (1C,  $\text{C}^{12}$ ), 134.4 (1C,  $\text{C}^5$ ), 133.9 (1C,  $\text{C}^4$ ), 124.7 (1C,  $\text{C}^8$ ), 124.6 (1C,  $\text{C}^7$ ), 111.6 (1C,  $\text{C}^6$ ), 111.2 (1C,  $\text{C}^9$ ), 53.1 (1C,  $\text{C}^{13}$ ), 50.2 (1C,  $\text{C}^{11}$ ), 36.1 (1C,  $\text{C}^{10}$ ).

**IR de **2f** (CsI)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3105-3030 (bm, st, C- $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2953-2846 (f, st, C-H), 1730 (f, st, C=O), 1484-1412 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1224 (f, st, OC-O), 812-721 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

- **Síntesis del compuesto  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{AgCl}$ , [MeiPrBzIm]AgCl (**2g**)**

Se hizo reaccionar 0.030 g (0.14 mmol) de **1g** con 0.016 g (0.07 mmol) de  $\text{Ag}_2\text{O}$  en 8 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se obtuvo un sólido blanco correspondiente al compuesto **2g** (0.044g, 98.00%)

Datos espectroscópicos del compuesto **2g**.



---

---

**RMN de  $^1\text{H}$  de **2g****,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 7.44 (2H, m,  $\text{H}^{6,9}$ ), 7.40 (2H, m,  $\text{H}^{7,8}$ ), 5.01 (1H, s,  $\text{H}^{13a}$ ), 4.94 (2H, s,  $\text{H}^{11}$ ), 4.82 (1H, s,  $\text{H}^{13b}$ ), 4.04 (3H, s,  $\text{H}^{10}$ ), 1.71 (3H, s,  $\text{H}^{14}$ ).

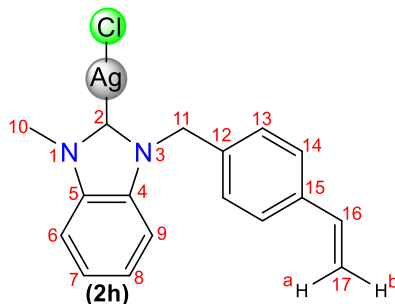
**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **2g****,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 189.3 (1C,  $\text{C}^2$ ), 139.2 (1C,  $\text{C}^{12}$ ), 134.5 (1C,  $\text{C}^5$ ), 133.8 (1C,  $\text{C}^4$ ), 124.4 (2C,  $\text{C}^{7,8}$ ), 114.7 (1C,  $\text{C}^{13}$ ), 112.1 (1C,  $\text{C}^6$ ), 111.4 (1C,  $\text{C}^9$ ), 55.6 (1C,  $\text{C}^{11}$ ), 36.0 (1C,  $\text{C}^{10}$ ), 20.1 (1C,  $\text{C}^{14}$ ).

**IR de **2g** (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3085-3008 (bm, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2973-2855 (f, st, C-H), 1934-1854 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1656 (m, st, C=CH<sub>2</sub>), 1480-1440 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 809-785 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

- *Síntesis del compuesto  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{AgCl}$ , [MeiPrBzIm]AgCl (**2h**)*

Se hizo reaccionar 0.026 g (0.08 mmol) de **1h** con 0.010 g (0.04 mmol) de  $\text{Ag}_2\text{O}$  en 8 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se obtuvo un sólido amarillo correspondiente al compuesto **2h** (0.029 g, 92.00%).

*Datos espectroscópicos del compuesto **2h**.*



**RMN de  $^1\text{H}$  de **2h****,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 7.47 (2H, m,  $\text{H}^{6,9}$ ), 7.40 (2H, m,  $\text{H}^{7,8}$ ), 7.34 (2H, d,  $^3J_{\text{H}^{14}-\text{H}^{13}} = 7.6$  Hz,  $\text{H}^{14}$ ), 7.23 (2H, d,  $^3J_{\text{H}^{14}-\text{H}^{13}} = 8.0$  Hz,  $\text{H}^{13}$ ), 6.65 (1H, dd,  $^3J_{\text{H}^{16}-\text{H}^{17a}} = 17.7$ , 10.9 Hz,  $\text{H}^{16}$ ), 5.71 (1H, d,  $^3J_{\text{H}^{16}-\text{H}^{17a}} = 17.6$  Hz,  $\text{H}^{17a}$ ), 5.58 (2H, s,  $\text{H}^{11}$ ), 5.24 (1H, d,  $^3J_{\text{H}^{16}-\text{H}^{17b}} = 10.9$  Hz,  $\text{H}^{17b}$ ), 4.06 (3H, s,  $\text{H}^{10}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **2h****,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 189.0 (1C,  $\text{C}^2$ ), 138.1 (1C,  $\text{C}^{15}$ ), 136.1 (1C,  $\text{C}^{16}$ ), 134.4 (1C,  $\text{C}^{12}$ ), 133.7 (1C,  $\text{C}^5$ ), 133.6 (1C,  $\text{C}^4$ ), 127.6 (1C,  $\text{C}^{13}$ ), 127.0 (1C,  $\text{C}^{14}$ ), 124.5 (2C,  $\text{C}^{7,8}$ ), 114.9 (1C,  $\text{C}^{17}$ ), 112.2 (1C,  $\text{C}^6$ ), 111.5 (1C,  $\text{C}^9$ ), 53.4 (1C,  $\text{C}^{11}$ ), 36.1 (1C,  $\text{C}^{10}$ ).

---

---

**IR de 2h (Csl)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3050 (f, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2930-2850 (bm, st, C-H), 1630 (bm, C=C), 1512 (bm, C=C<sub>ar</sub>), 1460-1409 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1222 (f, C-N-C), 855-750 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

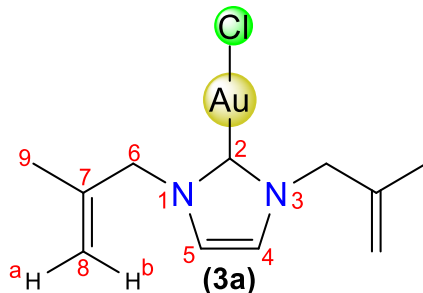
*Síntesis de complejos carbénicos de oro (I)*

En un matraz bola de 100 mL, provisto de un agitador magnético se hizo reaccionar al [Au(SMe<sub>2</sub>)Cl] con el complejo carbénico de plata correspondiente en estequiometría 1:1 en 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco, en baño de hielo (0°C) durante 6 h [5]. La mezcla de reacción se filtró en celita y se evaporó a vacío.

• *Síntesis del compuesto C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>AuCl, [(iPr)<sub>2</sub>Im]AuCl (3a)*

Se hizo reaccionar 0.015 g (0.05 mmol) de **2a** con 0.014 g (0.05 mmol) de [Au(SMe<sub>2</sub>)Cl] en 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se obtuvo de manera cuantitativa un sólido blanco correspondiente al complejo **3a** (0.020 g), **P.F:** 80 °C.

*Datos espectroscópicos del compuesto 3a.*



**RMN de <sup>1</sup>H de 3a**, CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 6.95 (2H, s, H<sup>4,5</sup>), 5.00 (2H, s, H<sup>8a</sup>), 4.84 (2H, s, H<sup>8b</sup>), 4.74 (4H, s, H<sup>6</sup>), 1.70 (6H, s, H<sup>9</sup>).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de 3a**, CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 172.2 (1C, C<sup>2</sup>), 139.8 (2C, C<sup>7</sup>), 120.8 (2C, C<sup>4,5</sup>), 115.3 (2C, C<sup>8</sup>), 57.4 (2C, C<sup>6</sup>), 19.9 (2C, C<sup>9</sup>).

**IR de 3a (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3159-3080 (f, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2972-2858 (f, st, C-H), 1820 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1656 (f, st, C=CH<sub>2</sub>), 1458-1415 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1240 (f C-N-C), 898 (bm, st, C=CH<sub>2</sub>), 792-740 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

**Análisis elemental de 3a, CHN (%):** C: 32.45 (32.33), H: 4.08 (3.95), N: 6.74 (6.86).

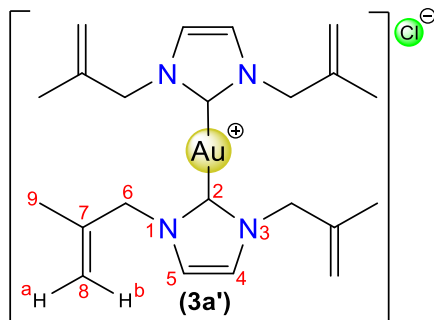
---

---

- *Síntesis del compuesto  $C_{22}H_{32}N_4AuCl$ ,  $[(iPr)_2Im]_2AuCl$  (**3a'**)*

Se hizo reaccionar 0.030 g **2a** (0.09 mmol) con 0.013 g (0.045 mmol) de  $[Au(SMe_2)Cl]$  en 5 mL de  $CH_2Cl_2$ . Se obtuvo un sólido blanco correspondiente a la mezcla de los complejos **3a/3a'**, obteniendo un rendimiento espectroscópico por RMN de  $^1H$  de **3a'** (0.011 g, 41.00%).

*Datos espectroscópicos del compuesto **3a'**.*



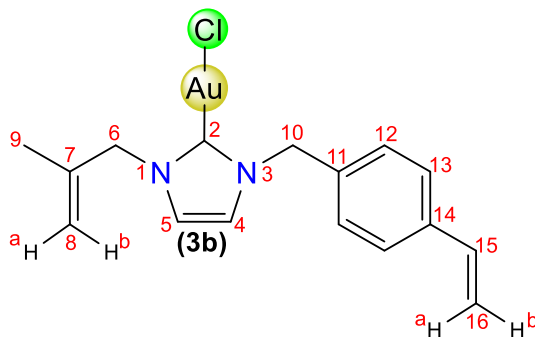
**RMN de  $^1H$  de **3a'****,  $CDCl_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 7.14 (4H, s,  $H^{4,5}$ ), 5.00 (4H, s,  $H^{8a}$ ), 4.80 (4H, s,  $H^{8b}$ ), 4.74 (8H, s,  $H^6$ ), 1.73 (12H, s,  $H^9$ ).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  de **3a'****,  $CDCl_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 184.8 (2C,  $C^2$ ), 140.3 (4C,  $C^7$ ), 122.1 (4C,  $C^{4,5}$ ), 114.7 (4C,  $C^8$ ), 57.2 (4C,  $C^6$ ), 20.1 (4C,  $C^9$ ).

- *Síntesis del compuesto  $C_{16}H_{18}N_2AuCl$ ,  $[iPrVIm]AuCl$  (**3b**)*

Se hizo reaccionar 0.016 g (0.04 mmol) de **2b** con 0.012 g (0.04 mmol) de  $[Au(SMe_2)Cl]$  en 5 mL de  $CH_2Cl_2$ . Se obtuvo un sólido blanco correspondiente al complejo **3b** (0.023 g, 85.00%). **Descomposición:** 80°C.

*Datos espectroscópicos del compuesto **3b**.*



**RMN de  $^1\text{H}$  de **3b****,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 7.39 (2H, d,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 8.2$  Hz,  $\text{H}^{13}$ ), 7.28 (2H, d,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 8.2$  Hz,  $\text{H}^{12}$ ), 6.91 (1H, d,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 2.0$  Hz,  $\text{H}^5$ ), 6.88 (1H, d,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 2.0$  Hz,  $\text{H}^4$ ), 6.69 (1H, dd,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 17.6, 10.9$  Hz,  $\text{H}^{15}$ ), 5.75 (1H, dd,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 17.6, 0.70$  Hz,  $\text{H}^{16\text{a}}$ ), 5.37 (2H, s,  $\text{H}^{10}$ ), 5.28 (1H, dd,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 10.9, 0.70$  Hz,  $\text{H}^{16\text{b}}$ ), 5.01 (1H, t,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 1.0$  Hz,  $\text{H}^{8\text{a}}$ ), 4.85 (1H, t,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 1.0$  Hz,  $\text{H}^{8\text{b}}$ ), 4.75 (2H, s,  $\text{H}^6$ ), 1.72 (3H, s,  $\text{H}^9$ ).

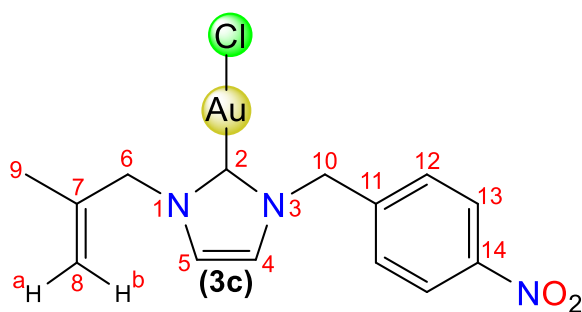
**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **3b****,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 171.8 (1C,  $\text{C}^2$ ), 139.8 (1C,  $\text{C}^{11}$ ), 138.3 (1C,  $\text{C}^{14}$ ), 136.1 (1C,  $\text{C}^{15}$ ), 134.5 (1C,  $\text{C}^7$ ), 128.4 (2C,  $\text{C}^{12}$ ), 127.0 (2C,  $\text{C}^{13}$ ), 121.1 (1C,  $\text{C}^4$ ), 120.7 (1C,  $\text{C}^5$ ), 115.5 (1C,  $\text{C}^8$ ), 115.0 (1C,  $\text{C}^{16}$ ), 57.5 (1C,  $\text{C}^6$ ), 55.0 (1C,  $\text{C}^{10}$ ), 20.0 (1C,  $\text{C}^9$ ).

**IR de **3b** (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3158-3100 (f, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2968-2854 (f, st, C-H), 1829 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1645 (bm, C=C), 1512 (bm, C=C<sub>Ar</sub>), 1459-1377 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1238 (f, C-N-C), 991 (bm, st, C=CH<sub>2</sub>), 913 (f, st, C=CH<sub>2</sub>), 858-715 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

• **Síntesis del compuesto  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{AuCl}$ , [*i*PrNIm]AuCl (**3c**)**

Se hizo reaccionar 0.050 g (0.13 mmol) de **2c** con 0.038 g (0.13 mmol) de [Au(SMe<sub>2</sub>)Cl] en 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se obtuvo un sólido blanco correspondiente al complejo **3c** (0.045 g, 73.00%), **Descomposición:** 90 °C.

*Datos espectroscópicos del compuesto **3c**.*



**RMN de  $^1\text{H}$  de **3c****,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.22 (2H, d,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 8.3$  Hz,  $\text{H}^{13}$ ), 7.47 (2H, d,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 8.6$  Hz,  $\text{H}^{12}$ ), 7.00 (1H, d,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 1.8$  Hz,  $\text{H}^4$ ), 6.95 (1H, d,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 1.8$  Hz,  $\text{H}^5$ ), 5.51 (2H, s,  $\text{H}^{10}$ ), 5.04 (1H, s,  $\text{H}^{8\text{a}}$ ), 4.87 (1H, s,  $\text{H}^{8\text{b}}$ ), 4.78 (2H, s,  $\text{H}^6$ ), 1.73 (3H, s,  $\text{H}^9$ ).



---

---

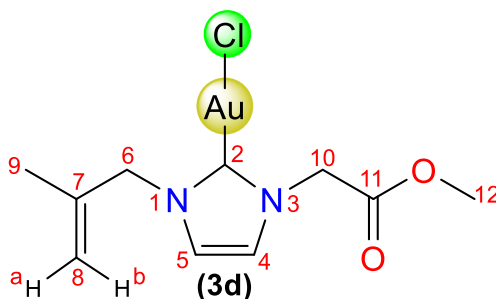
**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **3c****,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 172.5 (1C,  $\text{C}^2$ ), 148.2 (1C,  $\text{C}^{14}$ ), 142.2 (1C,  $\text{C}^{11}$ ), 139.5 (1C,  $\text{C}^7$ ), 128.7 (2C,  $\text{C}^{12}$ ), 124.5 (2C,  $\text{C}^{13}$ ), 121.7 (1C,  $\text{C}^4$ ), 120.9 (1C,  $\text{C}^5$ ), 115.8 (1C,  $\text{C}^8$ ), 57.7 (1C,  $\text{C}^6$ ), 54.4 (1C,  $\text{C}^{10}$ ), 20.0 (1C,  $\text{C}^9$ ).

**IR de **3c** (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3168-3102 (f, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2974-2850 (bm, st, C-H), 1798 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1658 (bd, C=C), 1515 (f, st, NO<sub>2</sub>), 1494 (bm, C=C<sub>ar</sub>), 1460-1416 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1344 (f, st, NO<sub>2</sub>), 1245 (bd, C-N-C), 914 (f, st, C=CH<sub>2</sub>), 860-795 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 733 (bm, st, C-NO<sub>2</sub>).

• **Síntesis del compuesto  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{AuCl}$ ,  $[\text{iPrAcIm}]\text{AuCl}$  (**3d**)**

Se hizo reaccionar 0.034 g (0.10 mmol) de **2d** con 0.029 g (0.10 mmol) de  $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$  en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se obtuvo un sólido blanco correspondiente al complejo **3d** (0.031 g, 72.00%).

*Datos espectroscópicos del compuesto **3d**.*



**RMN de  $^1\text{H}$  de **3d****,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 7.06 (1H, d,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}^4} = 2.0$  Hz,  $\text{H}^4$ ), 6.98 (1H, d,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}^5} = 2.0$  Hz,  $\text{H}^5$ ), 5.01 (1H, s,  $\text{H}^{8a}$ ), 5.01 (2H, s,  $\text{H}^{10}$ ), 4.86 (1H, s,  $\text{H}^{8b}$ ), 4.74 (2H, s,  $\text{H}^6$ ), 3.80 (3H, s,  $\text{H}^{12}$ ), 1.70 (3H, s,  $\text{H}^9$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **3d****,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 173.3 (1C,  $\text{C}^2$ ), 167.5 (1C,  $\text{C}^{11}$ ), 139.6 (1C,  $\text{C}^7$ ), 122.1 (1C,  $\text{C}^4$ ), 121.0 (1C,  $\text{C}^5$ ), 115.6 (1C,  $\text{C}^8$ ), 57.5 (1C,  $\text{C}^6$ ), 53.1 (1C,  $\text{C}^{12}$ ), 51.9 (1C,  $\text{C}^{10}$ ), 20.0 (1C,  $\text{C}^9$ ).

**IR de **3d** (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3161-3109 (f, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2985-2848 (f, st, C-H), 1752 (f, st, C=O), 1658 (bd, st, C=CH<sub>2</sub>), 1459-1432 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1246 (f, st, OC-O), 923 (bm, st, C=CH<sub>2</sub>), 804-703 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

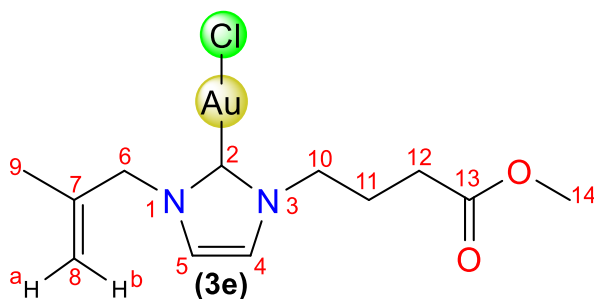
---

---

- *Síntesis del compuesto  $C_{12}H_{18}N_2O_2AuCl$ , [iPrBlm]AuCl (**3e**)*

Se hizo reaccionar 0.025 g (0.067 mmol) de **2e** con 0.02 g (0.067 mmol) de [Au(SMe<sub>2</sub>)Cl] en 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se obtuvo un sólido blanco correspondiente al complejo **3e** (0.012 g, 68.00%).

*Datos espectroscópicos del compuesto **3e**.*



**RMN de <sup>1</sup>H de 3e**, CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ (ppm): 7.01 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 2.0 Hz, H<sup>5</sup>), 6.93 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 2.0 Hz, H<sup>4</sup>), 4.99 (1H, m, H<sup>8a</sup>), 4.84 (1H, m, H<sup>8b</sup>), 4.72 (2H, s, H<sup>6</sup>), 4.24 (2H, t, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 7.1 Hz, H<sup>10</sup>), 3.69 (3H, s, H<sup>14</sup>), 2.37 (2H, t, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 7.1 Hz, H<sup>12</sup>), 2.18 (2H, q, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 7.1 Hz, H<sup>11</sup>), 1.70 (3H, s, H<sup>9</sup>).

**RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} de 3e**, CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ (ppm): 173.0 (1C, C<sup>13</sup>), 171.5 (1C, C<sup>2</sup>), 139.8 (1C, C<sup>7</sup>), 121.0 (1C, C<sup>4</sup>), 120.8 (1C, C<sup>5</sup>), 115.4 (1C, C<sup>8</sup>), 57.5 (1C, C<sup>6</sup>), 52.1 (1C, C<sup>14</sup>), 50.5 (1C, C<sup>10</sup>), 30.5 (1C, C<sup>12</sup>), 26.3 (1C, C<sup>11</sup>), 20.0 (1C, C<sup>9</sup>).

**IR de 3e (KBr) ν (cm<sup>-1</sup>):** 3125-3048 (f, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2972-2849 (f, st, C-H), 1731 (f, st, C=O), 1641 (f, st, C=CH<sub>2</sub>), 1441-1422 (bm, st (γ), C=C y C=N), 1241 (f, st, OC-O), 910 (bm, st, C=CH<sub>2</sub>), 823-738 (bm, δ (γ), C=C y C=N).

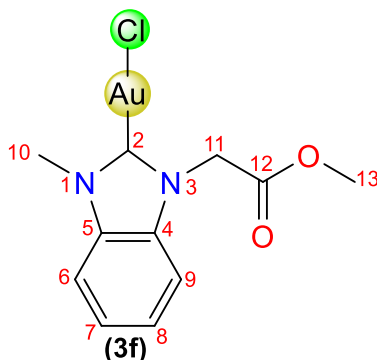
- *Síntesis del compuesto  $C_{11}H_{12}N_2O_2AuCl$ , [MeAcBzIm]AuCl (**3f**)*

Se hizo reaccionar 0.016 g (0.046 mmol) de **2f** con 0.013 g (0.046 mmol) de [Au(SMe<sub>2</sub>)Cl] en 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se obtuvo un sólido blanco correspondiente al complejo **3f** (0.017 g, 86.00%).

---

---

Datos espectroscópicos del compuesto **3f**.



**RMN de  $^1\text{H}$  de 3f**,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 7.48 (2H, m,  $\text{H}^{6,7}$ ), 7.46 (1H, m,  $\text{H}^8$ ), 7.34 (1H, m,  $\text{H}^9$ ), 5.28 (2H, s,  $\text{H}^{11}$ ), 4.08 (3H, s,  $\text{H}^{10}$ ), 3.82 (3H, s,  $\text{H}^{13}$ ).

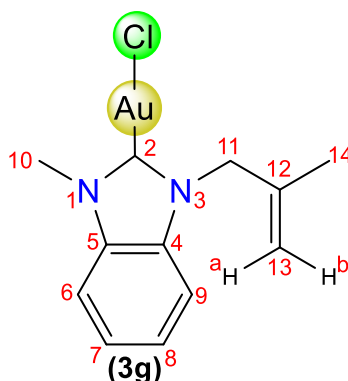
**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de 3f**,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 180.5 (1C,  $\text{C}^2$ ), 167.0 (1C,  $\text{C}^{12}$ ), 133.9 (1C,  $\text{C}^5$ ), 133.2 (1C,  $\text{C}^4$ ), 125.2 (1C,  $\text{C}^8$ ), 125.1 (1C,  $\text{C}^7$ ), 111.7 (1C,  $\text{C}^6$ ), 111.3 (1C,  $\text{C}^9$ ), 53.3 (1C,  $\text{C}^{13}$ ), 49.6 (1C,  $\text{C}^{11}$ ), 35.4 (1C,  $\text{C}^{10}$ ).

**IR de 3f (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3112-3010 (bm, st, C- $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2975-2932 (bm, st, C-H), 1750 (f, st, C=O), 1485-1416 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1253 (f, st, OC-O), 1133 (sd, C-N-C), 810-744 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

- **Síntesis del compuesto  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{AuCl}$ ,  $[\text{MeiPrBzIm}]\text{AuCl}$  (**3g**)**

Se hizo reaccionar 0.044 g (0.133 mmol) de **2g** con 0.039 g (0.133 mmol) de  $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$  en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se obtuvo un sólido blanco correspondiente al complejo **3g** (0.050 g, 61.00%).

Datos espectroscópicos del compuesto **3g**.



---

---

**RMN de  $^1\text{H}$  de **3g****,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 7.43 (4H, m,  $\text{H}^{6-9}$ ), 5.08 (2H, s,  $\text{H}^{11}$ ), 5.02 (1H, s,  $\text{H}^{13a}$ ), 4.85 (1H, s,  $\text{H}^{13b}$ ), 4.07 (3H, s,  $\text{H}^{10}$ ), 1.75 (3H, s,  $\text{H}^{14}$ ).

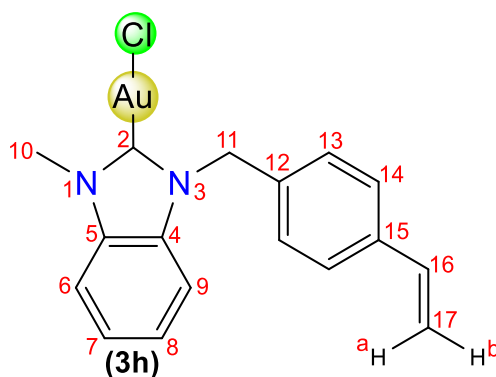
**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **3g****,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 179.6 (1C,  $\text{C}^2$ ), 138.9 (1C,  $\text{C}^{12}$ ), 134.0 (1C,  $\text{C}^5$ ), 133.2 (1C,  $\text{C}^4$ ), 124.8 (2C,  $\text{C}^{7,8}$ ), 114.7 (1C,  $\text{C}^{13}$ ), 112.2 (1C,  $\text{C}^6$ ), 111.4 (1C,  $\text{C}^9$ ), 55.2 (1C,  $\text{C}^{11}$ ), 35.3 (1C,  $\text{C}^{10}$ ), 20.2 (1C,  $\text{C}^{14}$ ).

**IR de **3g** (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3082 (bm, st, C- $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2970-2855 (f, st, C-H), 1638 (m, st, C=CH<sub>2</sub>), 1480-1444 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1128 (bm, C-N-C), 811-796 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

• *Síntesis del compuesto  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{AuCl}$ , [MeiPrBzIm]AuCl (**3h**)*

Se hizo reaccionar 0.029 g (0.074 mmol) de **2h** con 0.022 g (0.074 mmol) de  $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$  en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se obtuvo un sólido blanco correspondiente al complejo **3h** (0.036 g, 70.00%).

*Datos espectroscópicos del compuesto **3h**.*



**RMN de  $^1\text{H}$  de **3h****,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 7.45 (2H, m,  $\text{H}^{6,9}$ ), 7.41 (2H, m,  $\text{H}^{7,8}$ ), 7.34 (4H, m,  $\text{H}^{13,14}$ ), 6.65 (1H, dd,  $^3J_{\text{H}^6-\text{H}^7} = 17.6, 10.9$  Hz,  $\text{H}^{16}$ ), 5.70 (1H, d,  $^3J_{\text{H}^6-\text{H}^7} = 17.6$  Hz,  $\text{H}^{17a}$ ), 5.68 (2H, s,  $\text{H}^{11}$ ), 5.24 (1H, d,  $^3J_{\text{H}^6-\text{H}^7} = 10.9$  Hz,  $\text{H}^{17b}$ ), 4.07 (3H, s,  $\text{H}^{10}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **3h****,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 179.1 (1C,  $\text{C}^2$ ), 138.0 (1C,  $\text{C}^{15}$ ), 136.1 (1C,  $\text{C}^{16}$ ), 134.2 (1C,  $\text{C}^{12}$ ), 134.1 (1C,  $\text{C}^5$ ), 132.9 (1C,  $\text{C}^4$ ), 127.8 (1C,  $\text{C}^{13}$ ), 126.9 (1C,  $\text{C}^{14}$ ), 124.8 (2C,  $\text{C}^{7,8}$ ), 114.9 (1C,  $\text{C}^{17}$ ), 112.2 (1C,  $\text{C}^6$ ), 111.5 (1C,  $\text{C}^9$ ), 52.7 (1C,  $\text{C}^{11}$ ), 35.4 (1C,  $\text{C}^{10}$ ).

---

---

**IR de 3h (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3082-3035 (bm, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2954-2851 (bm, st, C-H), 1661 (bm, C=C), 1516 (bm, C=C<sub>ar</sub>), 1485-1403 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1250 (f, C-N-C), 853-744 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

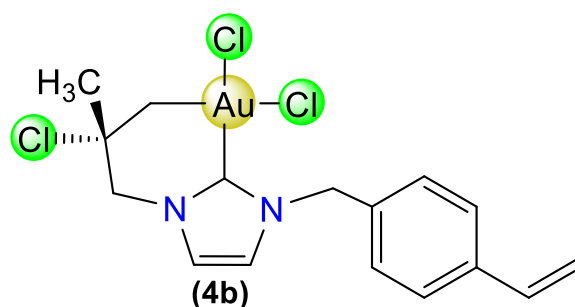
*Síntesis de complejos carbénicos de oro (III) derivados de imidazolio*

Los complejos de oro (III) se obtuvieron a partir de los respectivos compuestos carbénicos de oro (I) en presencia de un exceso de [Au(SMe<sub>2</sub>)Cl] en 5 mL de una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:CHCl<sub>3</sub>:Tolueno (30:30:40) a temperatura ambiente en reposo durante una semana.

- *Síntesis del compuesto C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>AuCl<sub>3</sub>, [iPrVImCl]AuCl<sub>2</sub> (4b)*

El complejo **4b** se obtiene a partir de dejar al compuesto **3b** con exceso de [Au(SMe<sub>2</sub>)Cl] en 5 mL de una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:CHCl<sub>3</sub>:Tolueno (30:30:40), en reposo durante una semana hasta la obtención de cristales para su difracción. Este compuesto se caracterizó por difracción de rayos X de monocristal.

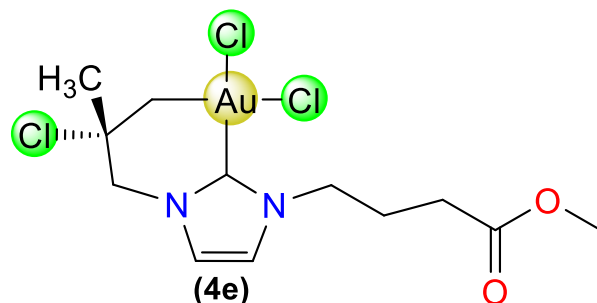
*Compuesto 4b.*



- *Síntesis del compuesto C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>AuCl<sub>3</sub>, [iPrBImCl]AuCl<sub>2</sub> (4e)*

El complejo **4e** se obtiene a partir de dejar al compuesto **3e** con exceso de [Au(SMe<sub>2</sub>)Cl] en 5 mL de una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:CHCl<sub>3</sub>:Tolueno (30:30:40), en reposo durante una semana hasta la obtención de cristales para su difracción. Este compuesto se caracterizó por difracción de rayos X de monocristal.

*Compuesto 4e.*



### Síntesis de complejos carbénicos de paladio (II)

Se emplearon dos rutas de síntesis para los complejos carbénicos de paladio, la primera vía transmetalación a partir de los complejos de plata y la segunda empleando  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  como base para la desprotonación de la sal de imidazolio.

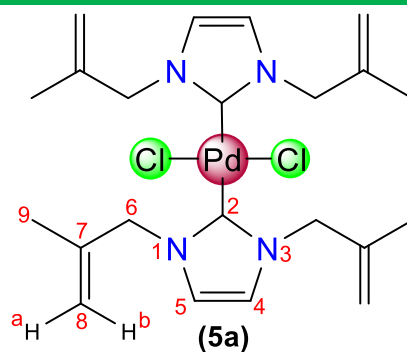
Para la síntesis vía transmetalación, en un matraz bola de 100 mL, provisto de un agitador magnético se hizo reaccionar al  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  con el complejo carbénico de plata correspondiente en estequiometría 1:2 en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco, en baño de hielo ( $0^\circ\text{C}$ ) durante 2 h [7]. La mezcla de reacción se filtró en celita y se evaporó a vacío.

Para la síntesis vía desprotonación de la sal de azolio, en un matraz bola de 100 mL, provisto de un agitador magnético se hizo reaccionar al  $[\text{PdCl}_2]$  con la sal de azolio correspondiente y  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  en estequiometría 1:2:4 en 8 mL de dioxano seco, a reflujo durante 30 minutos [8]. La mezcla de reacción se filtró con cánula y se evaporó a vacío. Se redisolvió en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se separó en ccf empleando como mezcla de elusión Hexano: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : $\text{CH}_3\text{CN}$  70:20:10.

- *Síntesis del compuesto  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{PdCl}_2$ ,  $[(i\text{Pr})_2\text{Im}]_2\text{PdCl}_2$  (**5a**)*

Se hizo reaccionar 0.035 g (0.11 mmol) de **2a** con 0.014 g (0.055 mmol) de  $[\text{PdCl}_2(\text{CNCH}_3)]$  en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se obtuvo un sólido amarillo correspondiente al complejo **5a** (0.027 g, 93.00 %).

*Datos espectroscópicos del compuesto **5a**.*



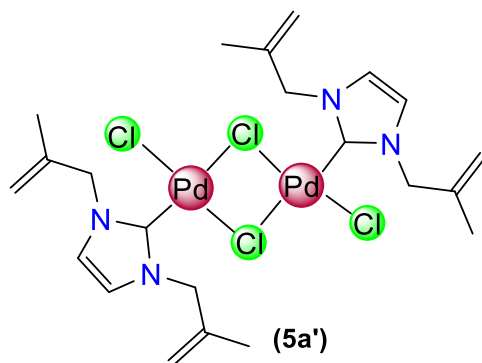
**RMN de  $^1\text{H}$  de 5a**,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 6.83 (4H, s,  $\text{H}^{4,5}$ ), 5.13 (8H, s,  $\text{H}^6$ ), 5.04 (4H, s,  $\text{H}^{8a}$ ), 4.99 (4H, s,  $\text{H}^{8b}$ ), 1.82 (12H, s,  $\text{H}^9$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de 5a**,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 170.8 (2C,  $\text{C}^2$ ), 141.2 (4C,  $\text{C}^7$ ), 120.7 (4C,  $\text{C}^{4,5}$ ), 114.8 (4C,  $\text{C}^8$ ), 56.7 (4C,  $\text{C}^6$ ), 20.3 (4C,  $\text{C}^9$ ).

**IR de 5a (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3155-3080 (f, st, C- $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2974-2856 (f, st, C-H), 1809 (bd, = $\text{CH}_2$ ), 1660 (f, st, C= $\text{CH}_2$ ), 1458-1422 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1241 (f C-N-C), 895 (bm, st, C= $\text{CH}_2$ ), 798-745 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

- *Síntesis del compuesto  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Pd}_2\text{Cl}_4$ ,  $[(i\text{Pr})_2\text{Im}]_2\text{Pd}_2\text{Cl}_4$  (**5a'**)*

Se hizo reaccionar 0.035 g (0.11 mmol) de **2a** con 0.028 g (0.11 mmol) de  $[\text{PdCl}_2(\text{CNCH}_3)]$  en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , durante 5 minutos, pasado el tiempo de reacción se percoló en celita y se evaporó a vacío. Se obtuvo un sólido anaranjado correspondiente al complejo **5a'**. Este compuesto solo se caracterizó por difracción de rayos X de monocristal.



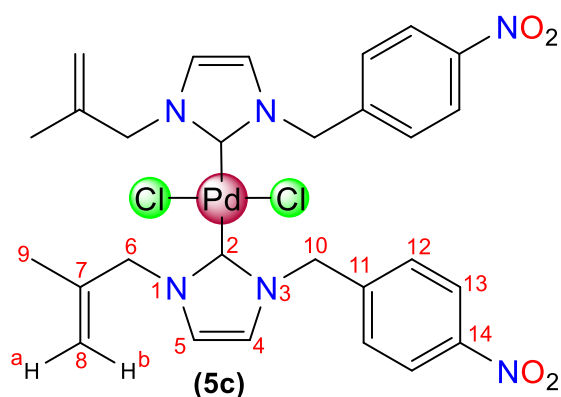
- *Síntesis del compuesto  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{PdCl}_2$ ,  $[i\text{PrNIm}]_2\text{PdCl}_2$  (**5c**)*

---

---

Se hizo reaccionar 0.102 g (0.347 mmol) de **1c** con 0.030 g (0.174 mmol) de [PdCl<sub>2</sub>] y 0.226 g (0.696 mmol) de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en 8 mL de dioxano. Después de la separación en ccf se obtuvo en la tercera fracción un sólido amarillo correspondiente al complejo **5c** (8.20 mg, 7.00%).

*Datos espectroscópicos del compuesto 5c.*



**RMN de <sup>1</sup>H de 5c**, CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ (ppm): 8.24, 8.06 (4H, d, <sup>3</sup>J<sup>1</sup><sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 8.4 Hz, H<sup>13</sup>), 7.64, 7.42 (4H, d, <sup>3</sup>J<sup>1</sup><sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 8.4 Hz, H<sup>12</sup>), 6.89, 6.85 (2H, s, H<sup>4</sup>), 6.76, 6.73 (2H, s, H<sup>5</sup>), 5.90, 5.63 (4H, s, H<sup>10</sup>), 5.15, 4.91 (2H, s, H<sup>6</sup>), 5.10, 5.03 (2H, s, H<sup>8a</sup>), 4.94, 4.91 (2H, s, H<sup>8b</sup>), 1.86, 1.61 (6H, s, H<sup>9</sup>).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de 5c**, CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ (ppm): 171.2 (2C, C<sup>2</sup>), 147.9, 147.7 (2C, C<sup>14</sup>), 143.9, 143.9 (2C, C<sup>11</sup>), 140.9, 140.5 (2C, C<sup>7</sup>), 128.9, 128.6 (4C, C<sup>12</sup>), 124.2, 124.0 (4C, C<sup>13</sup>), 121.7 (2C, C<sup>4</sup>), 121.2, 121.1 (2C, C<sup>5</sup>), 115.3 (2C, C<sup>8</sup>), 59.9, 56.7 (2C, C<sup>6</sup>), 53.6, 53.4 (2C, C<sup>10</sup>), 20.3, 20.1 (2C, C<sup>9</sup>).

**IR de 5c (KBr) ν (cm<sup>-1</sup>):** 3158-3081 (f, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2954-2853 (bm, st, C-H), 1848 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1634 (bm, C=C), 1527 (bd, st, NO<sub>2</sub>), 1494 (bm, C=C<sub>ar</sub>), 1440-1382 (bm, st (γ), C=C y C=N), 1348 (bm, st, NO<sub>2</sub>), 1187 (bd, C-N-C), 914 (f, st, C=CH<sub>2</sub>), 860-795 (bm, δ (γ), C=C y C=N), 771 (bm, st, C-NO<sub>2</sub>).

- *Síntesis del compuesto C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>PdCl<sub>2</sub>, [iPrAcIm]<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> (5d)*

Se hizo reaccionar 0.045 g (0.195 mmol) de **1d** con 0.017 g (0.098 mmol) de [PdCl<sub>2</sub>] y 0.300 g (0.926 mmol) de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en 8 mL de dioxano. Después de la separación en ccf se obtuvo en la tercera fracción un sólido amarillo correspondiente al

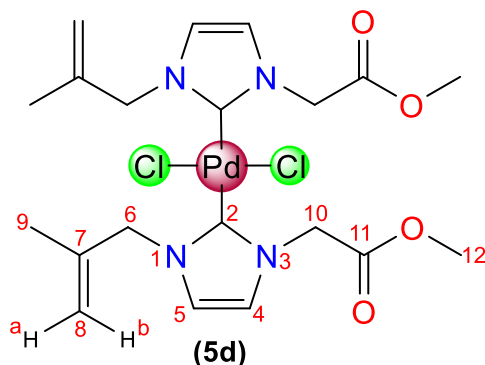


---

---

complejo **5d** (4.50 mg, 9.00%).

*Datos espectroscópicos del compuesto 5d.*



**RMN de  $^1\text{H}$  de 5d**,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 7.00 (2H, d,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 1.8$  Hz,  $\text{H}^4$ ), 6.87 (2H, d,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 2.0$  Hz,  $\text{H}^5$ ), 5.37 (4H, s,  $\text{H}^{10}$ ), 5.09 (4H, s,  $\text{H}^6$ ), 5.06 (2H, s,  $\text{H}^{8a}$ ), 5.01 (2H, s,  $\text{H}^{8b}$ ), 3.82 (6H, s,  $\text{H}^{12}$ ), 1.82 (6H, s,  $\text{H}^9$ ).

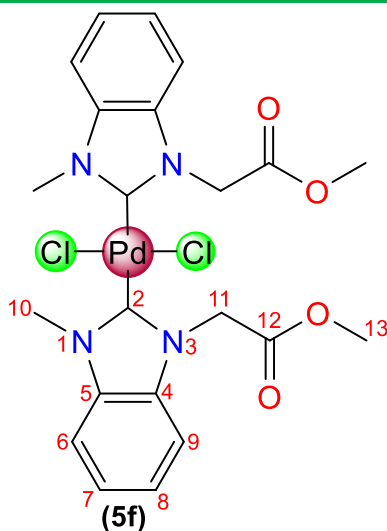
**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de 5d**,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 171.6 (2C,  $\text{C}^2$ ), 168.5 (2C,  $\text{C}^{11}$ ), 140.2 (2C,  $\text{C}^7$ ), 122.4 (2C,  $\text{C}^4$ ), 120.9 (2C,  $\text{C}^5$ ), 115.1 (1C,  $\text{C}^8$ ), 56.7 (2C,  $\text{C}^6$ ), 52.9 (2C,  $\text{C}^{12}$ ), 51.9 (2C,  $\text{C}^{10}$ ), 20.3 (2C,  $\text{C}^9$ ).

**IR de 5d (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3172-3109 (f, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2957-2857 (f, st, C-H), 1727 (f, st, C=O), 1635 (bm, st, C=CH<sub>2</sub>), 1456-1414 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1274 (f, st, OC-O), 1172 (f, C-N-C), 991 (bm, st, C=CH<sub>2</sub>), 741-703 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

• *Síntesis del compuesto  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4\text{PdCl}_2$ ,  $[\text{MeAcBzIm}]_2\text{PdCl}_2$  (**5f**)*

Se hizo reaccionar 0.050 g (0.176 mmol) de **1f** con 0.016 g (0.088 mmol) de  $[\text{PdCl}_2]$  y 0.230 g (0.704 mmol) de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  en 8 mL de dioxano. Después de la separación en ccf se obtuvo en la tercera fracción un complejo incoloro correspondiente al compuesto **5f** (5.50 mg, 11.00%).

*Datos espectroscópicos del compuesto 5f.*



**RMN de  $^1\text{H}$  de 5f**,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 7.43 (4H, m,  $\text{H}^6$ ), 7.35 (2H, m,  $\text{H}^{7-8}$ ), 7.33 (2H, m,  $\text{H}^9$ ), 5.68 (4H, s,  $\text{H}^{11}$ ), 4.40 (6H, s,  $\text{H}^{10}$ ), 3.80 (6H, s,  $\text{H}^{13}$ ).

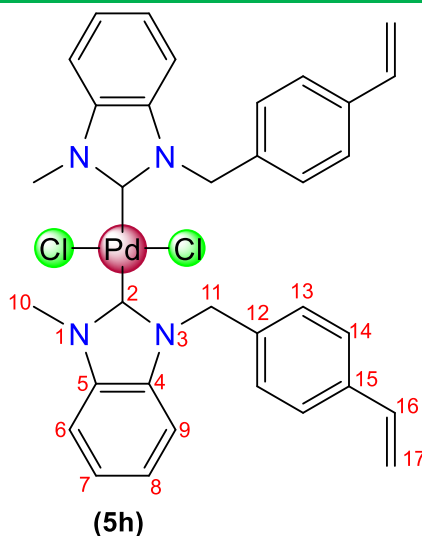
**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de 5f**,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 181.9 (2C,  $\text{C}^2$ ), 168.2 (2C,  $\text{C}^{12}$ ), 135.0 (2C,  $\text{C}^5$ ), 134.7 (2C,  $\text{C}^4$ ), 123.7 (2C,  $\text{C}^8$ ), 123.6 (2C,  $\text{C}^7$ ), 110.6 (2C,  $\text{C}^6$ ), 110.5 (2C,  $\text{C}^9$ ), 53.0 (2C,  $\text{C}^{13}$ ), 49.4 (2C,  $\text{C}^{11}$ ), 34.9 (1C,  $\text{C}^{10}$ ).

**IR de 5f (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3085-3030 (bd, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2954-2858 (bm, st, C-H), 1752 (f, st, C=O), 1460-1400 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1267 (f, st, OC-O), 1174 (sd, C-N-C), 816-746 (bd,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

- *Síntesis del compuesto  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{PdCl}_2$ ,  $[\text{MeVBzIm}]_2\text{PdCl}_2$  (**5h**)*

Se hizo reaccionar 0.050 g (0.176 mmol) de **1h** con 0.016 g (0.088 mmol) de  $[\text{PdCl}_2]$  y 0.115 g (0.352 mmol) de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  en 8 mL de dioxano. Después de la separación en ccf se obtuvo en la tercera fracción un complejo amarillo correspondiente al compuesto **5h** (4.40 mg, 9.00 %).

*Datos espectroscópicos del compuesto 5h*



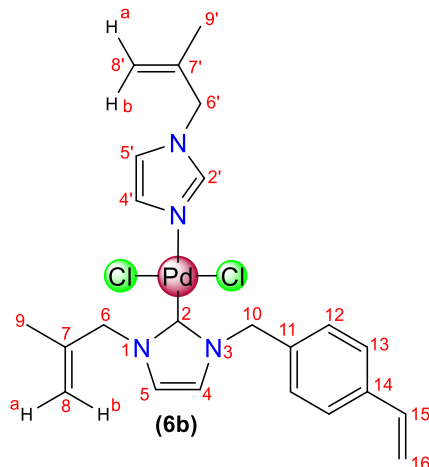
**RMN de  $^1\text{H}$  de 5h**,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 7.35 (4H, d,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 8.2$  Hz,  $\text{H}^{14}$ ), 7.27 (4H, m,  $\text{H}^{13}$ ), 7.08 (2H, t,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 7.8$  Hz,  $\text{H}^6$ ), 6.99 (4H, dd,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 12.5, 7.9$  Hz,  $\text{H}^{7,8}$ ), 6.86 (2H, d,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 7.6$ ,  $\text{H}^9$ ), 6.67 (1H, dd,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 17.3, 10.6$  Hz,  $\text{H}^{16}$ ), 5.70 (2H, d,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 17.6$  Hz,  $\text{H}^{17\text{a}}$ ), 5.22 (2H, d,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 10.8$  Hz,  $\text{H}^{17\text{b}}$ ), 5.06 (4H, s,  $\text{H}^{11}$ ), 3.46 (6H, s,  $\text{H}^{10}$ ).

**IR de 5h (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3095-3030, 2960-2855 (bm, st, C-H), 1640 (bm, C=C), 1493 (bm, C=C<sub>ar</sub>), 1463-1407 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1268 (f, C-N-C), 853-730 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

- *Síntesis del compuesto  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{PdCl}_2$ , [(iPrVIm)(iPrIm)]PdCl<sub>2</sub> (**6b**)*

Se hizo reaccionar 0.053 g (0.191 mmol) de **1b** con 0.017 g (0.096 mmol) de [PdCl<sub>2</sub>] y 0.124 g (0.384 mmol) de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en 8 mL de dioxano. Después de la separación en ccf se obtuvo en la segunda fracción un sólido amarillo correspondiente al complejo **6b** (6.80 mg, 13.00 %).

*Datos espectroscópicos del compuesto 6b.*



**RMN de  $^1\text{H}$  de **6b****,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.10 (1H, s,  $\text{H}^{2'}$ ), 7.56 (1H, s,  $\text{H}^{4'}$ ), 7.45 (2H, d,  $^3J_{\text{H}^{13}-\text{H}^{12}} = 8.2$  Hz,  $\text{H}^{13}$ ), 7.40 (2H, d,  $^3J_{\text{H}^{13}-\text{H}^{12}} = 8.2$  Hz,  $\text{H}^{12}$ ), 6.86 (1H, d,  $^3J_{\text{H}^{13}-\text{H}^{12}} = 1.8$  Hz,  $\text{H}^{4'}$ ), 6.81 (1H, s,  $\text{H}^{5'}$ ), 6.70 (1H, d,  $^3J_{\text{H}^{13}-\text{H}^{12}} = 2.0$  Hz,  $\text{H}^{5'}$ ), 6.70 (1H, m,  $\text{H}^{15}$ ), 5.85 (2H, s,  $\text{H}^{10}$ ), 5.74 (1H, d,  $^3J_{\text{H}^{16a}-\text{H}^{16b}} = 17.6$  Hz,  $\text{H}^{16a}$ ), 5.25 (1H, d,  $^3J_{\text{H}^{16a}-\text{H}^{16b}} = 10.9$  Hz,  $\text{H}^{16b}$ ), 5.21 (2H, s,  $\text{H}^6$ ), 5.08 (1H, s,  $\text{H}^{8a}$ ), 5.03 (1H, s,  $\text{H}^{8b}$ ), 5.00 (1H, s,  $\text{H}^{8a}$ ), 4.87 (1H, s,  $\text{H}^{8b}$ ), 4.41 (2H, s,  $\text{H}^6$ ), 1.83 (3H, s,  $\text{H}^9$ ), 1.67 (3H, s,  $\text{H}^9$ ).

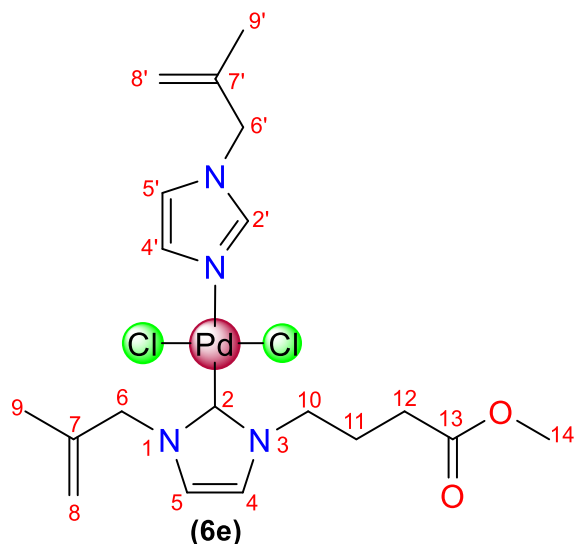
**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **6b****,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 152.0 (1C,  $\text{C}^2$ ), 140.4 (1C,  $\text{C}^7$ ), 139.4 (1C,  $\text{C}^7$ ), 138.4 (1C,  $\text{C}^{2'}$ ), 137.8 (1C,  $\text{C}^{14}$ ), 136.5 (1C,  $\text{C}^{15}$ ), 135.2 (1C,  $\text{C}^{11}$ ), 129.3 (2C,  $\text{C}^{13}$ ), 128.5 (1C,  $\text{C}^{5'}$ ), 126.8 (2C,  $\text{C}^{12}$ ), 121.6 (1C,  $\text{C}^4$ ), 121.4 (1C,  $\text{C}^5$ ), 118.8 (1C,  $\text{C}^{4'}$ ), 115.9 (1C,  $\text{C}^8$ ), 115.5 (1C,  $\text{C}^8$ ), 114.5 (1C,  $\text{C}^{16}$ ), 57.1 (1C,  $\text{C}^6$ ), 54.6 (1C,  $\text{C}^{10}$ ), 54.2 (1C,  $\text{C}^6$ ), 20.3 (1C,  $\text{C}^9$ ), 19.8 (1C,  $\text{C}^9$ ).

**IR de **6b** (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3164-3085 (f, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2960-2858 (f, st, C-H), 1835 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1634 (bm, C=C), 1518 (bm, C=C<sub>ar</sub>), 1460-1378 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1233 (f, C-N-C), 992 (bm, st, C=CH<sub>2</sub>), 914 (f, st, C=CH<sub>2</sub>), 828-733 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

- **Síntesis del compuesto  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{PdCl}_2$ , [(iPrBlm)(iPrIm)]PdCl<sub>2</sub> (**6e**)**

Se hizo reaccionar 0.035 g (0.134 mmol) de **1e** con 0.012 g (0.067 mmol) de  $[\text{PdCl}_2]$  y 0.086 g (0.268 mmol) de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  en 8 mL de dioxano. Después de la separación en ccf se obtuvo en la primera fracción un sólido amarillo correspondiente al complejo **6e** (6.80 mg, 20.00 %).

*Datos espectroscópicos del compuesto **6e**.*



**RMN de  $^1\text{H}$  de 6e**,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.09 (1H, s,  $\text{H}^{2'}$ ), 7.54 (1H, s,  $\text{H}^{4'}$ ), 6.97 (1H, d,  $^3J_{\text{H}^{1'}\text{H}^{2'}} = 1.9$  Hz,  $\text{H}^{5'}$ ), 6.89 (1H, d,  $^3J_{\text{H}^{1'}\text{H}^{2'}} = 1.9$  Hz,  $\text{H}^{4'}$ ), 6.81 (1H, s,  $\text{H}^{5'}$ ), 5.18 (2H, s,  $\text{H}^6$ ), 5.07 (1H, s,  $\text{H}^{8\text{a}}$ ), 5.02 (1H, s,  $\text{H}^{8\text{b}}$ ), 5.01 (1H, s,  $\text{H}^{8\text{a}'}$ ), 4.87 (1H, s,  $\text{H}^{8\text{b}'}$ ), 4.63 (2H, t,  $^3J_{\text{H}^{10}\text{H}^{11}} = 7.0$  Hz,  $\text{H}^{10}$ ), 4.41 (2H, s,  $\text{H}^6$ ), 3.67 (3H, s,  $\text{H}^{14}$ ), 2.48 (2H, m,  $\text{H}^{12}$ ), 2.46 (2H, m,  $\text{H}^{11}$ ), 1.81 (3H, s,  $\text{H}^9$ ), 1.68 (3H, s,  $\text{H}^9$ ).

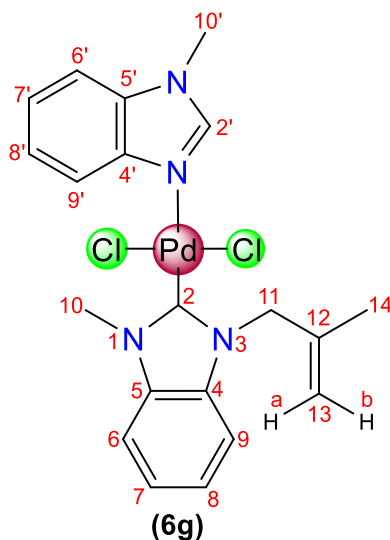
**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de 6e**,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 173.5 (1C,  $\text{C}^{13}$ ), 151.6 (1C,  $\text{C}^2$ ), 140.3 (1C,  $\text{C}^{2'}$ ), 139.4 (1C,  $\text{C}^7$ ), 138.4 (1C,  $\text{C}^{7'}$ ), 128.5 (1C,  $\text{C}^5$ ), 122.0 (1C,  $\text{C}^4$ ), 121.2 (1C,  $\text{C}^5$ ), 118.8 (1C,  $\text{C}^4$ ), 115.9 (1C,  $\text{C}^8$ ), 115.5 (1C,  $\text{C}^{8'}$ ), 57.1 (1C,  $\text{C}^6$ ), 54.2 (1C,  $\text{C}^{6'}$ ), 51.8 (1C,  $\text{C}^{14}$ ), 49.9 (1C,  $\text{C}^{10}$ ), 30.9 (1C,  $\text{C}^{12}$ ), 25.9 (1C,  $\text{C}^{11}$ ), 20.3 (1C,  $\text{C}^9$ ), 19.8 (1C,  $\text{C}^9$ ).

**IR de 6e (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3162-3098 (f, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2976-2850 (f, st, C-H), 1733 (f, st, C=O), 1660 (f, st, C=CH<sub>2</sub>), 1463-1430 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1234 (f, st, OC-O), 1157 (bm, C-N-C), 913 (bm, st, C=CH<sub>2</sub>), 828-749 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

- **Síntesis del compuesto  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{PdCl}_2$ , [(MeBzIm)(iPrBzIm)]PdCl<sub>2</sub> (**6g**)**

Se hizo reaccionar 0.050 g (0.233 mmol) de **1g** con 0.021 g (0.117 mmol) de [PdCl<sub>2</sub>] y 0.150 g (0.468 mmol) de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en 8 mL de dioxano. Después de la separación en ccf se obtuvo en la tercera fracción un complejo amarillo correspondiente al compuesto **6g** (3.10 mg, 5.00%).

*Datos espectroscópicos del compuesto 6g*



**RMN de  $^1\text{H}$  de 6g**,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.34 (1H, s,  $\text{H}^{2'}$ ), 7.41 (3H, m,  $\text{H}^{6-8}$ ), 7.40 (3H, m,  $\text{H}^{6'-8'}$ ), 7.31 (1H, m,  $\text{H}^9$ ), 7.31 (1H, m,  $\text{H}^{9'}$ ), 5.60 (2H, s,  $\text{H}^{11}$ ), 5.15 (1H, s,  $\text{H}^{13a}$ ), 5.14 (1H, s,  $\text{H}^{13b}$ ), 4.48 (3H, s,  $\text{H}^{10}$ ), 3.87 (3H, s,  $\text{H}^{10'}$ ), 1.92 (3H, s,  $\text{H}^{14}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de 6g**,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 165.6 (1C,  $\text{C}^2$ ), 144.5 (1H,  $\text{C}^2$ ), 139.8 (1C,  $\text{C}^{12}$ ), 135.3 (1C,  $\text{C}^5$ ), 134.6 (1C,  $\text{C}^4$ ), 134.4 (1C,  $\text{C}^4$ ), 133.8 (1C,  $\text{C}^5$ ), 124.2 (1C,  $\text{C}^8$ ), 123.5 (1C,  $\text{C}^7$ ), 123.4 (1C,  $\text{C}^8$ ), 123.3 (1C,  $\text{C}^7$ ), 114.9 (1C,  $\text{C}^{13}$ ), 111.3 (2C,  $\text{C}^{6,9}$ ), 110.2 (1C,  $\text{C}^6$ ), 109.9 (1C,  $\text{C}^9$ ), 55.0 (1C,  $\text{C}^{11}$ ), 35.0 (1C,  $\text{C}^{10}$ ), 31.9 (1C,  $\text{C}^{10'}$ ), 20.6 (1C,  $\text{C}^{14}$ ).

**IR de 6g (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3082 (bm, st, C- $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2958-2858 (f, st, C-H), 1631 (m, st, C= $\text{CH}_2$ ), 1460-1412 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1268 (f, C-N-C), 787-741 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

- *Síntesis del compuesto  $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{PdCl}_2\text{Pd},\{[(i\text{Pr})_2\text{Im}](\text{Ph}_3)\}\text{PdCl}_2$  (**7a**)*

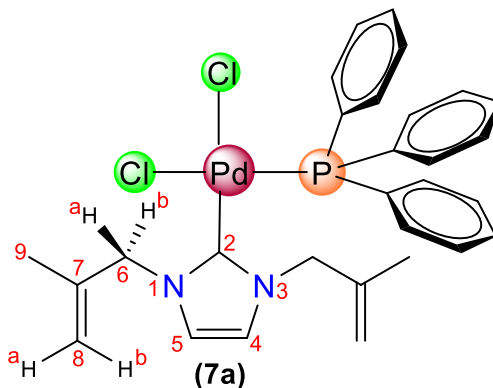
Se hizo reaccionar 0.035 g (0.11 mmol) de **2a** con 0.028 g (0.11 mmol) de  $[\text{PdCl}_2(\text{CNCH}_3)]$  en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Una vez que la solución se torna anaranjada se le agregó 0.029 g (0.011 mmol) de trifenilfosfina, observándose la pérdida del color anaranjado. Se dejó en agitación durante 10 minutos a temperatura ambiente y se concentró a vacío. La mezcla de reacción se separó en ccf empleando una mezcla 70:20:10 hexano: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : $\text{CH}_3\text{CN}$  como disolvente de elusión. El compuesto de interés se obtuvo en la segunda fracción como un sólido blanco correspondiente

---

---

al complejo **7a** (0.012 g, 18.00%).

*Datos espectroscópicos del compuesto 7a.*



**RMN de  $^1\text{H}$  de 7a**,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 7.55 (6H, dd,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}} = 11.8, 7.8$  Hz,  $\text{H}^{\text{Ph}}$ ), 7.46 (3H, dd,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}} = 7.8, 6.8$  Hz,  $\text{H}^{\text{Ph}}$ ), 7.36 (6H, dt,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}} = 7.3, 3.8$  Hz,  $\text{H}^{\text{Ph}}$ ), 6.68 (2H, s,  $\text{H}^{4,5}$ ), 5.08 (2H, d,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}} = 14.2$  Hz,  $\text{H}^{6\text{a}}$ ), 4.96 (2H, s,  $\text{H}^{8\text{a}}$ ), 4.87 (2H,  $\text{H}^{8\text{b}}$ ), 3.95 (2H, d,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}} = 14.2$  Hz,  $\text{H}^{6\text{b}}$ ), 1.64 (6H, s,  $\text{H}^9$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de 7a**,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 162.5 (1C,  $\text{C}^2$ ), 139.4 (2C,  $\text{C}^7$ ), 134.3 (6C,  $\text{C}^{\text{Ph}}$ ), 131.2 (3C,  $\text{C}^{\text{Ph}}$ ), 128.6 (6C,  $\text{C}^{\text{Ph}}$ ), 121.0 (2C,  $\text{C}^{4,5}$ ), 117.3 (2C,  $\text{C}^8$ ), 57.2 (2C,  $\text{C}^6$ ), 20.3 (2C,  $\text{C}^9$ ).

**RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de 7a**,  $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz,  $\delta$  (ppm): 27.5 (1P, s).

**IR de 7a (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3159-3060 (f, st, C- $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 2960-2860 (f, st, C-H), 1812 (bd, = $\text{CH}_2$ ), 1643 (f, st, C= $\text{CH}_2$ ), 1482-1414 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1235 (f C-N-C), 897 (bm, st, C= $\text{CH}_2$ ), 788-687 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

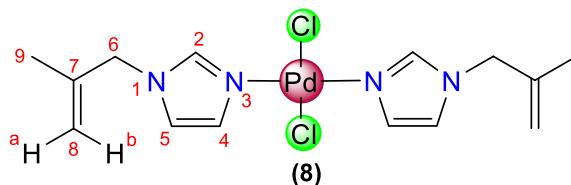
- *Síntesis del compuesto  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{PdCl}_2$ ,  $[\text{iPrIm}]_2\text{PdCl}_2$  (**8**)*

El compuesto **8** es el subproducto en la reacción de síntesis de **6b** y **6e**. Se obtiene como un sólido amarillo.

---

---

Datos espectroscópicos del compuesto **8**.



**RMN de  $^1\text{H}$  de 8**,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.02 (2H, s,  $\text{H}^2$ ), 7.44 (2H, s,  $\text{H}^5$ ), 6.74 (2H, s,  $\text{H}^4$ ), 5.02 (2H, s,  $\text{H}^{8b}$ ), 4.86 (2H, s,  $\text{H}^{8a}$ ), 4.41 (4H, s,  $\text{H}^6$ ), 1.67 (6H, s,  $\text{H}^9$ ).

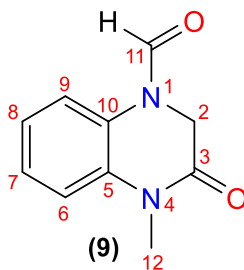
**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de 8**,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 139.3 (2C,  $\text{C}^2$ ), 139.1 (2C,  $\text{C}^7$ ), 130.5 (2C,  $\text{C}^5$ ), 118.8 (2C,  $\text{C}^4$ ), 115.9 (2C,  $\text{C}^8$ ), 54.5 (2C,  $\text{C}^6$ ), 19.8 (2C,  $\text{C}^9$ ).

**IR de 8 (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3158-3135 (bm, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2962-2852 (f, st, C-H), 1850 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1661 (bd, st, C=CH<sub>2</sub>), 1462-1408 (bm, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1237 (f C=N), 1101 (f, C=N), 911 (bm, st, C=CH<sub>2</sub>), 822-740 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

- **Síntesis del compuesto  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$  (9)**

El compuesto **9** se obtiene como subproducto en la reacción de síntesis de **2f**. Se obtuvo a partir de cristalización.

Datos espectroscópicos del compuesto **9**.



**RMN de  $^1\text{H}$  de 9**,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.61 (1H, s,  $\text{H}^{11}$ ), 7.32 (1H, t,  $^3J_{\text{H}^9-\text{H}^8} = 7.8$  Hz,  $\text{H}^9$ ), 7.21 (1H, d,  $^3J_{\text{H}^6-\text{H}^7} = 7.8$  Hz,  $\text{H}^6$ ), 7.16 (1H, d,  $^3J_{\text{H}^8-\text{H}^7} = 7.6$  Hz,  $\text{H}^8$ ), 7.12 (1H, d,  $^3J_{\text{H}^7-\text{H}^6} = 8.1$  Hz,  $\text{H}^7$ ), 4.51 (2H, s,  $\text{H}^2$ ), 3.40 (3H, s,  $\text{H}^{12}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de 9**,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 165.3 (1C,  $\text{C}^3$ ), 160.2 (1C,  $\text{C}^{11}$ ), 133.3 (1C,  $\text{C}^5$ ), 127.0 (1C,  $\text{C}^9$ ), 126.9 (1C,  $\text{C}^{10}$ ), 124.0 (1C,  $\text{C}^8$ ), 118.7 (1C,  $\text{C}^7$ ), 115.9 (1C,  $\text{C}^6$ ), 43.7 (1C,  $\text{C}^2$ ), 29.3 (1C,  $\text{C}^{12}$ ).



---

---

**IR de 9 (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3441(f, st, CO-H), 3022 (bd, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2921-2878 (f, st, C-H), 1631 (m, st, C=CH<sub>2</sub>), 1460-1412 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1268 (f, C-N-C), 1120 (bm, C-N), 787-741 (bm,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C-N).

#### **V.4 Método de difusión en disco de Kirby-Bauer**

La metodología empleada se llevó a cabo como se describe en la literatura [9]. Las cepas bacterianas se cultivaron individualmente a partir de una unidad formadora de colonias (UFC) en condiciones estériles, incubadas en nutrientes agar (BD Bioxon, México) durante la noche a 37 °C. Una sola colonia se seleccionó en caldo nutritivo y se incubaron a 37 °C durante 24 h.

Cada tubo se centrifugó durante 10 min a 3000 rpm y se resuspendió en agua destilada. Las suspensiones se ajustaron al estándar de 0.5 McFarland, equivalente a una concentración de 10<sup>8</sup> UFC/mL a 460 nm utilizando un Espectrofotómetro UV visible Genesys 10. Posteriormente, 100  $\mu\text{L}$  de cada cultivo se sembraron en agar Muller-Hinton (BD, BBL, Francia). Se colocaron siete discos de papel Whatman de 6 mm de diámetro separados uniformemente en cada plato. Las soluciones madre de los complejos metálicos de plata y de oro se prepararon a 800.0  $\mu\text{g/mL}$  en DMSO respectivamente. Cada placa se ensayó con control, 3.0  $\mu\text{L}$ , 6.0  $\mu\text{L}$ , 9.0  $\mu\text{L}$  y 12.0  $\mu\text{L}$  de cada solución madre. Las placas se incubaron a 37 °C durante 24 h. Los diámetros de la zona de inhibición se midieron en milímetros frente a la estreptomicina como estándar y reportado como un promedio, ya que todos los experimentos fueron realizados por triplicado.

---

---

## V.5 Referencias

- [1] Perrin, D. D., Armarengo, L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, 3ed., Pergamon, **1988**.
- [2] Sheldrick, G. M., *Acta Cryst. A.*, **2015**, 7, 13–8.
- [3] Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K., Puschmann, H., *J. Appl. Cryst.*, **2009**, 42, 339–341.
- [4] Taheri, M., Ghiaci, M., Shchukarev, A., *New J. Chem.*, **2018**, 42, 587-597.
- [5] González-Abrego, D. O., Zuno-Cruz, F. J., Carpio-Granillo, M., Andrade-López, N., Cruz-Borbolla, J., Martínez-Macias, C., Mendoza-Espinosa, D., Rosales-Hoz, M. J., Leyva, M. A., Torres-Lubian, J. R., López-Jiménez, J. A., Jancik, V., Sánchez-Cabrera, G., *Polyhedron*, **2017**, 137, 97-111.
- [6] Slimani, I., Mansour, L., Abutaha, N., Harrath, A. H., Al-Tamimi, J., Gürbüz, N., Özdemir, I., Hamdi, N., *J. King Saud. Univ. Sci.*, **2020**, 32, 1544-1554.
- [7] Haque, R., Salman, A., Budagumpi, S., Abdullah, A. A., Abdul-Majid, A. M. S., *Metallomics*, **2013**, 5, 760-769.
- [8] Lebel, H., Janes, M. K., Charette, A. B., Nolan, S. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5046-5047.
- [9] Carpio-Granillo, M., Zuno-Cruz, F. J., Sánchez-Cabrera, G., Rojo-Gómez, E. G., González-Abrego, D. O., Coronel-Olivares, C., Caviedes, M. F., Andrade-López, N., Rosales-Hoz, M. J., Leyva, M. A., *Polyhedron.*, **2022**, 217, 115726.

## A. Apéndice

El complejo de coordinación **8** se obtuvo como subproducto de las reacciones de las sales cuaternarias de imidazolio **1b** y **1e** con  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  y  $\text{PdCl}_2$ . Se obtiene como un sólido amarillo después de la separación en ccf. Se propone que este compuesto se obtenga como resultado de la pirolisis de la sal cuaternaria de imidazolio. En la figura A.1 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en la cual se puede observar a frecuencias altas la señal de  $\text{H}^2$  seguidas de los protones  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^5$ , las cuales presentan variaciones importantes en comparación con los desplazamientos que presentan en la sal cuaternaria de imidazolio.

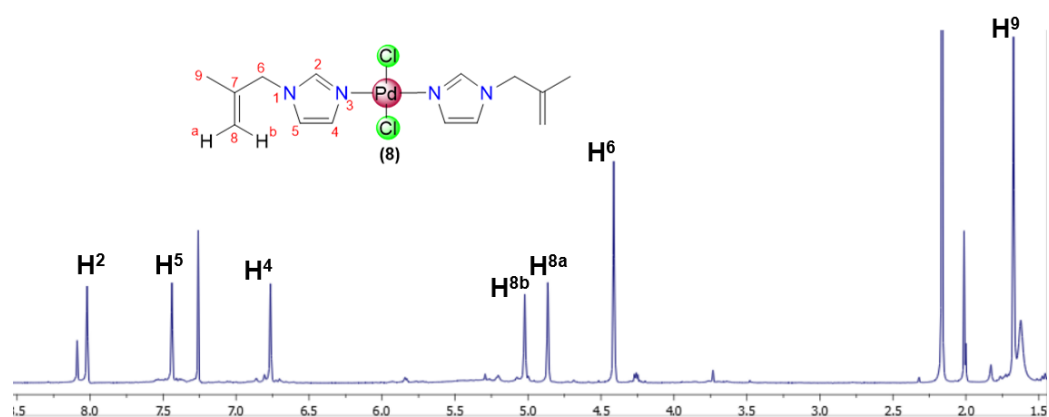


Figura A.1 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm) del compuesto **8**, en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

En el caso del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se puede observar a frecuencias altas al carbono  $\text{C}^2$  en aproximadamente 139 ppm, el cual no muestra una diferencia significativa en comparación con las sales cuaternarias de imidazolio. En la figura A.2 se muestra el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

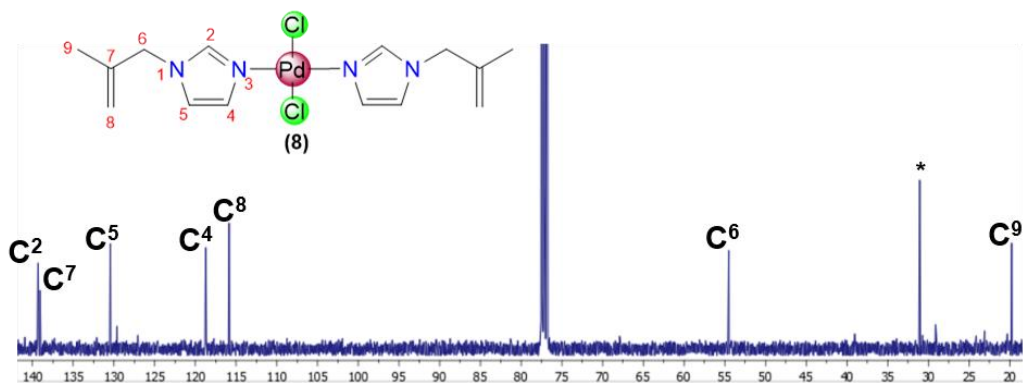


Figura A.2 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$  en ppm) del compuesto **8**, en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

El compuesto orgánico **9** se obtuvo como subproducto de la reacción de formación del compuesto **2f** su cristalización en una mezcla dicloro/tolueno permitió determinar su estructura por difracción de rayos X de monocristal como se menciona más adelante.

El compuesto **9** es un compuesto orgánico heterocíclico, que se obtiene a partir de la ruptura del ligante **1f** y del reordenamiento de los grupos sustituyentes R que contenía el ligante bencimidazólico. En la figura A.3 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **9**.

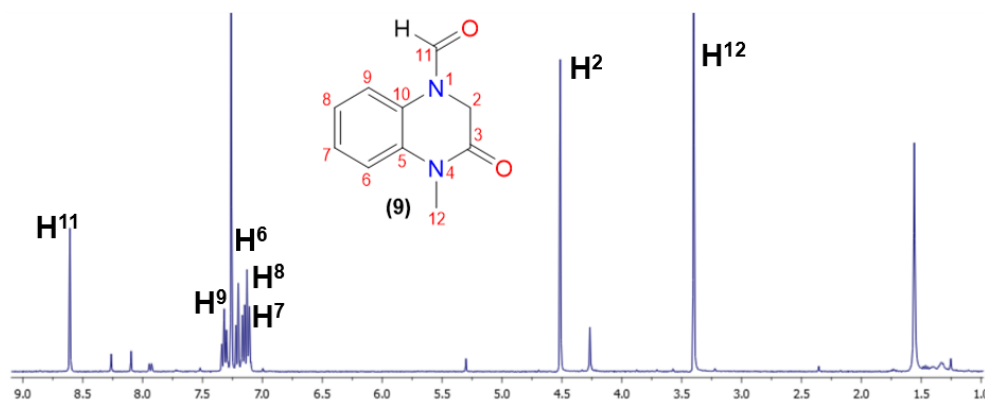


Figura A.3 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm) del compuesto **9**, en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

De igual manera se caracterizó mediante RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  como se muestra en la figura A.4 se muestran señales a frecuencias altas, debido a la presencia de los grupos carbonilos, tanto el de la amida como del aldehído. Como se observa en la estructura de este compuesto, se trata de una especie quiral ya que los átomos de nitrógeno son asimétricos, sin embargo, la configuración absoluta no fue determinada.

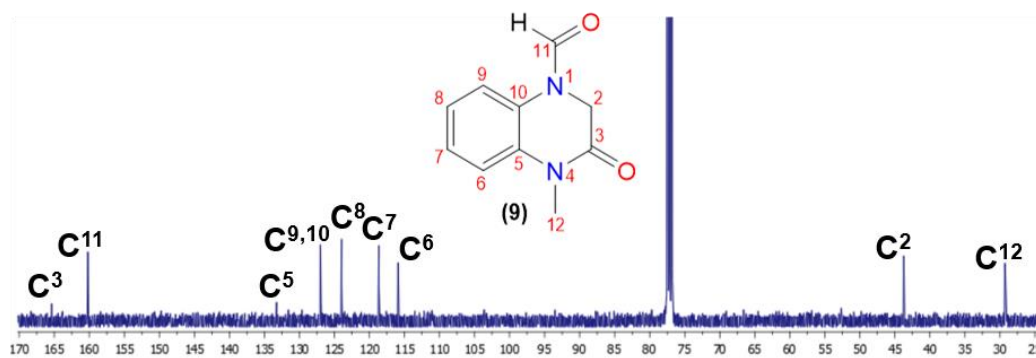


Figura A.4 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$  en ppm) del compuesto **9**, en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

El compuesto **9** cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial  $P2_1/c$  con un volumen de celda de  $887.78 (10) \text{ \AA}^3$ . La estructura molecular del compuesto **9** (figura A.5) muestra ser una estructura bicíclica, en la cual los sustituyentes se encuentran hacia arriba del plano del anillo de benceno, mientras que el carbono tetraédrico que contiene el heterociclo se encuentra orientado hacia abajo del plano que contiene al anillo de benceno (conformación de sobre). Las interacciones débiles que presenta son de tipo puente de hidrógeno entre los oxígenos e hidrógenos del grupo metilo, la tabla A.1 muestran distancias y ángulos de enlace selectos.

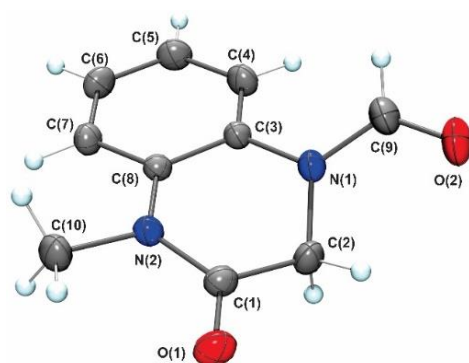


Figura A.5 Estructura ORTEP del compuesto **9**, probabilidad del 30 %.

Tabla A.1 Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **9**

Distancias de enlace (Å)			
<b>O1–C1</b>	1.2243 (19)	<b>C1–C2</b>	1.502 (2)
<b>O2–C9</b>	1.212 (2)	<b>C3–C4</b>	1.383 (2)
<b>N1–C9</b>	1.345 (2)	<b>C3–C8</b>	1.395 (2)
<b>N1–C3</b>	1.4158 (19)	<b>C4–C5</b>	1.382 (2)
<b>N1–C2</b>	1.456 (2)	<b>C5–C6</b>	1.384 (3)
<b>N2–C1</b>	1.356 (2)	<b>C6–C7</b>	1.380 (2)
<b>N2–C8</b>	1.4114 (18)	<b>C7–C8</b>	1.391 (2)
<b>N2–C10</b>	1.462 (2)		
Ángulos de enlace (°)			
<b>C9–N1–C3</b>	122.97 (15)	<b>N1–C2–C1</b>	112.48 (13)
<b>C9–N1–C2</b>	120.49 (15)	<b>C4–C3–C8</b>	120.28 (14)
<b>C3–N1–C2</b>	116.49 (13)	<b>C4–C3–N1</b>	122.89 (14)
<b>C1–N2–C8</b>	122.19 (13)	<b>C8–C3–N1</b>	116.82 (13)
<b>C1–N2–C10</b>	118.69 (13)	<b>C5–C3–C8</b>	120.34 (15)
<b>C8–N2–C10</b>	118.97 (13)	<b>C7–C6–C5</b>	120.30 (15)
<b>O1–C1–N2</b>	122.63 (16)	<b>C7–C8–N2</b>	121.10 (13)
<b>O1–C1–C2</b>	120.87 (15)	<b>C3–C8–N2</b>	120.02 (13)
<b>N2–C1–C2</b>	116.45 (13)	<b>O2–C9–N1</b>	124.8 (2)

## B. Anexos

### B.1 Espectros de IR de los compuestos sintetizados

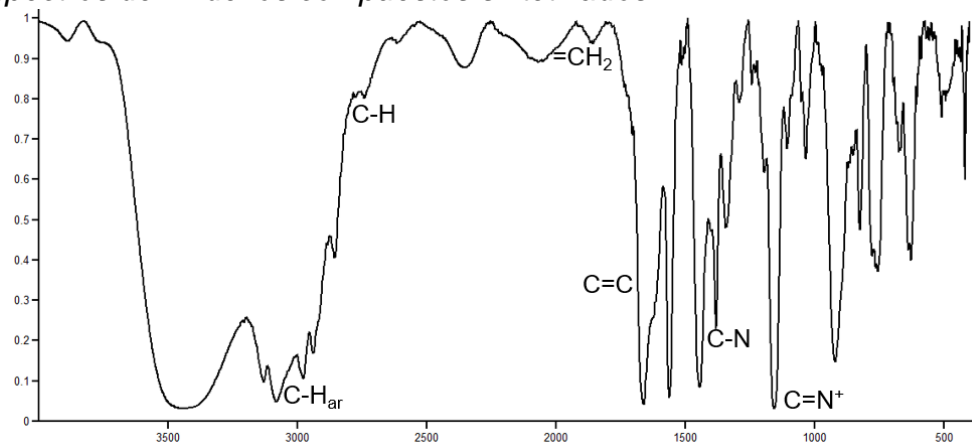


Figura B.1 Espectro de IR de la sal cuaternaria de imidazolio 1a.

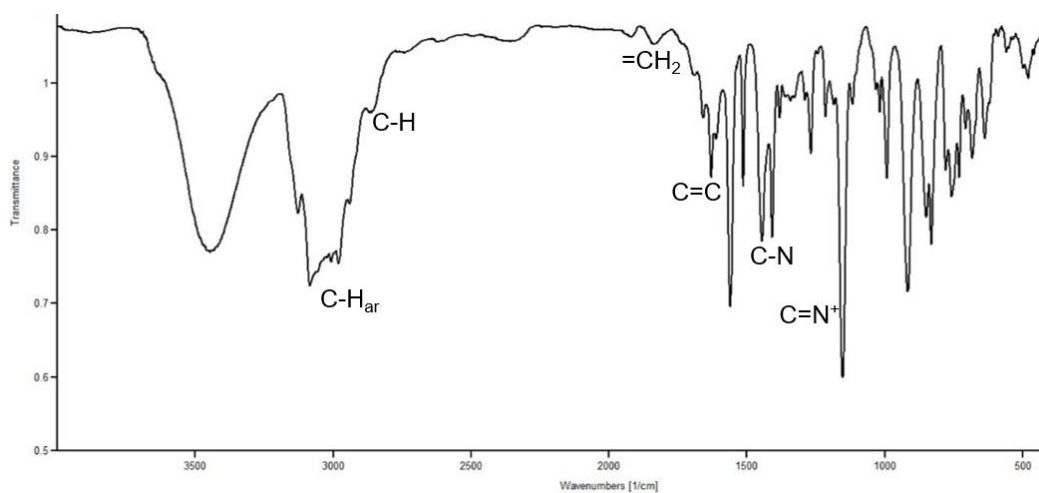


Figura B.2 Espectro de IR de la sal cuaternaria de imidazolio 1b.

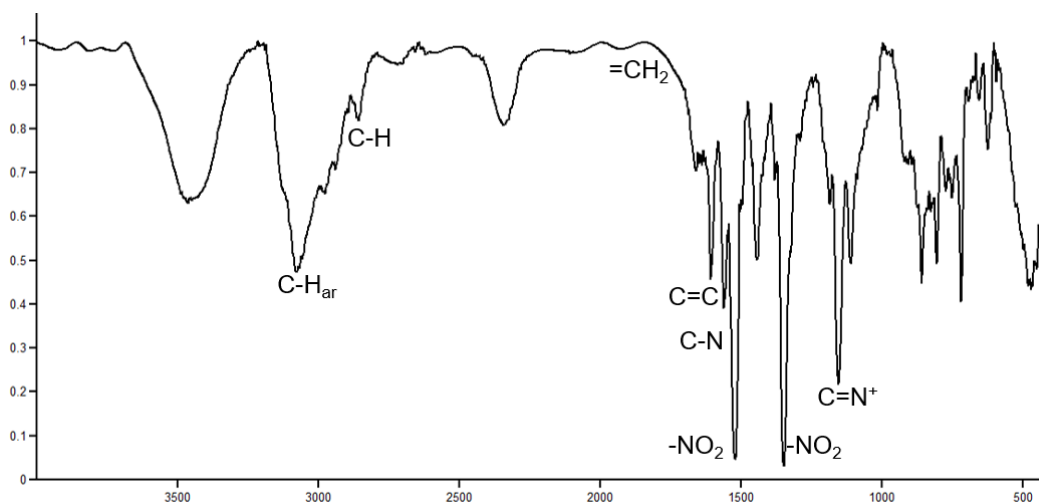
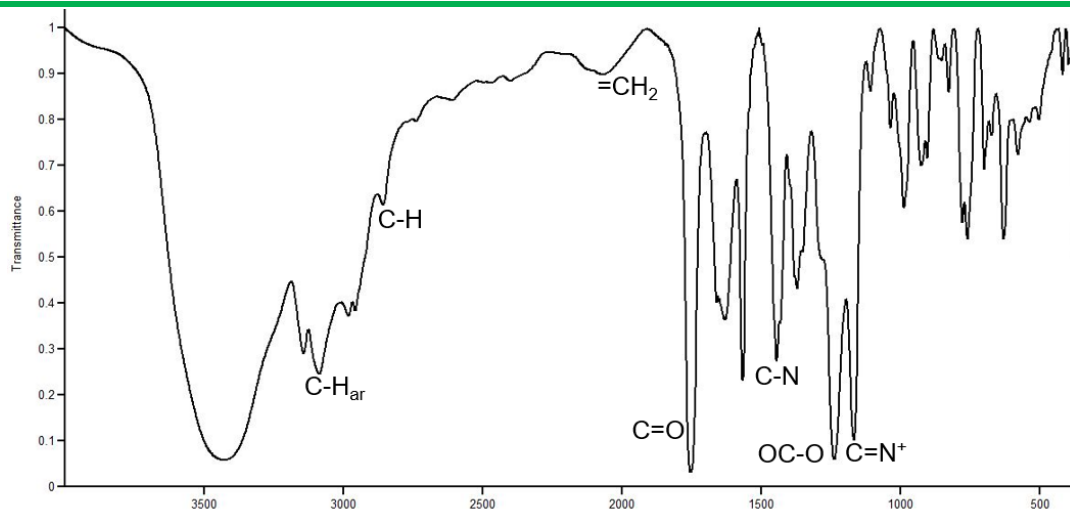
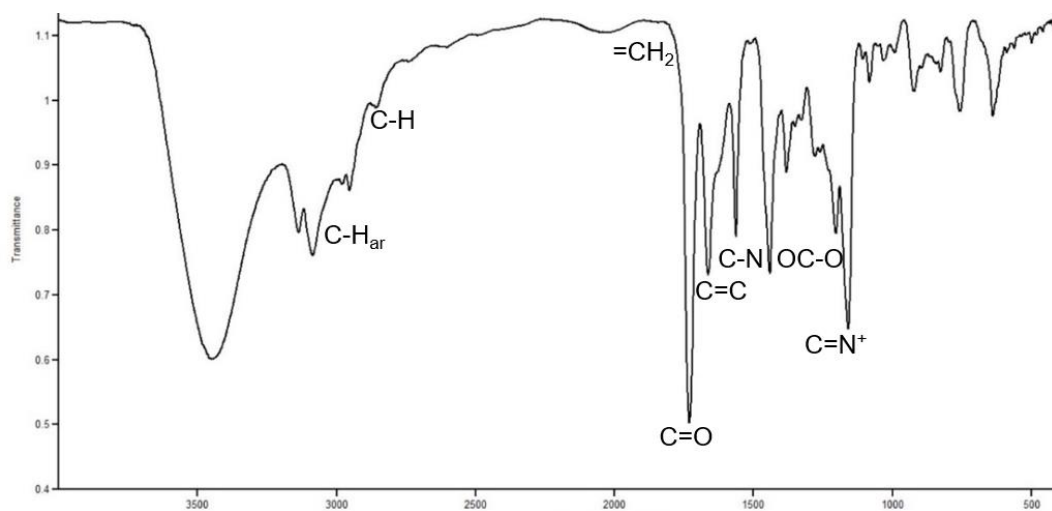


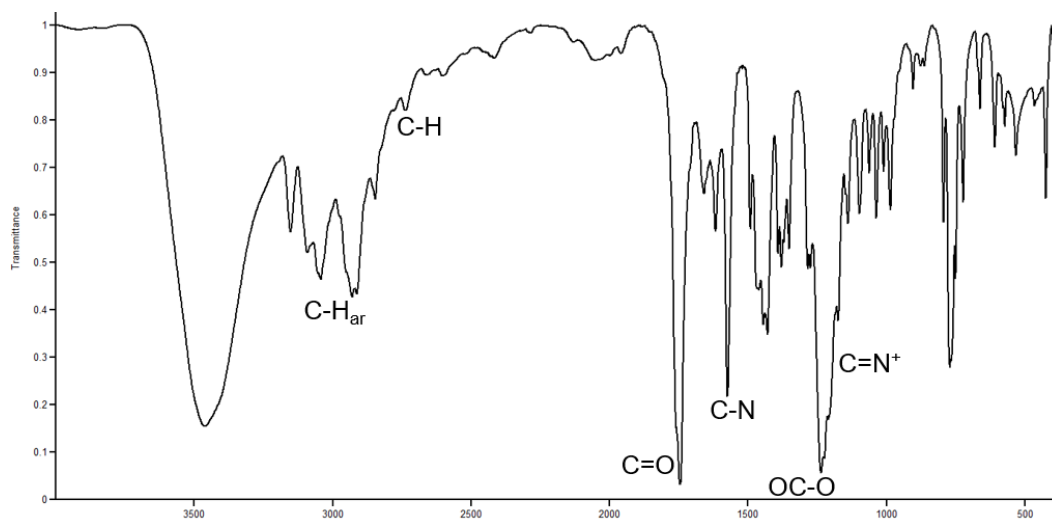
Figura B.3 Espectro de IR de la sal cuaternaria de imidazolio 1c.



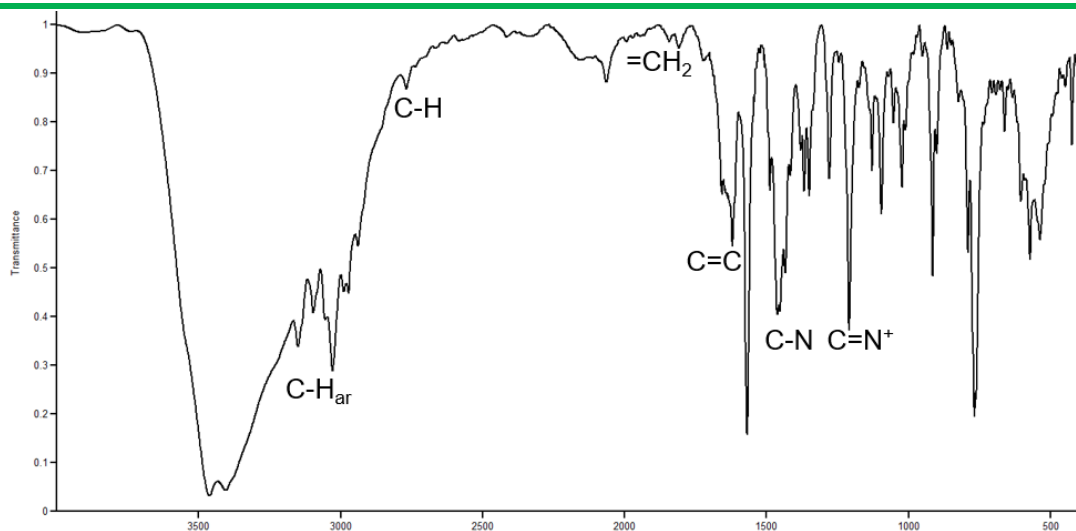
**Figura B.4 Espectro de IR de la sal cuaternaria de imidazolio 1d.**



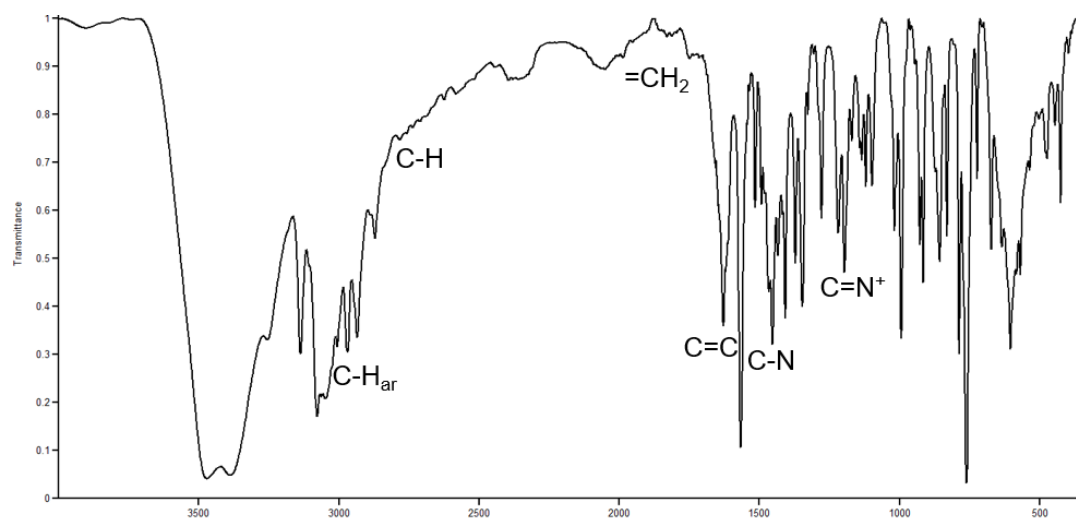
**Figura B.5 Espectro de IR de la sal cuaternaria de imidazolio 1e.**



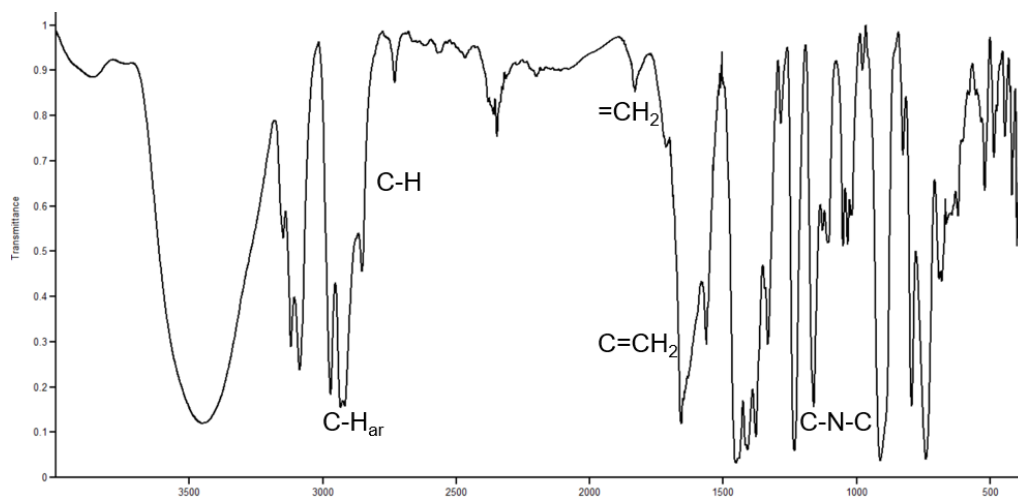
**Figura B.6 Espectro de IR de la sal cuaternaria de imidazolio 1f.**



**Figura B.7 Espectro de IR de la sal cuaternaria de imidazolio 1g.**



**Figura B.8 Espectro de IR de la sal cuaternaria de imidazolio 1h.**



**Figura B.9 Espectro de IR del complejo 2a.**



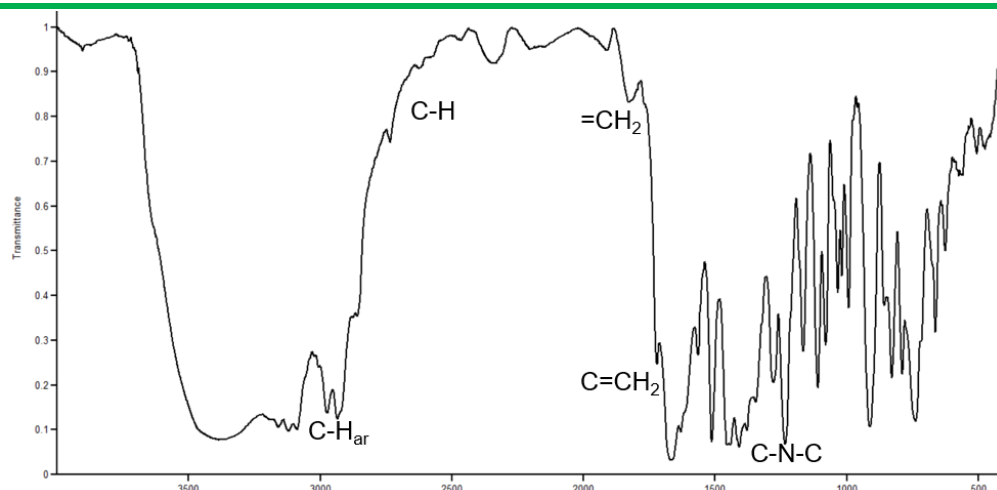


Figura B.10 Espectro de IR del complejo 2b.

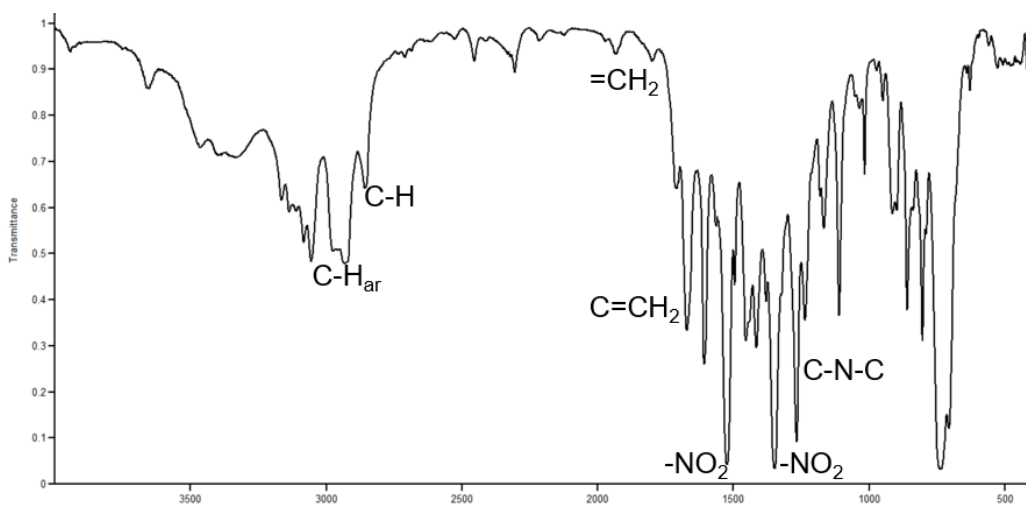


Figura B.11 Espectro de IR del complejo 2c.

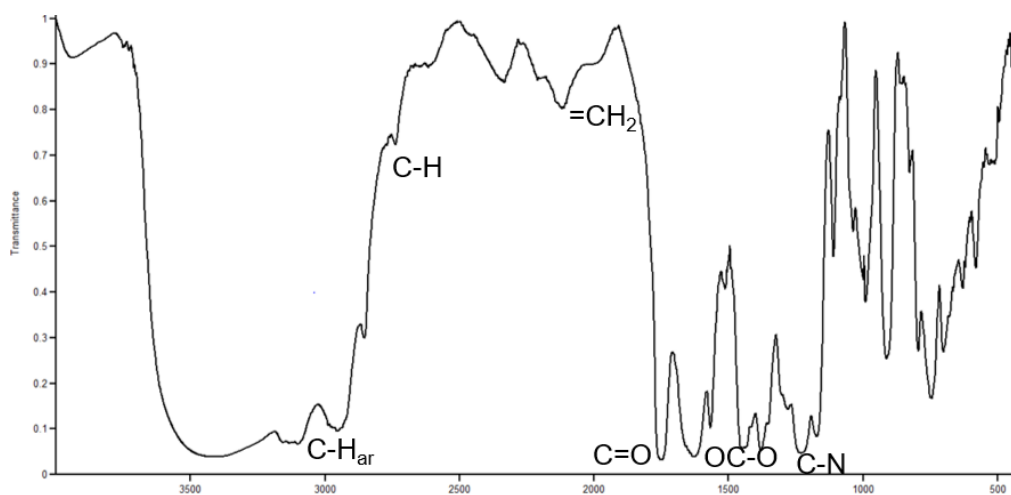


Figura B.12 Espectro de IR del complejo 2d.

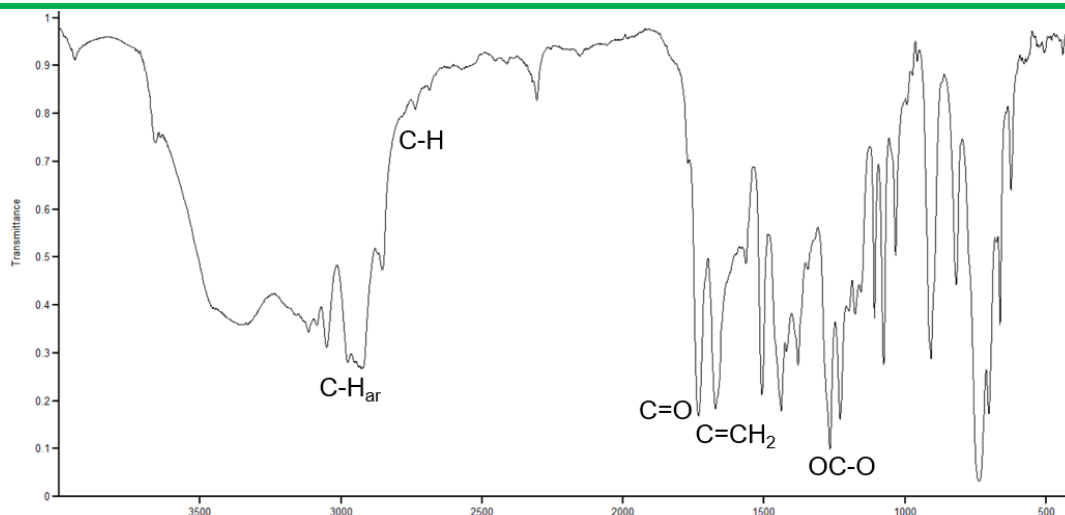


Figura B.13 Espectro de IR del complejo 2e.

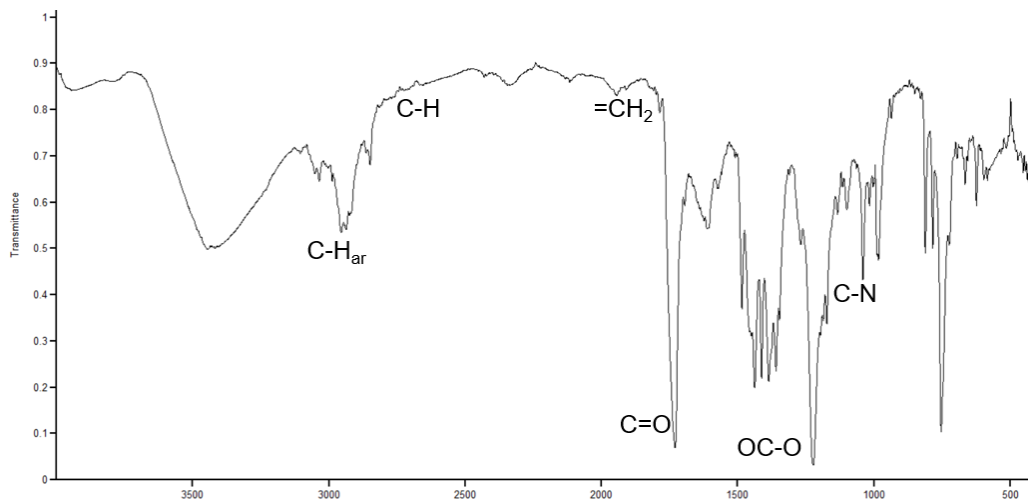


Figura B.14 Espectro de IR del complejo 2f.

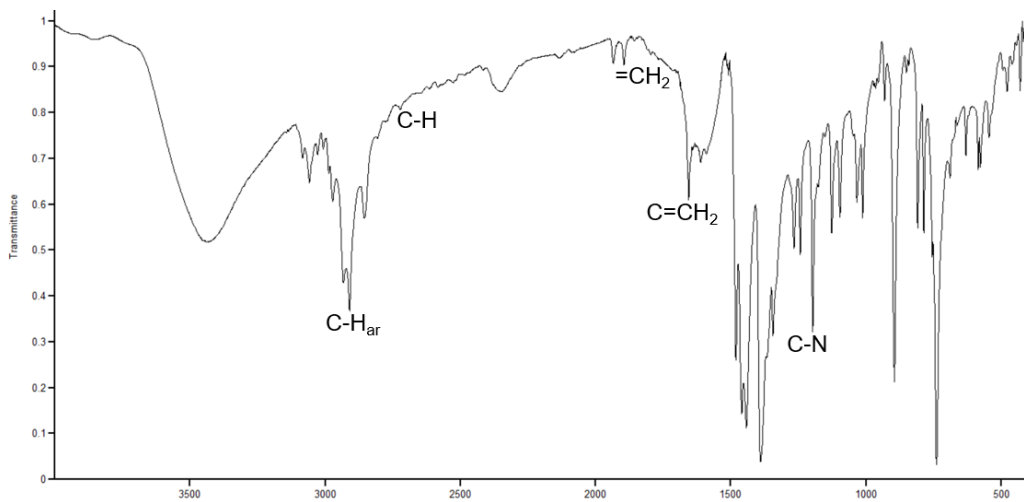
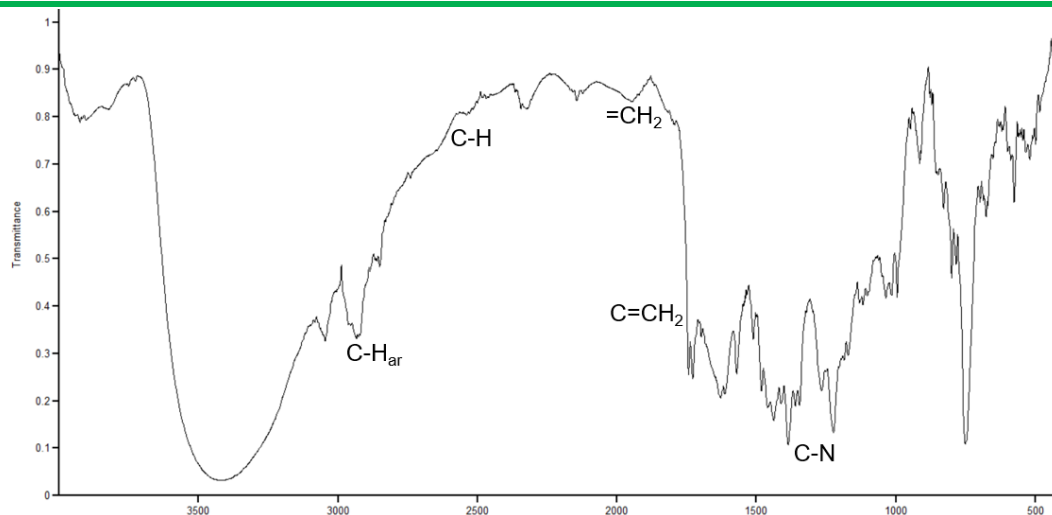
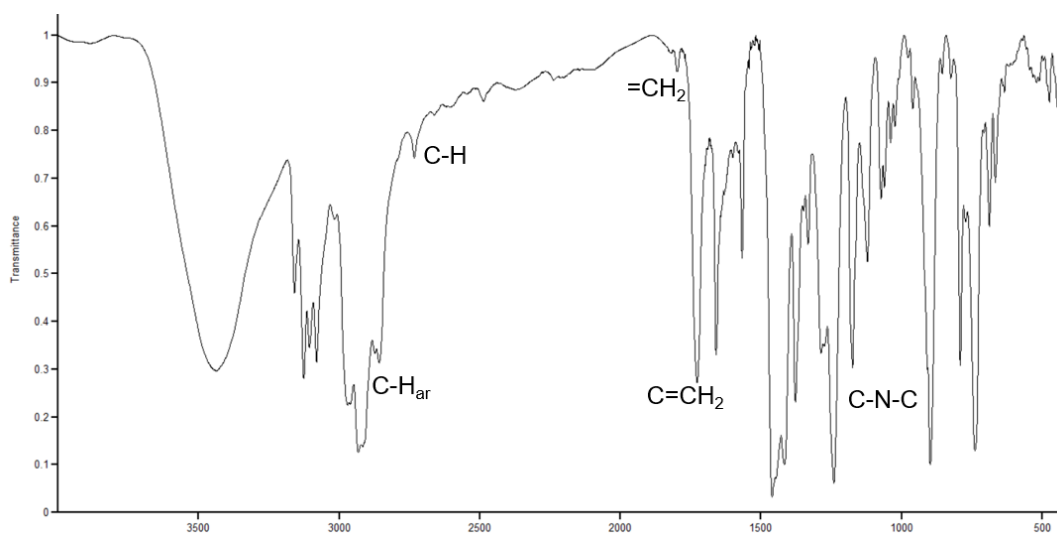


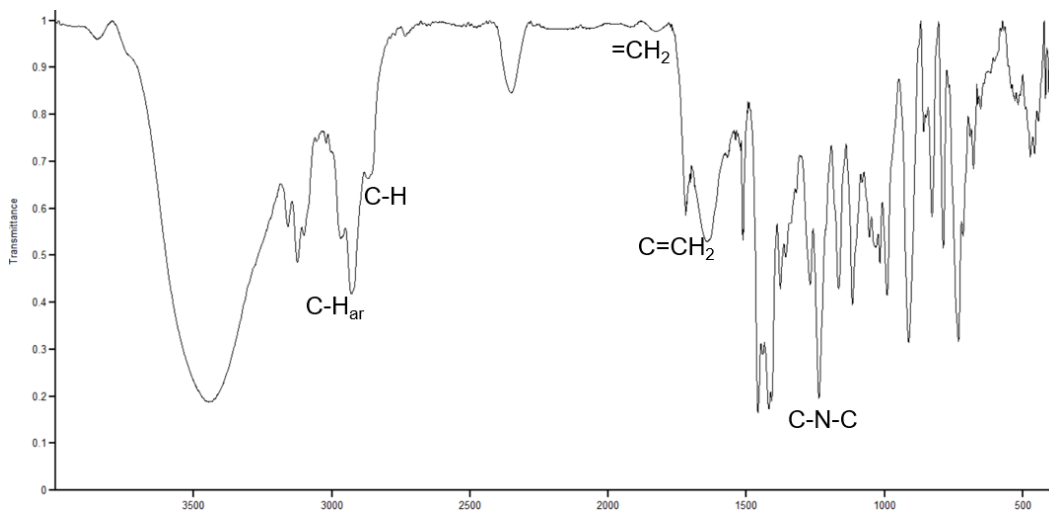
Figura B.15 Espectro de IR del complejo 2g.



**Figura B.16 Espectro de IR del complejo 2h.**



**Figura B.17 Espectro de IR del complejo 3a.**



**Figura B.18 Espectro de IR del complejo 3b.**

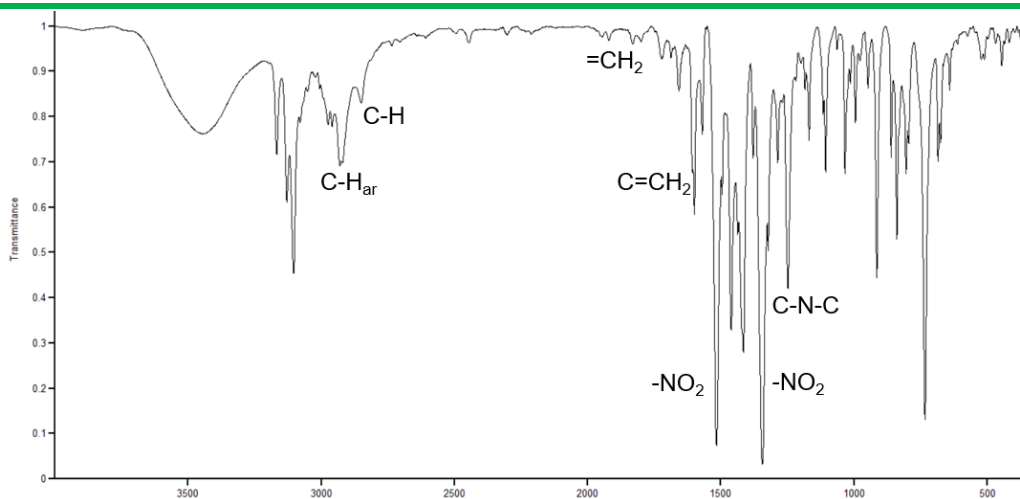


Figura B.19 Espectro de IR del complejo 3c.

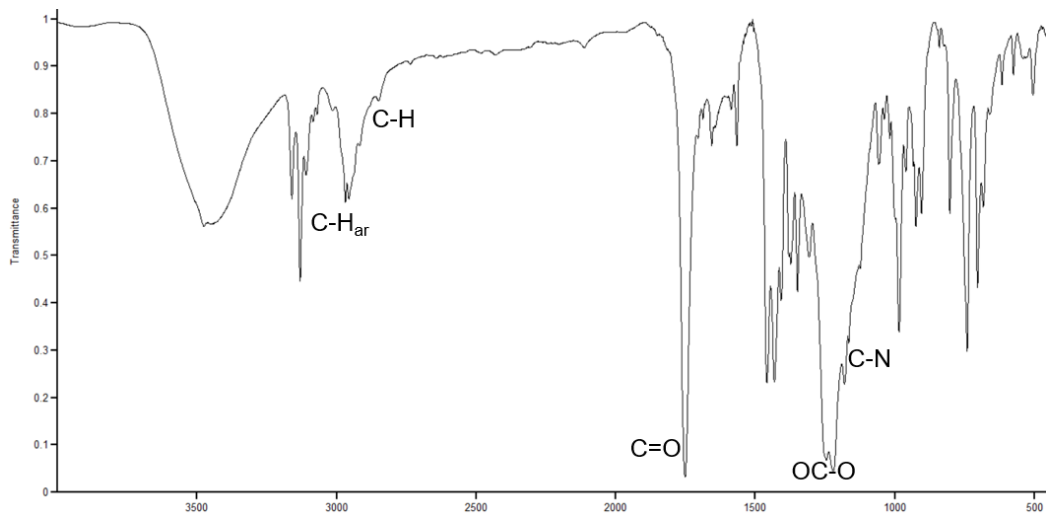


Figura B.20 Espectro de IR del complejo 3d.

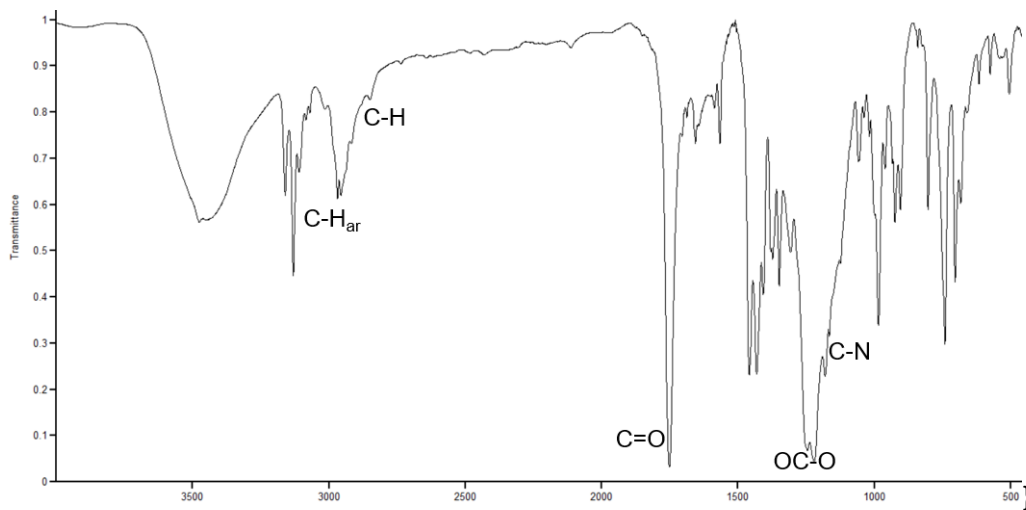


Figura B.21 Espectro de IR del complejo 3e.

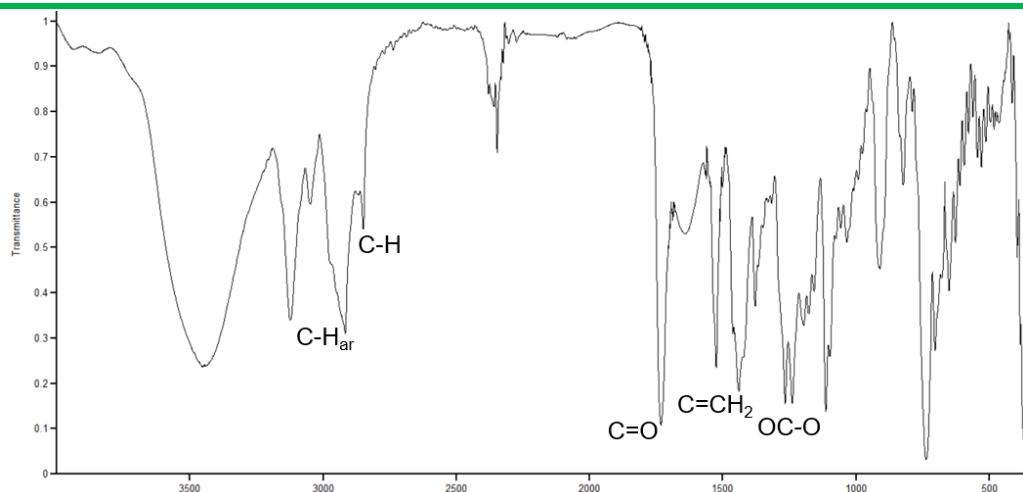


Figura B.22 Espectro de IR del complejo 3f.

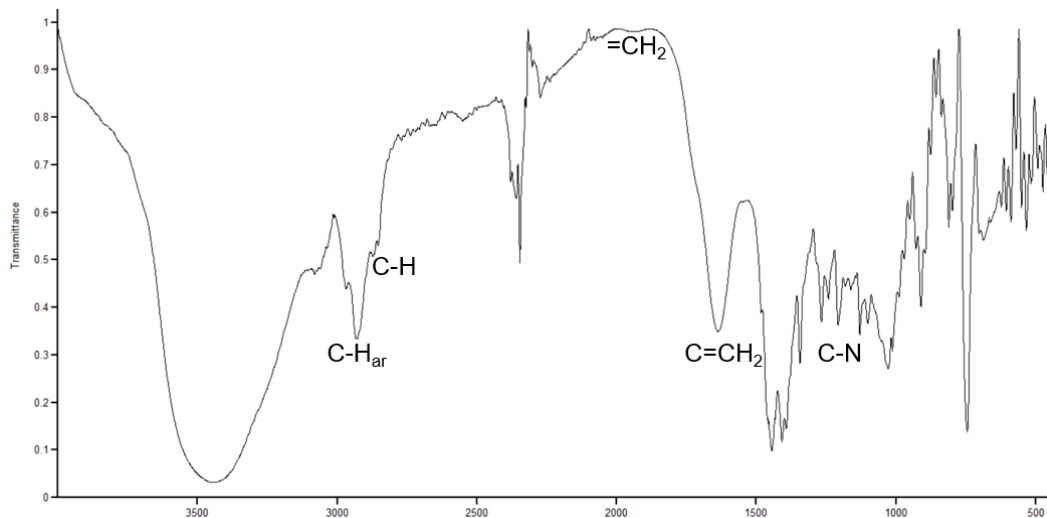


Figura B.23 Espectro de IR del complejo 3g.

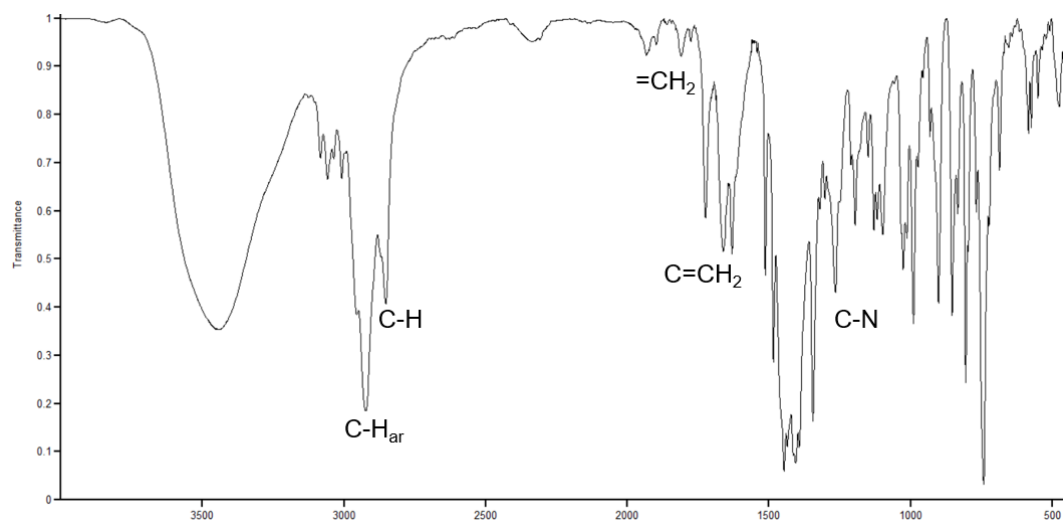


Figura B.24 Espectro de IR del complejo 3h.

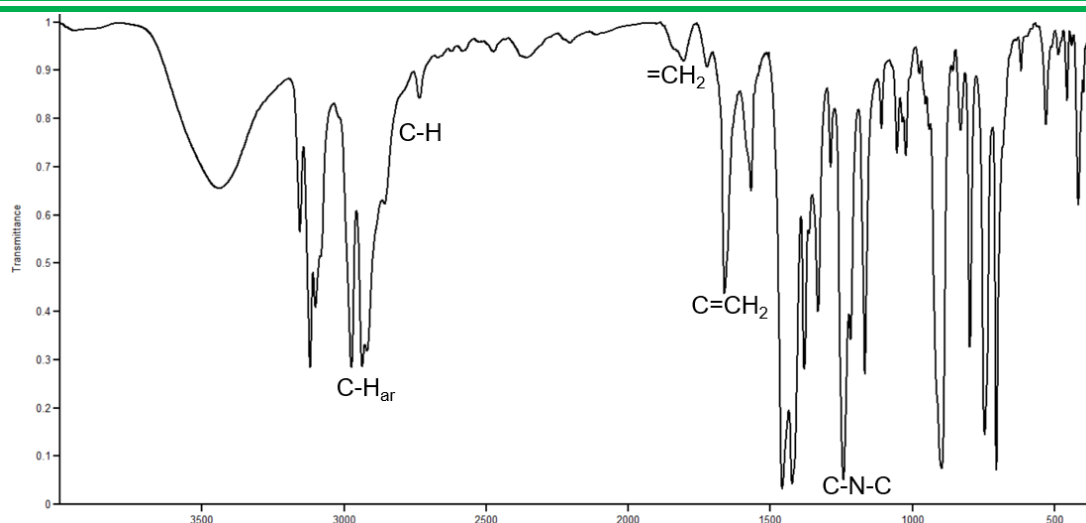


Figura B.25 Espectro de IR del complejo 5a.

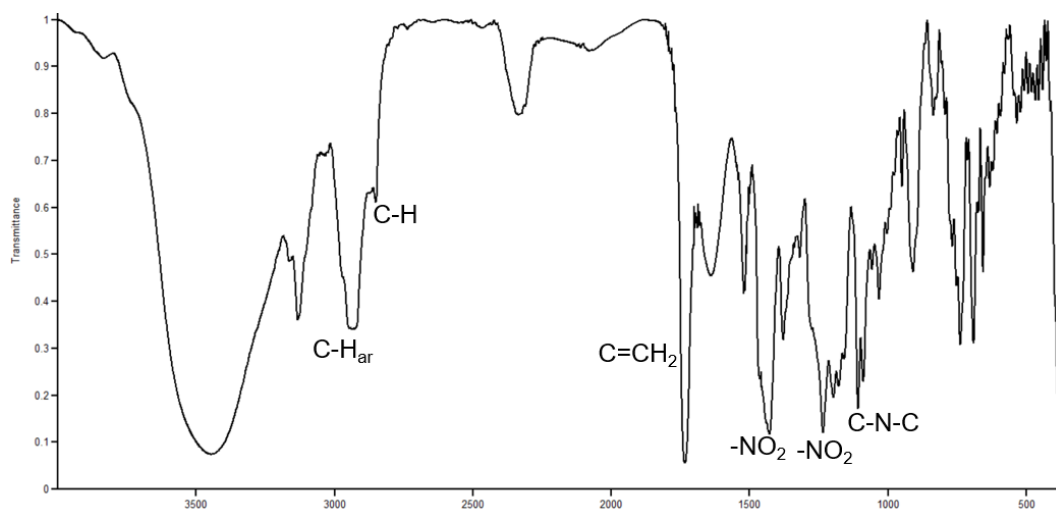


Figura B.26 Espectro de IR del complejo 5c.

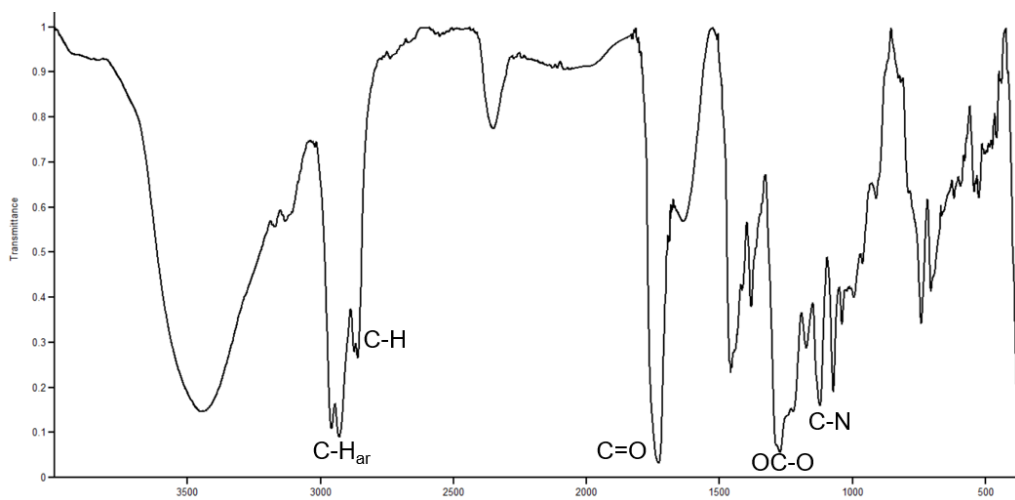


Figura B.27 Espectro de IR del complejo 5d.

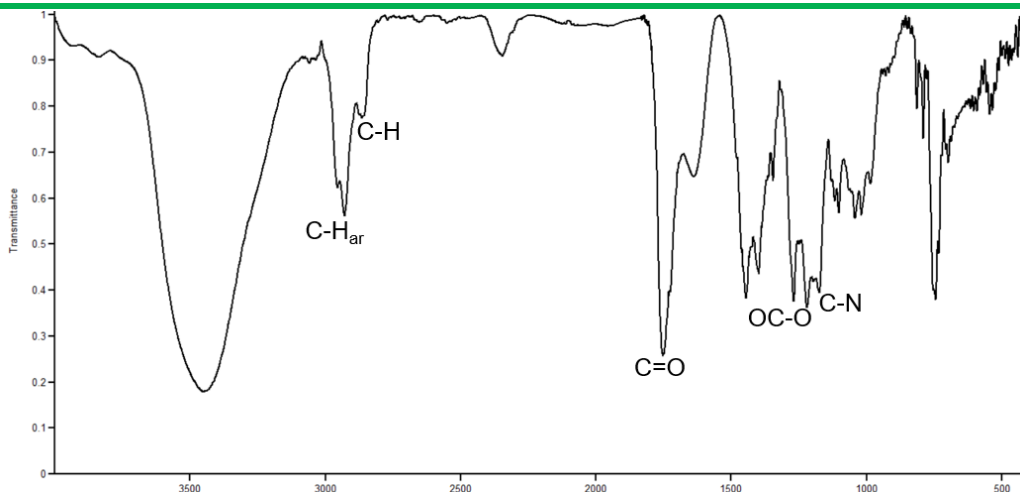


Figura B.28 Espectro de IR del complejo 5f.

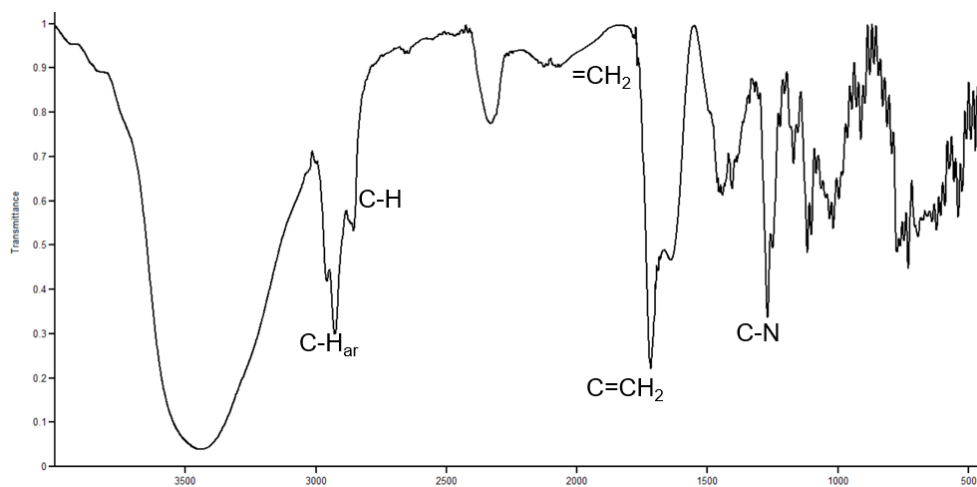


Figura B.29 Espectro de IR del complejo 5h.

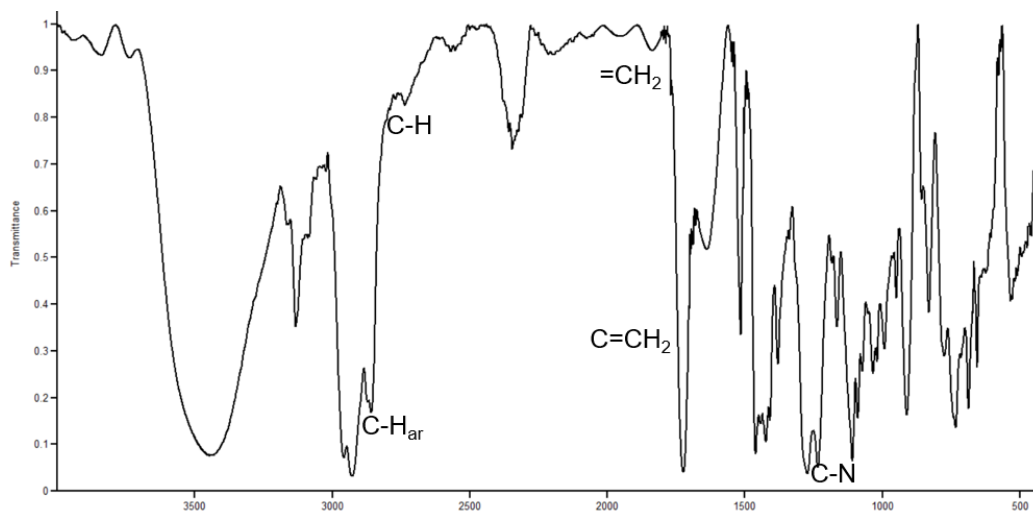


Figura B.30 Espectro de IR del complejo 6b.

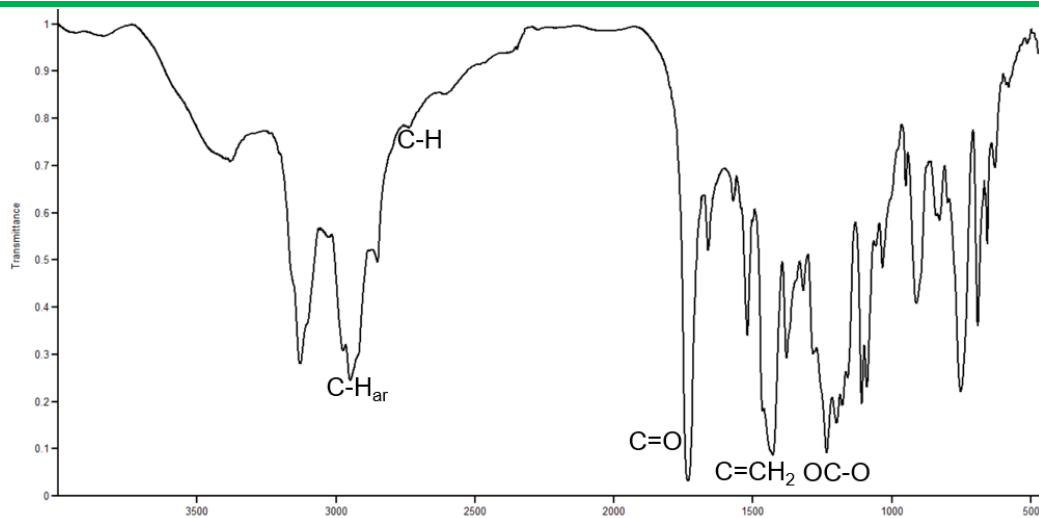


Figura B.31 Espectro de IR del complejo 6e.

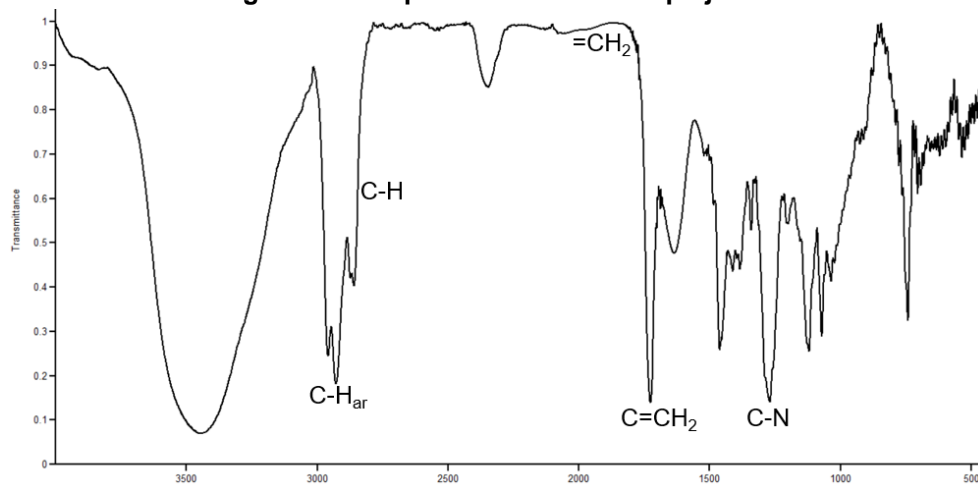


Figura B.32 Espectro de IR del complejo 6g.

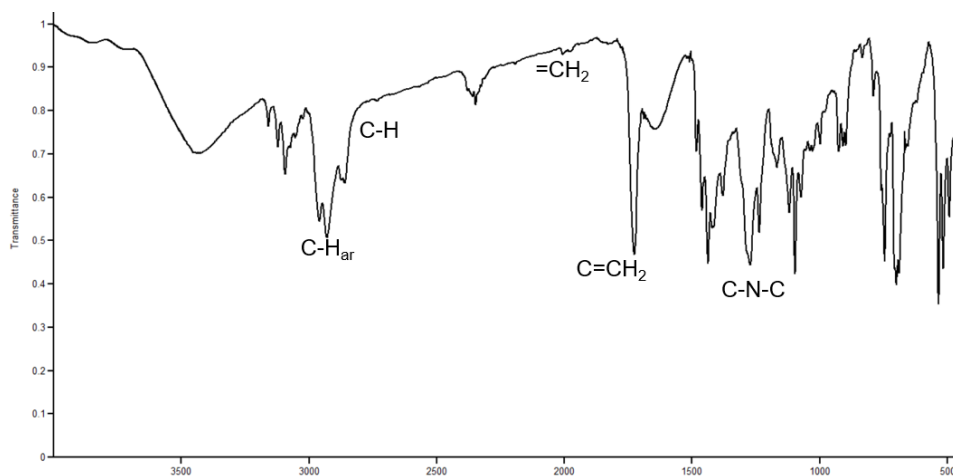


Figura B.33 Espectro de IR del complejo 7a.



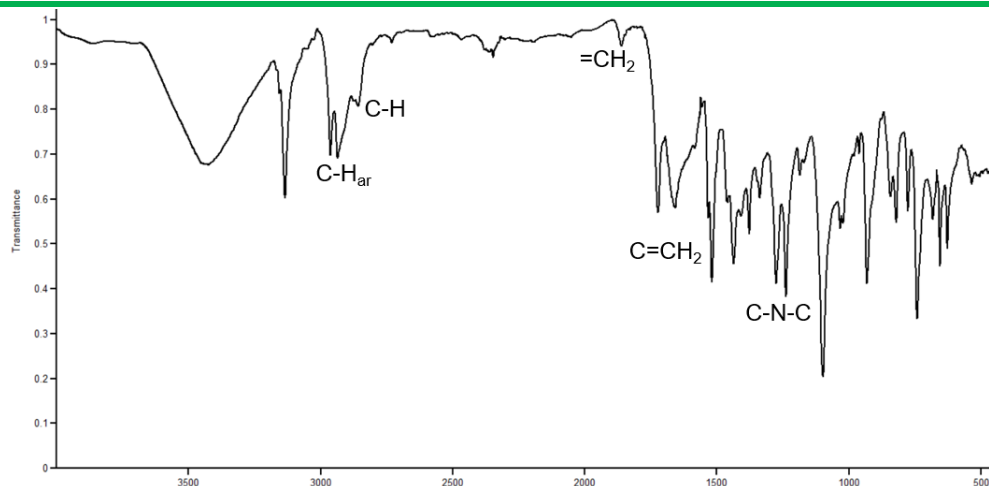


Figura B.34 Espectro de IR del complejo 8.

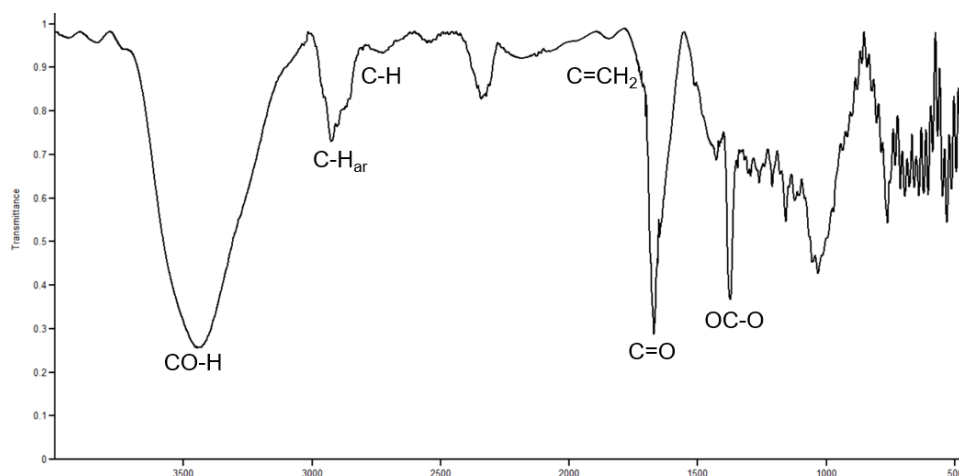


Figura B.35 Espectro de IR del compuesto 9.

B.2 Espectros de RMN de los compuestos sintetizados

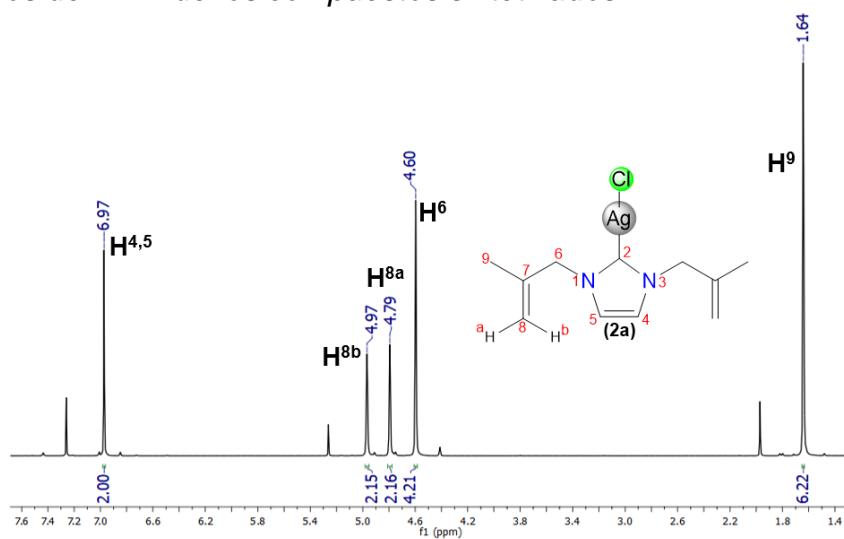


Figura B.36 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo 2a en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

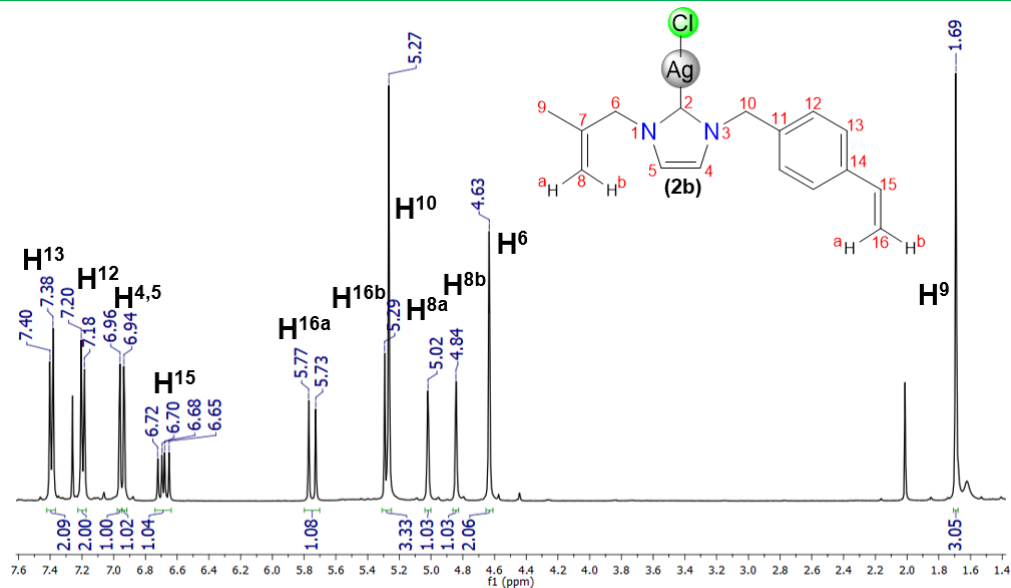


Figura B.37 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo 2b en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

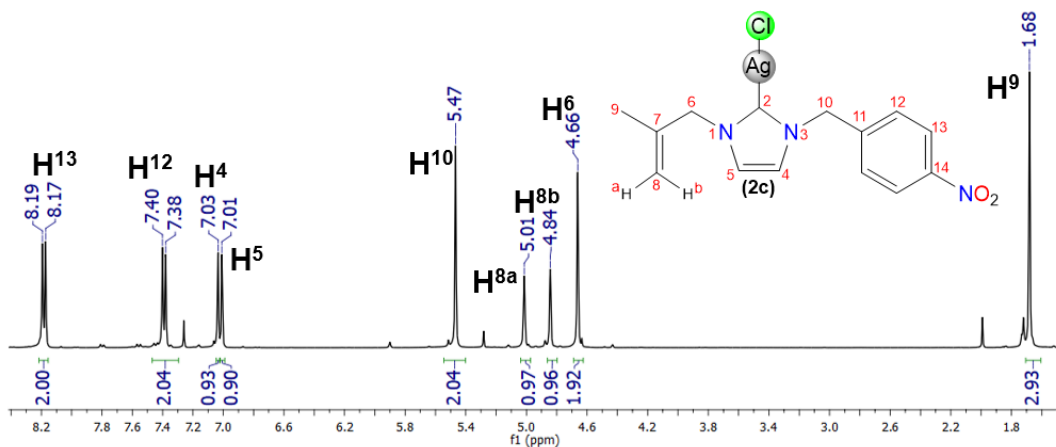


Figura B.38 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo 2c en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

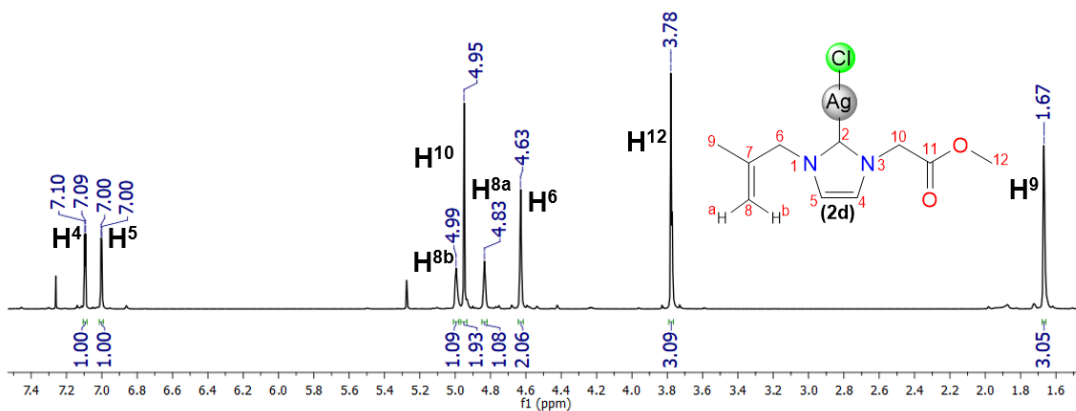


Figura B.39 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo 2d en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

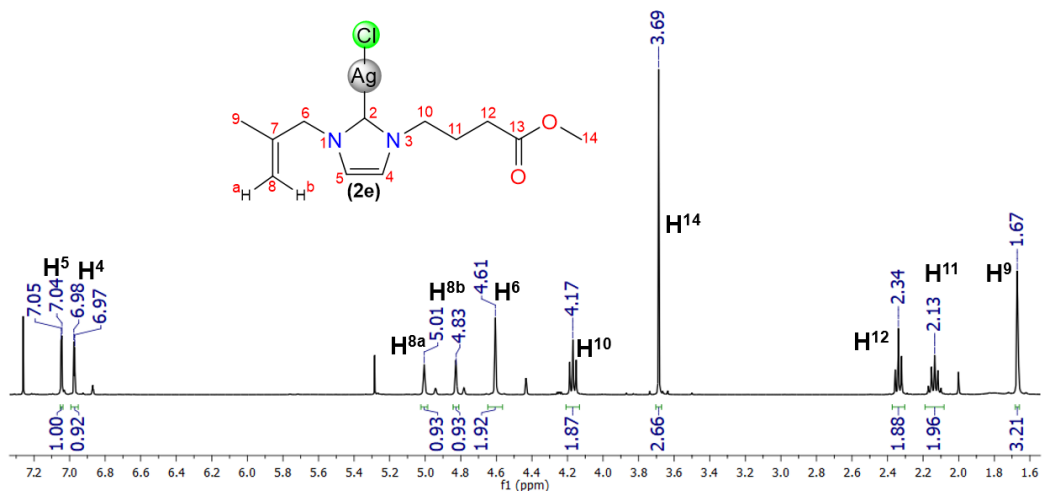


Figura B.40 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo **2e** en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

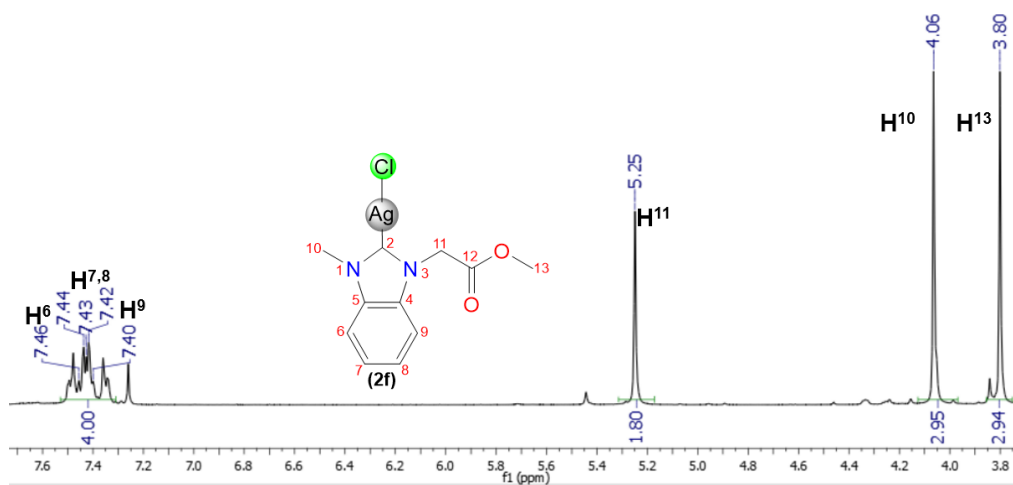


Figura B.41 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo **2f** en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

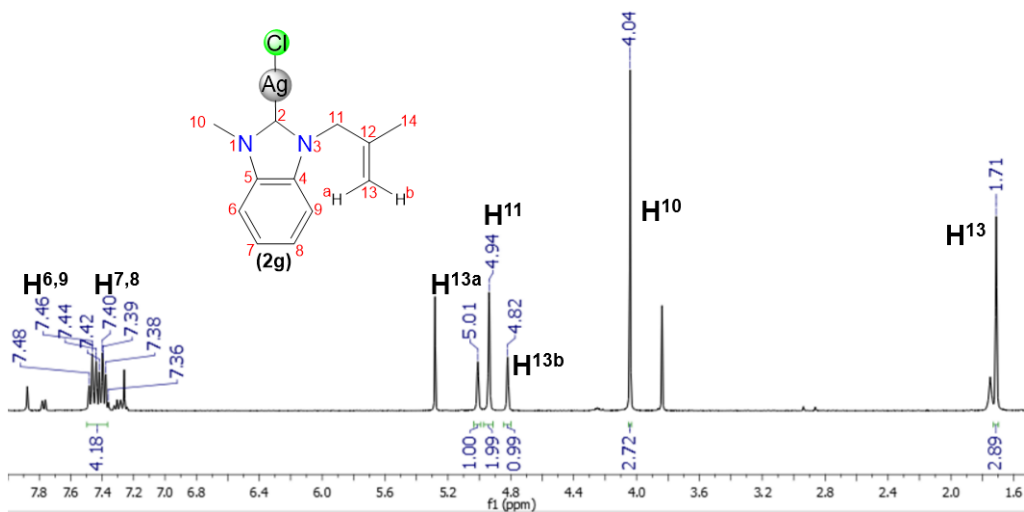


Figura B.42 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo **2g** en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

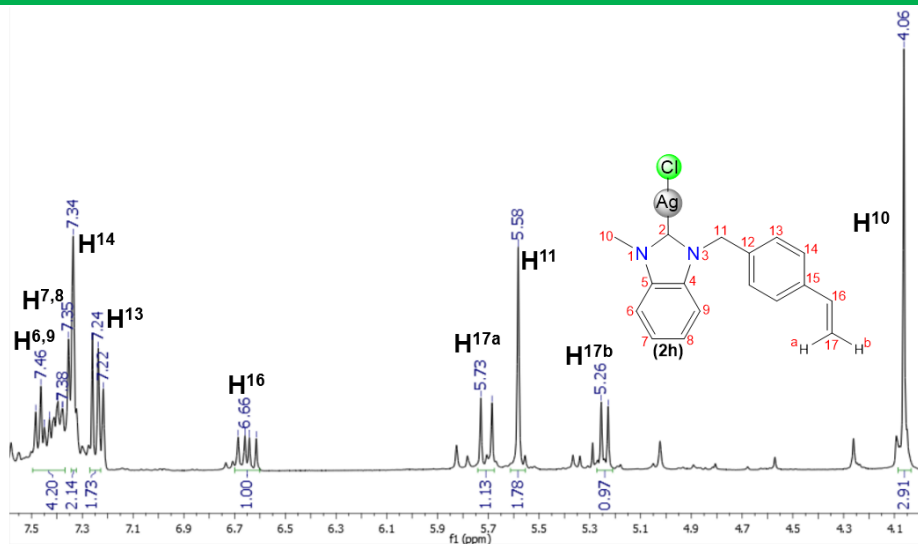


Figura B.43 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo 2h en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

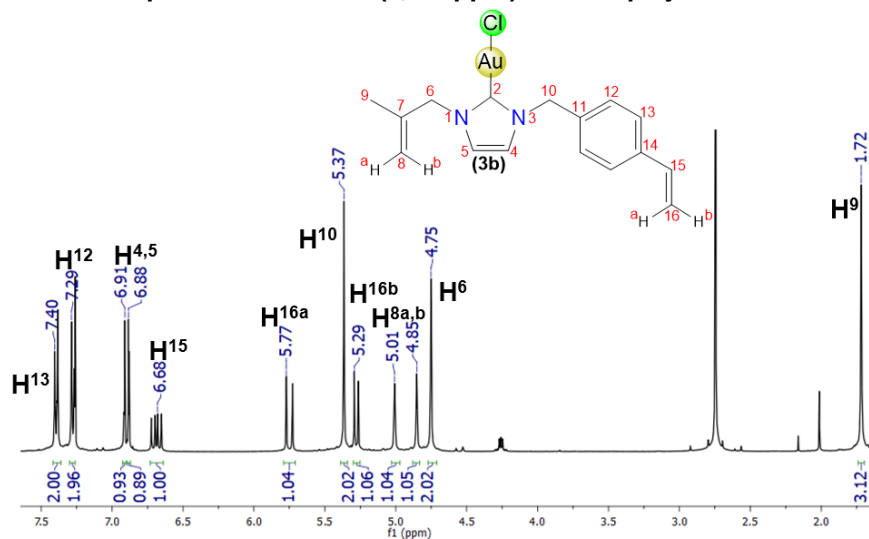


Figura B.44 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo 3b en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

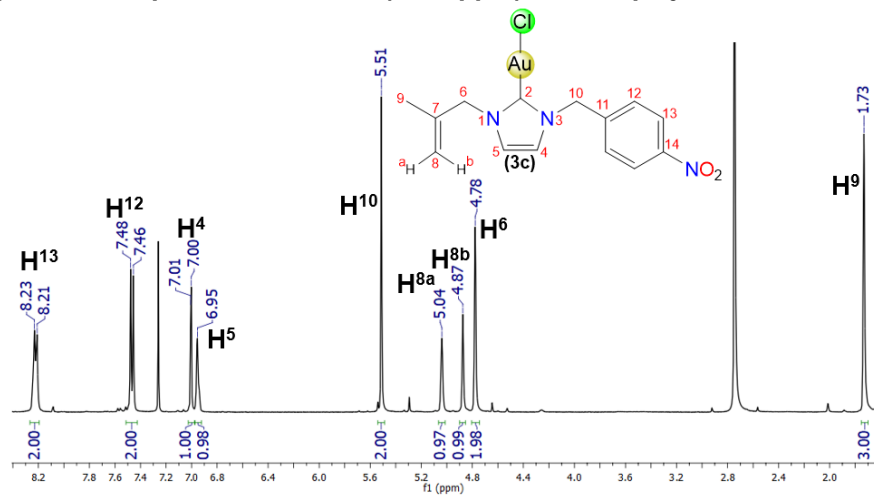


Figura B.45 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo 3c en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

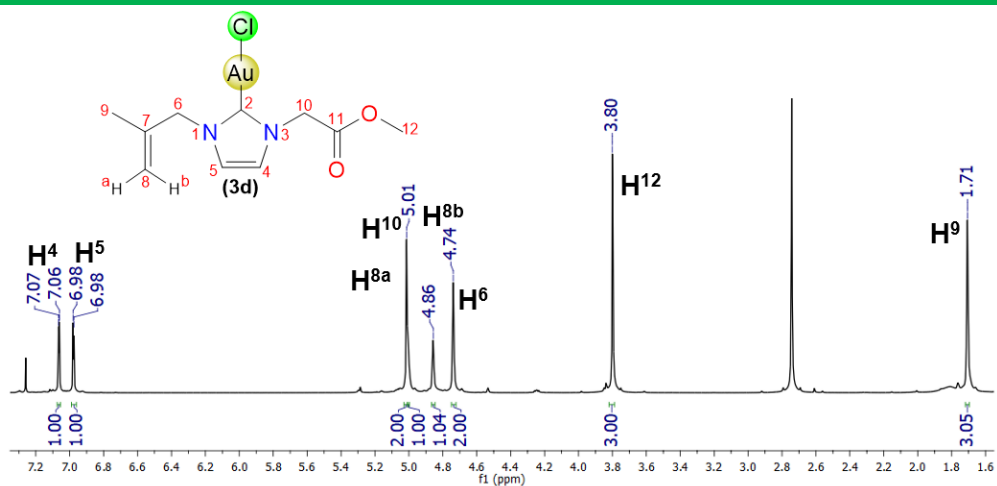


Figura B.46 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo 3d en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

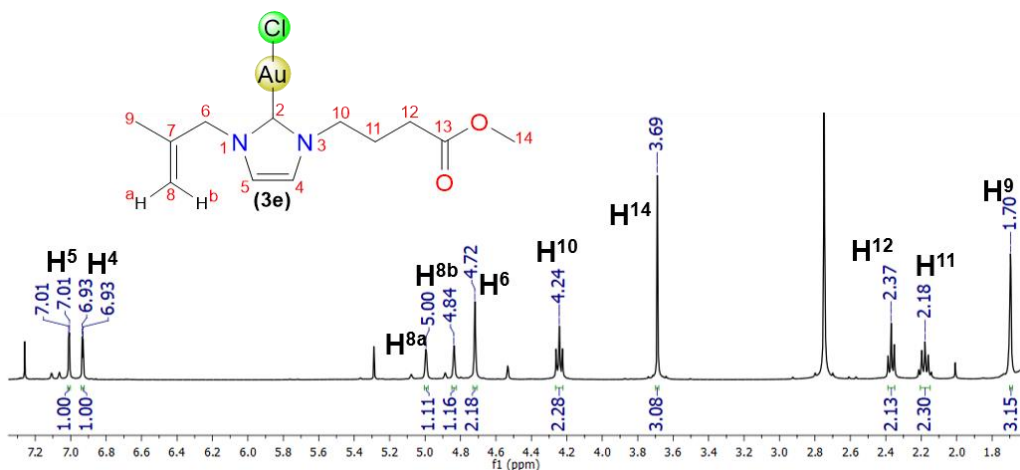


Figura B.47 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo 3e en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

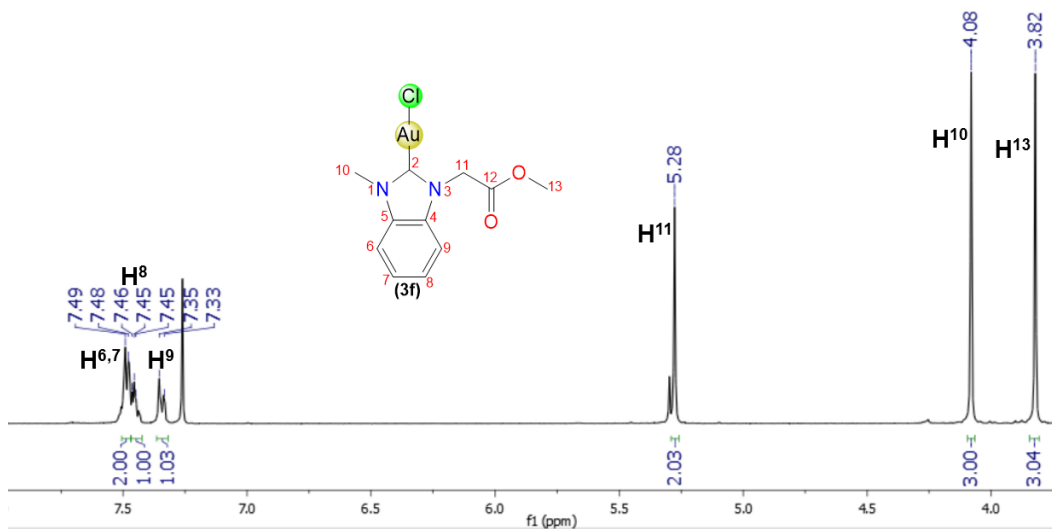


Figura B.48 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo 3f en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

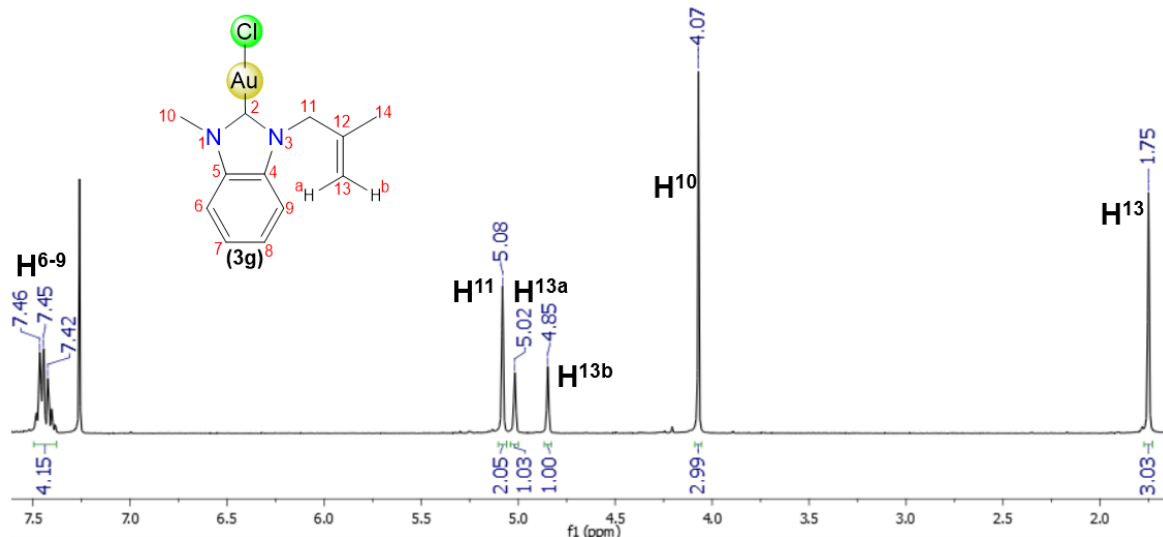


Figura B.49 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo 3g en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

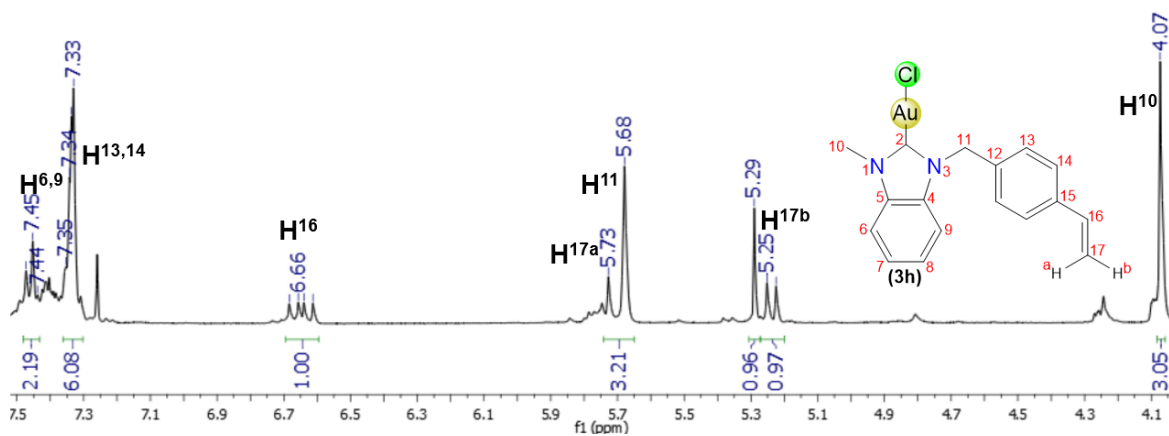


Figura B.50 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo 3h en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

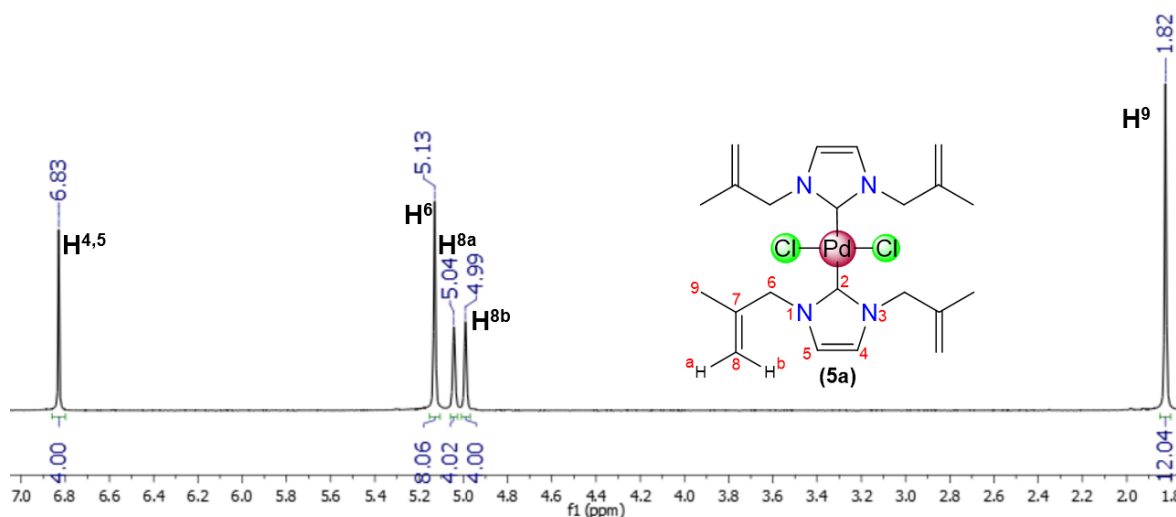


Figura B.51 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo 5a en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

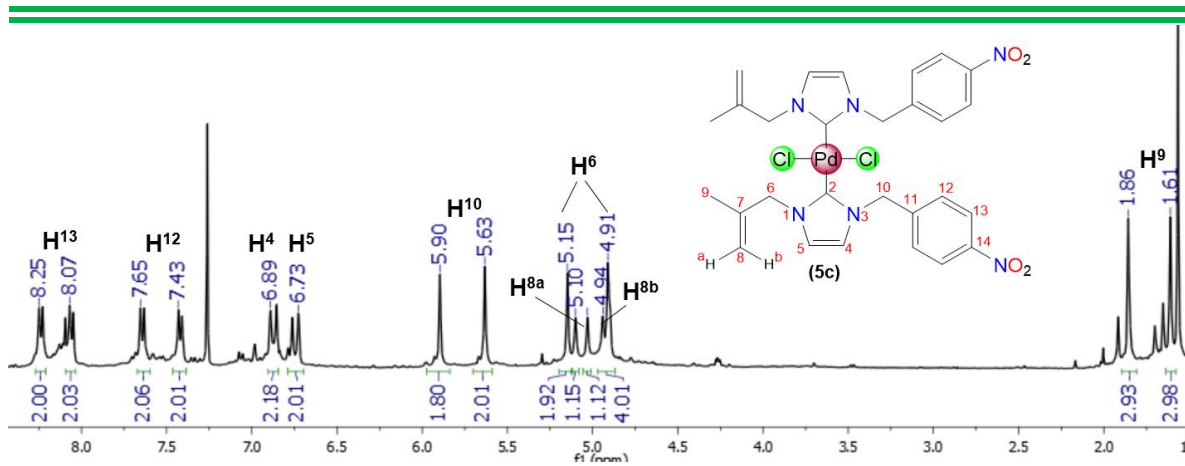


Figura B.52 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo 5c en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

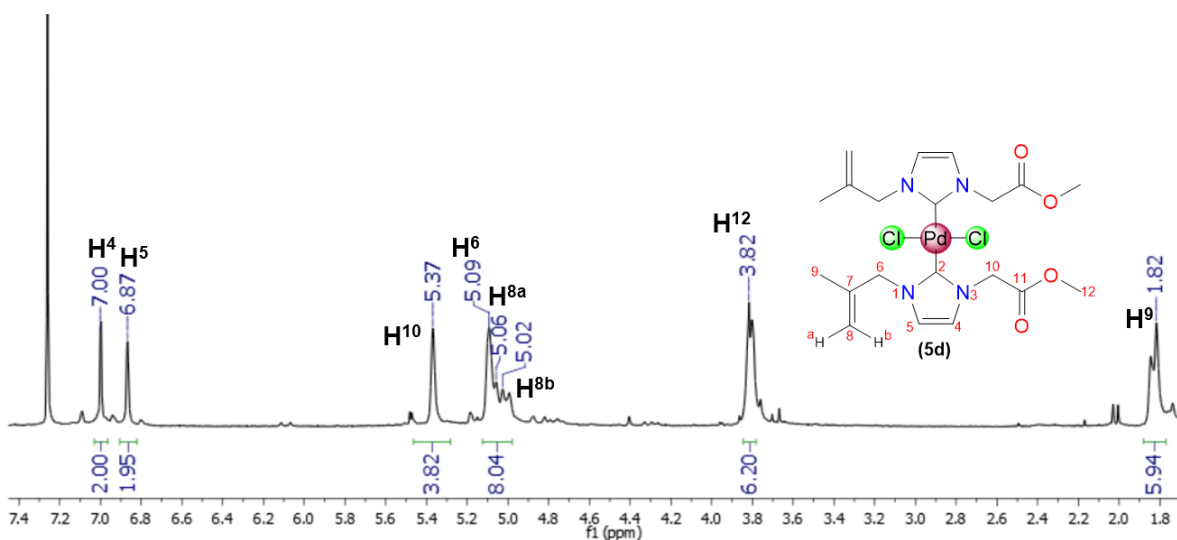


Figura B.53 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo 5d en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

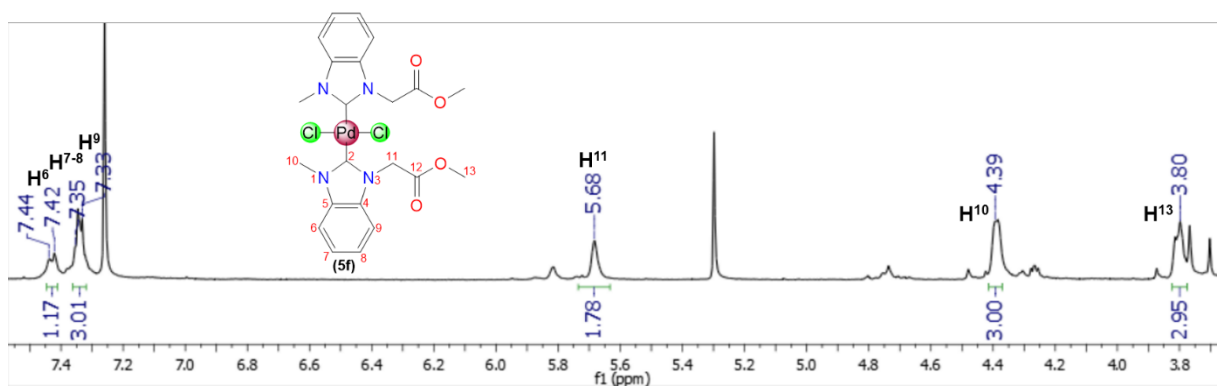


Figura B.54 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo 5f en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

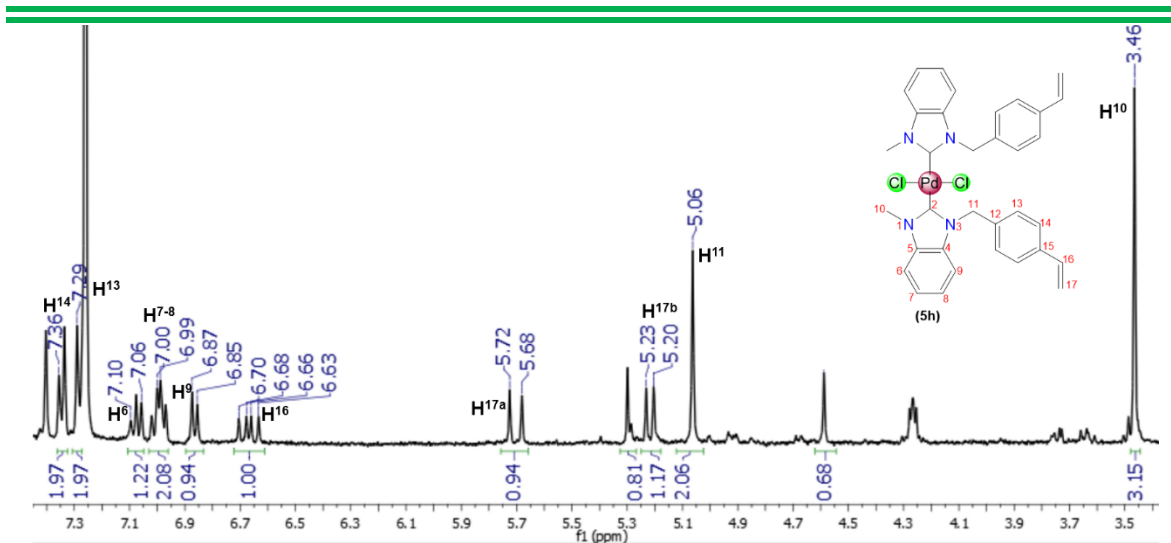


Figura B.55 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo 5h en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

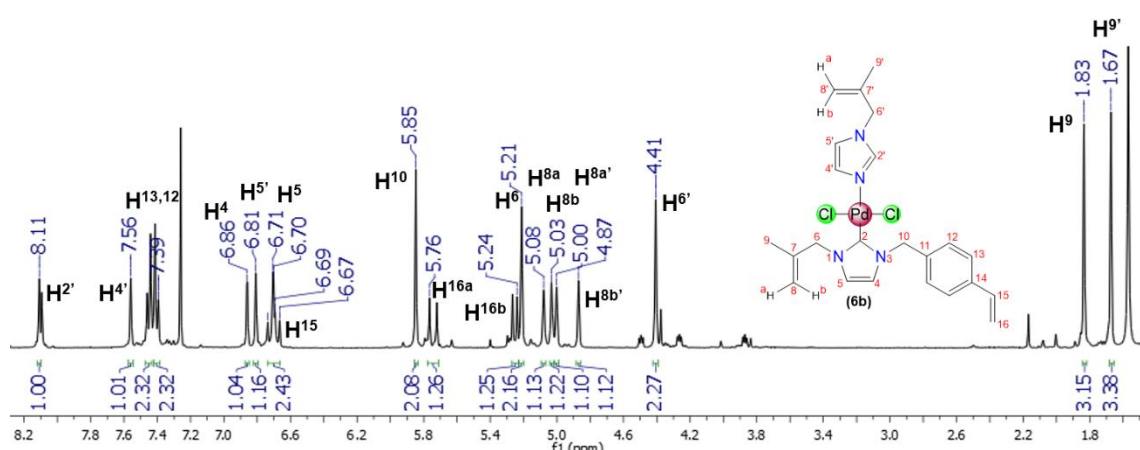


Figura B.56 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo 6b en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

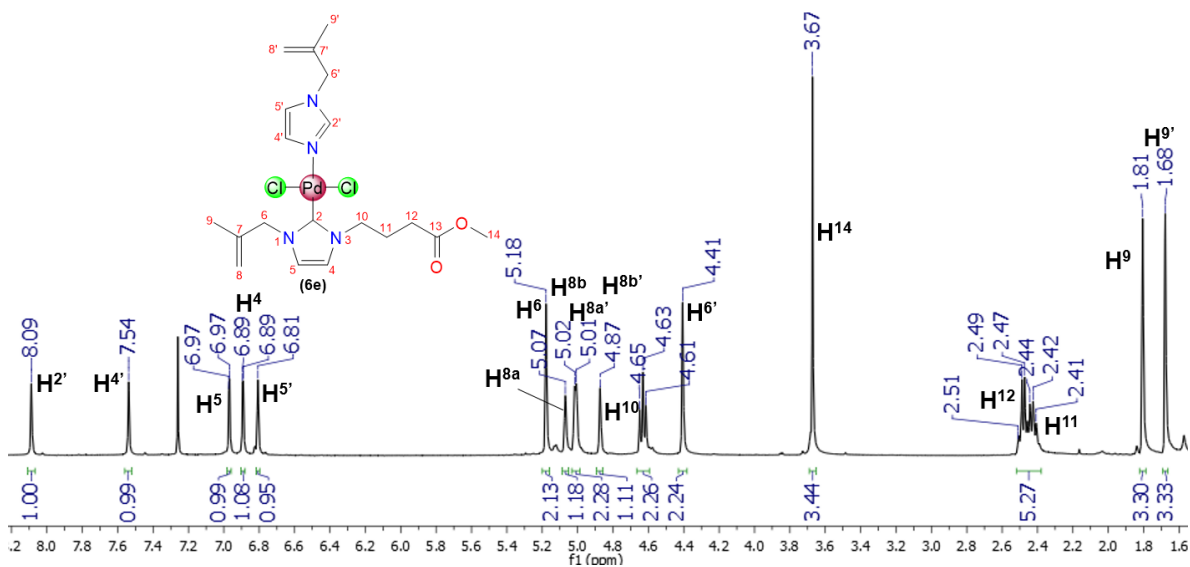


Figura B.57 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo 6e en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.



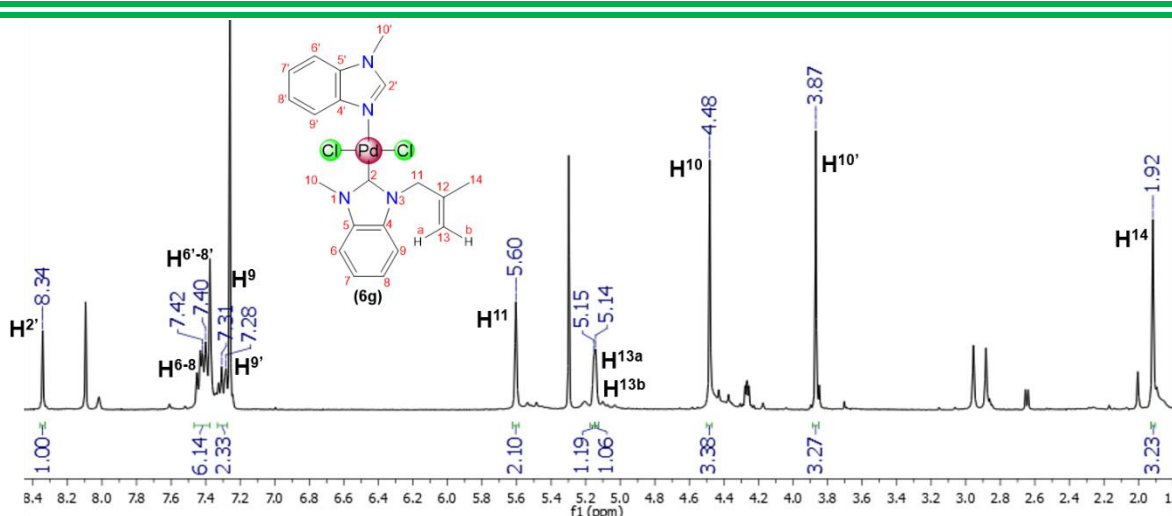


Figura B.58 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo 6g en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

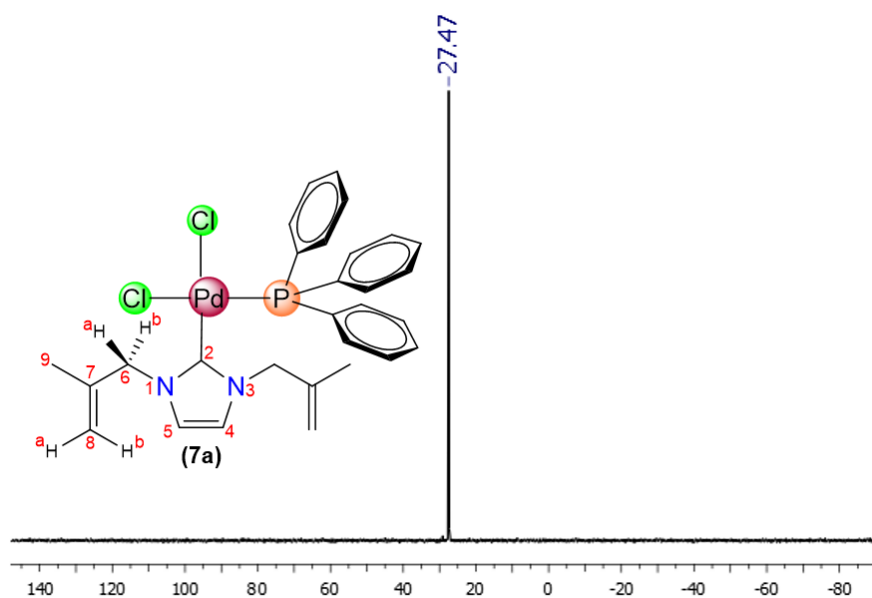


Figura B.59 Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$ , en ppm) del complejo 7a en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

### B.3 Datos cristalográficos

Tabla B.1 Datos cristalográficos y parámetros de colección de los compuestos 1c y 1f

<b>Compuesto</b>	<b>1c</b>	<b>1f</b>
Fórmula empírica	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cl
Peso molecular	311.76	276.71
Color y forma del cristal	Placa marrón	Placa incolora
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómbico
Tamaño del cristal (mm)	0.38 x 0.23 x 0.1	
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<b>Dimensiones de celda</b>		
a (Å)	8.9437 (6)	9.6398 (5)
b (Å)	16.8328 (13)	16.2344 (8)
c (Å)	10.9442 (8)	17.0903 (8)
α (°)	90	90
β (°)	109.823 (2)	90
γ (°)	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	1550.0 (2)	2674.6 (2)
Z	4	8
δ <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.336	1.374
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.26	0.294
F (000)	656	1168.0
T (K)	183	293 (2)
Rango de 2θ (°)	2.3 a 30.6	6.372 a 52.738
Rango de índices	-12 ≤ h ≤ 11, -24 ≤ k ≤ 24, -15 ≤ l ≤ 15	-12 ≤ h ≤ 11, -20 ≤ k ≤ 20, -21 ≤ l ≤ 21
Reflexiones colectadas	66710	34296
Reflexiones independientes	4788 (R <sub>int</sub> = 0.120)	5433 (R <sub>int</sub> = 0.0845)
Restricciones / parámetros	3 / 199	0 / 342
Índice R final [I ± 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0580, wR <sub>2</sub> = 0.1336	R <sub>1</sub> = 0.0709, wR <sub>2</sub> = 0.1809
Índice R final	0.1627	0.1317
(GOF) en F <sup>2</sup>	1.026	1.009
Picos Max, min. (eÅ <sup>-3</sup> )	0.33 / -0.36	0.60 / -0.50

**Tabla B.2 Datos cristalográficos y parámetros de colección de los compuestos 1g y 2a**

<b>Compuesto</b>	<b>1g</b>	<b>2a</b>
Fórmula empírica	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> AgClN <sub>2</sub>
Peso molecular	499.47	319.58
Color y forma del cristal	Placa incolora	Bloque incoloro
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Tamaño del cristal (mm)	0.4 x 0.3 x 0.2	0.8 x 0.4 x 0.1
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<b>Dimensiones de celda</b>		
a (Å)	16.8254 (11)	11.8390 (3)
b (Å)	19.4073 (15)	8.7537 (2)
c (Å)	8.7423 (5)	13.0335 (3)
α (°)	90	90
β (°)	101.047 (7)	100.831 (2)
γ (°)	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	2801.8 (3)	1326.67 (6)
Z	4	4
δ <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.184	1.600
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.261	1.693
F (000)	1064.0	640.0
T (K)	295	293 (2)
Rango de 2θ (°)	6.126 a 52.744	6.314 a 52.74
Rango de índices	-20 ≤ h ≤ 21, -24 ≤ k ≤ 24, -10 ≤ l ≤ 10	-14 ≤ h ≤ 14, -10 ≤ k ≤ 10, -16 ≤ l ≤ 16
Reflexiones colectadas	34678	72359
Reflexiones independientes	5715 (R <sub>int</sub> = 0.1085)	2698 (R <sub>int</sub> = 0.0361)
Restricciones / parámetros	0 / 312	0 / 139
Índice R final [I ± 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0577, wR <sub>2</sub> = 0.1296	R <sub>1</sub> = 0.0231, wR <sub>2</sub> = 0.0547
Índice R final	0.1236	0.0283
(GOF) en F <sup>2</sup>	1.015	1.139
Picos Max, min. (eÅ <sup>-3</sup> )	0.27 / -0.20	0.46 / -0.43

**Tabla B.3 Datos cristalográficos y parámetros de colección de los compuestos 2d y 2f**

<b>Compuesto</b>	<b>2d</b>	<b>2f</b>
Fórmula empírica	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> AgClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> AgClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Peso molecular	377.55	347.55
Color y forma del cristal	Placa incolora	Bloque incoloro
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Tamaño del cristal (mm)	0.1 x 0.1 x 0.08	0.4 x 0.3 x 0.1
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> -1
<b>Dimensiones de celda</b>		
a (Å)	10.870 (2)	7.8956 (3)
b (Å)	10.1619 (10)	8.8768 (4)
c (Å)	12.457 (2)	9.9377 (4)
α (°)	90	96.760 (3)
β (°)	108.32 (2)	91.270 (3)
γ (°)	90	114.083 (4)
V (Å <sup>3</sup> )	1306.3 (4)	629.57 (5)
Z	4	2
δ <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.716	1.833
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.735	1.803
F (000)	672.0	344.0
T (K)	293 (2)	293.15
Rango de 2θ (°)	5.914 a 52.722	5.84 a 52.744
Rango de índices	-13 ≤ h ≤ 13, -12 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 15	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -12 ≤ l ≤ 12
Reflexiones colectadas	14814	18708
Reflexiones independientes	2672 (R <sub>int</sub> = 0.0654)	2554 (R <sub>int</sub> = 0.0583)
Restricciones / parámetros	0 / 147	0 / 157
Índice R final [I ± 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0480, wR <sub>2</sub> = 0.0997	R <sub>1</sub> = 0.0538, wR <sub>2</sub> = 0.1495
Índice R final	0.0835	0.0604
(GOF) en F <sup>2</sup>	1.049	1.097
Picos Max, min. (eÅ <sup>-3</sup> )	0.89 / -0.54	1.41 / -1.37

**Tabla B.4 Datos cristalográficos y parámetros de colección de los compuestos 2g y 3a/3a'**

<b>Compuesto</b>	<b>2g</b>	<b>3a/ 3a'</b>
Fórmula empírica	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> AgClN <sub>2</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>49</sub> Au <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub>
Peso molecular	327.56	1003.44
Color y forma del cristal	Placa incolora	Bloque incoloro
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Tamaño del cristal (mm)	0.8 x 0.7 x 0.3	0.26 x 0.24 x 0.08
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<b>Dimensiones de celda</b>		
a (Å)	10.7018 (5)	11.5844 (4)
b (Å)	10.0556 (5)	11.7142 (4)
c (Å)	12.0348 (5)	16.3816 (7)
α (°)	90	99.662 (3)
β (°)	103.417 (5)	110.207 (3)
γ (°)	90	99.907 (3)
V (Å <sup>3</sup> )	1259.75 (10)	1992.00 (14)
Z	4	2
δ <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.727	1.655
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.785	7.518
F (000)	648.0	958.0
T (K)	293 (2)	293.15
Rango de 2θ (°)	6.126 a 59.008	6.248 a 52.73
Rango de índices	-14 ≤ h ≤ 14, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 20
Reflexiones colectadas	21547	63914
Reflexiones independientes	3270 (R <sub>int</sub> = 0.0351)	8083 (R <sub>int</sub> = 0.0526)
Restricciones / parámetros	0 / 148	0 / 384
Índice R final [I ± 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0307, wR <sub>2</sub> = 0.0661	R <sub>1</sub> = 0.0346, wR <sub>2</sub> = 0.0819
Índice R final	0.0432	0.0590
(GOF) en F <sup>2</sup>	1.043	1.048
Picos Max, min. (eÅ <sup>-3</sup> )	1.09 / -1.01	2.70 / -0.62

**Tabla B.5 Datos cristalográficos y parámetros de colección de los compuestos 3c y 3d**

<b>Compuesto</b>	<b>3c</b>	<b>3d</b>
Fórmula empírica	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> AuClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> AuClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Peso molecular	489.71	426.65
Color y forma del cristal	Bloque incoloro	Bloque incoloro
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Tamaño del cristal (mm)	0.42 x 0.33 x 0.25	0.3 x 0.1 x 0.1
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<b>Dimensiones de celda</b>		
a (Å)	7.3807 (3)	8.1309 (2)
b (Å)	9.5346 (3)	9.2555 (2)
c (Å)	11.7653 (5)	10.0466 (3)
α (°)	78.762 (3)	67.206 (3)
β (°)	89.615 (3)	68.830 (2)
γ (°)	82.588 (3)	71.358 (2)
V (Å <sup>3</sup> )	805.14 (5)	635.61 (3)
Z	3	2
δ <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.590	2.229
μ (mm <sup>-1</sup> )	13.926	11.770
F (000)	585.0	400.0
T (K)	293.15	293.15
Rango de 2θ (°)	6.536 a 52.722	6.026 a 52.738
Rango de índices	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -14 ≤ l ≤ 14	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -12 ≤ l ≤ 12
Reflexiones colectadas	26505	41833
Reflexiones independientes	3271 (R <sub>int</sub> = 0.0533)	2596 (R <sub>int</sub> = 0.0371)
Restricciones / parámetros	0 / 191	0 / 148
Índice R final [I ± 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0273, wR <sub>2</sub> = 0.0454	R <sub>1</sub> = 0.0157, wR <sub>2</sub> = 0.0370
Índice R final	0.0432	0.0171
(GOF) en F <sup>2</sup>	1.011	1.073
Picos Max, min. (eÅ <sup>-3</sup> )	1.08 / -0.51	0.79 / -0.66

**Tabla B.6 Datos cristalográficos y parámetros de colección de los compuestos 3f y 4b**

<b>Compuesto</b>	<b>3f</b>	<b>4b</b>
Fórmula empírica	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> AuClN <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> AuCl <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
Peso molecular	418.67	541.64
Color y forma del cristal	Bloque incoloro	Placa incolora
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Tamaño del cristal (mm)	0.6 x 0.3 x 0.2	0.15 x 0.12 x 0.1
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> -1
<b>Dimensiones de celda</b>		
a (Å)	10.4635 (3)	8.3723 (2)
b (Å)	7.6025 (2)	9.3087 (3)
c (Å)	16.3169 (5)	14.3089 (4)
α (°)	90	74.013 (2)
β (°)	105.168 (3)	73.564 (2)
γ (°)	90	69.112 (2)
V (Å <sup>3</sup> )	1252.77 (6)	980.15 (5)
Z	4	2
δ <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.220	1.835
μ (mm <sup>-1</sup> )	11.930	7.911
F (000)	784.0	516.0
T (K)	293.15	293 (2)
Rango de 2θ (°)	6.708 a 52.736	6.132 a 52.74
Rango de índices	-13 ≤ h ≤ 13, -9 ≤ k ≤ 9, -20 ≤ l ≤ 20	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -17 ≤ l ≤ 17
Reflexiones colectadas	73058	65153
Reflexiones independientes	2553 (R <sub>int</sub> = 0.1180)	4013 (R <sub>int</sub> = 0.0541)
Restricciones / parámetros	0 / 148	395 / 273
Índice R final [I ± 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0320, wR <sub>2</sub> = 0.0830	R <sub>1</sub> = 0.0421, wR <sub>2</sub> = 0.1122
Índice R final	0.0374	0.0534
(GOF) en F <sup>2</sup>	1.041	1.055
Picos Max, min. (eÅ <sup>-3</sup> )	3.15 / -1.29	1.71 / -0.95

**Tabla B.7 Datos cristalográficos y parámetros de colección de los compuestos 4e y 5a**

<b>Compuesto</b>	<b>4e</b>	<b>5a</b>
Fórmula empírica	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> AuCl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> PdCl <sub>2</sub> N <sub>4</sub>
Peso molecular	525.60	529.81
Color y forma del cristal	Placa incolora	Placa amarilla
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Tamaño del cristal (mm)	0.5 x 0.2 x 0.02	0.24 x 0.13 x 0.07
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<b>Dimensiones de celda</b>		
a (Å)	7.8280 (4)	17.8917 (9)
b (Å)	9.5442 (5)	8.2241 (5)
c (Å)	11.9121 (8)	34.366 (2)
α (°)	85.278 (5)	90
β (°)	79.087 (5)	101.181 (2)
γ (°)	74.729 (5)	90
V (Å <sup>3</sup> )	842.53 (9)	4960.8 (5)
Z	2	8
δ <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.072	1.419
μ (mm <sup>-1</sup> )	9.207	0.98
F (000)	500.0	2176.0
T (K)	293.15	183
Rango de 2θ (°)	5.958 a 52.742	2.3 a 26.5
Rango de índices	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -14 ≤ l ≤ 14	-20 ≤ h ≤ 23, -10 ≤ k ≤ 10, -45 ≤ l ≤ 45
Reflexiones colectadas	19967	176008
Reflexiones independientes	3437 (R <sub>int</sub> = 0.0747)	11899 (R <sub>int</sub> = 0.058)
Restricciones / parámetros	185 / 230	2 / 525
Índice R final [I ± 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0413, wR <sub>2</sub> = 0.0828	R <sub>1</sub> = 0.058
Índice R final	0.0588	0.042
(GOF) en F <sup>2</sup>	1.045	1.07
Picos Max, min. (eÅ <sup>-3</sup> )	1.47 / -1.06	1.12 / -1.07



**Tabla B.8 Datos cristalográficos y parámetros de colección de los compuestos 5a' y 5c**

<b>Compuesto</b>	<b>5a'</b>	<b>5c</b>
Fórmula empírica	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> Pd <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> PdCl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
Peso molecular	707.11	691.88
Color y forma del cristal	Bloque anaranjado	Bloque amarillo
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Tamaño del cristal (mm)		
Grupo espacial	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>I2/a</i>
<b>Dimensiones de celda</b>		
a (Å)	8.2432 (9)	15.7329 (15)
b (Å)	15.5171 (12)	13.0279 (14)
c (Å)	11.4184 (10)	14.8666 (14)
α (°)	90	90
β (°)	109.363 (11)	97.704 (9)
γ (°)	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	1377.9 (2)	3019.7 (5)
Z	2	4
δ <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.704	1.522
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.710	0.835
F (000)	704.0	1408.0
T (K)	293 (2)	293 (2)
Rango de 2θ (°)	5.958 a 59.294	6.582 a 59.698
Rango de índices	-11 ≤ h ≤ 11, -21 ≤ k ≤ 21, -15 ≤ l ≤ 15	-15 ≤ h ≤ 21, -18 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 20
Reflexiones colectadas	22213	12872
Reflexiones independientes	3616 (R <sub>int</sub> = 0.0435)	3749 (R <sub>int</sub> = 0.0349)
Restricciones / parámetros	0 / 163	0 / 187
Índice R final [I ± 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0289, wR <sub>2</sub> = 0.0498	R <sub>1</sub> = 0.0416, wR <sub>2</sub> = 0.0980
Índice R final	0.0507	0.0702
(GOF) en F <sup>2</sup>	1.041	1.026
Picos Max, min. (eÅ <sup>-3</sup> )	0.35 / -0.54	0.75 / -0.46

**Tabla B.9 Datos cristalográficos y parámetros de colección de los compuestos 7a y 9**

<b>Compuesto</b>	<b>7a</b>	<b>9</b>
Fórmula empírica	C <sub>29</sub> H <sub>31</sub> PdCl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Peso molecular	615.83	190.20
Color y forma del cristal	Bloque incoloro	Bloque incoloro
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Tamaño del cristal (mm)		0.400 x 0.300 x 0.200
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<b>Dimensiones de celda</b>		
a (Å)	11.3221 (3)	8.4598 (5)
b (Å)	15.2380 (3)	13.3413 (6)
c (Å)	17.3707 (10)	8.7192 (5)
α (°)	90	90
β (°)	102.867 (2)	115.560 (7)
γ (°)	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	2921.65 (2)	887.78 (10)
Z	5	4
δ <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.750	1.423
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.115	0.102
F (000)	1570.0	400.0
T (K)	293 (2)	293 (2)
Rango de 2θ (°)	6.002 a 58.768	6.012 a 59.348
Rango de índices	-15 ≤ h ≤ 15, -20 ≤ k ≤ 20, -23 ≤ l ≤ 23	-11 ≤ h ≤ 11, -18 ≤ k ≤ 18, -11 ≤ l ≤ 12
Reflexiones colectadas	139290	61557
Reflexiones independientes	7693 (R <sub>int</sub> = 0.0314)	2420 (R <sub>int</sub> = 0.0386)
Restricciones / parámetros	0 / 318	0 / 128
Índice R final [I ± 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0269, wR <sub>2</sub> = 0.0567	R <sub>1</sub> = 0.0572, wR <sub>2</sub> = 0.1524
Índice R final	0.0387	0.0745
(GOF) en F <sup>2</sup>	1.193	1.051
Picos Max, min. (eÅ <sup>-3</sup> )	0.35 / -0.54	0.36 / -0.20

Tabla B.10 Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto 1f

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
<b>O1A–C10A</b>	1.203 (7)	<b>N1A–C8A</b>	1.474 (9)
<b>O2A–C10A</b>	1.303 (8)	<b>C2A–C7A</b>	1.382 (9)
<b>O2A–C11A</b>	1.470 (9)	<b>C2A–C3A</b>	1.377 (8)
<b>N2A–C2A</b>	1.397 (9)	<b>C10A–C9A</b>	1.497 (9)
<b>N2A–C9A</b>	1.454 (9)	<b>C7A–C6A</b>	1.390 (10)
<b>N2A–C1A</b>	1.328 (8)	<b>C6A–C5A</b>	1.360 (10)
<b>N1A–C7A</b>	1.382 (8)	<b>C3A–C4A</b>	1.394 (10)
<b>N1A–C1A</b>	1.324 (9)	<b>C4A–C5A</b>	1.404 (11)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
<b>C10A–O2A–C11A</b>	117.0 (6)	<b>O1A–C10A–C9A</b>	125.1 (6)
<b>C2A–N2A–C9A</b>	127.5 (5)	<b>O2A–C10A–C9A</b>	109.7 (6)
<b>C1A–N2A–C2A</b>	107.2 (6)	<b>N1A–C7A–C2A</b>	106.7 (6)
<b>C1A–N2A–C9A</b>	124.9 (6)	<b>N1A–C7A–C6A</b>	132.1 (6)
<b>C7A–N1A–C8A</b>	126.6 (7)	<b>C2A–C7A–C6A</b>	121.2 (6)
<b>C1A–N1A–C7A</b>	108.2 (6)	<b>C5A–C6A–C7A</b>	117.1 (7)
<b>C1A–N1A–C8A</b>	125.1 (7)	<b>C2A–C3A–C4A</b>	116.5 (7)
<b>C7A–C2A–N2A</b>	106.8 (5)	<b>N2A–C9A–C10A</b>	110.5 (5)
<b>C3A–C2A–N2A</b>	130.8 (6)	<b>C3A–C4A–C5A</b>	120.7 (6)
<b>C3A–C2A–C7A</b>	122.4 (6)	<b>N1A–C1A–N2A</b>	111.0 (6)
<b>O1A–C10A–O2A</b>	125.1 (6)	<b>C6A–C5A–C4A</b>	122.6 (7)

Tabla B.11 Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto 1g

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
<b>C1A–N1A</b>	1.319 (4)	<b>C3A–C4A</b>	1.379 (5)
<b>N1A–C7A</b>	1.394 (3)	<b>C4A–C5A</b>	1.378 (5)
<b>N1A–C8A</b>	1.477 (4)	<b>C5A–C6A</b>	1.386 (5)
<b>C1A–N2A</b>	1.331 (4)	<b>C6A–C7A</b>	1.389 (4)
<b>C2A–N2A</b>	1.391 (3)	<b>C9A–C10A</b>	1.495 (5)
<b>N2A–C9A</b>	1.477 (4)	<b>C10A–C11A</b>	1.342 (5)
<b>C2A–C3A</b>	1.397 (4)	<b>C10A–C12A</b>	1.419 (6)
<b>C2A–C7A</b>	1.384 (4)		
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
<b>C1A–N1A–C7A</b>	107.8 (2)	<b>C5A–C4A–C3A</b>	122.8 (3)
<b>C1A–N1A–C8A</b>	125.7 (3)	<b>C4A–C5A–C6A</b>	122.0 (3)
<b>C7A–N1A–C8A</b>	126.5 (2)	<b>C5A–C6A–C7A</b>	115.8 (3)
<b>N1A–C1A–N2A</b>	111.2 (3)	<b>C2A–C7A–N1A</b>	106.7 (2)
<b>C1A–N2A–C2A</b>	107.6 (2)	<b>C2A–C7A–C6A</b>	122.0 (3)
<b>C1A–N2A–C9A</b>	125.6 (3)	<b>C6A–C7A–N1A</b>	131.3 (3)
<b>C2A–N2A–C9A</b>	126.9 (3)	<b>N2A–C9A–C10A</b>	112.8 (3)
<b>N2A–C2A–C3A</b>	131.2 (3)	<b>C11A–C10A–C9A</b>	117.4 (4)
<b>C7A–C2A–N2A</b>	106.7 (2)	<b>C11A–C10A–C12A</b>	123.7 (4)
<b>C7A–C2A–C3A</b>	122.0 (3)	<b>C12A–C10A–C9A</b>	118.7 (3)
<b>C4A–C3A–C2A</b>	115.4 (3)		

#### B.4 Pruebas antibacterianas

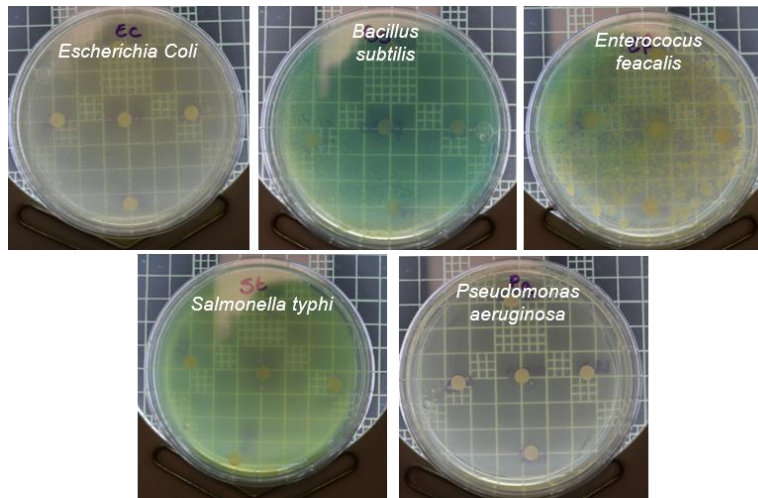


Figura B.60 Pruebas de inhibición de las sales cuaternarias de imidazolio.

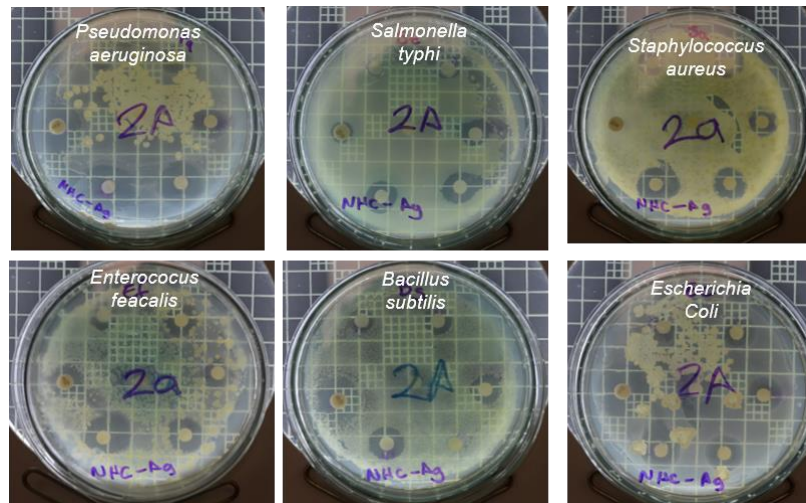


Figura B.61 Pruebas de inhibición del complejo 2a.

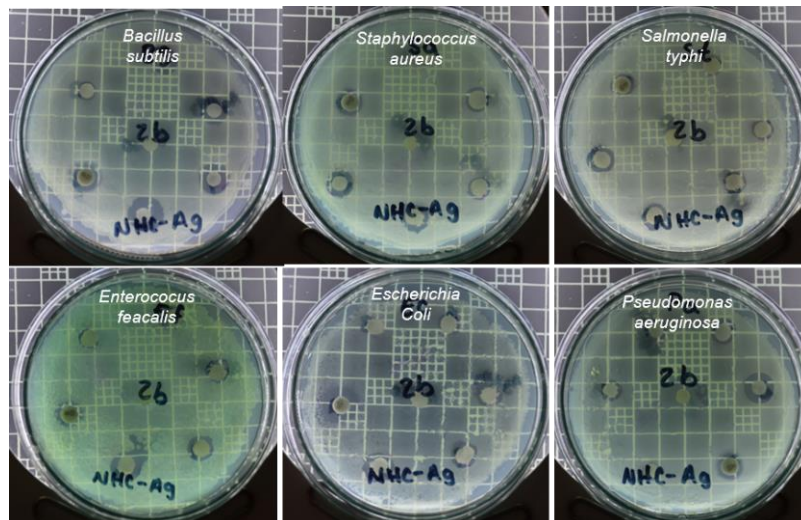


Figura B.62 Pruebas de inhibición del complejo 2b.



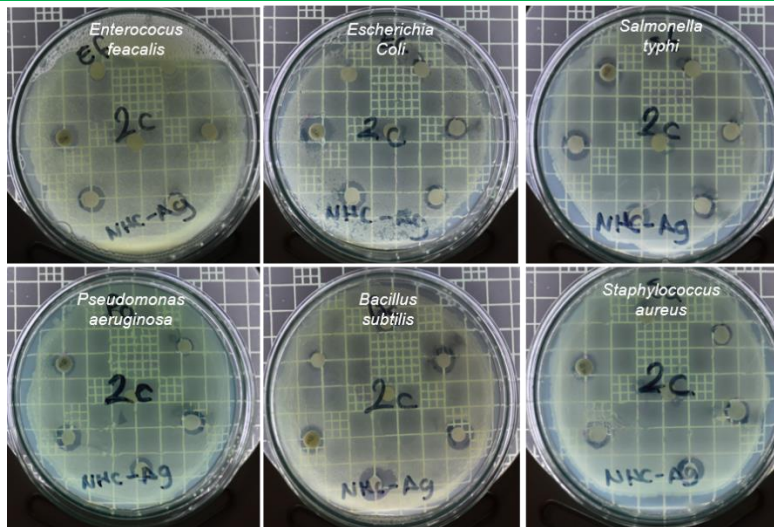


Figura B.63 Pruebas de inhibición del complejo 2c.

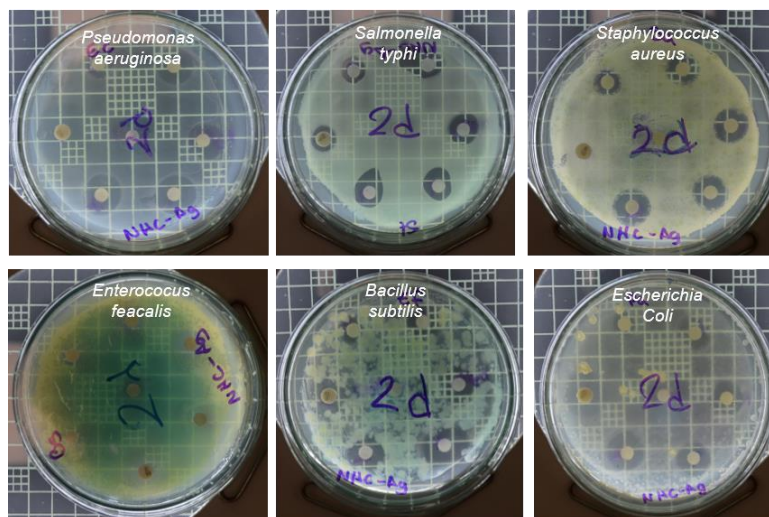


Figura B.64 Pruebas de inhibición del complejo 2d.

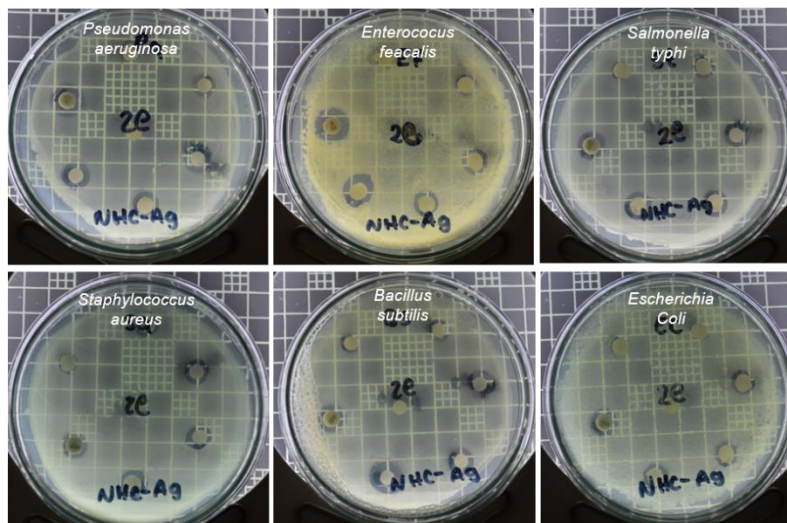


Figura B.65 Pruebas de inhibición del complejo 2e.

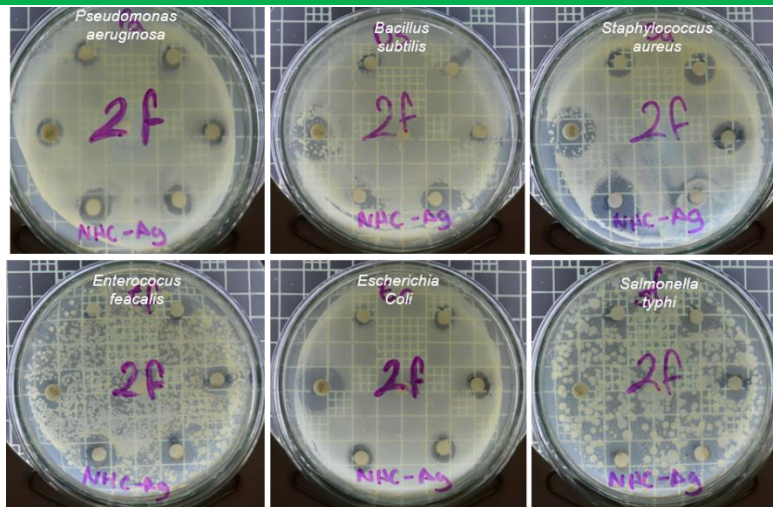


Figura B.66 Pruebas de inhibición del complejo 2f.

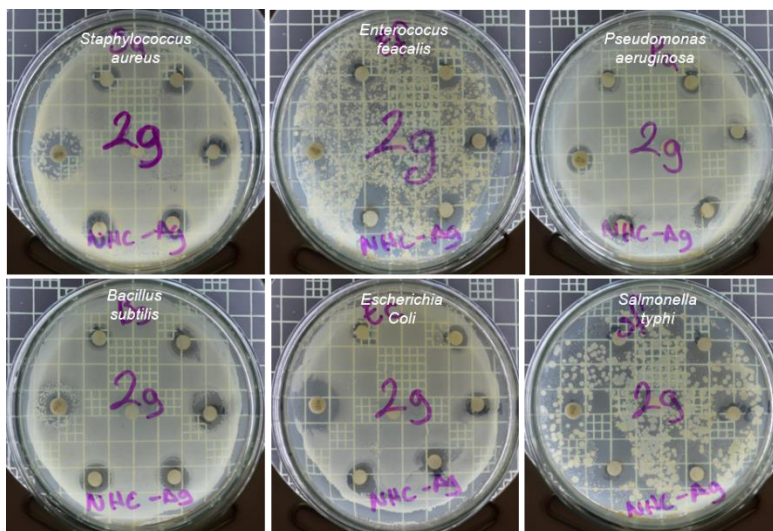


Figura B.67 Pruebas de inhibición del complejo 2g.

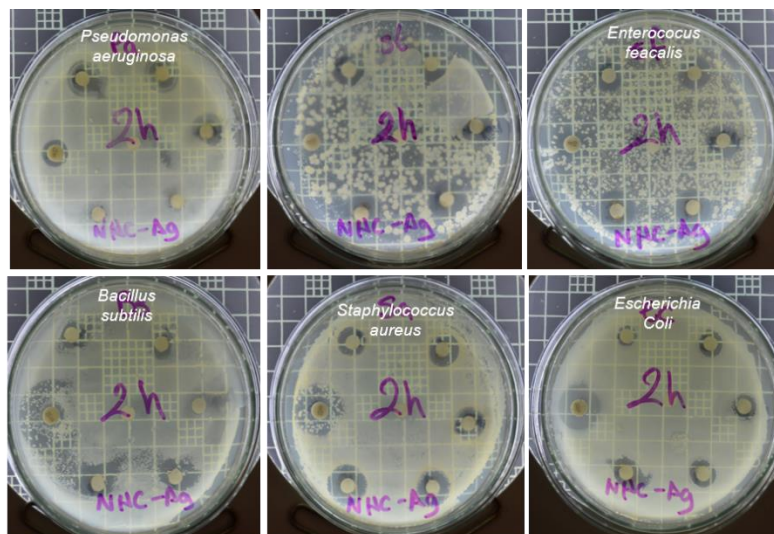


Figura B.68 Pruebas de inhibición del complejo 2h.



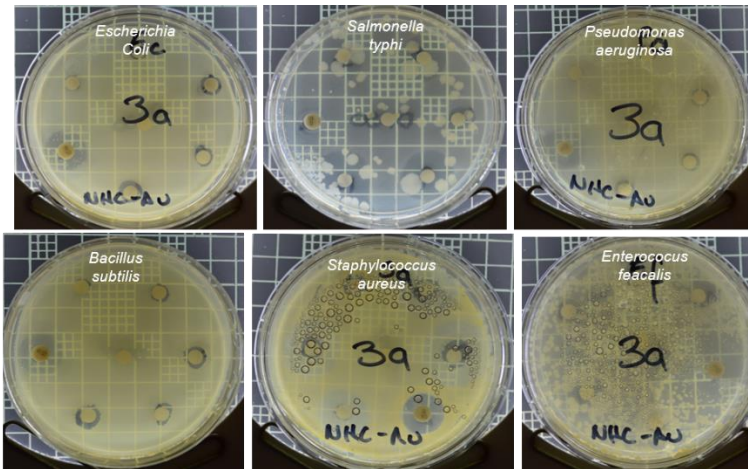


Figura B.69 Pruebas de inhibición del complejo 3a.

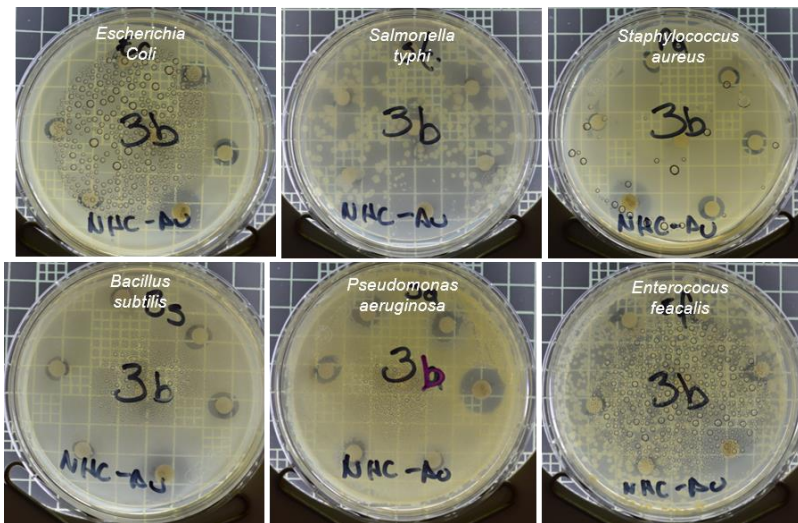


Figura B.70 Pruebas de inhibición del complejo 3b.

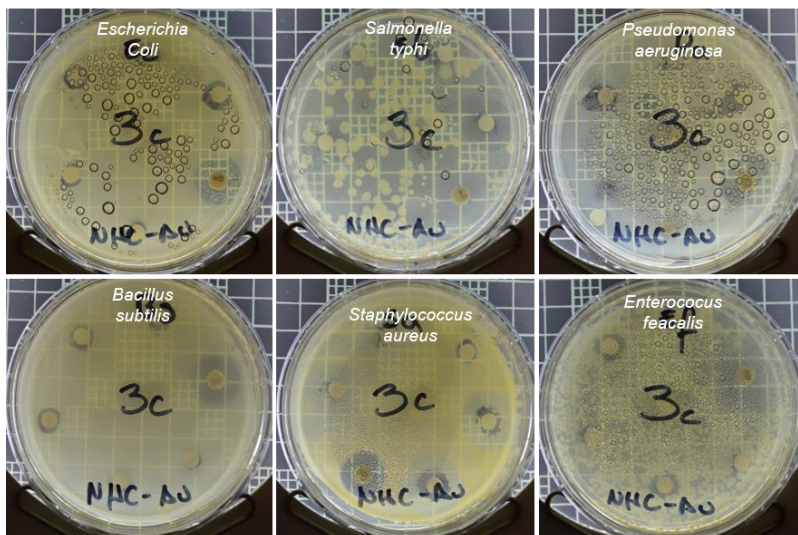


Figura B.71 Pruebas de inhibición del complejo 3c.

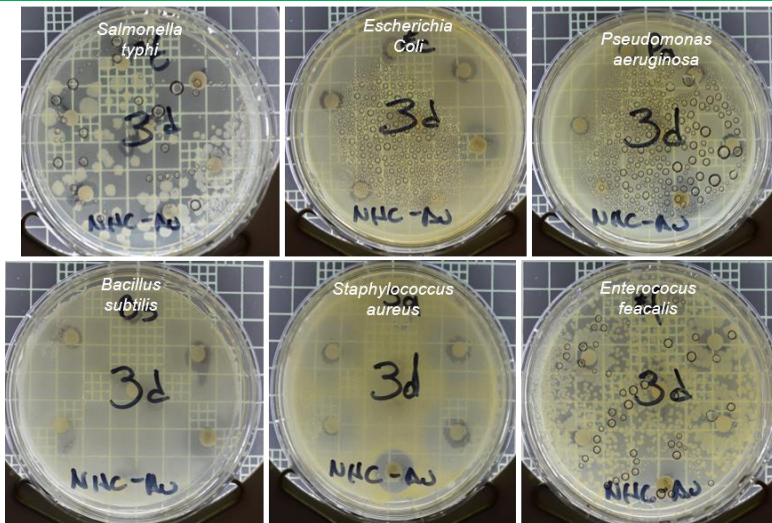


Figura B.72 Pruebas de inhibición del complejo 3d.

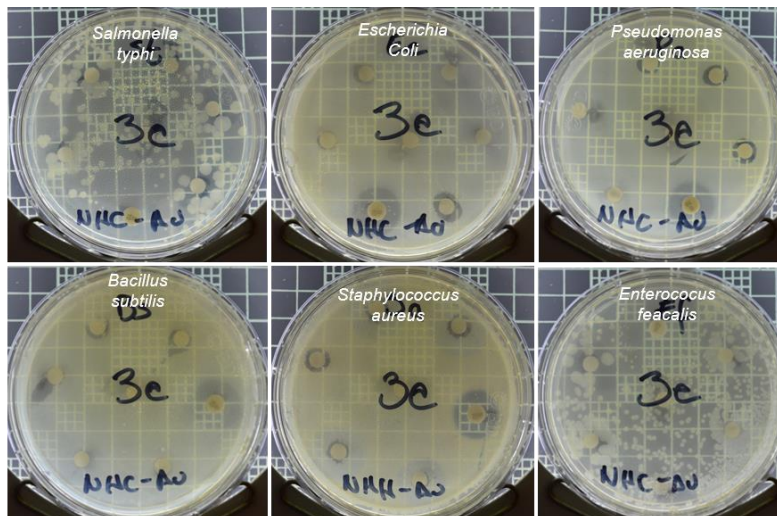


Figura B.73 Pruebas de inhibición del complejo 3e.

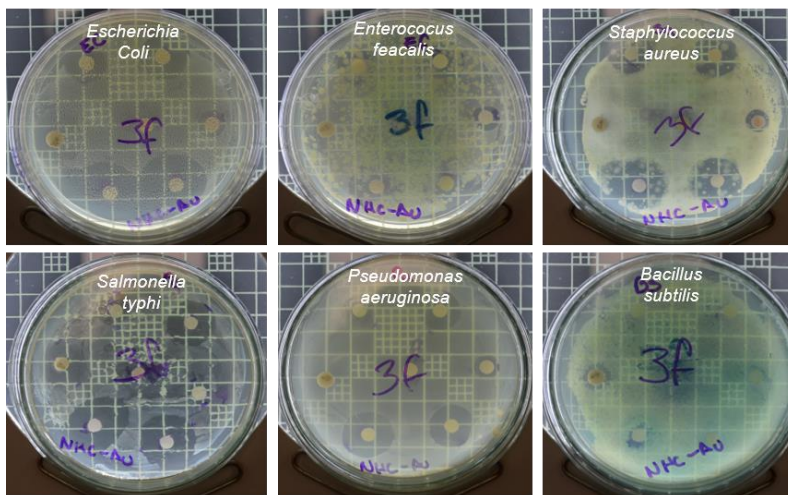


Figura B.74 Pruebas de inhibición del complejo 3f.



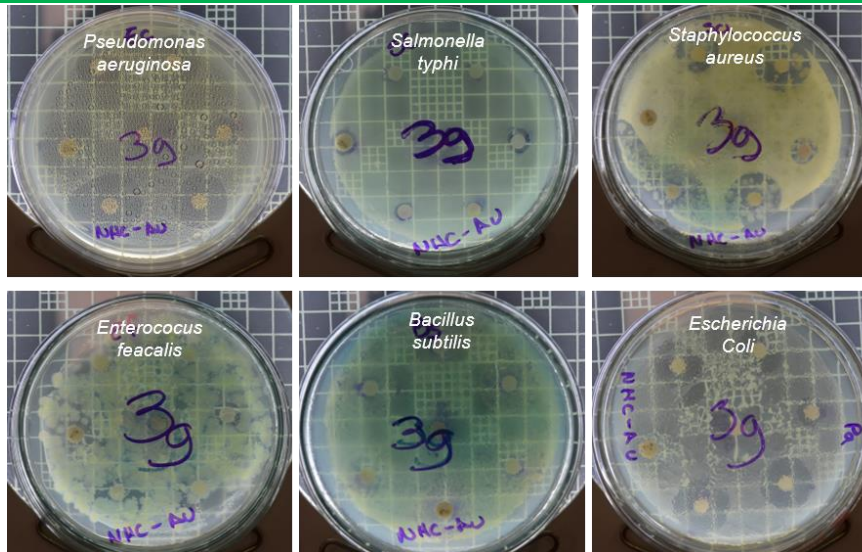


Figura B.75 Pruebas de inhibición del complejo 3g.

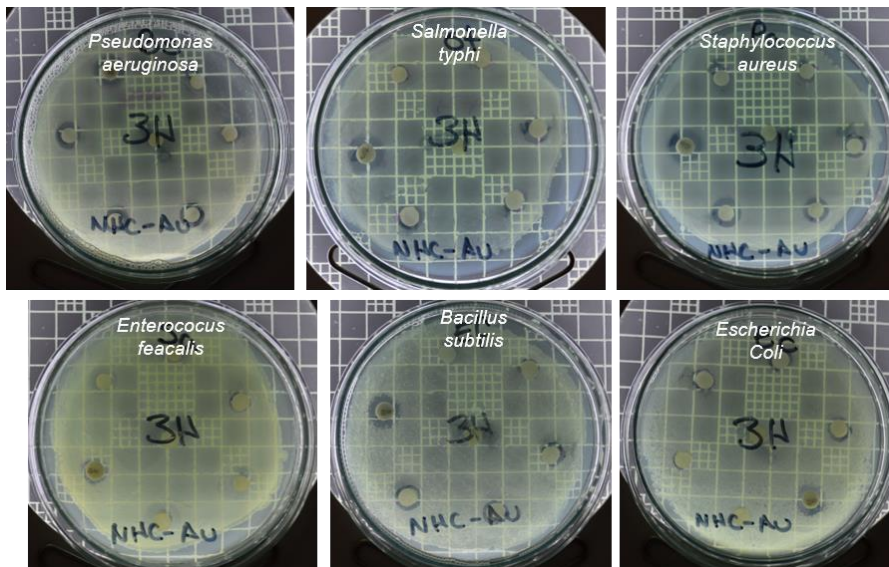


Figura B.76 Pruebas de inhibición del complejo 3h.