



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA.**

**ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA**

**MAESTRÍA EN QUÍMICA.**

**TESIS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
N-(PARANITROBENCIL)IMIDAZOLILCARBENOS DE  
Pd(II). ESTUDIO DE SU REACTIVIDAD HACIA  
FOSFINAS Y PIRIDINA**

**Para obtener el grado de**

**MAESTRO EN QUÍMICA**

**PRESENTA**

Q. Alfredo Molina Pérez

**Directora**

Dra. Gloria Sánchez Cabrera

**Codirector**

Dr. Francisco Javier Zuno Cruz

**Comité tutorial**

Dra. Noemí Andrade López

Dr. Daniel Omar González Ábrego

Mineral de la Reforma, Hgo., México., julio 2024

Número de control: ICBI-AAQ/709/2024

Asunto: Autorización de impresión

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

El Comité Tutorial de la **Tesis de Maestría** titulada **“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE N-(PARANITROBENCIL)IMIDAZOLILCARBENOS DE Pd(II). ESTUDIO DE SU REACTIVIDAD HACIA FOSFINAS Y PIRIDINA”**, realizada por el sustentante **Alfredo Molina Pérez** con **número de cuenta 314302** perteneciente al programa de **Maestría en Química**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

**AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN**

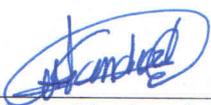
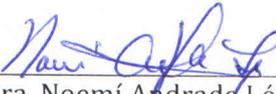
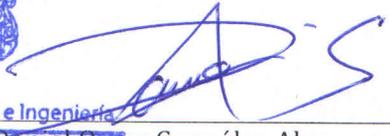
Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

**Atentamente**

**“Amor, Orden y Progreso”**

**Mineral de la Reforma, Hidalgo a 12 de junio de 2024**

El Comité Tutorial

 <hr/> Dra. Gloria Sánchez Cabrera Director de Tesis	 <hr/> Dr. Francisco Javier Zuno Cruz Codirector de Tesis
	
 <hr/> Dra. Noemí Andrade López	 <hr/> Dr. Daniel Omar González Abrego

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
 Área Académica de Química

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. 40088, 40087  
 aaq\_icbi@uaeh.edu.mx, nandrade@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

Y 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".
4. Proyecto PAO-2022-1389. UAEH.

Y con apoyo de la beca de maestría otorgada por CONAHCYT, con número de apoyo 829242.

Agradecimientos especiales a la M. en C. Lizbeth Triana Cruz (CCIQS UAEM-UNAM) por la obtención, análisis y elucidación de los espectros de masas de alta resolución (HRMS) descritos en este trabajo de tesis.

Bajo la asesoría experimental del M. en Q. Milton Horacio Villegas Fernández.

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

“XI Encuentro de Química Inorgánica 2023” con el trabajo titulado Sales de azolio útiles para la formación de carbenos NHC de Ag(I) y Pd(II). Molina Pérez, Alfredo; Villegas Fernández, Milton H.; Sánchez Cabrera, Gloria; Zuno Cruz, Francisco J. Universidad Tecnológica de San Juan del Río, San Juan del Río, Querétaro. Del 14 al 17 de agosto de 2023.

“Congreso Internacional de la Sociedad Química de México 2023” con el trabajo titulado Síntesis, estudio estructural y aplicación antibacteriana de carbenos NHC de Ag(I), Au(I) y Pd(II). Molina Pérez, Alfredo; Villegas Fernández, Milton H.; Carpio Granillo, Mariana; Zuno Cruz, Francisco J.; Sánchez Cabrera, Gloria. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, San Luis Potosí. Del 2 al 6 de octubre de 2023.

Dedicado a la Sommelier y al Tatobo, con todo el amor del mundo, desde lo más profundo de mi corazón.

## AGRADECIMIENTOS

Mamá, nunca encuentro las palabras correctas para expresarte lo agradecido que estoy con la vida por permitirme ser tu hijo, esta es mi manera de demostrarte que todo tu esfuerzo siempre ha valido la pena. Cada paso que doy es gracias a todo el apoyo y la confianza que has puesto en mí, eres la persona que más admiro y todo un ejemplo a seguir, confía en que siempre haré todo lo posible para que no dejes de sentirte orgullosa, te amo.

Tatobin, gracias principalmente por soportarme. Aunque no te lo digo, valoro mucho nuestras pláticas y los momentos que compartimos, no te dejes guiar por lo que suelo decir, sabes que te amo y te admiro, hermano.

Gracias a todos los miembros de mi comité tutorial, por todas las revisiones, las correcciones, por las sugerencias y las evaluaciones, gracias por el interés en que este trabajo se finalizara con el mínimo de detalles.

Gracias infinitas a mis padres académicos, la Dra. Gloria y el Doc. Zuno (la jefa y el jefe), por abrirme ese espacio en su grupo de trabajo, así como las puertas de su casa. Gracias por las llamadas de atención, por las comidas, los consejos y por la emoción y empeño que le han puesto a mi proyecto. Gracias por todo.

Doctor DanyMan, gracias por (casi) siempre tener tiempo para resolver mis dudas, darme consejos y recomendaciones. Gracias por emocionarte conmigo, por regañarme y por escucharme, fuiste parte fundamental para la realización de este proyecto.

Doc Mai, fuiste mi mentor desde la carrera, gracias por seguir guiándome y por ser un ejemplo de cómo se deben hacer las cosas, la vida nos cruzó y cada vez me demuestra más no sólo que eres una gran persona, sino un gran amigo.

Miltiton, gracias por ser tan buen amigo, asesor, gymbro y compañero de lab, me enseñaste demasiadas cosas, eres de las mejores amistades que me pudo dejar la maestría.

Nora, Benjie, gracias por permitirme transmitirles lo poco o lo mucho de lo que creo que sé (obligadamente), si bien en un principio mi función era enseñarles, terminé aprendiendo más yo de ustedes que ustedes de mí, realmente les guardo un cariño muy especial.

David, mi hermano, gracias por esta larga amistad, por hacerme segunda en casi cualquier idea (tal vez todas), sé que nos entendemos incluso sin palabras. Gracias también por ubicarme en cuanto era necesario, siempre fuiste la parte cuerda de nuestra amistad.

Natty, gracias por todo tu apoyo, tu cariño y tu amistad, gracias por escuchar mis quejas, por celebrar mis logros, gracias por aguantarme y por siempre estar cuando lo necesité; Ferca y Piña, gracias por ser y seguir siendo mis más grandes amigas, nuestras reuniones son la válvula de escape de mis responsabilidades. A todas ustedes las quiero demasiado. Me faltó Mario, pero él me debe una taza.

Willfred, más que mi compañero de clase, mi compadre. Desde que entramos siempre dije que éramos "Willy yo contra el mundo", gracias por las pláticas, por los chistes y, sobre todo, gracias por tu amistad.

## AGRADECIMIENTOS

Gracias a mis compañeros del Lab 4, David, Jharet, Norbert, Ferch, Mariana C, Mariana O. Manuel, Bety, Iván, Edgar, Eddie, por su compañía y los momentos divertidos.

A mis amigos y compañeros de los otros laboratorios del AAQ, Yayo, mi amigo y partner fit desde la Lic.; Alam gracias por los ensayos en las “noches de ciencia”; Oscarín gracias porque siempre andas resolviendo dudas, aprendí mucho de ti. Xóchitl, por la ayuda en las pruebas catalíticas. Alba, gracias por llegar y permanecer aún en una de las etapas que considero de las más complicadas.

A mi amigo Sergio, gracias por siempre escucharme, por las bromas, las pláticas, los rides a mi casa, por los consejos. Porque normalmente si no estaba en la uni, estaba entrenando o estaba con Sergio, o estaba entrenando con Sergio, gracias por todo.

A mis amigos del DEMOM, mi lugar especial donde me olvidaba de todo por un par de horas al día. Especialmente, gracias al Phil, porque en ti baso las decisiones que tomo en momentos cruciales, eres una gran persona y te valoro demasiado, amigo.

Gracias a toda mi familia por el apoyo y las porras. Los amo.

Ishka, Laza, Sirah y Merlot, esto va por ustedes, por Chiti y por el Mau que se quedaron en el camino y todas las demás que ya no están, las quiero, bola de latosas.

J. C., Abelo, aún me es difícil culminar una etapa tan determinante en mi vida, como esta, y no pensar en ustedes, apuesto a que se sentirían orgullosos. Por favor síganme echando un ojo, aún sigo teniendo mis tropiezos.

A todas las personas que conocí, a las que ya no se encuentran y a las que me hicieron falta por mencionar, gracias.

*Repite después de mí: “Siempre puedo, nunca me rindo”*

*~ Juan Carlos Molina P.*



## ÍNDICE

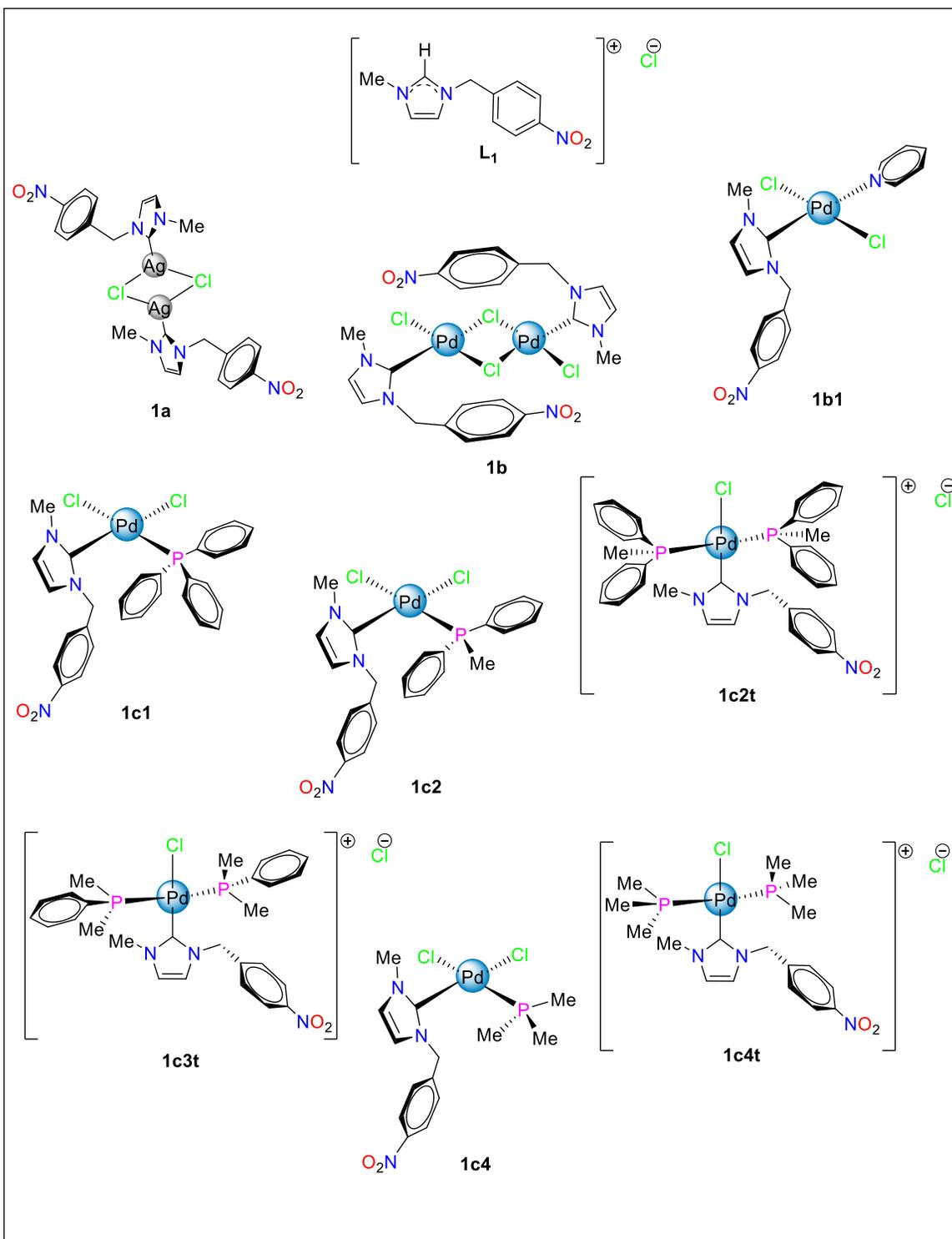
ÍNDICE .....	III
ÍNDICE DE COMPUESTOS .....	III
RESUMEN.....	VII
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS .....	VIII
<b>CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>1</b>
I.1. INTRODUCCIÓN .....	2
I.2. ANTECEDENTES .....	4
I.2.1. Sales cuaternarias de imidazolio.....	4
I.2.2. Síntesis de carbenos NHC metálicos .....	5
I.2.3. Propiedades de los carbenos NHC .....	6
I.2.4. Carbenos <i>N</i> -heterocíclicos de Ag(I) y Pd(II) .....	10
I.2.5. Actividad catalítica de los carbenos <i>N</i> -heterocíclicos de Pd(II).....	14
I.3. OBJETIVOS .....	17
I.3.1. Objetivo general.....	17
I.3.2. Objetivos específicos .....	17
<b>CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE SALES DE IMIDAZOLIO Y SU REACTIVIDAD FRENTE A COMPUESTOS DE Ag(I) .....</b>	<b>18</b>
DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	19
II.1. Síntesis de las sales cuaternarias de imidazolio <b>L<sub>2</sub></b> y <b>L<sub>3</sub></b> . .....	19
II.1.1. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo .....	19
II.1.2 Caracterización por RMN de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} .....	20
II.1.3. Caracterización por ESI-HRMS.....	23
II.2. Síntesis de carbenos NHC de Ag(I).....	24
II.2.1. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo .....	25
II.2.2. Caracterización por RMN de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} .....	26
II.2.3. Caracterización por ESI-HRMS.....	28
II.3. Conclusiones.....	30
<b>CAPÍTULO III. REACTIVIDAD DE LAS SALES DE IMIDAZOLIO FRENTE A COMPUESTOS DE Pd(II).....</b>	<b>31</b>
DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	32
III.1. Síntesis de carbenos <i>trans</i> -[Pd(NHC)(py)(Cl) <sub>2</sub> ] (PEPPSI).....	32



III.1.1 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo .....	33
III.1.2 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .....	34
III.1.3 Caracterización por difracción de rayos X de monocristal de <b>2b</b> y <b>3b</b> .....	37
III.2. Reactividad de carbenos NHC-Pd(II) frente a ligantes fosfina. ....	43
III.2.1. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo .....	47
III.2.2. Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .....	48
III.2.3. Caracterización por difracción de rayos X de los complejos <b>1c1</b> , <b>1c2</b> , <b>1c4t</b> y <b>2c2</b> .....	61
III.3 Estudios biológicos preliminares de los complejos <b>1c1</b> y <b>2b</b> .....	71
III.4. Pruebas catalíticas preliminares de los complejos <b>1c1</b> y <b>1b1</b> .....	72
III.5 Conclusiones.....	77
<b>CAPÍTULO IV. DESCRIPCIÓN DE PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES</b> .....	<b>79</b>
IV.1. Material, reactivos y equipos.....	80
IV.2. Síntesis de compuestos .....	81
IV.2.1 Sales de imidazolio.....	81
IV.2.2. Complejos [Ag(NHC)Cl].....	83
IV.2.3. Complejo [Pd( $\mu$ -Cl){(Me)(NB)Imil}Cl] <sub>2</sub> ( <b>1b</b> ).....	85
IV.2.4. Complejos <i>trans</i> -[Pd(NHC)py(Cl) <sub>2</sub> ] .....	86
IV.2.3. Complejos <i>cis</i> -[Pd(NHC)(PR <sub>3</sub> )(Cl) <sub>2</sub> ] y <i>trans</i> -[Pd(NHC)(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]Cl.....	89
IV.3. Estudios biológicos de los complejos NHC-Pd(II).....	102
IV.3.1. Método Kirby-Bauer.....	102
IV.4. Estudios catalíticos de los complejos NHC-Pd(II).....	103
IV.4.1. Reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura.....	103
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>105</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>112</b>
A. Complejo [Pd(py) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> .....	113
B. Datos cristalográficos .....	115
C. Espectros de RMN de las pruebas catalíticas .....	122

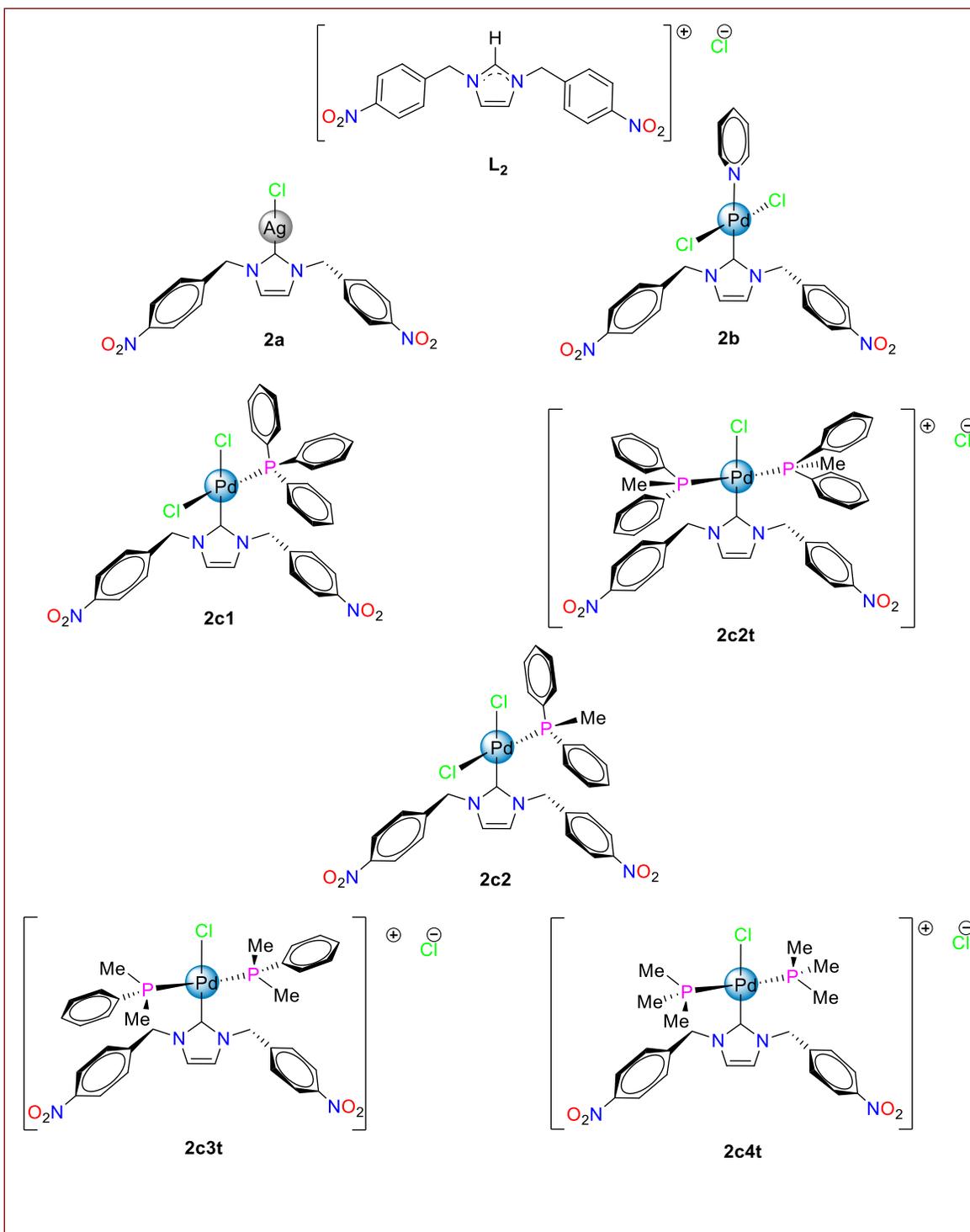


## ÍNDICE DE COMPUESTOS



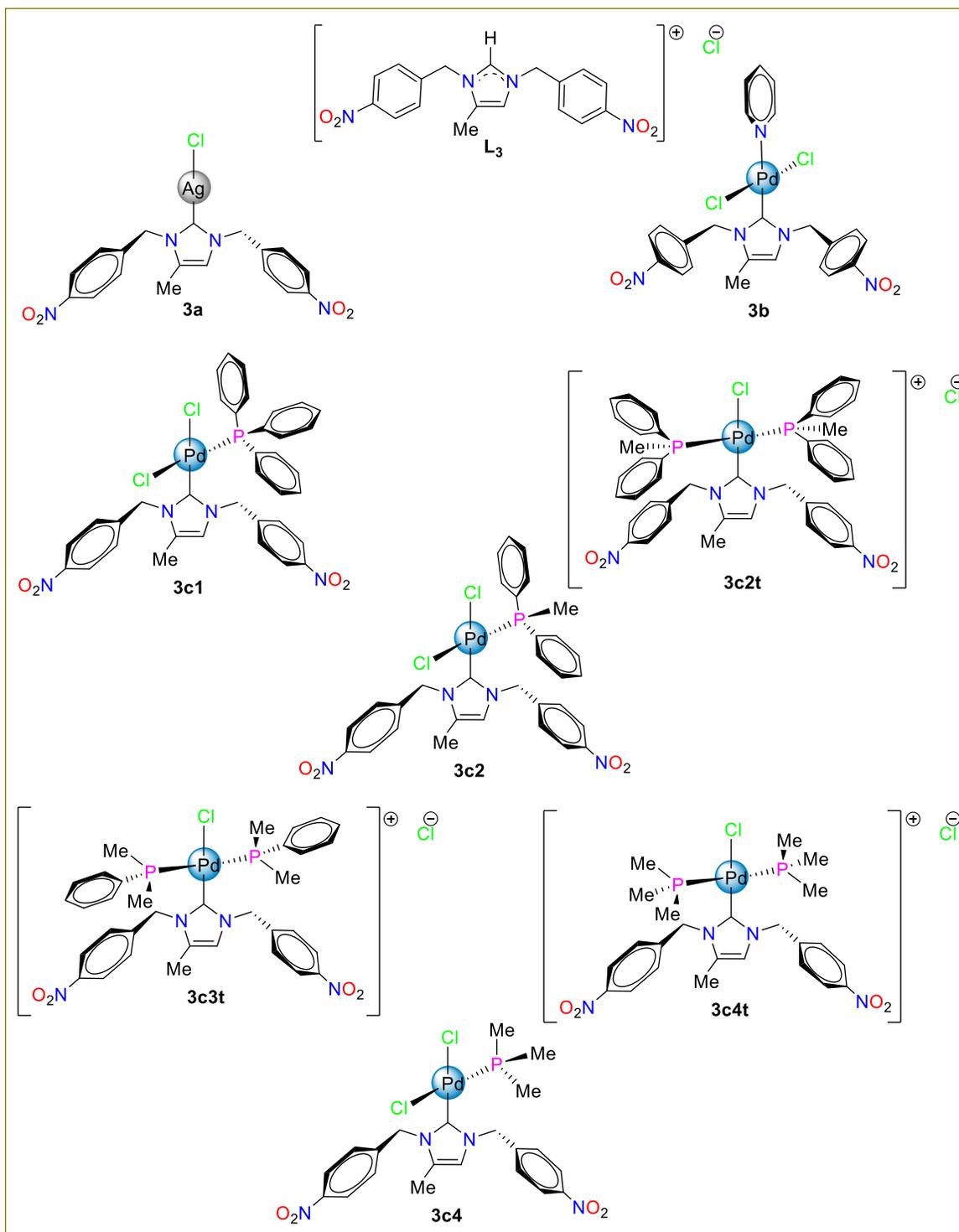


## ÍNDICE DE COMPUESTOS





## ÍNDICE DE COMPUESTOS





## ÍNDICE DE COMPUESTOS

SERIE UNO		
No.	Fórmula	Nombre
L <sub>1</sub>	{(Me)(NB)Imo}Cl	Cloruro de 1-metil-3-( <i>p</i> -nitrobencil)imidazolio
1a	[AgCl{(Me)(NB)Imil}] <sub>2</sub>	bis[ $\mu$ -cloro-{1-metil-3-( <i>p</i> -nitrobencil)imidazolil}plata(I)]
1b	[Pd( $\mu$ -Cl){(Me)(NB)Imil}Cl] <sub>2</sub>	Bis[ $\mu$ -cloro-cloro{1-metil-3-( <i>p</i> -nitrobencil)imidazolil}paladio(II)]
1b1	<i>trans</i> -[Pd{(Me)(NB)Imil}(py)(Cl) <sub>2</sub> ]	<i>trans</i> -[dicloro{1-metil-3-( <i>p</i> -nitrobencil)imidazolil}piridinapaladio(II)]
1c1	<i>cis</i> -[Pd{(Me)(NB)Imil}(PPh <sub>3</sub> )(Cl) <sub>2</sub> ]	<i>cis</i> -[dicloro{1-metil-3-( <i>p</i> -nitrobencil)imidazolil}(trifenilfosfina)paladio(II)]
1c2	<i>cis</i> -[Pd{(Me)(NB)Imil}(PPh <sub>2</sub> Me)(Cl) <sub>2</sub> ]	<i>cis</i> -[dicloro(difenilmetilfosfina){1-metil-3-( <i>p</i> -nitrobencil)imidazolil}paladio(II)]
1c2t	<i>trans</i> -[Pd{(Me)(NB)Imil}(PPh <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> Cl]Cl	Cloruro de <i>trans</i> -[clorobis(difenilmetilfosfina){1-metil-3-( <i>p</i> -nitrobencil)imidazolil}paladio(II)]
1c3t	<i>trans</i> -[Pd{(Me)(NB)Imil}(PPhMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl]Cl	Cloruro de <i>trans</i> -[clorobis(fenildimetilfosfina){1-metil-3-( <i>p</i> -nitrobencil)imidazolil}paladio(II)]
1c4	<i>cis</i> -[Pd{(Me)(NB)Imil}(PMe <sub>3</sub> )(Cl) <sub>2</sub> ]	<i>cis</i> -[dicloro{1-metil-3-( <i>p</i> -nitrobencil)imidazolil}(trimetilfosfina)paladio(II)]
1c4t	<i>trans</i> -[Pd{(Me)(NB)Imil}(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]Cl	Cloruro de <i>trans</i> -[cloro{1-metil-3-( <i>p</i> -nitrobencil)imidazolil}bis(trimetilfosfina)paladio(II)]
SERIE DOS		
No.	Fórmula	Nombre
L <sub>2</sub>	{(NB) <sub>2</sub> Imo}Cl	Cloruro de 1,3-bis( <i>p</i> -nitrobencil)imidazolio
2a	[Ag{(NB) <sub>2</sub> Imil}Cl]	[Cloro{1,3-bis( <i>p</i> -nitrobencil)imidazolil}plata(I)]
2b	<i>trans</i> -[Pd{(NB) <sub>2</sub> Imil}(py)(Cl) <sub>2</sub> ]	<i>trans</i> -[dicloro{1,3-bis( <i>p</i> -nitrobencil)imidazolil}piridinapaladio(II)]
2c1	<i>cis</i> -[Pd{(NB) <sub>2</sub> Imil}(PPh <sub>3</sub> )(Cl) <sub>2</sub> ]	<i>cis</i> -[dicloro{1,3-bis( <i>p</i> -nitrobencil)imidazolil}(trifenilfosfina)paladio(II)]
2c2	<i>cis</i> -[Pd{(NB) <sub>2</sub> Imil}(PPh <sub>2</sub> Me)(Cl) <sub>2</sub> ]	<i>cis</i> -[dicloro(difenilmetilfosfina){1,3-bis( <i>p</i> -nitrobencil)imidazolil}paladio(II)]
2c2t	<i>trans</i> -[Pd{(NB) <sub>2</sub> Imil}(PPh <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> Cl]Cl	Cloruro de <i>trans</i> -[clorobis(difenilmetilfosfina){1,3-bis( <i>p</i> -nitrobencil)imidazolil}paladio(II)]
2c3t	<i>trans</i> -[Pd{(NB) <sub>2</sub> Imil}(PPhMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl]Cl	Cloruro de <i>trans</i> -[clorobis(fenildimetilfosfina){1,3-bis( <i>p</i> -nitrobencil)imidazolil}paladio(II)]
2c4t	<i>trans</i> -[Pd{(NB) <sub>2</sub> Imil}(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]Cl	Cloruro de <i>trans</i> -[cloro{1,3-bis( <i>p</i> -nitrobencil)imidazolil}bis(trimetilfosfina)paladio(II)]
SERIE TRES		
No.	Fórmula	Nombre
L <sub>3</sub>	{(NB) <sub>2</sub> (4Me)Imo}Cl	Cloruro de 1,3-bis( <i>p</i> -nitrobencil)-4-metilimidazolio
3a	[Ag{(NB) <sub>2</sub> (4Me)Imil}Cl]	[cloro{1,3-bis( <i>p</i> -nitrobencil)-4-metilimidazolil}plata(I)]
3b	<i>trans</i> -[Pd{(NB) <sub>2</sub> (4Me)Imil}(py)(Cl) <sub>2</sub> ]	<i>trans</i> -[dicloro{1,3-bis( <i>p</i> -nitrobencil)-4-metilimidazolil}piridinapaladio(II)]
3c1	<i>cis</i> -[Pd{(NB) <sub>2</sub> (4Me)Imil}(PPh <sub>3</sub> )(Cl) <sub>2</sub> ]	<i>cis</i> -[dicloro{1,3-bis( <i>p</i> -nitrobencil)-4-metilimidazolil}(trifenilfosfina)paladio(II)]
3c2	<i>cis</i> -[Pd{(NB) <sub>2</sub> (4Me)Imil}(PPh <sub>2</sub> Me)(Cl) <sub>2</sub> ]	<i>cis</i> -[dicloro{1,3-bis( <i>p</i> -nitrobencil)-4-metilimidazolil}(difenilmetilfosfina)paladio(II)]
3c2t	<i>trans</i> -[Pd{(NB) <sub>2</sub> (4Me)Imil}(PPh <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> Cl]Cl	Cloruro de <i>trans</i> -[clorobis(difenilmetilfosfina){1,3-bis( <i>p</i> -nitrobencil)-4-metilimidazolil}paladio(II)]
3c3t	<i>trans</i> -[Pd{(NB) <sub>2</sub> (4Me)Imil}(PPhMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl]Cl	Cloruro de <i>trans</i> -[clorobis(fenildimetilfosfina){1,3-bis( <i>p</i> -nitrobencil)-4-metilimidazolil}paladio(II)]
3c4	<i>cis</i> -[Pd{(NB) <sub>2</sub> (4Me)Imil}(PMe <sub>3</sub> )(Cl) <sub>2</sub> ]	<i>cis</i> -[dicloro{1,3-bis( <i>p</i> -nitrobencil)-4-metilimidazolil}(trimetilfosfina)paladio(II)]
3c4t	<i>trans</i> -[Pd{(NB) <sub>2</sub> (4Me)Imil}(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]Cl	Cloruro de <i>trans</i> -[cloro{1,3-bis( <i>p</i> -nitrobencil)-4-metilimidazolil}bis(trimetilfosfina)paladio(II)]



## RESUMEN

En el presente trabajo se describe la síntesis y caracterización de las sales de imidazolio  $\{(NB)_2Imo\}Cl$  (**L<sub>2</sub>**) y  $\{(NB)_2(4Me)Imo\}Cl$  (**L<sub>3</sub>**) para la obtención de los nuevos complejos carbénicos *N*-heterocíclicos  $[Ag\{(NB)_2Imil\}Cl]$  (**2a**),  $[Ag\{(NB)_2(4Me)Imil\}Cl]$  (**3a**),  $[Pd(\mu-Cl)\{(Me)(NB)Imil\}Cl]_2$ , **1b**, *trans*- $[Pd(NHC)py(Cl)_2]$  **2b** y xxx **3b**; además del estudio de su reactividad frente ligantes fosfina y piridina.

En el capítulo II se describe la síntesis de las sales de imidazolio  $\{(NB)_2ImoH\}Cl$  (**L<sub>2</sub>**) y  $\{(NB)_2(4Me)ImoH\}Cl$  (**L<sub>3</sub>**), las cuales se encuentran *N*-sustituidas por grupos nitrobenzilo con cloruro como contraión. Estas sales fueron precursoras para la formación de los carbenos de Ag(I)  $[Ag\{(NB)_2Imil\}Cl]$  (**2a**) y  $[Ag\{(NB)_2(4Me)Imil\}Cl]$  (**3a**).

El capítulo III se refiere al estudio de la reactividad de las sales de imidazolio **L<sub>2</sub>** y **L<sub>3</sub>** frente  $PdCl_2$  en piridina para la formación de los complejos *trans*- $[Pd(NHC)py(Cl)_2]$  **2b** y **3b**. Asimismo, se sintetizó el complejo carbénico dimérico  $[Pd(\mu-Cl)\{(Me)(NB)Imil\}Cl]_2$ , **1b**, a partir de la reacción de transmetalación de **1a** (que ya se encuentra reportado) con el complejo  $[Pd(MeCN)_2(Cl)_2]$ . El complejo **1b1**, análogo a **2b** y **3b**, se obtuvo a partir de la reacción de **1b** frente a piridina. A partir de los complejos **1-3b**, se obtuvo la serie de complejos *cis*- $[Pd(NHC)(PR_3)(Cl)_2]$ , **XcY**, y los complejos iónicos *trans*- $[Pd(NHC)(PR_3)_2Cl]Cl$ , **XcYt** (**X=1-3**), mediante el estudio de su reactividad frente a ligantes tipo fosfina, donde **Y**= 1 ( $PPh_3$ ), 2 ( $PPh_2Me$ ), 3 ( $PPhMe_2$ ) y 4 ( $PMe_3$ ). Con base a esta serie de complejos se realiza un análisis estructural en función de la naturaleza de la fosfina y del ligante NHC. Asimismo, se describe la evaluación de la actividad antibacteriana de los complejos **2b** y **1c1** frente a bacterias Gram-positivo y Gram-negativo mediante el método de difusión en disco de Kirby-Bauer, así como el estudio de la actividad catalítica de **1b1** y **1c1** en la reacción de acoplamiento cruzado para la formación de enlaces C-C(sp<sup>2</sup>) de Suzuki-Miyaura.



## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Å	Angstrom
$\gamma$	Vibración del esqueleto del anillo
$\delta$	Desplazamiento químico (RMN), vibración de deformación (IR)
$\sigma$	Enlace sigma
$\pi$	Enlace pi
a	Posición axial
acac	Ligante acetilacetonato
bd	Banda débil (IR)
bf	Banda fuerte (IR)
bm	Banda media (IR)
BPT	Bipirámide trigonal
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
CD <sub>3</sub> CN	Acetonitrilo deuterado
COD	Ciclooctadieno
d	Señal doble (RMN)
dd	Señal doble de doble (RMN)
ddd	Señal doble de doble de doble (RMN)
DCM	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO-d <sub>6</sub>	Dimetilsulfóxido deuterado
DRX	Difracción de rayos X
e	Posición ecuatorial
Et	Grupo etilo
Et <sub>2</sub> O	Éter etílico
ESI-HRMS	Electrospray High Resolution Mass Spectroscopy (siglas en inglés)
gCOSY	Gradient Correlation Spectroscopy (siglas en inglés)
gHMBC	Gradient Heteronuclear Multiple Bond Correlation (siglas en inglés)
gHSQC	Gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence (siglas en inglés)
Hz	Hertz
Im	Imidazol
Imil	Imidazolilo
Imo	Imidazolio
IR	Espectroscopía de infrarrojo
J	Constante de acoplamiento



---

L	Ligante donador (neutro)
m	Señal múltiple (RMN)
Me	Grupo metilo
MeCN	Acetonitrilo
MeOH	Metanol
M	Centro metálico
NB	Sustituyente 4-Nitrobencilo
NHC	Carbeno <i>N</i> -heterocíclico
OAc	Sustituyente acetato
ppm	Partes por millón
PEPPSI	Pyridine Enhanced Precatalyst Preparation, Stabilization and Intiation (siglas en inglés)
PPh <sub>3</sub>	Ligante trifenilfosfina
PPh <sub>2</sub> Me	Ligante difenilmetilfosfina
PPhMe <sub>2</sub>	Ligante fenildimetilfosfina
PMe <sub>3</sub>	Ligante trimetilfosfina
Ph	Grupo fenilo
py	Ligante piridina
R	Grupo alquilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C desacoplado de <sup>1</sup> H
RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>31</sup> P desacoplado de <sup>1</sup> H
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H
s	Señal simple (RMN)
st	Banda de estiramiento [“stretching” por sus siglas en inglés (IR)]
st as	Banda de estiramiento asimétrica [“stretching asymmetric” siglas en inglés (IR)]
st sy	Banda de estiramiento simétrica [“stretching symmetric” siglas en inglés (IR)]
t.a.	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano
TEP	Tolman Electronic Parameter (siglas en inglés)

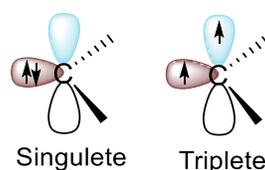


---

# Capítulo I. MARCO TEÓRICO

## I.1. INTRODUCCIÓN

Los carbenos son compuestos orgánicos, neutros y divalentes, en su estructura cuentan con un carbono carbénico que posee seis electrones en su capa de valencia. Estos compuestos se pueden clasificar, de acuerdo a sus propiedades electrónicas, en carbenos de estado singulete y carbenos de estado triplete. Los carbenos de estado singulete tienen dos de sus electrones de valencia ubicados en un orbital  $sp^2$ , dejando vacío el orbital  $p$  del carbono carbénico, su estabilidad se favorece con la presencia de sustituyentes electroattractores que incrementan el carácter  $s$  del átomo de carbono. Por otro lado, los carbenos de estado triplete tienen sus dos electrones de no enlace desapareados, uno se ubica en el orbital  $sp^2$  y otro en el orbital  $p$ , a diferencia de los carbenos en estado sigulete, estas especies se estabilizan mediante protección estérica con sustituyentes voluminosos, así como por la deslocalización de pares de electrones en una red aromática (figura I.1) [1,2].



**Figura I.1.** Carbenos estado singulete y estado triplete.

Por otro lado, dependiendo del modo en el que estas especies se enlazan a metales de transición se clasifican en carbenos de Fischer y Schrock, en donde la naturaleza de los sustituyentes adyacentes al carbono carbénico influye en el efecto estabilizante del compuesto. En la figura I.2 se puede observar el modelo del carbeno de Fischer, este carbeno es de naturaleza electrofílica y se estabiliza con sustituyentes ( $Y$ )  $\pi$  donadores (como  $-OR$ ,  $NR_2$ ,  $Cl$ , etcétera), estos carbenos tienden a unirse a metales con bajos estados de oxidación mediante un enlace  $\sigma$ . Asimismo, el átomo metálico tiende a estabilizar la unión mediante donación  $\pi$  hacia el fragmento carbénico (retrodonación), sin embargo, debido a su naturaleza electrofílica pueden ser atacados por bases de Lewis. En cuanto a los carbenos de Schrock, se consideran ligantes nucleofílicos y no tienen sustituyentes ( $R$ ) donadores  $\pi$  por lo que se coordinan fácilmente a centros metálicos con números de oxidación más altos, se han utilizado como alternativas a los iluros de fósforo en la reacción de Wittig [3].

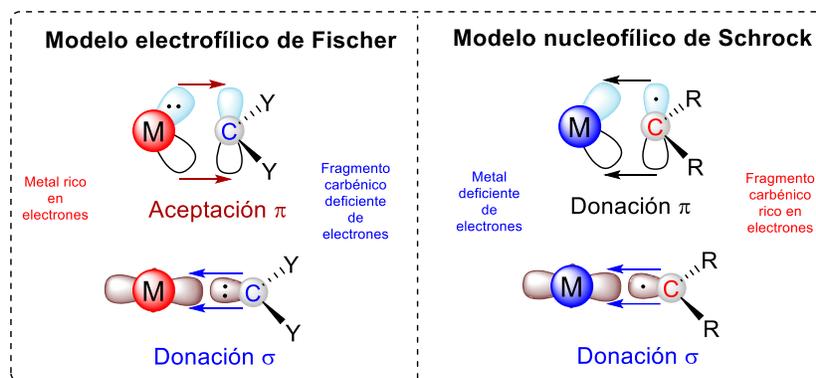


Figura I.2. Modelo de carbeno electrofílico de Fischer y el modelo del carbeno nucleofílico de Schrock.

Los carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) son otra clase carbenos, cuya principal diferencia estructural es que el carbono carbénico forma parte de una estructura cíclica, que suelen ser de anillos de cinco miembros y contienen por lo menos un heteroátomo, en donde nitrógeno es el más común ya que se encarga de estabilizar a la molécula intrínsecamente mediante interacciones  $p_{\pi}-p_{\pi}$  del o los enlaces N-C. Como consecuencia de estas interacciones, el orbital  $p$  del átomo de carbono se encontraría parcialmente lleno, disminuyendo la capacidad de aceptación  $\pi$  por parte de los orbitales  $d$  del metal, pero haciéndolo un muy fuerte donador  $\sigma$  [1,3]. En cuanto a reactividad, se encuentra en un nivel intermedio entre las reactividades opuestas de los carbenos de Fischer y los carbenos de Schrock. La combinación del efecto de los átomos electroattractores en la unión  $\sigma$  C-N y el de retrodonación  $\pi_N-\pi_C$  a través de los orbitales  $p$  es lo que hace a estos compuestos tan estables (figura I.3). La presencia de un enlace doble en lo que llaman el “esqueleto” del anillo, suma igualmente estabilidad al compuesto [3].

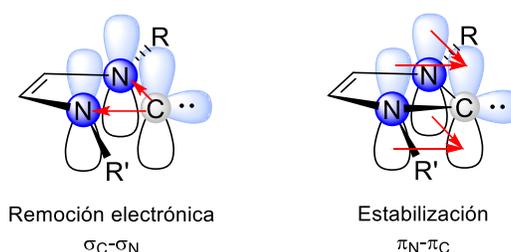


Figura I.3. Estabilidad electrónica de los carbenos NHC.

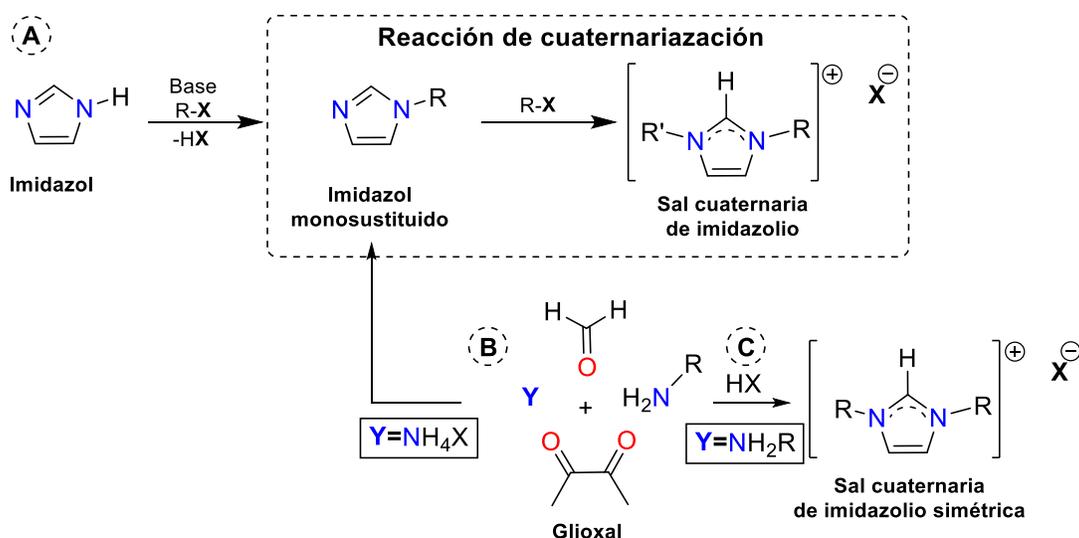
El hecho de que los NHC actúen como ligantes fuertemente donadores  $\sigma$  ha generado una gran cantidad de carbenos NHC metálicos estables, en la literatura se encuentran descritos carbenos NHC de casi todos los metales de transición, de los cuales depende su aplicación. Las aplicaciones que se les ha encontrado a los complejos carbénicos NHC metálicos varían desde su uso a nivel industrial, así como catalizadores

en síntesis orgánica, hasta ser principios activos en tratamientos de diversas enfermedades, como el cáncer, alzheimer, diabetes, por mencionar algunas [4–6].

## I.2 ANTECEDENTES

### I.2.1. Sales cuaternarias de imidazolio

Las sales de imidazolio son los precursores por excelencia para la obtención de carbenos NHC metálicos y su síntesis se volvió un paso estratégico en el proceso de obtención de los mismos, pues los sustituyentes alrededor del anillo imidazólico tienen la capacidad de regular las propiedades estereoelectrónicas del carbeno NHC y que le son transferidas al complejo metálico. Por lo que en la literatura se encuentra un sinfín de metodologías para su obtención [7–10]. No obstante, su síntesis se pueden englobar en dos métodos generales: 1) la sustitución sobre los átomos de nitrógeno del anillo de imidazol (esquema I.1A) y 2) la síntesis del anillo de imidazol con los sustituyentes previamente colocados en su posición (esquema I.1B y I.1C).



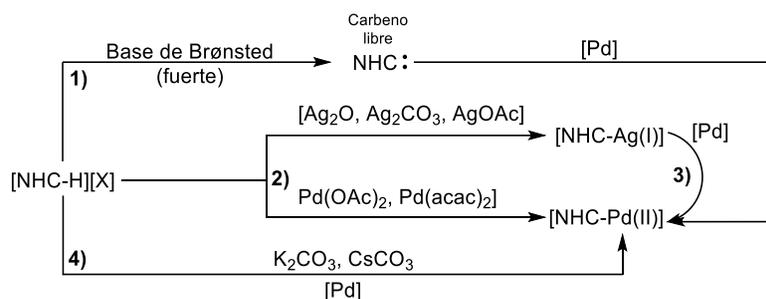
**Esquema I.1.** Síntesis de las sales cuaternarias de imidazolio.

La primera metodología consiste en desprotonar el compuesto azólico con una base y hacerlo reaccionar con un haluro para obtener el imidazol monosustituido (1-alkilimidazol) para posteriormente cuaternarizar el átomo de nitrógeno disponible mediante la adición de más haluro, con la opción de que este último sea diferente al primero (esquema I.1A) [10]. La única desventaja de este primer método es que las reacciones se llevan a cabo mediante reacciones de sustitución nucleofílica de segundo orden, por lo que están más favorecidas las sustituciones con haluros primarios y algunos secundarios, dependiendo igualmente del halógeno [3]. En la segunda ruta se parte de la reacción de glioxal con formaldehído en presencia de una amina primaria en medio ácido, a la cual se

le saca el mayor provecho cuando el objetivo es obtener las sales simétricas, donde es más fácil la sustitución por grupos con carbonos secundarios y terciarios, representada en el esquema I.1B, si el objetivo obtener sales asimétricas partiendo del glicoxal, se debería optar por la ruta del esquema I.1C en donde la segunda sustitución tiene la misma limitante que el método A [11].

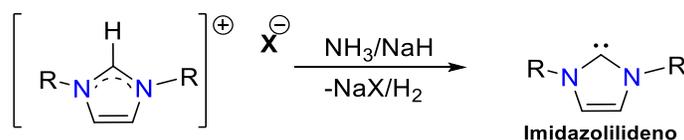
## I.2.2. Síntesis de carbenos NHC metálicos

Se pueden englobar cuatro métodos para la obtención de carbenos NHC metálicos: 1) a partir del carbeno libre (generado *in situ*); 2) a partir de la reacción de la sal de imidazolio con una fuente del metal de interés que posea una entidad básica (anión); 3) usando un agente de transferencia de ligante; y 4) mediante la reacción de una sal de imidazolio con una fuente del metal en presencia de una base débil. Las cuatro metodologías se ilustran en el esquema I.2.



**Esquema I.2.** Rutas de síntesis para la obtención de carbenos NHC metálicos

1) *Formación del carbeno libre:* La formación de carbenos NHC metálicos se basa en el principio de la formación del carbeno NHC libre para su posterior reacción con una fuente del metal correspondiente, los carbenos NHC libres son compuestos muy reactivos, por lo que aislarlos resulta complicado, sin embargo, en ciertos casos es posible hacerlo. Por ejemplo, para las sales de imidazolio existen muchas metodologías para la síntesis de carbenos libres, el método más ocupado consiste en la desprotonación de una sal de imidazolio con una base de Brønsted fuerte (esquema I.3) [3,12].



**Esquema I.3.** Formación de carbenos NHC libres.

Una ventaja de esta metodología es que se pueden formar complejos carbénicos metálicos con una gran variedad de metales de transición, no obstante, las bases fuertes pueden llegar a ser incompatibles con los grupos funcionales de la sal, ocasionando

reacciones laterales. Por otro lado, debido a que muchos metales pueden reaccionar directamente con la sal de imidazolio sin necesidad de aislar el carbeno libre, esta ruta sintética resultaría ser menos viable [3].

2) *Reacción de la sal de imidazolio con una fuente del metal de interés que posea una entidad básica*: para la formación de NHC metálicos se pueden ocupar fuentes del metal que actúan a su vez como la base, ya que poseen un anión o un ligante que desprotona a la sal de imidazolio formando *in situ* el carbeno. De esta manera, se han logrado sintetizar diversos carbenos metálicos de Ag(I) mediante su reacción con óxido de plata(I) [5,8,9,13,14].

3) *Agentes de transferencia de ligante*: los carbenos NHC de Ag(I) son los agentes de transferencia de ligante por excelencia, estos carbenos metálicos se hacen reaccionar con fuentes de un metal distinto, debido a la labilidad cinética del enlace  $C_{\text{carbénico}}-\text{Ag(I)}$  les es fácil “intercambiar” el átomo de Ag(I) por otro centro metálico [3]. La ventaja de este método es también la facilidad para obtener los carbenos NHC-Ag(I), además de que es compatible con la mayoría de grupos funcionales que pueda contener el fragmento imidazólico. De esta manera se han logrado obtener carbenos de metales de transición de casi toda la tabla periódica [5,8,15].

4) *Reacción de una sal de imidazolio con una fuente del metal en presencia de una base débil*: Es una alternativa que consiste en separar a la base de la fuente del metal, se produce un equilibrio entre la sal de imidazolio y el carbeno (su forma desprotonada). El equilibrio normalmente se encuentra desplazado hacia la sal de imidazolio, pero la coordinación inmediata del carbeno al átomo metálico favorece la reacción hacia la desprotonación de la sal [3]. Unos ejemplos de sales utilizadas serían  $K_2CO_3$  [16],  $Cs_2CO_3$  [14],  $Na_2CO_3$  [17], entre otras.

### I.2.3. Propiedades de los carbenos NHC

Los carbenos NHC se han caracterizado por su gran versatilidad, como ya se comentó, sus propiedades tanto estéricas como electrónicas se pueden modular en función de la naturaleza de los sustituyentes ubicados alrededor del anillo imidazólico y existen muchas técnicas y parámetros que cuantifican estas propiedades. Por mencionar algunas, los cálculos de DFT confirmaron que el HOMO en los carbenos libres derivados de imidazol (imidazolilidenos) es el par libre de electrones centrado en el carbono carbénico. Asimismo, mediante análisis basados en parámetros geométricos, información estructural y anisotropía en la susceptibilidad magnética ( $\Delta\chi$ ) de los carbenos libres se determinó la

aromaticidad parcial de los imidazolilidienos, la cual fue utilizada para explicar la diferencia entre la estabilidad de los carbenos insaturados (imidazolilidienos) y los carbenos saturados (imidazolinilidienos), debido a que la deslocalización electrónica provocada por la insaturación incrementa su estabilidad termodinámica [3,18].

Se han hecho estudios para determinar los valores de  $pK_a$  de las sales de imidazolio, un interés que surge a partir de que su desprotonación conlleva a la formación de los carbenos NHC metálicos, en donde se ha reportado que las sales de benzimidazol resultaron ser más ácidas y se desprotonan mucho más rápido que las sales de imidazol. Así como el efecto del heteroátomo, el cambio de un nitrógeno del anillo imidazólico por azufre u oxígeno reduce el  $pK_a$  entre 4 y 6 unidades, respectivamente incrementando la velocidad de desprotonación [19]. Por otro lado, Massey *et al.* encontró que la velocidad de desprotonación tiene relación con el número de heteroátomos en el anillo, esta es mayor para las sales de triazolío, después para las sales de imidazolio (insaturadas), seguido por las sales de imidazolinio (saturadas), dejando en último lugar a las sales de tetrahidropiridinio [20].

La nucleofilicidad es un parámetro importante que puede tener gran influencia en la actividad catalítica de los NHC metálicos. Mayr *et al.* desarrolló una ecuación (1) cuyo objetivo es medir los parámetros de nucleofilicidad (los parámetros  $N$  y  $s_N$ ) y electrofilicidad (parámetro  $E$ ) [21].

$$\log k = s_N(N + E) \quad (1)$$

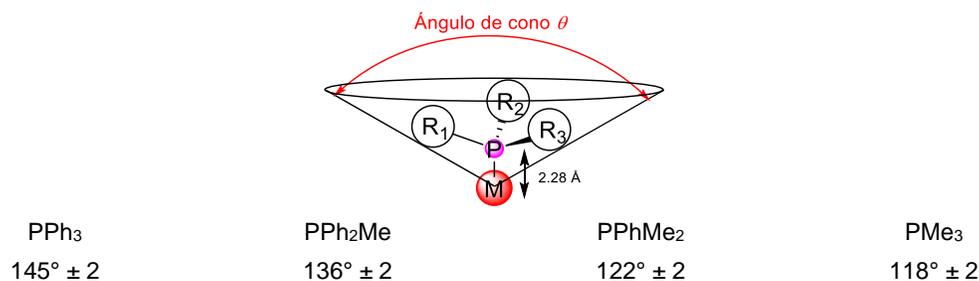
De acuerdo a los parámetros de nucleofilicidad ( $N$ ) los carbenos NHC siguen el siguiente orden: imidazolinilidienos > imidazolilidienos > triazolilidienos [22].

En los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se observan comportamientos interesantes que pueden ser relacionadas con sus propiedades ácidas. Las sales de imidazolio suelen tener la señal del protón más ácido a frecuencia altas  $\delta = 8-11$  ppm, lo cual se encuentra relacionado con la facilidad de la sal para ser desprotonada. Por otro lado, el desplazamiento químico del carbono ácido de la sal de imidazolio se encuentra en  $\delta = 140-160$  ppm, mientras que en el carbono carbénico del carbeno libre se puede observar un  $\Delta\delta = -100$  ppm respecto de la sal precursora. Cuando se forma el carbeno NHC metálico el desplazamiento suele desplazarse al menos 20 ppm respecto de la sal, dependiendo el átomo metálico. En complejos de tipo  $[\text{Ag}(\text{NHC})\text{Cl}]$  tiene  $\delta = 170-190$  ppm [3].

Un método para evaluar las propiedades electrónicas de los carbenos NHC muy utilizado, es el parámetro electrónico de Tolman (TEP). Originalmente fue utilizado para

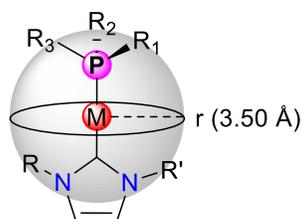
describir las propiedades electrónicas de las fosfinas, en donde se analiza el cambio en el valor de la frecuencia de la banda de estiramiento  $A_1$  del enlace triple en los carbonilos de complejos tipo  $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{L})]$  el cual varía en función del incremento o disminución de la densidad electrónica del metal ocasionado por la inserción del ligante L. El incremento en la densidad del metal fortalece la unión metal-carbono mediante retrodonación, pero debilita el triple enlace del carbonilo. Si el metal carece de densidad electrónica el grado de retrodonación será menor, entonces el enlace triple C-O será más fuerte. Mientras más carácter electrodonador tenga L, menor será frecuencia de estiramiento de la banda de los carbonilos [23]. Aunque los resultados pierden efectividad con el aumento en la voluminosidad del ligante, debido a que ligantes voluminosos tienden a afectar la geometría y alteran los valores de las frecuencias de vibración [18].

Así como las propiedades electrónicas, el impedimento estérico es una propiedad muy importante y, sobre todo, cuantificable, en un comienzo se quiso seguir una analogía al ángulo de cono de Tolman, el cuál ha sido excelente para explicar muchos fenómenos en la coordinación de fosfinas a centros metálicos [23]. No obstante, explicar el efecto estérico de los carbenos NHC no es tan sencillo como parece, para el ángulo de cono de Tolman se tienen que calcular la suma de la contribución los tres sustituyentes y es una explicación válida para fosfinas terciarias tanto simétricas como asimétricas, como se observa en la figura I.4 [3,24].



**Figura I.4.** Ángulo de cono de Tolman y ejemplos [24].

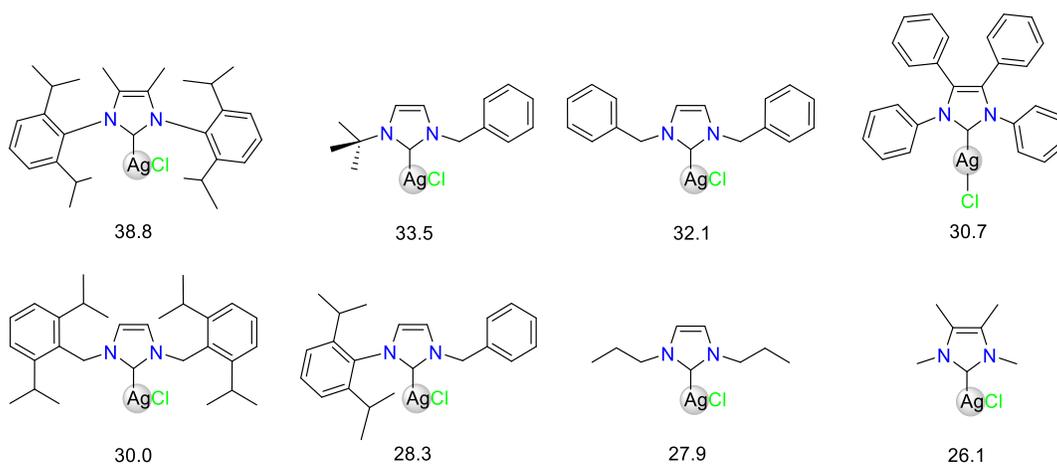
Hablar de impedimento estérico es hablar de qué tan protegido se encuentra el centro metálico y qué tan susceptible es a descomponerse o a tener transformaciones laterales. El impedimento estérico se puede medir mediante el porcentaje del volumen de enterramiento,  $\% V_{\text{bur}}$ . El cual se define como el volumen que ocupan los ligantes dentro de una esfera imaginaria en donde el átomo metálico actúa como el centro de la misma (figura I.5), estos cálculos se realizan con un radio definido ( $3.5 \text{ \AA}$ ) y una distancia Metal-ligante promedio de  $2.00$  o  $2.28 \text{ \AA}$ . Al comparar entre diferentes ligantes mientras mayor sea el valor de  $\% V_{\text{bur}}$ , habrá mayor impedimento estérico [25].



**Figura I.5.** Modelo gráfico del porcentaje del volumen de enterramiento (%  $V_{bur}$ ).

El cálculo de %  $V_{bur}$  tiene muchas ventajas, ya que no requiere que el ligante adopte una conformación simétrica apropiada (a diferencia del cono de Tolman) [23]. Se pueden describir ligantes tanto mono- como polidentados, por lo que también aplica para los ligantes tipo fosfina donde el átomo de fósforo suele tener enlazados más de un tipo de sustituyentes R [25], cabe mencionar que se ha encontrado una correlación muy evidente entre el ángulo de cono de Tolman y el %  $V_{bur}$  [26].

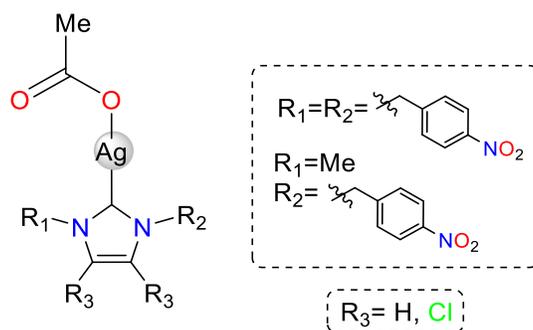
En el caso de los carbenos NHC clásicos, los sustituyentes en los nitrógenos adyacentes al átomo de carbono carbénico son los que tienen mayor impacto en el carácter estérico del compuesto. A diferencia de los sustituyentes en los carbonos del esqueleto del anillo, que sí pueden tener ese efecto, sin embargo, es significativamente menor. Por otro lado, la rigidez de los sustituyentes también juega un papel muy importante, ya que entre más rígidos sean los sustituyentes (fenilo más impedido que bencilo, por ejemplo) el valor de %  $V_{bur}$  será más grande, como se puede observar en la figura I.6 [25].



**Figura I.6.** %  $V_{bur}$  de algunos complejos  $[Ag(NHC)Cl]$ , donde la distancia  $Ag-C = 2.00 \text{ \AA}$ .

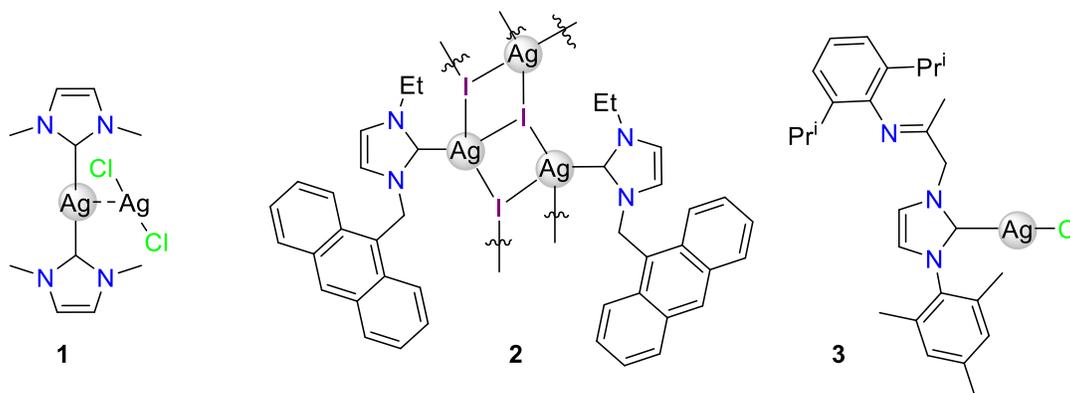
### I.2.4. Carbenos *N*-heterocíclicos de Ag(I) y Pd(II)

Los complejos NHC metálicos del grupo 11 han sido estudiados ampliamente, el orden de la fuerza del enlace Metal-Carbono sigue la tendencia  $Au > Cu > Ag$ , y aunque cálculos de la fuerza del enlace de la plata(I) al carbeno metálico lo han descrito como relativamente débil, resulta que la estabilidad de estos compuestos es considerablemente alta [5]. Al ser carbenos metálicos, se pueden sintetizar siguiendo cualquiera de las rutas mencionadas en secciones anteriores, aunque la más ocupada es la vía “ruta de base de plata” en donde el  $Ag_2O$  es la base y fuente de plata por excelencia, también se han llegado a utilizar otras bases, como el  $AgOAc$  y el  $Ag_2CO_3$ , en donde la principal diferencia serían mayores tiempos de reacción [27]. En el caso del  $AgOAc$ , suele sustituir y permanecer como contraión tras la reacción con la sal de imidazolio, estos complejos tipo  $[Ag(NHC)(OAc)]$  pueden presentar una alta actividad biológica (figura I.7) [7].



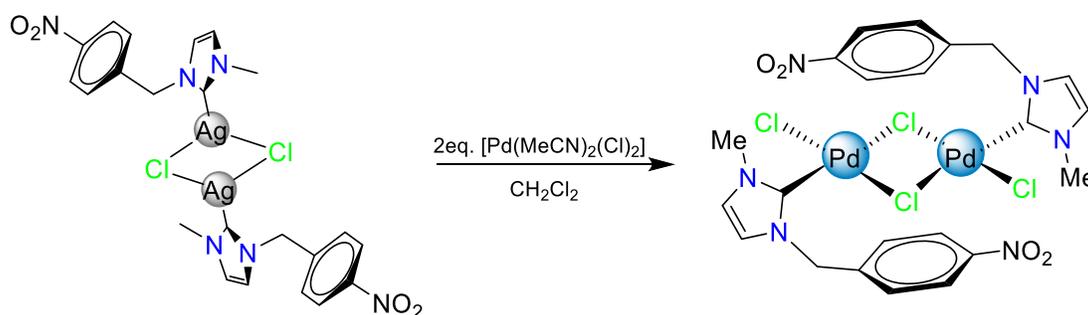
**Figura I.7.** Carbenos NHC de Ag(I), con actividad biológica.

En la literatura se encuentra una gran variedad de complejos metálicos, estructuralmente hablando, llegándose a presentar como compuestos poliméricos de tipo escalera, mono o biscarbénicos, estos últimos se estabilizan con la carga de un contraión voluminoso, como  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  o incluso con iones dihaloargentatos (figura I.8) [5,28].



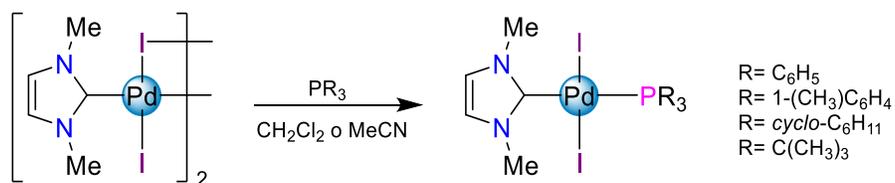
**Figura I.8.** Estructuras de distintos carbenos NHC de Ag(I).

Los complejos NHC de Pd(II) se pueden sintetizar igualmente por cualquiera de las metodologías ya mencionadas, un método común es hacer uso los carbenos NHC-Ag(I), que son muy buenos agentes de transferencia de ligante para la obtención de distintos carbenos NHC metálicos [29,30] (esquema I.4). Existe un repertorio muy grande de complejos NHC de Pd(II) con distintas estructuras en donde influye la metodología de síntesis. Los complejos de Pd(II) suelen ser tetracoordinados y presentan generalmente una geometría cuadrada, por lo que se pueden obtener isómeros geométricos (*cis-trans*), si se rodea de ligantes monodentados, esta isomería está en función de la naturaleza electrónica y estérica de los ligantes coordinados o que se pretenden coordinar al centro metálico [31–34].



**Esquema I.4.** Síntesis de carbenos NHC vía transmetalación [30].

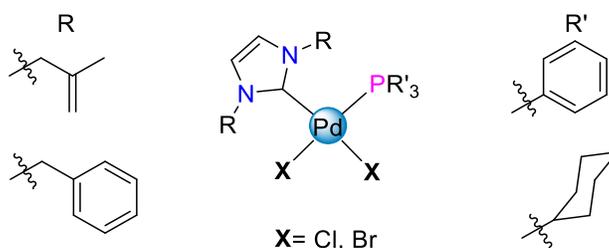
No existe mucha información acerca de los complejos NHC diméricos del estilo del complejo de Pd del esquema I.4, no obstante, algunos equipos de trabajo han desarrollado técnicas y metodologías para su obtención, lo que ha permitido estudiar su actividad catalítica en reacciones de acoplamiento cruzado [35–38]. Este tipo de complejos suelen fragmentarse fácilmente, mediante un mecanismo de sustitución asociativo en presencia de ligantes con mayor poder coordinante, como las fosfinas, llegando a formar una gran cantidad de complejos heterolépticos NHC-Pd(II) (esquema I.5) [33,39].



**Esquema I.5.** Reactividad de complejos tipo  $[Pd(\mu-I)NHC]$  frente a fosfinas.

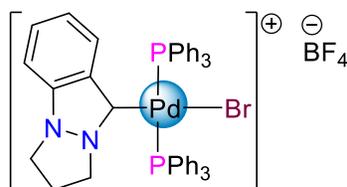
Las propiedades estéricas y electrónicas del fragmento NHC tienen gran influencia en la geometría de los complejos de Pd(II) con coligantes tipo fosfina, se podría pensar que la geometría más estable (estéricamente) sería con las fosfinas *trans* al carbeno NHC. Sin embargo, en la literatura se encuentra descritos complejos *cis*-NHC-Pd(II)-PR<sub>3</sub> con fragmentos NHC con valores de %V<sub>bur</sub> relativamente bajos (factor estérico bajo) (figura I.9).

Por lo que, en estos complejos, el factor estérico no es tan significativo como lo es el factor electrónico. En donde la naturaleza electrónica tanto de las fosfinas como de los carbenos no permite colocarlos uno frente a otro para evitar que haya competencia en la retrodonación con los orbitales *d* llenos del átomo de paladio. La distribución espacial que pueden tener los diferentes ligantes en estos complejos no es nueva y se encuentra descrita desde hace más de tres décadas por Anderson *et al.* [40–42].



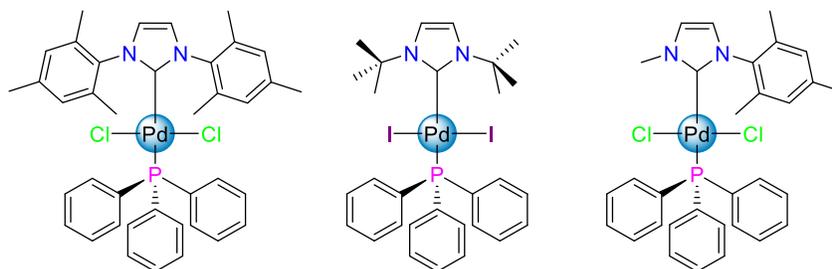
**Figura I.9.** Carbenos *cis*-NHC-Pd(II)-PR<sub>3</sub>.

Se han encontrado complejos NHC derivados de sales de imdazolio cuyo bajo impedimento estérico ha permitido la coordinación de dos moléculas de trifenilfosfina en la esfera de coordinación del átomo metálico, ambas orientadas de forma *cis* al fragmento NHC, lo que sugiere que las fosfinas no prefieren estar orientadas *trans* al carbeneo NHC cuando el impedimento estérico de éste es bajo (figura I.10) [43].



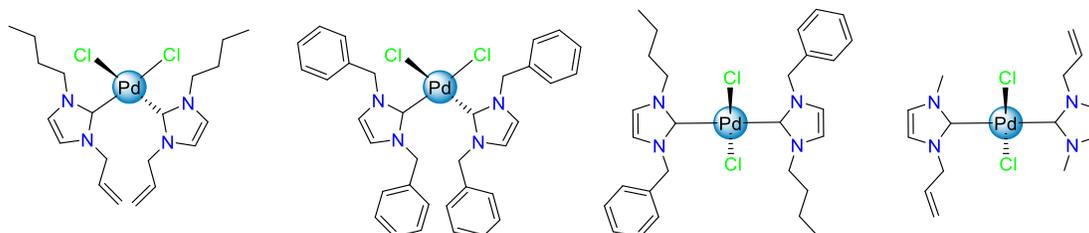
**Figura I.10** Carbeno *trans*-NHC-Pd(II)-PR<sub>3</sub>.

Por otro lado, existe una gran cantidad de complejos *trans*-NHC-Pd(II)-(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en donde el factor estérico del fragmento NHC es tan grande que prácticamente “obliga” a la fosfina a estabilizar al átomo de paladio orientándose *trans* al NHC. De igual manera, también es importante el efecto estérico de los coligantes, como los haluros que estabilizan al átomo de paladio (figura I.11) [32,33,44,45].



**Figura I.11.** Carbenos *trans*-NHC-Pd(II)-PR<sub>3</sub>.

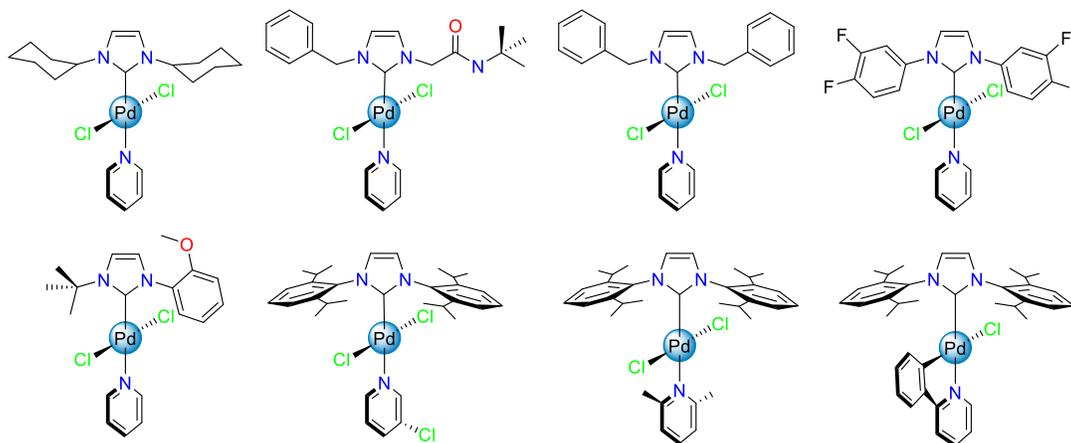
En el caso de los complejos biscarbénicos de Pd(II), no se ha encontrado una tendencia electrónica o estérica que favorezca la obtención de los isómeros *cis* o *trans*. No obstante, se han caracterizado complejos biscarbénicos de ambos tipos (figura I.12) [42,46]



**Figura I.12.** Complejos biscarbénicos NHC de Pd(II) *cis* o *trans*.

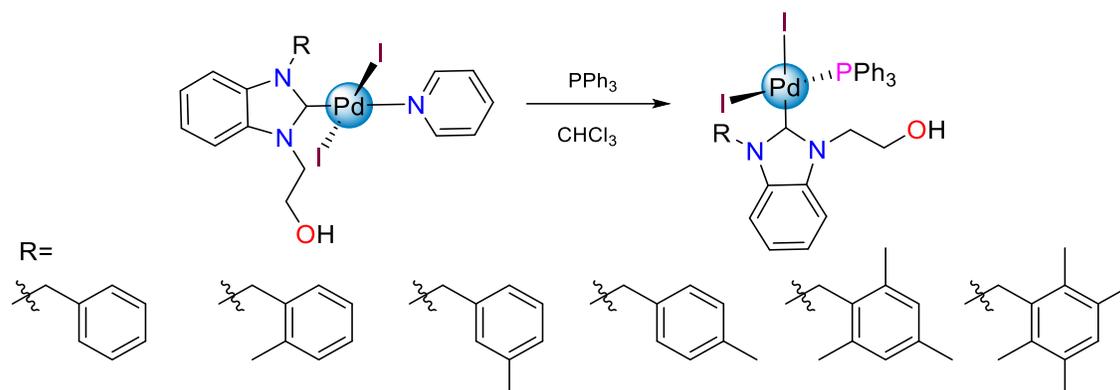
Las propiedades electrónicas del coligante en los complejos NHC de Pd(II) se ve reflejada al comparar a coligantes como las fosfinas con ligantes nitrogenados, como las piridinas o imidazoles, por mencionar algunos. Lo anterior debido a que son buenos donadores  $\sigma$  y su carácter aceptor  $\pi$  no es algo que los caracterice, aunado a que tampoco son ligantes voluminosos [47]. Los ligantes nitrogenados de este tipo prefieren la coordinación *trans* al fragmento NHC, en la figura I.13 se encuentran algunos ejemplos. Los casos en donde se encuentra a la piridina orientada *cis* a un carbeno NHC son muy pocos, por lo que se necesitan factores estructurales que la obliguen a tomar dicha posición [48].

Estos complejos NHC-Pd-py son comúnmente llamados complejos tipo PEPPSI, **Pyridine-Enhanced Precatalyst Preparation, Stabilization, and Initiation** (por sus siglas en inglés), cuyo término fue acuñado por O'Brien *et al.* a inicios de este siglo. La creación de estos compuestos se basó en la idea de que los complejos que actúan como catalizadores deberían ser fáciles de preparar, así como también deberían ser estables. La molécula de piridina debería actuar como un ligante de “lanzamiento”, que se encuentre estable posterior a su disociación en el ciclo catalítico [49].



**Figura I.13.** Carbenos *trans*-[Pd(NHC)py(Cl)<sub>2</sub>] (Tipo PEPPSI).

Algunos equipos de trabajo reportan la síntesis de complejos tipo PEPPSI con yoduros o bromuros en lugar de cloruros, los cuales presentaron una actividad catalítica muy buena. También tomaron ventaja de la labilidad cinética que tiene el enlace C-N(py) para disociarse, así como del efecto *trans* del NHC para la obtención de carbenos NHC de Pd(II) (derivados de benzimidazol) con trifenilfosfina (esquema I.6) [50,51].



**Esquema I.6.** Reactividad de complejos PEPPSI frente a trifenilfosfina.

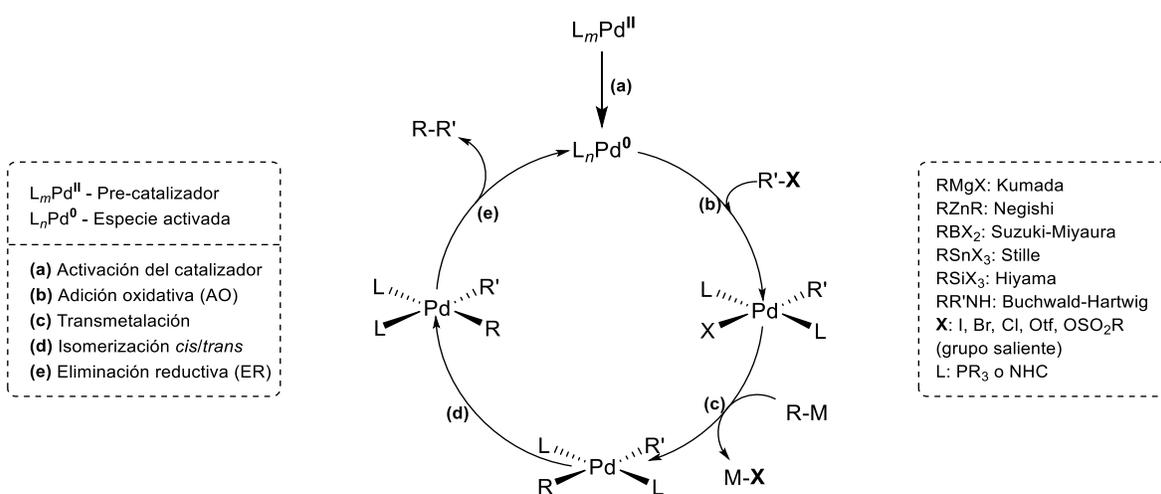
El mecanismo de sustitución aún no se tiene establecido, ya que entran en juego factores como el efecto *trans* del carbeno NHC y la naturaleza del ligante entrante. No obstante, es bien sabido que las reacciones de sustitución en complejos cuadrados suelen llevarse a cabo mediante mecanismos de sustitución asociativos o disociativos (en complejos cuadrados son más comunes los mecanismos asociativos), en estos se forma un intermediario bipirámide trigonal (BPT) el cuál puede sufrir distintos tipos de reordenamientos como la pseudorotación de berry (BPR) que involucra el cambio de posición de tres sustituyentes de la BPT, las rotaciones de turnstile (TR y TR'), así como las racemizaciones  $R_3$  y  $R_3'$  en donde se intercambian tres sustituyentes, o la pseudorotación disrotatoria (DPR) en donde los 5 sustituyentes cambian de posición [40,52]. Con base al producto de la reacción de sustitución se podría proponer un mecanismo de rotación adecuado que explique el cambio de configuración *cis-trans*.

### I.2.5. Actividad catalítica de los carbenos *N*-heterocíclicos de Pd(II)

Desde que los complejos carbénicos *N*-heterocíclicos han obtenido la fama que los caracteriza, han sido considerados como una “imitación” de los complejos con fosfinas. No obstante, aunque tienen características similares, los carbenos NHC han demostrado ser donadores  $\sigma$  más fuertes y aceptores  $\pi$  más débiles que las fosfinas terciarias, lo cual es la causa de la diferencia entre las distancias de los enlaces M-C<sub>NHC</sub> y M-PR<sub>3</sub> (M-C<sub>NHC</sub> < M-PR<sub>3</sub>) [6,53], lo que se traduce en una mayor fuerza de enlace entre el carbono carbénico y el

átomo de Pd(II), haciendo que presenten una mayor ventaja debido a su estabilidad termodinámica que evita su disociación y posterior descomposición; en las fosfinas se observa un comportamiento diferente, ya que la disociación lleva a la descomposición del intermediario catalítico y es necesario un exceso del ligante para regenerar el catalizador [53].

El paladio ha mostrado su capacidad para variar su estado de oxidación y su número de coordinación en los ciclos catalíticos, por lo que los complejos de Pd(II) actúan como excelentes pre-catalizadores, es decir que antes de iniciar el ciclo catalítico deben pasar por el proceso de activación para reducirse a Pd(0). Existen tres pasos básicos en las reacciones de acoplamiento cruzado simples: 1) la adición oxidativa del sustrato, R-X, a la especie metálica activa 2) la transmetalación (o sustitución) y 3) la eliminación reductiva.



**Esquema I.7.** Ciclo catalítico general para reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por Pd.

En el proceso catalítico, la “L” representa a un ligante donador neutro de dos electrones, los coligantes también tienen efectos tanto estabilizadores como disociativos que puede incrementar o disminuir los rendimientos de reacción [6]. El proceso comienza con la adición oxidativa del enlace C-X del haluro al la especie activa  $L_nPd(0)$ , para formar la especie oxidada de Pd(II); este paso se considera el paso determinante de la velocidad de la reacción. Sigue el paso de transmetalación con el reactivo organometálico, que está en función del tipo de acoplamiento, en este paso el grupo R del reactivo reemplaza al haluro del complejo de Pd(II) y, antes del tercer paso viene la isomerización que consiste en colocar a los ligandos orgánicos en posición *cis* uno del otro. Finalmente, con ayuda de la base, la eliminación reductiva produce al producto acoplado, regenera el catalizador y el ciclo vuelve a comenzar (esquema I.7) [53,54].

En las reacciones de acoplamiento cruzado con carbenos NHC-Pd(II), el fragmento carbénico actúa como un ligante estacionario (ligante auxiliar), el cual se busca que tenga un impedimento estérico significativo que facilita y hace más rápido el paso de la eliminación reductiva [6]. Por otro lado, se ha estudiado y evaluado ampliamente el efecto del coligante en las reacciones de acoplamiento cruzado, pero siempre manteniendo el factor de estabilidad que se asocia el fragmento NHC del complejo. En función de lo anterior, es como se han desarrollado complejos heterolépticos con otros tipos de ligante, ya sean fosfinas o piridina, en el caso los complejos PEPPSI [6,33].

Los carbenos NHC han presentado buena actividad catalítica en una gran variedad de acoplamientos cruzado como los de Sonogashira, Mizoroki-Heck, Kumada, Negishi, Stille, Hiyama, aminación de Buchwald, catálisis quirral, catálisis bifásica entre otras [53]. El acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura consiste en la reacción de un haluro aromático con un organoborano (generalmente ácido fenilborónico) en presencia de un catalizador de paladio y una base. La eficiencia con la que se realizan los acoplamientos incrementa con el aumento de electronegatividad del haluro cuya tendencia (aumento en facilidad) es  $I > Br > Cl$ , por lo que el reto principal es la realización de acoplamientos cruzados utilizando cloruros aromáticos en lugar de bromuros o ioduros, basándose en el hecho del bajo costo, que es uno de los principios de las reacciones de catálisis [53,55].

Finalmente, con base a la gran variedad de características tanto electrónicas como estéricas que caracterizan a los complejos NHC de Ag(I) y Pd(II), así como su reactividad con distintos ligantes L y las diversas estructuras en las que se pueden presentar, se proponen los siguientes objetivos para la realización del proyecto.

### I.3. OBJETIVOS

#### I.3.1. Objetivo general

Sintetizar sales simétricas y asimétricas derivadas de 1*H*-imidazol y 4-metilimidazol funcionalizadas con sustituyentes nitrobencilo para la formación de carbenos NHC de plata(I) y paladio(II), que permita su estudio de reactividad frente a bases de Lewis con fósforo o nitrógeno como átomos donadores.

#### I.3.2. Objetivos específicos

- 1) Sintetizar sales de imidazolio derivadas de 1*H*-imidazol y 4-metilimidazol, mediante su reacción con el cloruro de 4-nitrobencilo.
- 2) Sintetizar compuestos carbénicos *N*-heterocíclicos de Ag(I) y Pd(II) a partir de las reacciones de las sales de imidazolio sintetizadas con Ag<sub>2</sub>O y PdCl<sub>2</sub>.
- 3) Estudiar la reactividad de los carbenos NHC-Pd(II) obtenidos frente a ligantes fosfinas y piridina.
- 4) Caracterizar los compuestos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas convencionales.
- 5) Realizar un análisis estructural de los complejos obtenidos con base a los datos de los estudios espectroscópicos.
- 6) Evaluar la potencial actividad catalítica de los NHC de Pd(II), en reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura.



---

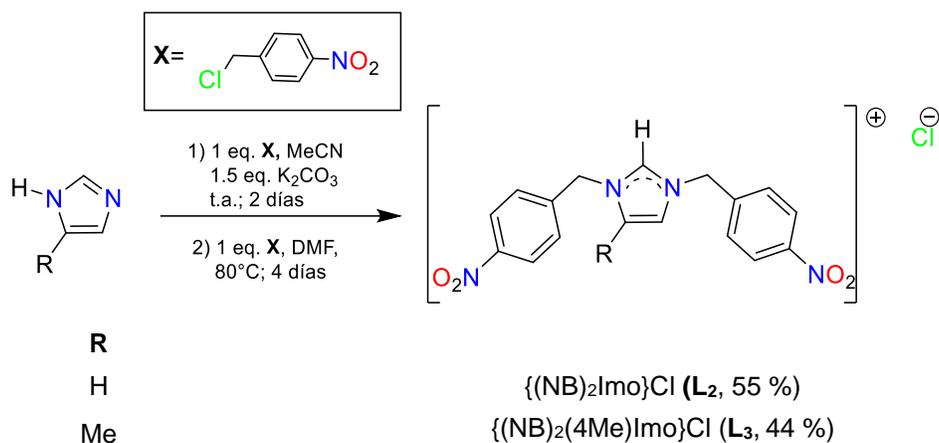
**Capítulo II. SÍNTESIS DE SALES DE  
IMIDAZOLIO Y SU REACTIVIDAD FRENTE A  
COMPUESTOS DE Ag(I)**

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### II.1. Síntesis de las sales cuaternarias de imidazolio $L_2$ y $L_3$ .

Para llevar a cabo un estudio comparativo del comportamiento químico de sales de imidazolio,  $L_1$  se obtuvo a partir de la cuaternarización del metilimidazol utilizando la metodología descrita por nuestro grupo de trabajo [9].

Para la obtención de las sales de imidazolio  $L_2$  y  $L_3$  se hizo reaccionar al 1*H*-imidazol correspondiente con el cloruro de 4-nitrobencilo, esquema II.1,  $L_2$  y  $L_3$  se obtuvieron en rendimientos moderados.



**Esquema II.1.** Síntesis de las sales de imidazolio  $L_2$  y  $L_3$ .

En el primer paso, el 1*H*-imidazol se desprotona con ayuda de la base y en seguida el anión formado ataca al metileno del cloruro de 4-bencilo desplazando al cloruro mediante una reacción  $\text{S}_{\text{N}}2$ . El segundo paso es la cuaternarización del anillo de imidazol, en donde el nitrógeno no sustituido lleva a cabo un segundo ataque nucleofílico hacia el carbono metilénico del haluro. En estas sales, se propone que la carga positiva de los nitrógenos imidazólicos se encuentra deslocalizada y que el ión cloruro es el contraión.

Las sales se obtuvieron como sólidos blancos que presentaron solubilidad en disolventes polares como  $\text{H}_2\text{O}$  (a excepción de  $L_2$ ), MeOH, DMF y DMSO.

#### II.1.1. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo de las sales  $L_2$  y  $L_3$  se obtuvieron en pastilla de KBr. En ambos compuestos se lograron identificar las bandas de vibraciones más significativas y se compararon con las de sales similares ya descritas en la literatura [7,9]. En la tabla II.1 se resumen las bandas más relevantes, en  $3108\text{-}3010\text{ cm}^{-1}$  se observan las bandas de los enlaces  $\text{C-H}_{\text{aromático}}$ ; aproximadamente en  $2971\text{-}2923\text{ cm}^{-1}$  aparecen las bandas

correspondientes a los enlaces C-H<sub>alifático</sub>; la banda de los enlaces C=C se logra ver en 1606-1608 cm<sup>-1</sup>; las bandas correspondientes a los estiramientos asimétricos y simétricos del -NO<sub>2</sub> se observan en 1518 y 1346 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Las bandas de vibración de los enlaces C=C y C=N pertenecientes al imidazolio se encuentran entre 1457 y 1413, normalmente se observan esas bandas entre 1500 y 1350 cm<sup>-1</sup>, sin embargo, el par de bandas características de los grupos -NO<sub>2</sub> se sobreponen ya que se encuentran en ese mismo rango. En 1143 y 1152 cm<sup>-1</sup> se observa la banda de vibración de los enlaces C=N<sup>+</sup> la cual es característica de las sales de imidazolio.

**Tabla II.1.** Bandas de vibración seleccionadas (cm<sup>-1</sup>) para las sales L<sub>1-3</sub>.

Compuesto	C-H <sub>aromático</sub>	C-H <sub>alifático</sub>	C=C	st sy, NO <sub>2</sub>	st as, NO <sub>2</sub>	Imidazol (st, γ)	C=N <sup>+</sup> .
L <sub>1</sub> <sup>a</sup>	3175-3070	2940-2850	1607	1521	1350	1450-1413	1164
[L <sub>2</sub> ] <sup>b</sup>	3427	3016	1605	1518	1347	--	1151
L <sub>2</sub>	3013	2968-2923	1606	1518	1346	1447	1152
L <sub>3</sub>	3108-3011	2971	1608	1510	1347	1457	1143

st= vibración de estiramiento, γ=vibración del esqueleto

<sup>a</sup>Reportado [9]. <sup>b</sup>Reportado [7].

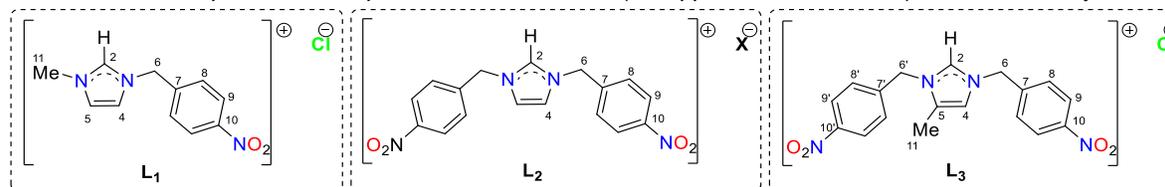
### II.1.2 Caracterización por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de las sales purificadas se obtuvieron DMSO-d<sub>6</sub>, en la tabla II.2 se resumen los desplazamientos de dichos compuestos. La simetría de la molécula de la sal de L<sub>2</sub> genera que en ambas mitades de la estructura se tengan protones equivalentes en cuanto a su ambiente químico y magnético. Por otro lado, en el caso de L<sub>3</sub>, el grupo CH<sub>3</sub>- en la posición 5 rompe la simetría de la molécula, lo que provoca que ya no se observe la equivalencia de los grupos funcionales que se muestra en L<sub>2</sub>, y esto hace posible diferenciar entre los protones de ambas mitades de la sal. En ambos casos, lo anterior se comprobó mediante las integrales de las señales, tomando como referencia a H<sup>2</sup> que corresponde a un solo protón, lo cual está de acuerdo con la cantidad de protones correspondientes a cada compuesto.

Los desplazamientos químicos de los protones de las sales L<sub>2</sub> y L<sub>3</sub> se encuentran dentro de un rango similar debido su similitud estructural. Sin embargo, en L<sub>3</sub>, la presencia del grupo -CH<sub>3</sub> juega un papel importante en cuanto al carácter electrónico, ya que, este último, al ser un grupo electrodonador, tiende a proporcionar densidad electrónica al anillo de imidazol generando un efecto de protección, esto se puede ver reflejado directamente en los desplazamientos de H<sup>2</sup> y H<sup>4</sup>, que se encuentran ligeramente más desplazados en L<sub>2</sub>

que en **L<sub>3</sub>**, este mismo comportamiento se ha observado en la literatura [56], en la figura II.1 se muestran los espectros de las sales **L<sub>2</sub>** y **L<sub>3</sub>**.

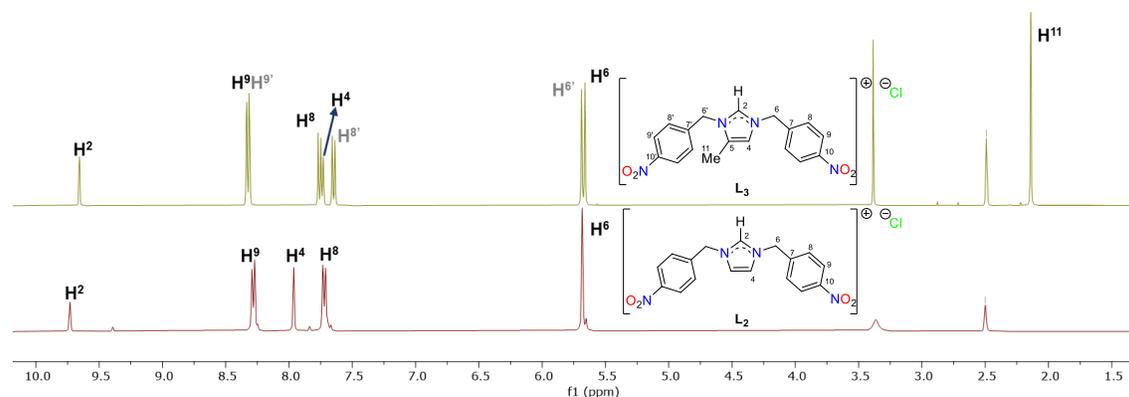
**Tabla II.2.** Desplazamientos químicos de RMN de <sup>1</sup>H (δ en ppm, DMSO-d<sub>6</sub> a t.a.) de las sales **L<sub>2</sub>** y **L<sub>3</sub>**.



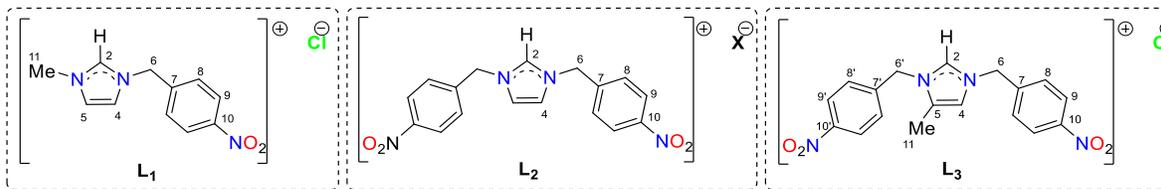
Compuesto	RMN de <sup>1</sup> H (δ en ppm, en DMSO-d <sub>6</sub> a t.a.)						
	X	H <sup>2</sup>	H <sup>9</sup>	H <sup>4</sup>	H <sup>8</sup>	H <sup>6</sup>	H <sup>11</sup>
<b>L<sub>1</sub><sup>a</sup></b>	Cl	11.47	8.27	7.17 (H <sup>4,5</sup> )	7.77	5.88	4.06
<b>L<sub>2-Br</sub><sup>b</sup></b>	Br	9.46	8.28	7.67	7.89	5.62	-
<b>L<sub>2</sub></b>	Cl	9.73	8.28	7.96	7.72	5.68	-
<b>L<sub>3</sub></b>	Cl	9.60	8.29 (H <sup>9</sup> ) 8.28 (H <sup>9'</sup> )	7.70	7.73 (H <sup>8</sup> ) 7.62 (H <sup>8'</sup> )	5.67 (H <sup>6</sup> ) 5.64 (H <sup>6'</sup> )	2.15

<sup>a</sup>Reportado en CDCl<sub>3</sub> [9]; <sup>b</sup>Reportado [7].

Se realizó una comparación analizando el efecto del contraión con una sal idéntica a **L<sub>2</sub>** ya reportada con Br<sup>-</sup> (**L<sub>2-Br</sub>**) [7]. El Br<sup>-</sup> al ser un contraión más voluminoso que el Cl<sup>-</sup>, tiende a polarizar más la densidad electrónica del anillo de imidazolio, Por lo tanto, el anillo de imidazol contendría una mayor cantidad de densidad electrónica, lo que se ve reflejado principalmente en los desplazamientos de las señales de H<sup>2</sup> y H<sup>4</sup> que se encuentran menos desplazadas en la sal con Br<sup>-</sup> que en la sal con Cl<sup>-</sup> (tabla II.2), lo cual también puede relacionarse con la mayor acidez del H en el compuesto **L<sub>2</sub>**. También se ha encontrado que el contraión determina la reactividad de las sales frente a compuestos de distintos centros metálicos, así como la naturaleza de los productos de reacción [5].



**Figura II.1.** Comparación de los espectros de RMN de <sup>1</sup>H (δ en ppm, DMSO-d<sub>6</sub> a t.a.) de las sales **L<sub>2</sub>** y **L<sub>3</sub>**.

**Tabla II.3.** Desplazamientos químicos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$  en ppm, DMSO-d6 a t.a.) de las sales **L<sub>2</sub>** y **L<sub>3</sub>**.


Compuesto	X	RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ( $\delta$ ppm, en DMSO-d6, t.a.)							
		C <sup>10</sup>	C <sup>7</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>8</sup>	C <sup>9</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>6</sup>	C <sup>11</sup>
<b>L<sub>1</sub><sup>a</sup></b>	<b>Cl</b>	148.6	140.2	139.4	130.2	124.7	121.9 (C <sup>4</sup> ) 123.3 (C <sup>5</sup> )	52.4	37.0
<b>[L<sub>2</sub>]<sup>b</sup></b>	<b>Br</b>	139.6	138.6	130.0	124.5	123.1	121.7	52.2	-
<b>L<sub>2</sub></b>	<b>Cl</b>	147.6	142.0	137.4	129.6	124.0	123.2	51.1	-
<b>L<sub>3</sub></b>	<b>Cl</b>	147.6 (C <sup>10</sup> )	142.1 (C <sup>7</sup> )	137.2	129.7 (C <sup>8</sup> )	124.2 (C <sup>9</sup> )	120.1 (C <sup>4</sup> )	51.1 (C <sup>5</sup> )	8.9
		147.5 (C <sup>10</sup> )	141.5 (C <sup>7</sup> )		129.2 (C <sup>8</sup> )	124.1 (C <sup>9</sup> )	131.2 (C <sup>5</sup> )	49.8 (C <sup>6</sup> )	

<sup>a</sup>Reportado en CDCl<sub>3</sub> [9]; <sup>b</sup>Reportado [7].

En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de las sales de imidazolio **L<sub>2</sub>** y **L<sub>3</sub>** se observan las señales de sus respectivos carbonos en desplazamientos casi idénticos uno del otro, mientras que para **L<sub>1</sub>** se observan señales similares a pesar de haber sido obtenido en CDCl<sub>3</sub>, estos se encuentran resumidos en la tabla II.3.

Como en el caso del espectro de protón, para **L<sub>2</sub>** se observan sólo la mitad de las señales, mientras que para **L<sub>3</sub>**, se logra diferenciar entre las señales de todos los carbonos de la molécula, se pudo diferenciar incluso entre los carbonos que tienen ambientes químicos similares, como C<sup>10</sup> y C<sup>10'</sup>, C<sup>7</sup> y C<sup>7'</sup>, C<sup>6</sup> y C<sup>6'</sup> etc. En general, a frecuencias altas se encuentran los carbonos correspondientes a sistemas aromáticos. Los carbonos de sistemas saturados (C<sup>6</sup>) se comienzan a observar en frecuencias medias bajas; mientras que el carbono del grupo -CH<sub>3</sub> de **L<sub>3</sub>** tiene el valor de desplazamiento más bajo (8.9 ppm, C<sup>11</sup>), se puede observar, que independientemente del disolvente, existe una gran diferencia entre un -CH<sub>3</sub> unido a un Csp<sup>2</sup> del anillo de imidazol (**L<sub>3</sub>**) y un -CH<sub>3</sub> (37.0 ppm, C<sup>11</sup>) unido a uno de los nitrógenos del anillo (**L<sub>1</sub>**) debido a la desprotección electrónica que ejercen los respectivos átomos a los que están enlazados.

Una comparación entre el compuesto **L<sub>2</sub>** con su análogo **L<sub>2-Br</sub>** (con Br<sup>-</sup>) permite observar la influencia tanto electrónica como magnética que tiene el contraión sobre los desplazamientos de las señales en el espectro de  $^{13}\text{C}$ , en la tabla II.3 se muestra cómo la mayoría de los desplazamientos de las señales de los carbonos en **L<sub>2-Br</sub>** se encuentran en frecuencias más bajas que en **L<sub>2</sub>**.

La mayor diferencia que se puede observar en los espectros de carbono de las sales analizadas, es el cambio en el desplazamiento de los carbonos 4 y 5, que en **L<sub>2</sub>**, al ser equivalentes se observa una sola señal (123.2 ppm), mientras que en **L<sub>3</sub>** el grupo metilo unido a C<sup>5</sup> hace que este carbono se desplace a frecuencias más altas (131.2 ppm) respecto de su análogo en **L<sub>2</sub>** y C<sup>4</sup> se encuentra a una frecuencia ligeramente más baja (120.1 ppm), dicho cambio se puede explicar teniendo en cuenta el diferente comportamiento electrónico que aporta el grupo alquilo al anillo imidazólico, en la figura II.2 se puede observar tanto la similitud entre las señales de carbonos análogos como la diferencia entre los desplazamientos de los C<sup>4</sup> (**L<sub>2</sub>**) y C<sup>4</sup> y C<sup>5</sup> (**L<sub>3</sub>**).

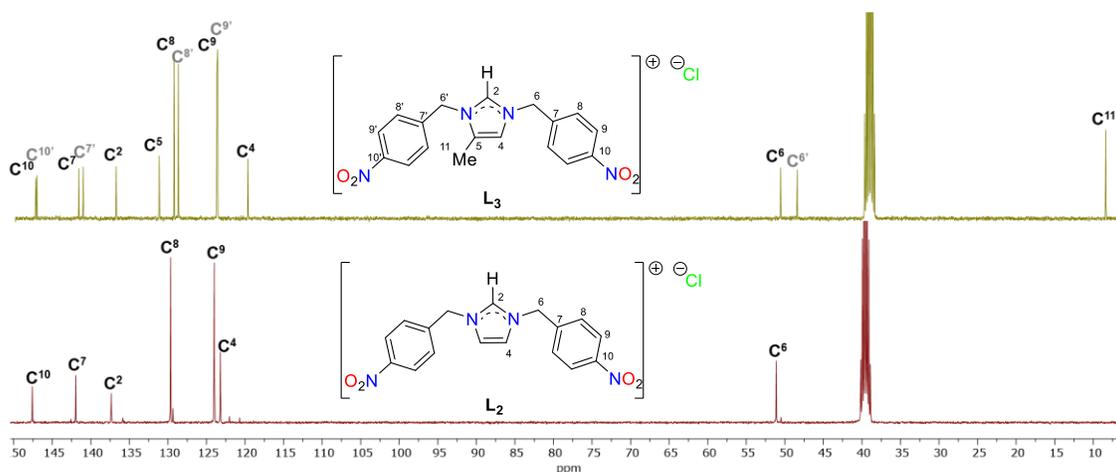


Figura II.2. Comparación de los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (δ en ppm, DMSO-d<sub>6</sub> a t.a.) de las sales **L<sub>2</sub>** y **L<sub>3</sub>**.

### II.1.3. Caracterización por ESI-HRMS

Los compuestos **L<sub>2</sub>** y **L<sub>3</sub>** se analizaron mediante espectrometría de masas de alta resolución de electrospray en modo positivo (ESI-HRMS). Para **L<sub>2</sub>**, el aducto más abundante corresponde a **[M-Cl]<sup>+</sup>** en *m/z* 339.108761 una que corresponde al fragmento **[C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>** (figura II.3). En el caso de **L<sub>3</sub>**, se observó el pico del aducto más abundante que corresponde a **[M-Cl]<sup>+</sup>** en *m/z* 353.121655 una que corresponde al fragmento **[C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>** (figura II.4).

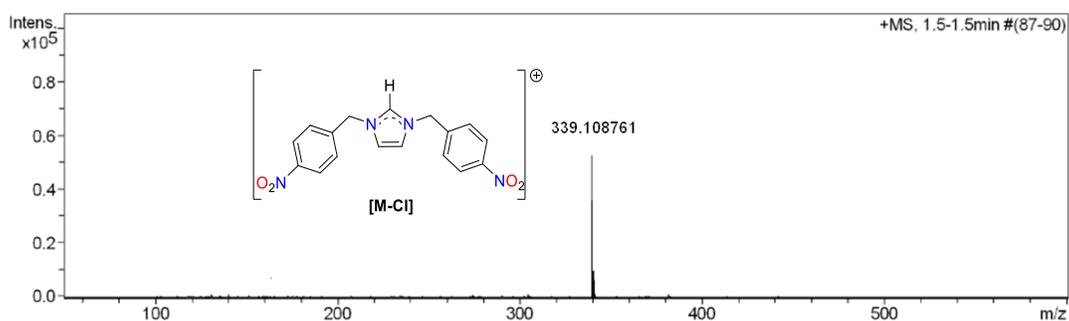


Figura II.3. Espectro de ESI-HRMS del compuesto **L<sub>2</sub>**.

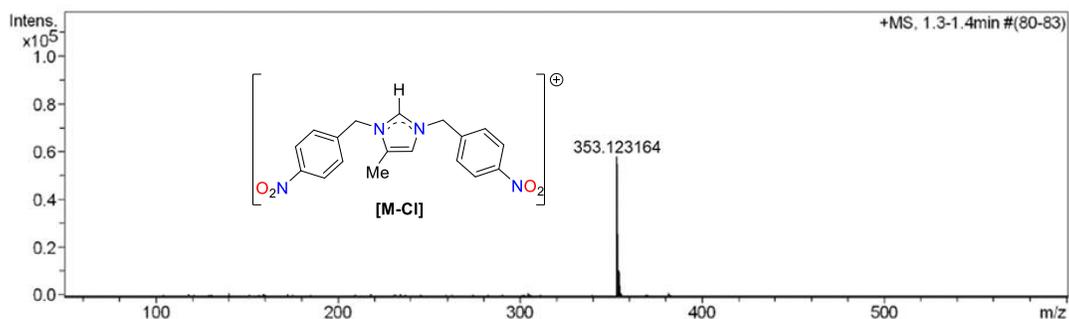
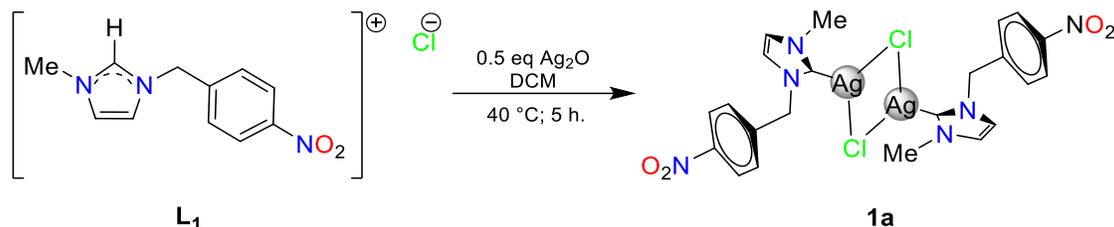


Figura II.4. Espectro de ESI-HRMS del compuesto **L<sub>3</sub>**.

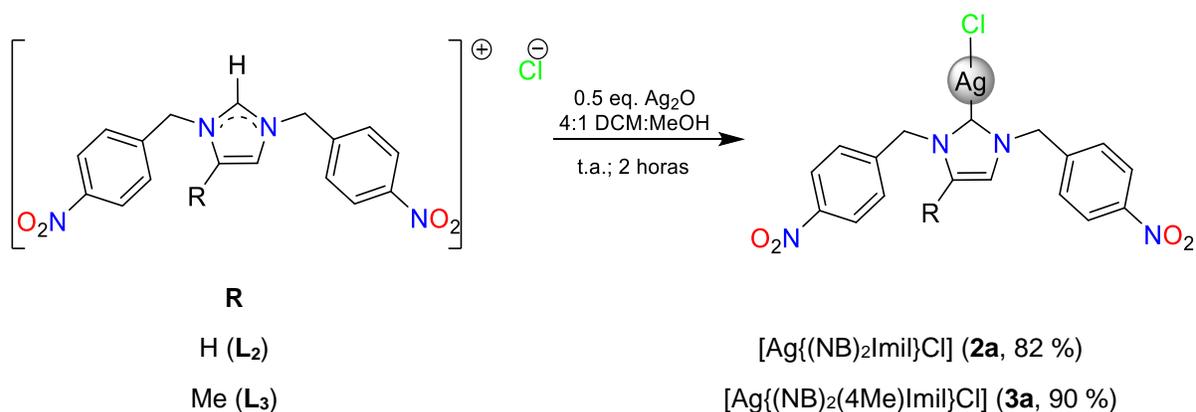
## II.2. Síntesis de carbenos NHC de Ag(I)

El complejo NHC-Ag(I),  $[\text{Ag}(\mu\text{-Cl})(\text{NBMI}(\text{m}i))_2]$  (**1a**), se obtuvo a partir de la sal **L<sub>1</sub>**, a través de la metodología ya descrita por nuestro grupo de trabajo [9].



Esquema II.1. Síntesis del complejo NHC-Ag(I) **1a**.

La síntesis de los complejos metálicos de Ag(I) se llevó a cabo a partir de la reacción de las sales **L<sub>2</sub>** y **L<sub>3</sub>** con óxido de plata, como se muestra en el esquema II.2. La obtención de **2a** y **3a** se realiza a temperatura ambiente y en 2 horas, y se comprobó que aumentar el tiempo de reacción hasta 24 horas no produce resultados diferentes. El óxido de plata actúa como fuente del metal y también como base para la desprotonación de la sal de imidazolium correspondiente. Las condiciones de reacción se adecuaron principalmente a la solubilidad de las sales de partida.



Esquema II.2. Síntesis de los complejos NHC-Ag(I) **2a** y **3a**.

Con las metodologías descritas en los esquemas II.1 y II.2, se propone la formación de complejos monocarbénicos estabilizados por los cloruros provenientes de las sales de imidazolio utilizadas para su obtención. Sin embargo, cabe mencionar que en la literatura se encuentra que, el uso de sales de imidazolio cloradas lleva a la formación estructuras principalmente monocarbénicas [5,8].

Los complejos **2a** y **3a** se obtuvieron con muy buenos rendimientos, el complejo **2a** se recuperó como un sólido rosa soluble en DMSO, DMF, MeOH y parcialmente soluble en MeCN, mientras que el complejo **3a** se obtuvo como un sólido morado soluble en disolventes clorados, MeCN, MeOH, DMSO y DMF. En el caso de **2a**, la solubilidad se mantuvo constante respecto de la sal de partida. Ambos complejos presentaron estabilidad en solución, el complejo **2a** presentó una mayor estabilidad termodinámica en estado sólido ya que su temperatura de descomposición es de 188-190 °C, mientras que **3a** descompone a bajas temperaturas (78-80 °C).

### II.2.1. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo de ambos complejos fueron herramienta útil para la identificación de las bandas de vibración características de los ligantes NHC. En la tabla II.4 se resumen las bandas más importantes correspondientes a los distintos grupos funcionales presentes en las estructuras de los complejos. Fue posible observar las bandas de vibración de estiramiento de los enlaces C-H<sub>aromático</sub>, las de C-H<sub>alifático</sub> y las de C=C alrededor de 3100, 2900 y 1606 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. El par de bandas de vibración de estiramiento simétrico y asimétrico características del grupo -NO<sub>2</sub> se encuentran en todos los casos aproximadamente en 1519 y 1345 cm<sup>-1</sup>.

**Tabla II.4.** Bandas de vibración seleccionadas (cm<sup>-1</sup>) para los complejos **1-3a**.

Compuesto	C-H <sub>aromático</sub>	C-H <sub>alifático</sub>	C=C	st sy, NO <sub>2</sub>	st as, NO <sub>2</sub>
<b>1a<sup>a</sup></b>	3122-3070	2940-2850	1608	1519	1345
<b>2a</b>	3134-3104	2945	1607	1519	1344
<b>3a</b>	3107-3077	2945	1606	1519	1345

st= vibración de estiramiento  
<sup>a</sup>Reportado [9].

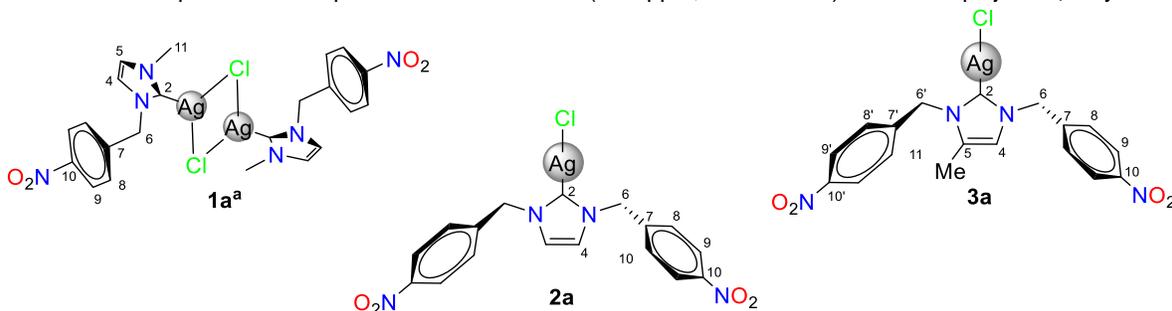
## II.2.2. Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Ambos complejos de plata fueron caracterizados mediante resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , la asignación se realizó con ayuda de experimentos en dos dimensiones.

En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  ya no se observa a frecuencias altas la señal del  $\text{H}^2$  correspondiente al protón ácido del anillo de imidazolio, lo que permite sugerir que se ha llevado a cabo la desprotonación del  $\text{C}^2$ , lo cual se corroboró con su desplazamiento químico de  $^{13}\text{C}$  como se discute adelante.

Para **2a** se observa un comportamiento similar de las señales del ligante, esto podría ser indicativo de que el compuesto es simétrico o que mantiene el plano de simetría que existía en **L<sub>2</sub>**, ya que la integración de las señales corresponde a la mitad del ligante, mientras que en **3a** se puede observar dos juegos de señales para cada uno de los grupos nitrobenzilo en la estructura. Se observan dos sistemas AB, uno para cada uno de los anillos aromáticos y dos señales simples en 5.50 y 5.45 ppm para cada uno de los grupos  $-\text{CH}_2-$  que tiene un ambiente químico y magnético diferente. En la tabla II.5 se encuentran los desplazamientos correspondientes a los compuestos **1a** [9], **2a** y **3a**.

**Tabla II.5.** Desplazamientos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CDCl}_3$  a t.a.) de los complejos **1a**, **2a** y **3a**.



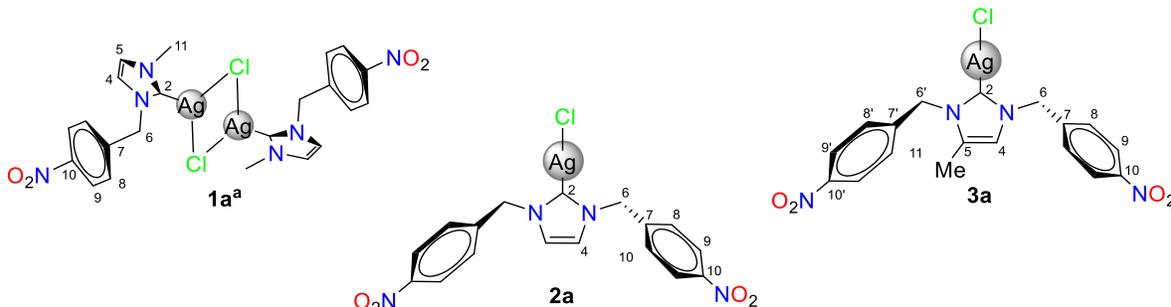
Compuesto	RMN de $^1\text{H}$ ( $\delta$ en ppm, en $\text{CDCl}_3$ a t.a.)				
	$\text{H}^9$	$\text{H}^4$	$\text{H}^8$	$\text{H}^6$	$\text{H}^{11}$
<b>1a<sup>a</sup></b>	8.22	7.06 ( $\text{H}^5$ ) 6.97 ( $\text{H}^4$ )	7.39	5.43	3.88
<b>2a<sup>*</sup></b>	8.22	7.64	7.48	5.53	-
<b>3a</b>	8.14 ( $\text{H}^9$ ) 8.11 ( $\text{H}^9$ )	6.74	7.41 ( $\text{H}^8$ ) 7.27 ( $\text{H}^8$ )	5.50 ( $\text{H}^6$ ) 5.45 ( $\text{H}^6$ )	2.03

<sup>a</sup>Reportado [9].

<sup>\*</sup>Espectro obtenido en  $\text{DMSO-d}_6$ .

En los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se pudieron identificar las señales características de los átomos de carbono de cada complejo con desplazamientos similares respecto de las sales de partida; en la tabla II.6 se resumen dichos desplazamientos.

**Tabla II.6.** Desplazamientos químicos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CDCl}_3$  a t.a.) de los complejos **1-3a**.



Compuesto	RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ( $\delta$ en ppm, $\text{CDCl}_3$ , t.a.)							
	C <sup>2</sup>	C <sup>10</sup>	C <sup>7</sup>	C <sup>8</sup>	C <sup>9</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>6</sup>	C <sup>11</sup>
<b>1a<sup>a</sup></b>	181.7	148.2	142.7	128.5	124.5	121.4 (C <sup>4</sup> ) 123.4 (C <sup>5</sup> )	54.9	39.2
<b>2a<sup>*</sup></b>	180.3	147.1	144.7	128.5	123.9	123.1	53.4	-
<b>3a</b>	184.4	148.0 (C <sup>10</sup> ) 147.8 (C <sup>10</sup> )	143.1 (C <sup>7</sup> ) 143.1 (C <sup>7</sup> )	128.6 (C <sup>8</sup> ) 127.6 (C <sup>8</sup> )	124.3 (C <sup>9</sup> ) 124.3 (C <sup>9</sup> )	119.2 (C <sup>4</sup> ) 131.3 (C <sup>5</sup> )	54.8 (C <sup>6</sup> ) 52.2 (C <sup>6</sup> )	10.0

<sup>a</sup>Reportado [9].  
<sup>\*</sup>Espectro obtenido en DMSO-d<sub>6</sub>.

La información más importante del análisis de los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  es el desplazamiento del C<sup>2</sup>, en los tres casos se encuentra por encima de las 180.0 ppm, lo que confirma la coordinación del carbono C<sup>2</sup> hacia el átomo de plata. Se observa el cambio en el desplazamiento del C<sup>2</sup> en las sales de imidazolio (~139.0 ppm) al cambiar en los complejos de Ag(I) a ~181.0 ppm, aproximadamente 40 ppm, que se pueden explicar de acuerdo al cambio en el ambiente electrónico de C<sup>2</sup>. El carbeno se une al átomo de Ag(I) mediante donación  $\sigma$ , lo que disminuye la densidad electrónica sobre el carbono carbénico ocasionando un corrimiento a frecuencias altas en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

En la literatura, se ha descrito que los desplazamientos de los carbonos carbénicos de complejos NHC-Ag(I) de estructuras monocarbénicas se encuentra alrededor de las 180.0 ppm, mientras que para complejos con estructuras biscarbénicas el desplazamiento se muestra en frecuencias inferiores a 180.0 ppm [5,8,9,28]. Cabe mencionar que, aunque estos valores de  $\delta$  se ven influenciados por la naturaleza de los sustituyentes enlazados a los átomos de nitrógeno del anillo de imidazolil no es tan grande como para sugerir un

cambio de estructura. Por lo anterior es que se proponen estructuras monocarbénicas para **2a** y **3a**, de acuerdo con la información ya reportada para **1a**.

### II.2.3. Caracterización por ESI-HRMS

Los compuestos **2a** y **3a** se analizaron mediante espectrometría de masas de alta resolución de electrospray en modo positivo (ESI-HRMS). Para **2a**, se observa el aducto más abundante que corresponde a  $[2M-2Cl-Ag]^+$  para  $m/z$ : 748.545193 que corresponde al fragmento  $[C_{34}H_{28}AgN_8O_8]^+$  (figura II.5).

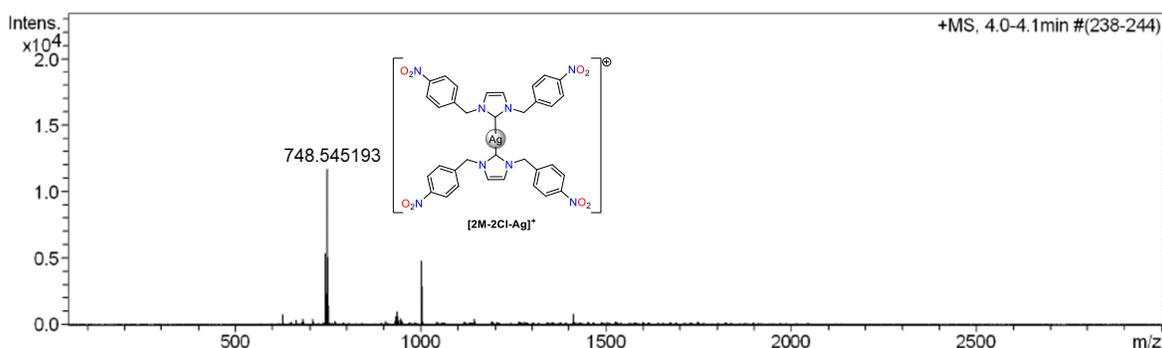


Figura II.5. Espectro de ESI-HRMS del complejo **2a**.

Para **3a**, el espectro de HRMS muestra tres picos, la señal en  $m/z$ : 218.094418 una corresponde al fragmento  $[C_{11}H_{12}N_3O_2]^+$ . El aducto más abundante corresponde a  $[M-Cl-Ag+H]^+$  en  $m/z$  353.123164 una que corresponde al fragmento  $[C_{18}H_{17}N_4O_4]^+$ , misma que se observó en el espectro de HRMS de **L<sub>3</sub>**. La señal en  $m/z$ : 811.127161 una corresponde al fragmento  $[C_{36}H_{32}AgN_8O_8]^+$  (figura II.6).

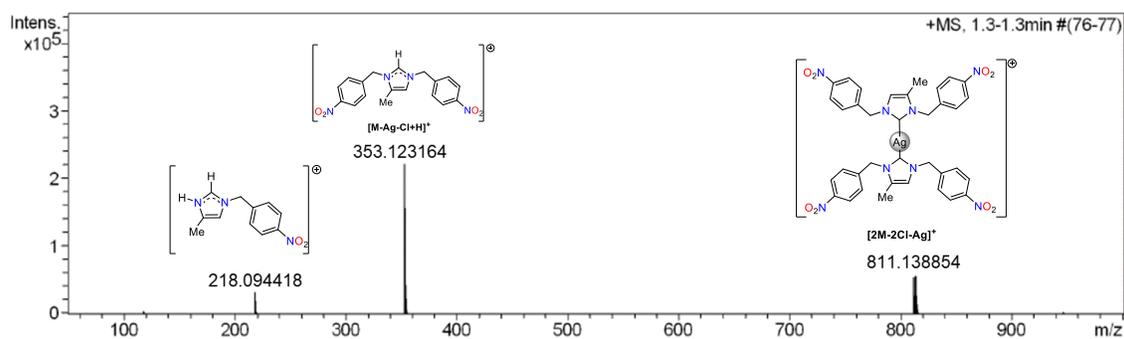
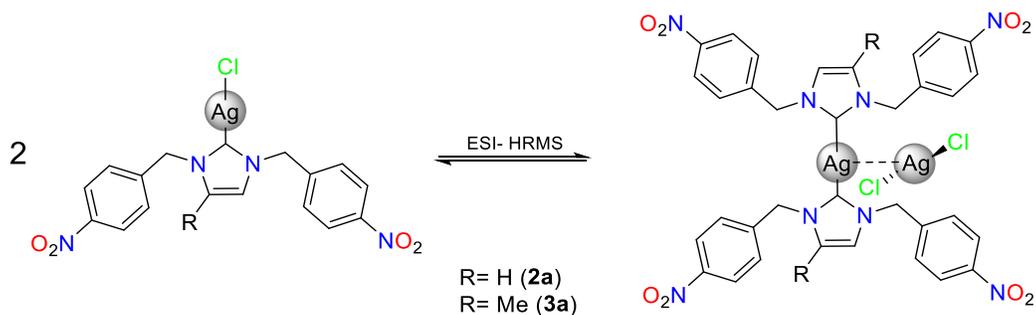


Figura II.6. Espectro de ESI-HRMS del complejo **3a**.

La presencia de los picos de los aductos de **2a** y **3a** que corresponden a estructuras biscarbénicas, indicaría que ambos complejos en estado gaseoso se reordenan como complejos biscarbénicos para estabilizar los cationes imidazólicos. Existe mucha información acerca de equilibrios químicos entre estructuras mono- y biscarbénicas de plata. En este trabajo se describe que bajo las condiciones de ESI-HRMS los

monocarbenos de Ag(I) se transforman en biscalbenos en fase gaseosa. Mientras que los complejos biscalbénicos se mantienen como tal en el espectro de HRMS [27]. Aunque se tiene información experimental de este fenómeno, aún no se tiene completamente claro si se debe al comportamiento dinámico de los carbenos NHC-Ag(I) en solución o si sólo ocurre cuando son puestos bajo las condiciones del análisis de ESI-HRMS [5].



**Esquema II.3.** Equilibrio entre la estructura mono y biscalbénica de los complejos NHC-Ag(I), **2a** y **3a**.

### II.3. Conclusiones

Las sales de imidazolio  $\{(NB)_2Imo\}Cl$  **L<sub>2</sub>**, y  $\{(NB)_2(4Me)Imo\}Cl$  **L<sub>3</sub>** se sintetizaron con rendimientos moderados, ambos compuestos iónicos se estabilizan con un ión cloruro como contraión. Las sales se obtuvieron como sólidos blancos insolubles en disolventes clorados. La presencia del grupo metilo en C<sup>5</sup> de **L<sub>3</sub>** podría provocar un cambio en la solubilidad, respecto de **L<sub>2</sub>**. Las dos sales presentaron temperaturas de fusión altas, en el caso de **L<sub>3</sub>** de descomposición.

Los complejos de plata(I)  $[Ag\{(NB)_2Imil\}Cl]$  **2a**, y  $[Ag\{(NB)_2(4Me)Imil\}Cl]$  **3a**, se obtuvieron con rendimientos mayores al 85 % a partir de las reacciones de sus respectivas sales de imidazolio con óxido de plata como fuente de metal y base para la desprotonación de las sales. El complejo **2a** se recuperó como un sólido rosa cuya solubilidad no cambió respecto de la observada en la sal precursora. El complejo **3a** se sintetizó y aisló como un sólido morado de un punto de fusión bajo, la solubilidad aumentó ahora en disolventes clorados, a diferencia de la sal de partida.

Los estudios por espectroscopía de infrarrojo permitieron identificar las bandas características de los grupos funcionales de los compuestos. Con los espectros respectivos, fue posible proponer la formación del carbeno NHC al no observar la banda de estiramiento del enlace  $C=N^+$  (característica de las sales de imidazolio) en los espectros de los complejos de plata.

Todos los compuestos se caracterizaron por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, la correcta asignación de las señales de ambos espectros se logró con los experimentos en 2D. La desaparición de la señal de H<sup>2</sup> en los espectros de <sup>1</sup>H de **2a** y **3a** indicaría únicamente la desprotonación de la sal de imidazolio, mientras que en los espectros de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, el corrimiento de los C<sup>2</sup> a frecuencias más altas (de 140 a 180 ppm aproximadamente), respecto de su desplazamiento en la sal de partida, confirman la desprotonación del C<sup>2</sup> de la sal de imidazolio y su coordinación al átomo de plata(I).

Los cuatro compuestos fueron caracterizados mediante espectrometría de masas de alta resolución de electrospray, se identificaron los fragmentos esperados de las sales, pero en los complejos **2a** y **3a**, bajo las condiciones del análisis de masas, sufren un reordenamiento que los transforma en biscarbenos en fase gaseosa.

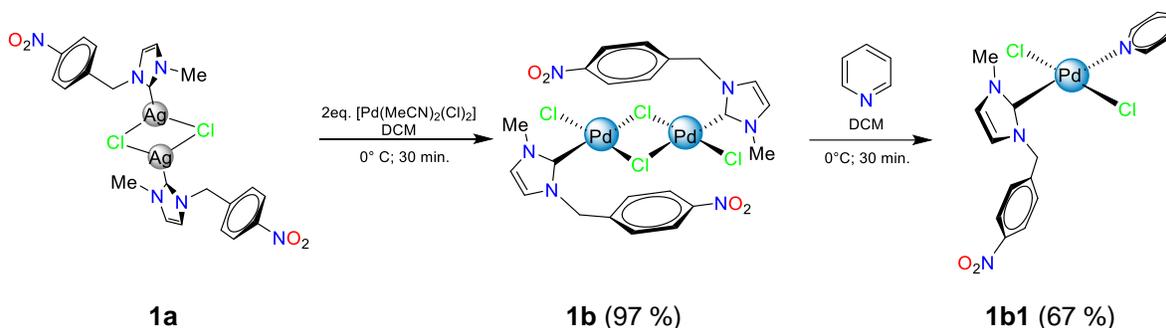
## **Capítulo III. REACTIVIDAD DE LAS SALES DE IMIDAZOLIO FRENTE A COMPUESTOS DE Pd(II)**

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### III.1. Síntesis de carbenos *trans*-[Pd(NHC)(py)(Cl)<sub>2</sub>] (PEPPSI)

El complejo dimérico de paladio [Pd(μ-Cl)(NBMIml)Cl]<sub>2</sub> (**1b**) se obtuvo a partir de la reacción de transmetalación de **1a** con el complejo [Pd(MeCN)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>] siguiendo la metodología descrita por nuestro grupo de trabajo [30]; sin embargo, se hizo una optimización de la metodología que a continuación se describe. La reacción se llevaba a cabo durante 5 a 10 minutos, sin embargo, el rendimiento variaba del 20-97 %. Se aumentó el tiempo de reacción a 30 minutos (esquema III.1) para asegurar que todo el complejo [Ag(μ-Cl)(NBMIml)]<sub>2</sub> reaccionara con la fuente de Pd(II), lo que mejoró el rendimiento de reacción al 97% de forma constante.

El complejo **1b** es un sólido estable a temperatura ambiente y de color amarillo. Fue soluble en disolventes clorados y mostró poca estabilidad en solución, con el paso de los días se transforma en un precipitado amarillo insoluble en disolventes clorados.

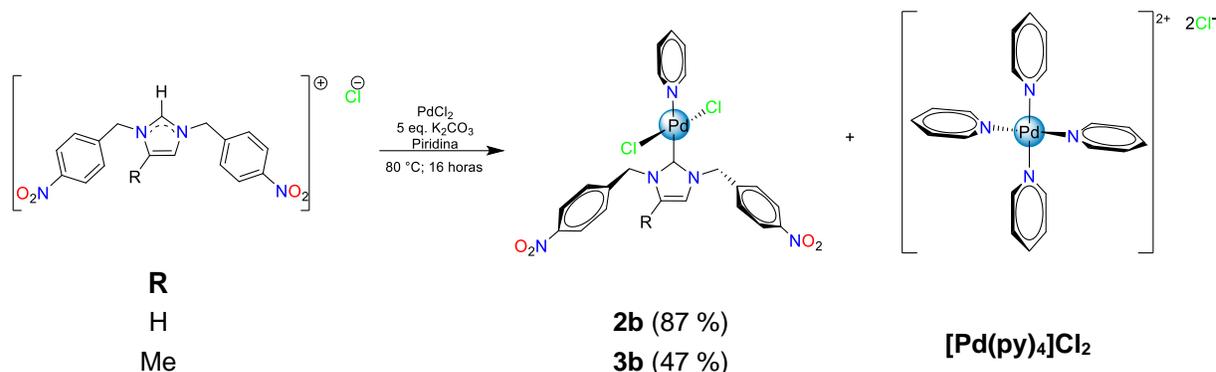


Esquema III.1. Síntesis de los complejos NHC-Pd(II) **1b** y **1b1**.

La obtención del complejo tipo PEPPSI, *trans*-[Pd{(Me)(NB)Imil}py(Cl)<sub>2</sub>] (**1b1**), se ha atribuido a la reactividad de los cloros puente que unen a los fragmentos monocarbénicos de paladio del complejo dimérico **1b** [33]. La reacción del complejo **1b** con un exceso de piridina (1 : 3.6) y en diclorometano a cero grados por 30 minutos permitió obtener al compuesto tipo PEPPSI **1b1**, (esquema III.1). El complejo **1b1** se recuperó como un sólido amarillo con un rendimiento moderado, presentó estabilidad tanto en estado sólido como en solución, así como una buena solubilidad en una gran variedad de disolventes, principalmente en disolventes clorados.

Se estudió también la reactividad de las sales de imidazolio **L<sub>2</sub>** y **L<sub>3</sub>** frente a PdCl<sub>2</sub> en piridina para la formación de los complejos tipo NHC-Pd(II)py, *trans*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>Imil}(Cl)<sub>2</sub>] (**2b**) y *trans*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>(4Me)Imil}(py)(Cl)<sub>2</sub>] (**3b**) bajo las condiciones descritas en el esquema III.2, utilizando la metodología desarrollada por Boubakri y colaboradores [55]. En esta

metodología, el PdCl<sub>2</sub> actúa únicamente como fuente de paladio ya que no tiene el carácter suficientemente básico como para desprotonar a la sal de imidazolio para formar el carbeno. Por lo que es necesario adicionar exceso de una base, en este caso K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, que pueda realizar la desprotonación y formar el carbeno NHC-Pd(II) [57].



**Esquema III.2.** Síntesis de los complejos NHC-Pd(II) **2b** y **3b**.

Ambos complejos carbénicos se obtuvieron como sólidos amarillos, **2b** se purificó mediante recristalización y se recuperó con un buen rendimiento; este complejo aumentó significativamente su solubilidad en comparación con su análogo de plata (**2a**), ya que se mostró parcialmente soluble en disolventes clorados y agua. Por otro lado, el compuesto **3b** se purificó por cromatografía de placa fina obteniéndose con un rendimiento moderado. **3b** mostró una solubilidad mayor respecto de su análogo estructural **2b**. En ambas reacciones se observa la formación del complejo **[Pd(py)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>** como subproducto, debido a que la piridina se encuentra en exceso dentro del medio, este subproducto fue identificado mediante RMN y difracción de rayos X, cuya estructura ya se encuentra reportada y descrita (ver [anexo A](#)) [58–60].

### III.1.1 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo

En la tabla III.1 se encuentran las bandas de vibración más significativas de los compuestos **1b1**, **2b** y **3b**.

**Tabla III.1.** Bandas de vibración seleccionadas (cm<sup>-1</sup>) para los complejos **1b1**, **2b** y **3b**.

Compuesto	C-H <sub>aromático</sub>	C-H <sub>alifático</sub>	C=C	st sy, NO <sub>2</sub>	st as, NO <sub>2</sub>	Imidazol (st, γ)
<b>1b1</b>	3107	2943	1604	1522	1346	1448
<b>2b</b>	3108-3078	2925	1606	1519	1345	1441-1398
<b>3b</b>	3108-3076	2927	1605	1519	1344	1448

st= vibración de estiramiento, γ=vibración del esqueleto

En los espectros de infrarrojo se logran observar las bandas de vibración de los enlaces C-H<sub>aromáticos</sub> a partir de 3178 cm<sup>-1</sup>, las bandas características de los enlaces C-H<sub>alifáticos</sub> se encuentran en promedio en 2934 cm<sup>-1</sup>; alrededor de 1600 cm<sup>-1</sup> se observan como bandas medias para los enlaces C=C junto con la vibración del esqueleto en 1440 cm<sup>-1</sup>. El par de bandas de estiramiento simétrico y asimétrico del grupo -NO<sub>2</sub> están en el mismo rango de 1520 y 1345 cm<sup>-1</sup> como se han observado habitualmente en experimentos anteriores. No se identificaron bandas que permitan determinar la coordinación al átomo metálico ni la piridina, por lo que se necesita más información espectroscópica para poder confirmar la formación de dichos complejos, misma que se describe más adelante.

### III.1.2 Caracterización por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}

Se llevó a cabo la caracterización de todos los compuestos mediante RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} en CDCl<sub>3</sub> la correcta asignación de los espectros se realizó con espectros de dos dimensiones y todos los δ se encuentran resumidos en la tabla III.2.

En los espectros de protón de los compuestos **1b** y **2b** se observaron la mitad de las señales debido a la simetría puntual (C<sub>2v</sub>) que presenta la molécula, un fenómeno que se ha estado mostrando desde la obtención de las sales (**2b**). Caso contrario para **3b** en donde una simetría puntual diferente (C<sub>s</sub>) en la molécula permite diferenciar e identificar las señales de los protones de los nitrobenzilos de ambos lados del anillo carbénico. Para **1b1** se observaron las señales correspondientes al fragmento imidazólico y, en todos los casos, se observaron la mitad de las señales de la molécula de la piridina. En **1b1** y **3b** esto último se debe al giro libre y rápido que el mismo ligante aromático presenta en solución. Las señales para H<sup>13</sup>, H<sup>14</sup> y H<sup>15</sup> se muestran como una señal doble de dobles a frecuencias altas, una triple de triples y una doble de doble de dobles en la zona de aromáticos, respectivamente (figura III.1). En la tabla III.2 se encuentran los desplazamientos de las señales de todos los protones de los compuestos descritos.

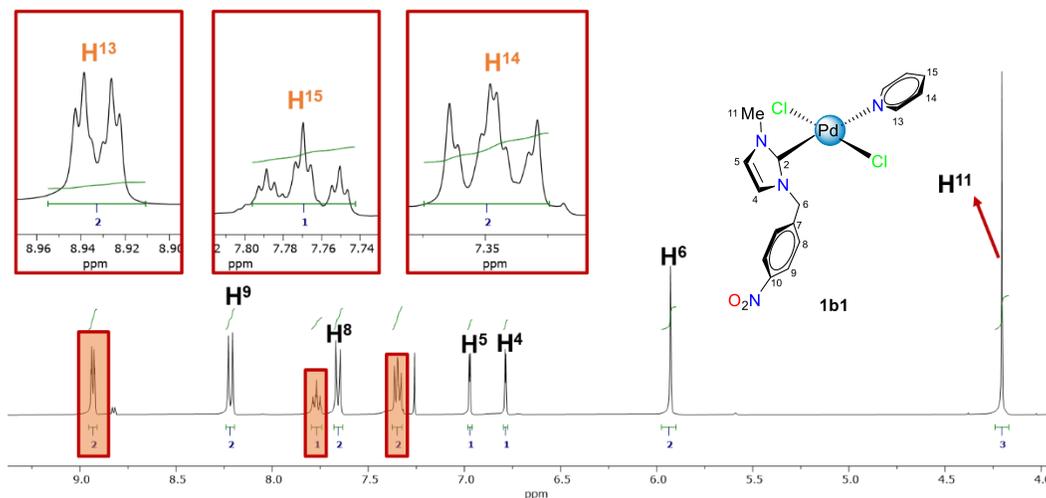


Figura III.1. Espectro RMN de  $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CDCl}_3$  a t.a.) del complejo  $[\text{Pd}((\text{Me})(\text{NB})\text{Imil})(\text{py})\text{Cl}_2]$  (**1b1**).

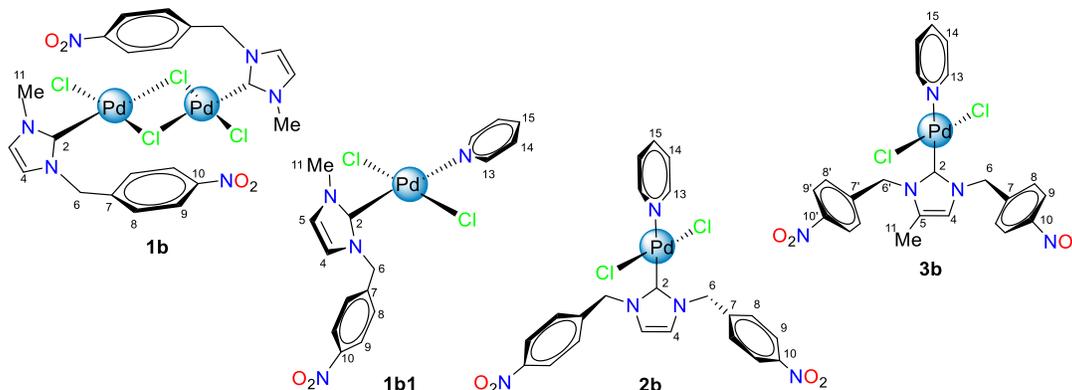
En cuanto a **1b1**, **2b** y **3b**, la aparición de las señales de la piridina y su integración, de acuerdo con el número de protones que le corresponda a cada señal de la molécula, es indicativo de la coordinación de una molécula de piridina en la esfera de coordinación del átomo de Pd(II), no existe un cambio significativo en los desplazamientos de las señales observadas. Para los compuestos **2b** y **3b**, que se obtuvieron mediante una metodología diferente a **1b** y **1b1**, es posible proponer la desprotonación del anillo de imidazolio, con esta información sólo se puede proponer dicha desprotonación, ya que existe evidencia de que algunos disolventes deuterados promueven el intercambio de protones ácidos por deuterios lo que imposibilita su identificación [61,62].

La información obtenida de los experimentos de protón se complementa con los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (tabla III.2), en donde el cambio a frecuencias más altas del  $\text{C}^2$  respecto de las sales precursoras correspondientes ( $\text{L}_2$  y  $\text{L}_3$ ) de cada complejo es prueba de la desprotonación de la sal de imidazolio, la formación del carbeno NHC y su coordinación al átomo de paladio, estabilizándose con una molécula de piridina *trans* al fragmento *N*-heterocíclico [42].

En el caso de **1b1**, el  $\delta$  del  $\text{C}^2$  se cambia desde 143.1 (en **1b**) a 151.4 ppm, ambos desplazamientos concuerdan con valores observados en la literatura para cada especie de compuesto (**1b** [38] y **1b1** [42]) con los cuales se puede confirmar la coordinación del ligante piridínico al centro de Pd(II). De esta manera, se puede proponer una nueva ruta sintética para la formación de complejos NHC de paladio tipo PEPPSI, a partir de un intermediario dimérico.

En todos los casos, los desplazamientos de las señales de los carbonos de la parte carbénica no presentan cambio significativo al ser comparados entre sí.

**Tabla III.2.** Desplazamientos químicos de RMN ( $\delta$  en ppm,  $\text{CDCl}_3$  a t.a.) de los complejos **1b**, **1b1**, **2b** y **3b**.



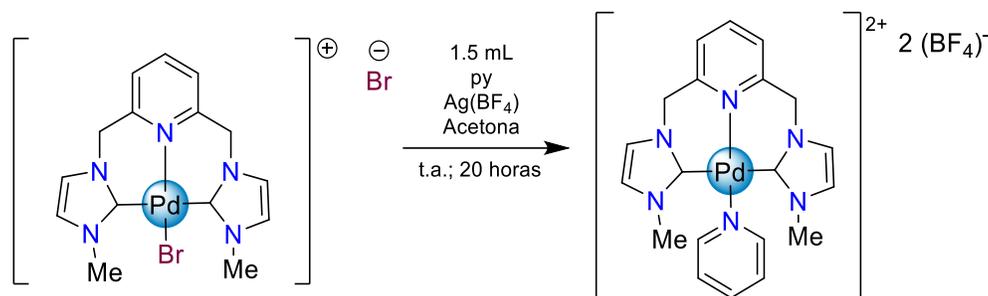
Compuesto	RMN de $^1\text{H}$ ( $\delta$ en ppm, $\text{CDCl}_3$ , t.a.)							
	H <sup>13</sup>	H <sup>9</sup>	H <sup>15</sup>	H <sup>8</sup>	H <sup>14</sup>	H <sup>4</sup>	H <sup>6</sup>	H <sup>11</sup>
<b>1b</b>	-	8.24	-	7.61	-	6.79 (H <sup>4</sup> ) 6.97 (H <sup>5</sup> )	5.89	4.21
<b>1b1</b>	8.93	8.22	7.77	7.66	7.35	6.79 (H <sup>4</sup> ) 6.97 (H <sup>5</sup> )	5.93	4.20
<b>2b</b>	8.89	8.27	7.79	7.71	7.36	6.86	6.00	-
<b>3b</b>	8.86	8.25 (H <sup>9</sup> ) 8.25 (H <sup>9</sup> )	7.75	7.71 (H <sup>8</sup> ) 7.64 (H <sup>8</sup> )	7.32	6.63	6.00 (H <sup>6</sup> ) 5.95 (H <sup>6</sup> )	1.97

Compuesto	RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ( $\delta$ en ppm, $\text{CDCl}_3$ , t.a.)										
	C <sup>2</sup>	C <sup>13</sup>	C <sup>10</sup>	C <sup>7</sup>	C <sup>15</sup>	C <sup>8</sup>	C <sup>14</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>9</sup>	C <sup>6</sup>	C <sup>11</sup>
<b>1b</b>	143.1	-	148.3	142.1	-	129.5	-	122.2 (C <sup>4</sup> ) 124.6 (C <sup>5</sup> )	124.5	54.0	38.5
<b>1b1</b>	151.4	151.3	148.2	142.9	138.3	129.5	124.7	121.6 (C <sup>4</sup> ) 124.2 (C <sup>5</sup> )	124.2	53.8	38.3
<b>2b</b>	153.5	151.3	148.2	142.4	138.5	129.6	124.8	122.6	124.4	54.2	-
<b>3b</b>	152.5	151.3	148.1 (C <sup>10</sup> ) 147.9 (C <sup>10</sup> )	142.9 (C <sup>7</sup> ) 142.7 (C <sup>7</sup> )	138.4	129.6 (C <sup>8</sup> ) 129.5 (C <sup>8</sup> )	124.7	119.8 (C <sup>4</sup> ) 132.1 (C <sup>5</sup> )	124.3 (C <sup>9</sup> ) 124.3 (C <sup>9</sup> )	54.8 (C <sup>6</sup> ) 52.2 (C <sup>6</sup> )	10.0

La información obtenida fue comparada con lo reportado en la literatura con lo que se propone la formación de los isómeros *trans*, ya que la py como ligante tiende a coordinarse al centro metálico de Pd(II) a 180° del fragmento NHC. En estos compuestos el factor estérico no es un factor determinante, ya que se ha observado la formación de complejos tipo *trans*-[Pd(NHC)(py)(X)<sub>2</sub>] (X=Cl, Br) con valores %V<sub>bur</sub> altos y bajos [57,63–65]. Se puede “forzar” estructuralmente a la piridina a coordinarse a átomos de paladio en posición *cis* a un carbono NHC (esquema III.3), pero los complejos de este estilo son

biscarbenos derivados de sales dicatiónicas de imidazol puenteadas por un espaciador de piridina formando un ligante tridentado tipo “pinza”, en donde a la piridina entrante no le queda otra opción más que coordinarse en la única vacante de coordinación disponible [48].



Esquema III.3. Síntesis de complejo NHC-Pd(II) con piridina.

### III.1.3 Caracterización por difracción de rayos X de monocristal de **2b** y **3b**

Los complejos **2b** y **3b** se estudiaron por difracción de rayos X. **2b** se recrystalizó de una mezcla de piridina y éter etílico (1:10). Mientras que **3b** se cristalizó por evaporación lenta de una mezcla de  $\text{CDCl}_3$ :Tol.

El complejo **2b** cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial  $\text{P2}_1/\text{c}$  y volumen de celda de  $2353.5(4) \text{ \AA}^3$ , en la figura III.2 se muestra la estructura molecular del compuesto.

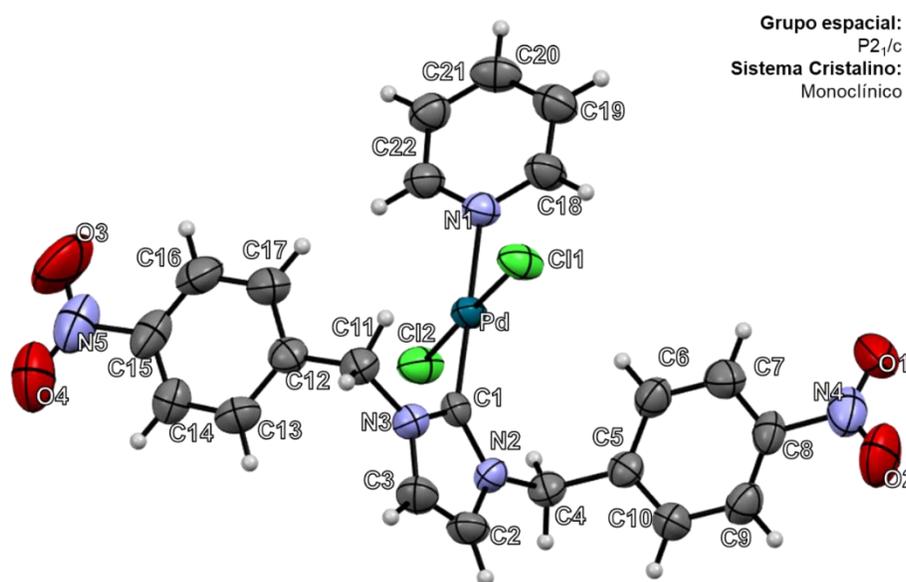


Figura III.2. Estructura ORTEP del complejo *trans*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>Imil}(py)(Cl)<sub>2</sub>] (**2b**), probabilidad 50 %.

Con los resultados de este experimento, se puede corroborar la obtención del isómero *trans*, lo que normalmente se ha reportado para este tipo de complejos [51,64,65].

En la estructura se observa que los sustituyentes nitrobencilo del anillo imidazólico están orientados fuera del plano del anillo de imidazol. El plano que contiene al anillo de imidazol se encuentra a  $71^\circ$  y a  $63^\circ$  de los planos que contienen los anillos aromáticos de los sustituyentes C5-C8 y C12-C-15, respectivamente, encontrándose estos dos últimos planos casi paralelos entre sí.

En cuanto a la piridina, se encuentra orientada a  $65^\circ$  del plano del anillo del imidazol y a  $49^\circ$  del plano que contiene al átomo de paladio y a los átomos de cloro. La orientación del plano de la piridina permite un empaquetamiento cristalino de tipo “zig-zag” que se debe en parte a las interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno que se observan entre el Cl1-H18 de  $2.913 \text{ \AA}$  dentro de la celda unitaria (figura III.3I), así como entre Cl2-H13 y Cl2-H11B,  $2.896$  y  $2.892 \text{ \AA}$ , respectivamente. Asimismo, se observan interacciones entre los oxígenos del grupo  $-\text{NO}_2$  y los hidrógenos de los anillos aromáticos del grupo bencilo y piridina intermoleculares: O2-H22, O3-H9, O1-H14 y O4-H20 de  $2.638$ ,  $2.663$ ,  $2.504$  y  $2.718 \text{ \AA}$  respectivamente, que se pueden observar en la figura III.3II.

En la tabla III.3 se encuentran las distancias de enlace y ángulos seleccionados de **2b**, la suma de los ángulos de enlace C1-Pd-Cl y N1-Pd-Cl de  $360.02^\circ$ , así como los ángulos de enlace C1-Pd-N1 de  $179.3(2)^\circ$  y Cl1-Pd-Cl2 de  $178.43(6)^\circ$  indica una geometría cuadrada ligeramente distorsionada alrededor del átomo de paladio. La distancia de enlace Pd-C1 es de  $1.965(5) \text{ \AA}$ , misma que se encuentra dentro del rango reportado para una variedad de compuestos similares descritos en la literatura [42]. La distancia de enlace Pd-N1, de  $2.086(4) \text{ \AA}$ , se observa más larga que la distancia Pd-C1 de  $1.965(5)$ , evidencia de la influencia *trans* que tiene el fragmento carbénico. La diferencia entre las distancias Pd-Cl1 y Pd-Cl2 podría deberse a que el Cl2 presenta un mayor número de interacciones por puente de hidrógeno con los anillos aromáticos de los nitrobencilos de moléculas vecinas dentro de la celda unitaria. El hecho de que las distancias de enlaces equivalentes en ambas mitades de la molécula no sean significativamente diferentes, habla de la simetría y de la equidad electrónica ocasionada por el hecho de que los sustituyentes del fragmento carbénico sean idénticos.

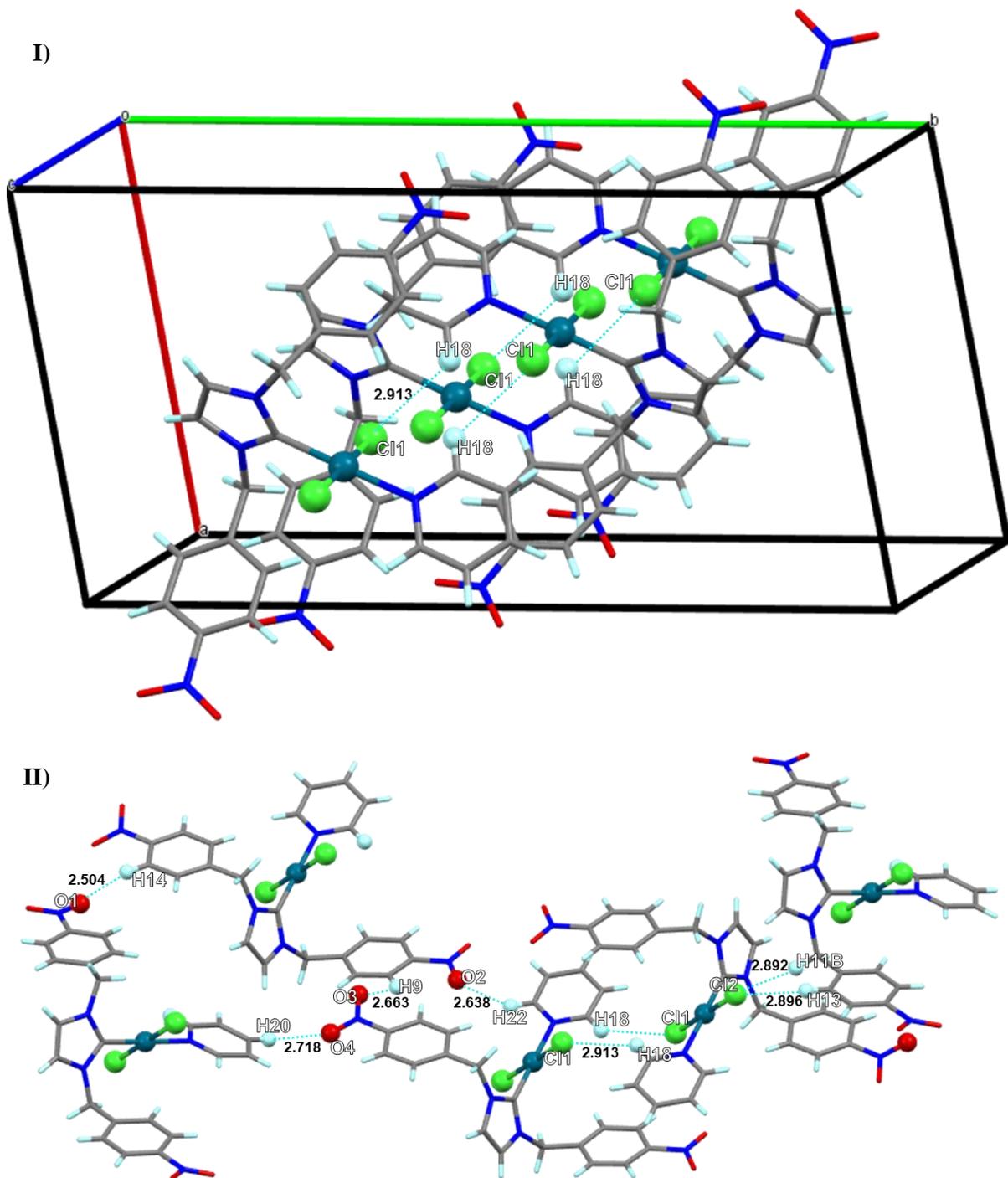


Figura III.3. Diagrama de empaquetamiento cristalino del complejo **2b** que distintas interacciones intermoleculares.

**Tabla III.3.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados de los complejos **2b** y **3b**.

Distancias de enlace (Å)					
	<b>2b</b>	<b>3b</b>		<b>2b</b>	<b>3b</b>
<b>Pd-C1</b>	1.965(5)	1.957(5)	<b>N2-C2</b>	1.382(7)	1.401(8)
<b>Pd-N1</b>	2.086(4)	2.089(4)	<b>N3-C3</b>	1.385(7)	1.384(8)
<b>Pd-Cl1</b>	2.2903(16)	2.2861(12)	<b>C2-C23</b>	-	1.567(14)
<b>Pd-Cl2</b>	2.3075(15)	2.3035(12)	<b>N1-C18</b>	1.321(7)	1.340(6)
<b>N2-C1</b>	1.336(7)	1.347(6)	<b>N1-C22</b>	1.326(7)	1.338(6)
<b>N3-C1</b>	1.343(6)	1.357(6)	<b>C2-C3</b>	1.322(8)	1.316(9)
Ángulos de enlace (°)					
	<b>2b</b>	<b>3b</b>		<b>2b</b>	<b>3b</b>
<b>C1-Pd-N1</b>	179.3(2)	175.81(17)	<b>C1-Pd-Cl2</b>	89.60(16)	89.95(13)
<b>Cl1-Pd-Cl2</b>	178.43(6)	178.96(5)	<b>C18-N1-Pd</b>	120.2(4)	125.2(3)
<b>N1-Pd-Cl1</b>	90.38(13)	90.13(11)	<b>C22-N1-Pd</b>	121.6(4)	117.9(3)
<b>N1-Pd-Cl2</b>	90.33(13)	90.23(11)	<b>N2-C4-C5</b>	113.9(5)	112.7(5)
<b>C1-Pd-Cl1</b>	89.71(16)	89.76(13)	<b>N3-C11-C12</b>	113.2(5)	114.9(5)

El complejo **3b** cristalizó en un sistema triclinico con un grupo espacial P-1 y un volumen de celda de 1279.83(9) Å<sup>3</sup>, en la figura III.4 se muestra la estructura molecular del compuesto, en donde se corrobora nuevamente la formación del isómero *trans* en el estado sólido.

Como se puede observar, ambos sustituyentes de los nitrógenos adyacentes al carbono carbénico se encuentran ambos por fuera del plano del anillo imidazólico. En este caso, a diferencia de **2b**, los dos sustituyentes se orientan hacia el mismo lado en la molécula, acercándose a la perpendicularidad respecto del plano del heterociclo, con ángulos interplanares de 81.22° y 81.59° y con un ángulo entre los anillos aromáticos del grupo bencilo de 11.26°. El anillo de piridina se encuentra orientada a 15.10° respecto del anillo de imidazol. Para **3b**, dentro de la celda unitaria, el átomo de Cl1 presenta una interacción intermolecular con un hidrógeno del anillo aromático Cl1-H9 de 2.902 Å y otra con un hidrógeno del grupo metilo Cl1-H23B de 2.909 Å. También se observan interacciones intermoleculares entre el átomo de Cl2 y uno de los hidrógenos del grupo metileno de Cl2-H4B de 2.809 Å y un H aromático Cl2-H20 de 2.943 Å.

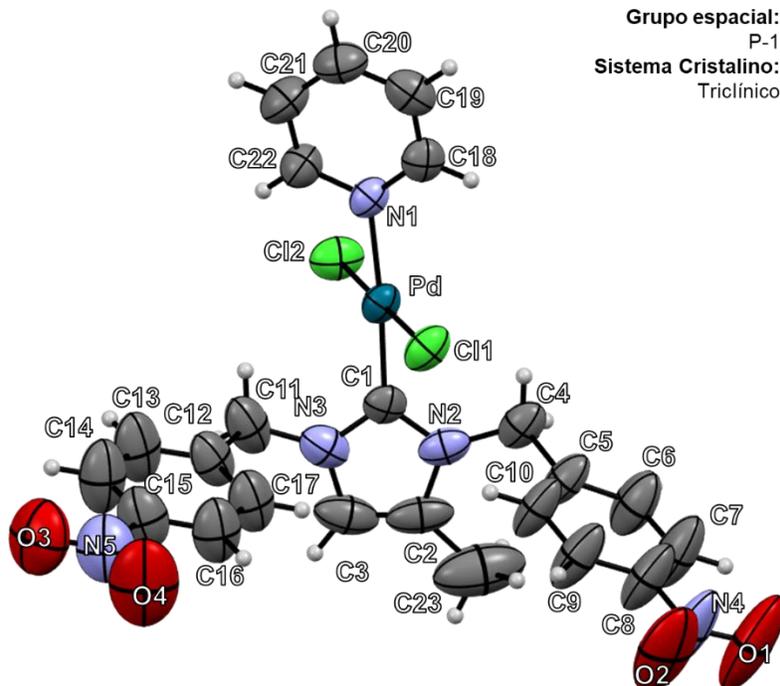
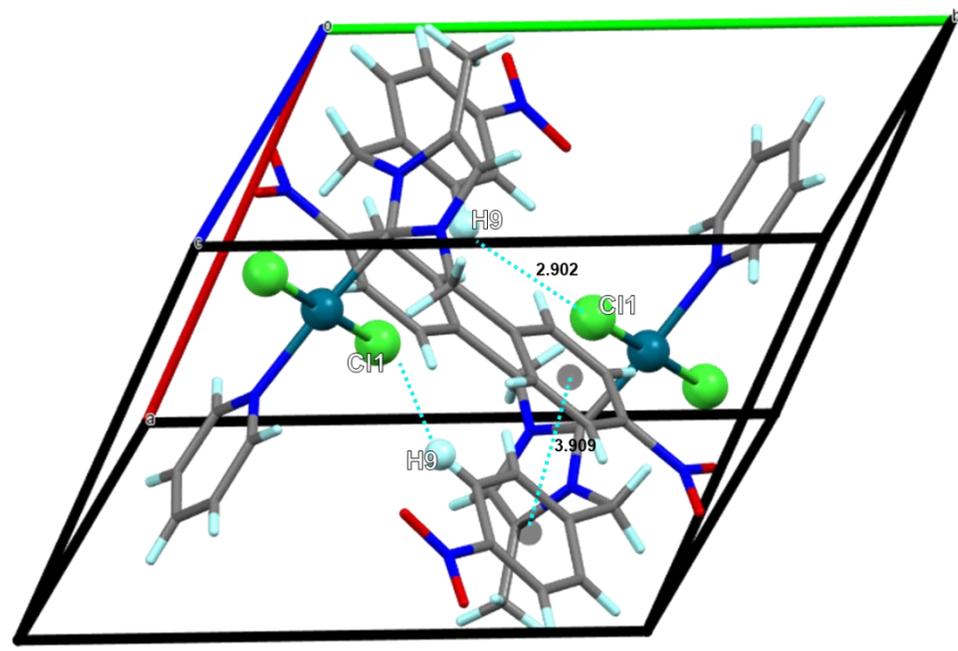


Figura III.4. Estructura ORTEP del complejo *trans*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>(4Me)(py)Imil}(Cl)<sub>2</sub>] (**3b**), probabilidad 50 %.

Asimismo, solo se observa una interacción entre un átomo de oxígeno del grupo -NO<sub>2</sub> y un hidrógeno de uno de los anillos aromáticos del grupo bencilo O2-H13 de 2.522 Å (figura III.5). Todas estas distancias son más pequeñas que la suma de los radios de Van der Waals.

En el empaquetamiento cristalino se observan interacciones intermoleculares  $\pi$ - $\pi$  apiladas desplazadas entre los centroides de los anillos aromáticos de los grupos nitrobenzilo que se encuentran a 3.990 Å [66]; sin embargo, los planos que contiene a los anillos aromáticos no se encuentran paralelos (figura III.5). En la tabla III.3 se muestran las distancias y ángulos selectos, la suma los ángulos de los enlaces cercanos a 90° (C1-Pd-Cl y N1-Pd-Cl), que es de 360.07°, representa una geometría cuadrada ligeramente distorsionada con ángulos C1-Pd-N1 de 175.81(17)° y Cl1-Pd-Cl2 de 178.96(5)° alrededor del átomo de paladio. La distancia del enlace Pd-C1 de 1.957(5) Å no es significativamente diferente de la observada en **2b**. La presencia del grupo (-CH<sub>3</sub>) en el anillo de imidazol, no afecta significativamente la distancia de enlace C2-N2, que en **3b** es de 1.401(8) Å, y en **2b**, de 1.382(7) Å.

D)



II)

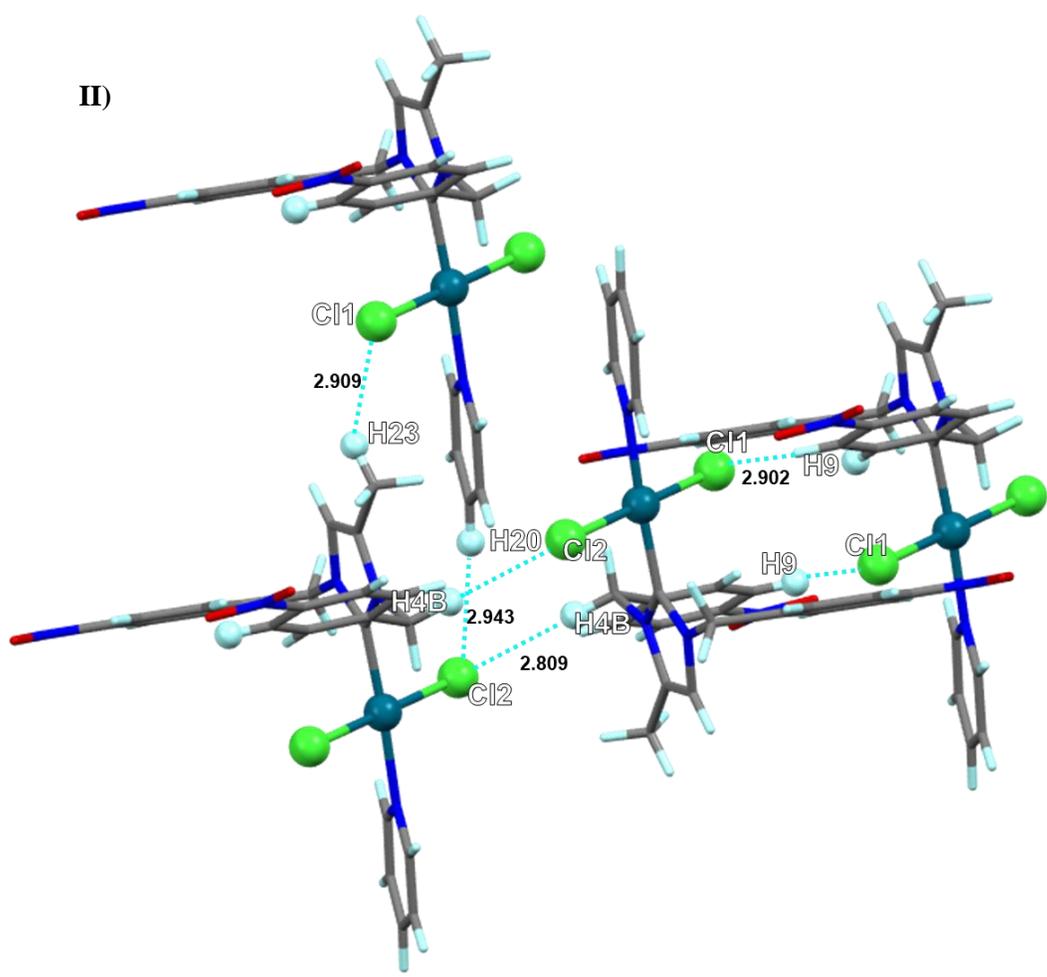
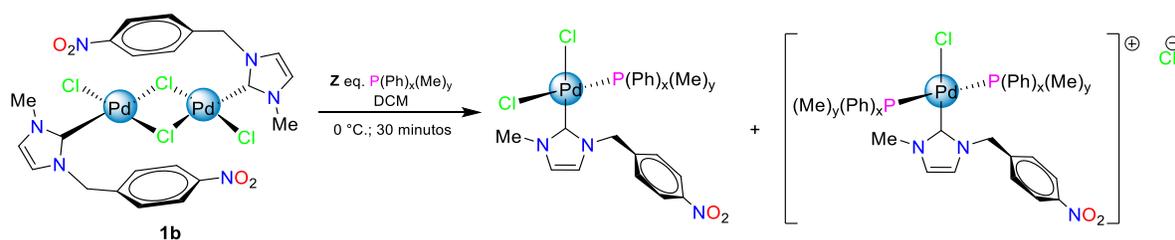


Figura III.5. Diagrama de empaquetamiento cristalino del complejo 3b que muestra distintas interacciones intermoleculares.

### III.2. Reactividad de carbenos NHC-Pd(II) frente a ligantes fosfina.

Con base a la reactividad que presentó el complejo dimérico de Pd(II) (**1b**) frente a py, se llevó a cabo un estudio de la reactividad de **1b** frente a ligantes fosfina, en donde se obtuvo una serie de complejos con características estructurales muy interesantes (serie **1c**). Para este estudio, a una solución que contenía a **1b** se le adicionó *in situ* la fosfina correspondiente (PPh<sub>3</sub>, PPh<sub>2</sub>Me, PPhMe<sub>2</sub> o PMe<sub>3</sub>) bajo las condiciones descritas en el esquema III.4 (las condiciones utilizadas son las mismas para la obtención del complejo tipo PEPPSI **1b1**). En todos los casos, la solución mostró un cambio de color de naranja intenso a amarillo pálido.

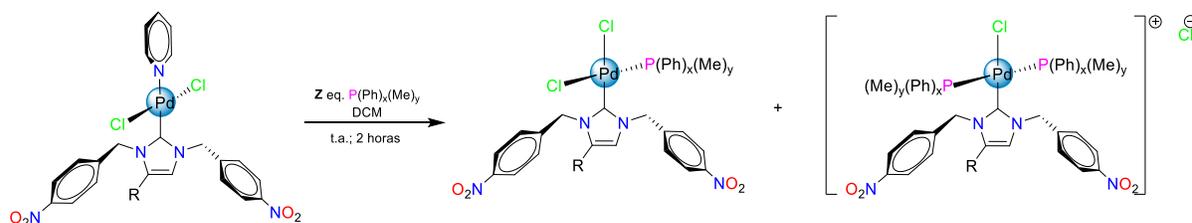
Se comenzó utilizando trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>) y, para hacer un análisis detallado, se ocuparon fosfinas en donde se sustituyó a los anillos aromáticos por grupos metilo (PPh<sub>2</sub>Me, PPhMe<sub>2</sub> y PMe<sub>3</sub>). Es importante mencionar que, a excepción de la PPh<sub>3</sub>, todas las fosfinas estudiadas tienen un estado de agregación líquido, además de que la PPhMe<sub>2</sub> se debe extraer bajo atmósfera inerte y la PMe<sub>3</sub> está en solución 1.0 M en THF. Los volúmenes muy bajos requeridos de estos reactivos para llevar a cabo reacciones estequiométricas, así como su volatilidad y estabilidad dificultó su manejo y la precisión en su medición, por lo que se optó por usar un exceso de la mayoría de las fosfinas, lo cual se representa como equivalentes “Z” en el esquema III.4.



	Z	x	y		
<b>1b</b>	1	3	0	<b>1c1</b> (66 %)	--
	8	2	1	<b>1c2</b> (trazas)	<b>1c2t</b> (86 %)
	8	1	2	--	<b>1c3t</b> (33 %)
	8	0	3	<b>1c4</b> (trazas)	<b>1c4t</b> (72 %)

**Esquema III.4.** Síntesis de los complejos *cis*-[Pd(NHC)(PR<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>] y *trans*-[Pd(NHC)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl.

Con el fin de hacer un estudio comparativo con complejos similares a los de la serie **1c**, se llevaron a cabo las reacciones de **2b** o **3b** frente a los mismos ligantes fosfina, en donde, mediante reacciones de sustitución de la piridina coordinada, se obtuvieron los complejos *cis*-[Pd(NHC)(PR<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>] y los complejos iónicos *trans*-[Pd(NHC)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl de las series **2** y **3**, en el esquema III.5 se muestran las condiciones de reacción utilizadas.



R	Z	x	y		
H ( <b>2b</b> )	1	3	0	<b>2c1</b> (97 %)	--
	1.1	2	1	<b>2c2</b> (96 %)	<b>2c2t</b> (trazas)
	4	1	2	--	<b>2c3t</b> (79 %)
	4	0	3	--	<b>2c4t</b> (94 %)
Me ( <b>3b</b> )	1	3	0	<b>3c1</b> (72 %)	--
			2	<b>3c2</b> (65 %)	<b>3c2t</b> (trazas)
	4	1	2	--	<b>3c3t</b> (90 %)
	4	0	3	<b>3c4</b> (14 %)	<b>3c4t</b> (85 %)

**Esquema III.5.** Síntesis de los complejos tipo *cis*-[Pd(NHC)(PR<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>] y *trans*-[Pd(NHC)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl.

Todos los compuestos se obtuvieron como sólidos blancos-amarillos, presentaron diferentes temperaturas de descomposición y distintas solubilidades. En especial los complejos **1c1**, **2c1** y **3c1** solo presentaron solubilidad en DMSO y DMF, **1c1** también es soluble en acetonitrilo, **3c1** en acetona y **2c1** fue un compuesto muy insoluble que presentó solubilidad parcial en DMSO y DMF. Del resto de los complejos, algunos son solubles en disolventes clorados, agua y algunos alcoholes.

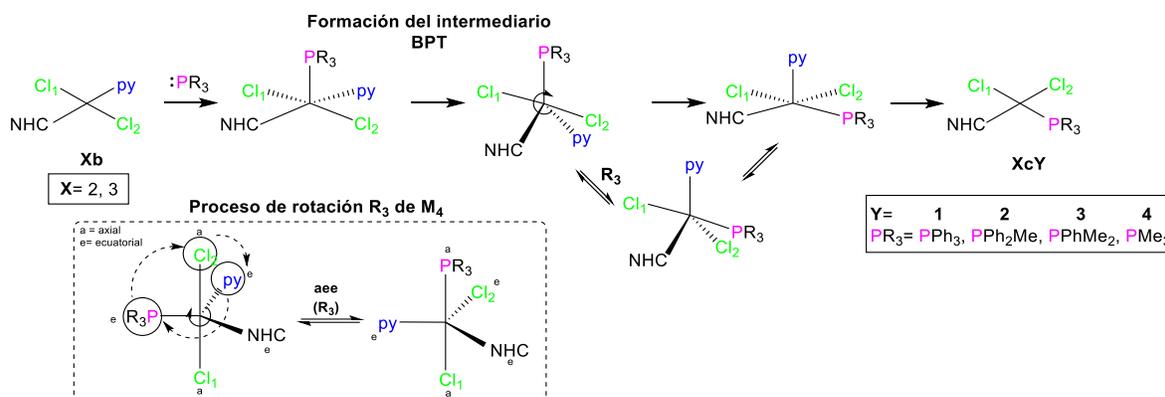
Los complejos **Xc2** (X= 1-3) y **Xc4** (X= 1, 3) se obtuvieron en mezcla con su respectivo análogo *trans* **XcYt**, El resto de los complejos se obtuvieron puros. Las proporciones **XcY** : **XcYt** variaban, pero por lo general se obtenían trazas de **XcY** respecto de **XcYt** (o viceversa, según sea el caso). Sólo en el caso de la mezcla de **1c2** y **1c2t** se logró separar a **1c2** mediante cromatografía en placa fina con un rendimiento bajo, mientras que **1c2t** quedó retenido en la sílica. Una vez determinada la naturaleza iónica de los complejos **XcYt** (la cual se comprobó mediante un estudio de DRX de monocristal como se analizará más adelante), la separación por cromatografía en placa fina quedó descartada, ya que los complejos iónicos de este tipo presentaron los mismos problemas de retención en la sílica, se probaron sin éxito distintas mezclas de disolventes como eluyentes de diferente polaridad. De igual manera, se intentó separar las mezclas de compuestos mediante solubilidad a bajas temperaturas; sin embargo, en el único caso donde se tuvo éxito fue en la mezcla **3c4** : **3c4t**, donde **3c4** presentó insolubilidad en pequeñas cantidades

de  $\text{CHCl}_3$ . Los demás pares de compuestos presentaron solubilidades similares entre sí lo cual imposibilitó su separación.

Se propone que para todos los compuestos, las fosfinas se encuentran orientadas *cis* al carbeno NHC, esto se explica con la influencia *trans* de ambos ligantes (carbeno y fosfina), que tienen la capacidad de alargar considerablemente el enlace M-L del ligante *trans* a ellos considerablemente alta. La coordinación *cis* de las fosfinas evita colocar a los dos ligantes con alta influencia *trans* en posiciones opuestas. La capacidad aceptora  $\pi$  de ambos ligantes también pueden influenciar que no se encuentren coordinados *trans* uno respecto de otro, ya que de esa forma competirían por la retrodonación del mismo orbital *d* del paladio [40].

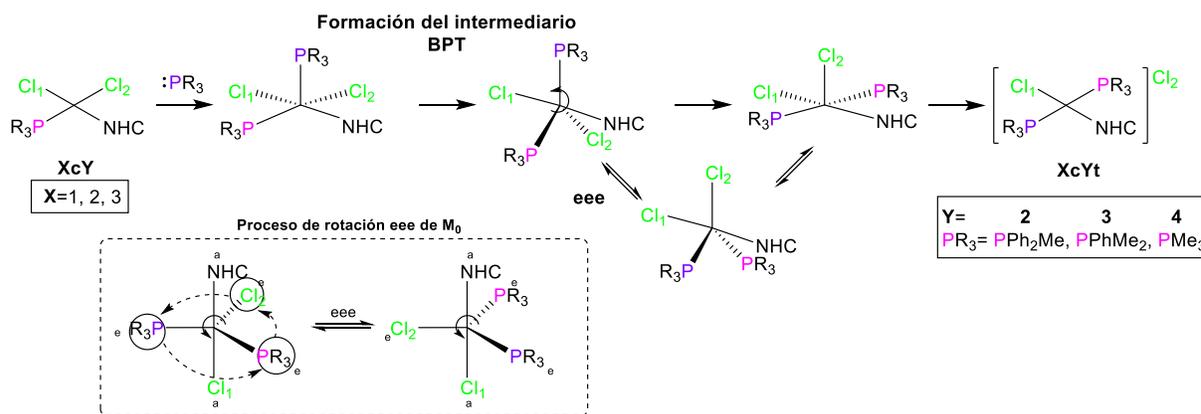
En cuanto al efecto estérico, se hizo una comparación con lo descrito en la literatura [26] y se encontró que los carbenos NHC sintetizados en este trabajo podrían tener un valor de %  $V_{\text{bur}}$  bajo, por lo que el factor estérico no sería tan importante como los efectos electrónicos.

Las reacciones de sustitución a partir de los complejos de paladio tipo PEEPSI frente a las fosfinas dan el resultado esperado, ya que se observa la sustitución de la piridina (gracias a la labilidad del enlace que forma con el paladio) frente a ligantes con mayor poder coordinante, debido al efecto *trans* que tiene el carbeno NHC (en **2b** y **3b**), lo que favorece la formación de los complejos *cis*-[Pd(NHC)(PR<sub>3</sub>)] debido a las características electrónicas ya mencionadas. No se realizaron estudios cinéticos de las reacciones y no se encontró evidencia de posibles intermediarios, no obstante, la formación de los complejos obtenidos podría ser explicada mediante un mecanismo asociativo de sustitución clásico en complejos cuadrados, en donde el ligante entrante (en este caso la fosfina correspondiente) se une al átomo de paladio mediante una vacante de coordinación (característica de los complejos cuadrados) formando un intermediario tipo BPT que mediante un mecanismo de rotación de un paso “**ae**” (ligante en posición **axial** pasa a posición **ecuatorial**, el ligante de esa posición **ecuatorial** pasa a otra posición **ecuatorial** y el de esta última posición **ecuatorial** pasa a la posición **axial** del ligante inicial, en ese orden) o rotación  $R_3$ , del modo de reordenamiento  $M_4$  de BPT descrito por Musher *et al.* entre la piridina, el cloro (Cl<sub>1</sub>) y la PR<sub>3</sub> lleva a la racemización de los intermediarios BPT, lo cual podría explicar la inter-conversión del reactivo *trans* (**2b**, **3b**) a los producto *cis* (**2-3cY**), que estarían en función de la naturaleza del ligante entrante, el mecanismo propuesto se muestra en el esquema III.6 [40,52].



Por otro lado, se propone que la formación de los complejos iónicos **XcYt** es precedida por la formación del complejo respectivo **XcY** mediante reacciones de sustitución consecutivas en donde influyen factores como las condiciones de reacción, la reactividad de la fosfina y sobre todo el exceso de las fosfinas, entre otros. Estos factores favorecerían la sustitución del cloro *trans* al ligante con mayor efecto *trans* y puede ilustrarse a través de un mecanismo asociativo similar al descrito anteriormente. En este caso, el intermediario BPT se reordenaría mediante un mecanismo de rotación de un paso tipo “eee” (ligante en posición **ecuatorial** pasa a otra posición **ecuatorial**, el ligante de esa posición **ecuatorial** se mueve a la siguiente posición **ecuatorial** y el ligante de esa última posición **ecuatorial** se mueve a la posición **ecuatorial** inicial), en el que sólo rotan las posiciones **ecuatoriales** de la BPT y con ello se desplaza el ligante sometido a mayor efecto *trans* (esquema III.7) [40,52]. El hecho de que las fosfinas sean ligantes voluminosas puede ocasionar el fácil desplazamiento del cloro debido a que el intermediario BPT se encontraría demasiado impedido. Con base en los resultados descritos, podría concluirse que las fosfinas como PPh<sub>2</sub>Me, PPhMe<sub>2</sub> y PMe<sub>3</sub>, tienen un mayor efecto *trans* que los carbenos obtenidos en este trabajo.

Es importante mencionar que los mecanismos de rotación propuestos no son los únicos modos de reordenamiento y se puede pasar de un intermediario BPT a otro mediante la aplicación de dos o más modos de rotación consecutivos, no obstante, los modos de un paso descritos son los que requerirían menor energía, según lo descrito por Musher [52]. Sin embargo, en ambos casos, para obtener evidencia determinante de un mecanismo de reacción específico, hacen falta estudios cinéticos específicos, detallados y tener evidencia observable de la formación de los intermediarios BPT, así como de los mecanismos de rotación propuestos.



**Esquema III.7.** Ejemplificación del mecanismo de rotación eee de M<sub>0</sub> para la reacción de sustitución de **XcY** a **XcYt**.

En cuanto al carácter electrónico, existe una ligera diferencia reportada entre a la capacidad donadora  $\sigma$  y la capacidad aceptora  $\pi$  de las fosfinas estudiadas, no obstante, estas diferencias son mínimas [67,68]. Debido a esto, se propone que la principal causa de la formación de los complejos **XcYt** no recae mayoritariamente en las propiedades electrónicas de las fosfinas, sino en las cantidades estequiométricas en las que son utilizadas. El hecho de que la PPh<sub>3</sub> se encuentre en estado sólido hace más fácil su manipulación estequiométrica en comparación con las demás fosfinas (PPh<sub>2</sub>Me, PPhMe<sub>2</sub> y PMe<sub>3</sub>), por lo tanto, la cantidad de fosfina utilizada podría ser la razón por la que los complejos **Xc1** (*cis*-[Pd(NHC)(PPh<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>]) no formaron complejos **Xc1t** (*trans*-[Pd(NHC)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl)]Cl).

### III.2.1. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo

Todos los complejos tipo **NHC-Pd(II)-PR<sub>3</sub>** fueron caracterizados mediante espectroscopía de infrarrojo, en la tabla III.4 se encuentran las bandas de vibración más importantes. Como se puede observar, todos los complejos presentaron las bandas respectivas en las frecuencias habituales, mismas que se han identificado tanto en los compuestos precursores, así como en los análogos de Ag(I). Algunos complejos muestran una banda ancha y fuerte por encima de 3100 cm<sup>-1</sup>, lo cual indica la presencia de agua en los compuestos. Aproximadamente en el rango de 3167-3067 cm<sup>-1</sup> se observan las bandas de vibración de los enlaces C-H aromáticos. Los enlaces C-H alifáticos se identifican con una banda de vibración débil en 2972-2921 cm<sup>-1</sup>, en todos los espectros se pueden ver las bandas de vibración correspondientes a los enlaces C=C en promedio en 1606 cm<sup>-1</sup>.

**Tabla III.4.** Bandas de vibración seleccionadas (cm<sup>-1</sup>) para los complejos **NHC-Pd(II)-PR<sub>3</sub>**.

Compuesto	C-H <sub>aromático</sub>	C-H <sub>alifático</sub>	C=C	st sy, NO <sub>2</sub>	st as, NO <sub>2</sub>	Imidazol (st, γ)
<b>1c1</b>	3165-3067	2925	1607	1521	1347	1143
<b>1c2</b>	3165-3077	2925	1607	1521	1347	1102
<b>1c2t</b>	3055	2979	1606	1520	1345	1102
<b>1c3t</b>	3167-3079	2924	1605	1519	1347	1163
<b>1c4t</b>	3166-3077	2923	1606	1522	1349	1110
<b>2c1</b>	3089	2934	1606	1519	1342	1096
<b>2c2</b>	3079	2921	1607	1520	1345	1102
<b>2c3t</b>	3078	2923	1607	1520	1346	1108
<b>2c4t</b>	3074	2972-2906	1607	1523	1346	1167
<b>3c1</b>	3078	2931	1606	1519	1345	1096
<b>3c2</b>	3078	2984	1605	1500	1341	1105
<b>3c3t</b>	3055	2920	1606	1519	1344	910
<b>3c4</b>	3110	2924	1606	1521	1345	958
<b>3c4t</b>	3009	2907	1607	1521	1346	949

st= vibración de estiramiento, γ=vibración del esqueleto

La presencia de los grupos –NO<sub>2</sub> se puede confirmar mediante la identificación de su respectivo par de bandas de estiramiento simétrico y asimétrico en 1520 y 1347 cm<sup>-1</sup>, aproximadamente. Las bandas de estiramiento del fragmento *N*-heterocíclico se identificaron en un rango de frecuencias un tanto más amplio de 1167-1096 cm<sup>-1</sup>.

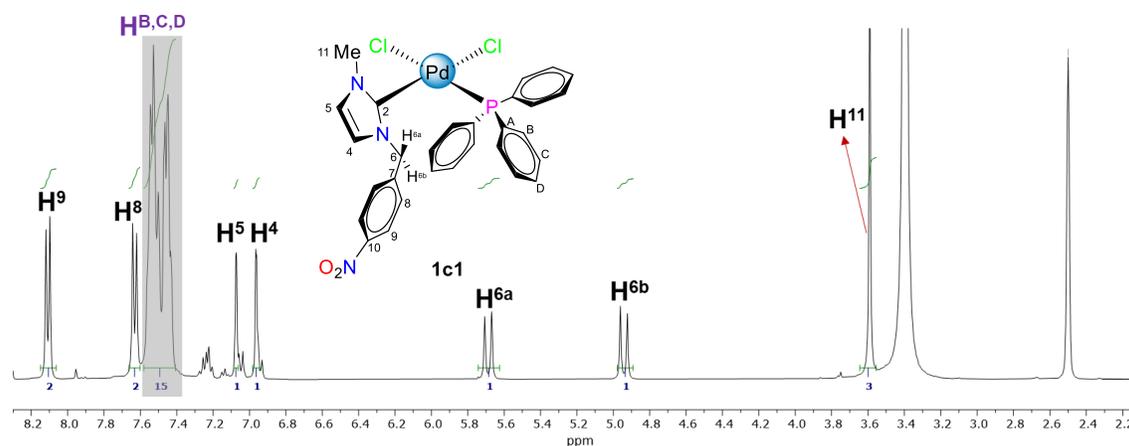
Los estudios mediante espectroscopía de IR permitieron la identificación de los grupos funcionales más importantes de la molécula, y con ayuda de otras herramientas espectroscópicas como resonancia magnética nuclear o difracción de rayos X se puede fundamentar de una manera más formal las estructuras propuestas.

### III.2.2. Caracterización por RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}

Todos los complejos, a excepción de **1c1**, **2c1**, **3c1**, **1c3t**, **2c3t** y **2c4t** fueron caracterizados en mezcla mediante espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} , <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y en 2D. En la tabla III.5 se encuentran los desplazamientos respectivos de los complejos **XcY** y **XcYt** (X=1-3; Y=1-4) obtenidos.

El principal cambio observado es la desaparición del conjunto de señales correspondientes a la piridina coordinada respecto de los espectros de los compuestos **2b** y **3b**. Así como la aparición de las señales de los grupos de señales de las distintas fosfinas, en la zona aromática para los fenilos y a frecuencias bajas entre 1.08 y 2.27 ppm para los protones de los metilos.

Otra diferencia importante es la aparición de sistemas AB correspondientes a los protones heterotópicos de los metilenos ( $H^6$ ) de los sustituyentes nitrobenilo, que se muestran como un par de señales dobles encontradas ligeramente alejadas una de otra, que poseen constantes de acoplamiento geminales en el rango de 14.79 – 16.75 Hz. Este fenómeno se debe a la coordinación de las fosfinas entrantes en posición *cis* respecto del carbeno NHC. Las fosfinas unidas al átomo de Pd se encuentran girando; sin embargo, al ser ligantes voluminosos, con ángulos de cono de:  $145^\circ \pm 2$  ( $PPh_3$ ),  $136^\circ \pm 2$  ( $PPh_2Me$ ),  $122^\circ \pm 2$  ( $PPhMe_2$ ) y  $118^\circ \pm 2$  ( $PMe_3$ ), el giro se encontraría impedido, por lo que cuando se encuentran en una posición cercana (orientados del mismo lado) del grupo  $-CH_2-$ , los hidrógenos  $H^{6a}$  y  $H^{6b}$  se puedan diferenciar tanto en su ambiente químico como magnético (figura III.6) [24,50]. Este efecto se observa en los espectros de protón de todos los complejos **XcY**: **1c1** (figura III.6), **2c1**, **3c1**, **1c2**, **2c2** y **3c4**.

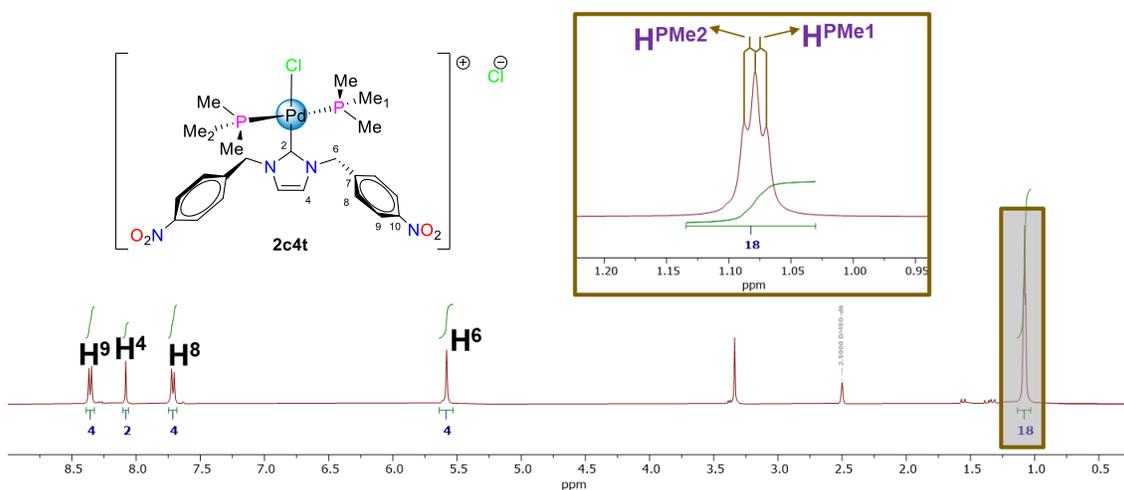


**Figura III.6.** Espectro de RMN de  $^1H$  ( $\delta$  en ppm, DMSO- $d_6$  a t.a.) del complejo *cis*- $[Pd\{(Me)(NB)Imil\}(PPh_3)Cl_2]$  (**1c1**).

La coordinación de las distintas fosfinas al átomo de paladio se pudo confirmar mediante las integrales de las señales correspondientes de cada sistema en donde las señales de las fosfinas en **Xc1**, **Xc2** integran para 15 y 10 protones (figura III.6), respectivamente, mientras que, por su lado, las señales de los metilos en **Xc2** y **Xc4** integran para 6 y 9 protones, respectivamente. En estos compuestos, los grupos  $-CH_3$  de las fosfinas se observan como señales dobles con una constante de acoplamiento  $^2J_{H-P} =$

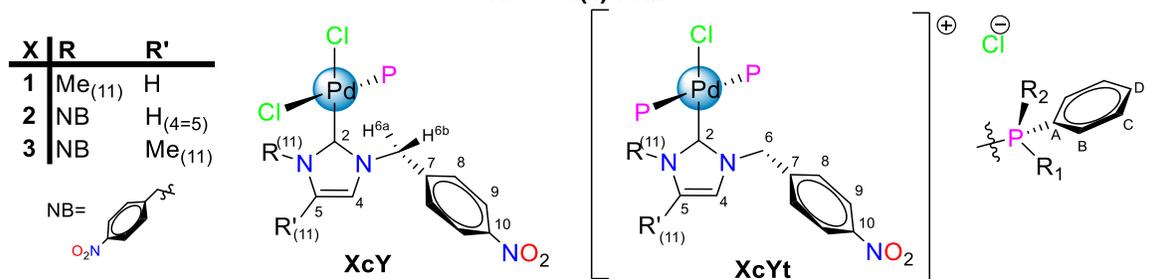
11.36-12.10 Hz debido al acoplamiento a dos enlaces de los protones del metilo con el átomo de fósforo, como se ha observado en otros trabajos [42,62].

Una diferencia evidente entre los espectros de protón de los complejos **XcY** y **XcYt** (**X**=1-3; **Y**=1-4) es que en los de los complejos **XcYt** no se observa el sistema AB para los protones H<sup>6</sup>, en su lugar, se observa una señal simple que integra para la cantidad respectiva de protones. Por otro lado, la integración de las señales de los grupos -CH<sub>3</sub> correspondientes a los sustituyentes de la fosfina trialquilada (6H en **Xc2t**, 12H en **Xc3t** y 18H en **Xc4t**) y es indicativo de que se tienen dos ligantes fosfina coordinados al átomo de paladio. En los espectros de los complejos **XcYt** se observan dos señales dobles traslapadas que corresponden a los grupos -CH<sub>3</sub> de las fosfinas y que integran para el doble de protones que sus respectivos análogos **XcY**, que tienen una sola fosfina coordinada al centro metálico, como ejemplo, en la figura III.7 se pueden observar las características antes mencionadas para el complejo **2c4t**.



**Figura III.7.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (δ en ppm, DMSO-d<sub>6</sub> a t.a.) del complejo *trans*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>Imil}(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl (**2c4t**).

Para analizar el efecto del disolvente, se obtuvo la caracterización de **2c3t** en CDCl<sub>3</sub>, al realizar el análisis, no se observa un cambio significativo en los desplazamientos de <sup>1</sup>H respecto de los obtenidos en DMSO-d<sub>6</sub>. Únicamente se observa un desplazamiento a frecuencias más altas del H<sup>4</sup>, estos protones se encuentran en la base del anillo de imidazol, por lo que son los más susceptibles a presentar interacciones con el disolvente, lo que ocasionaría el corrimiento de su δ.

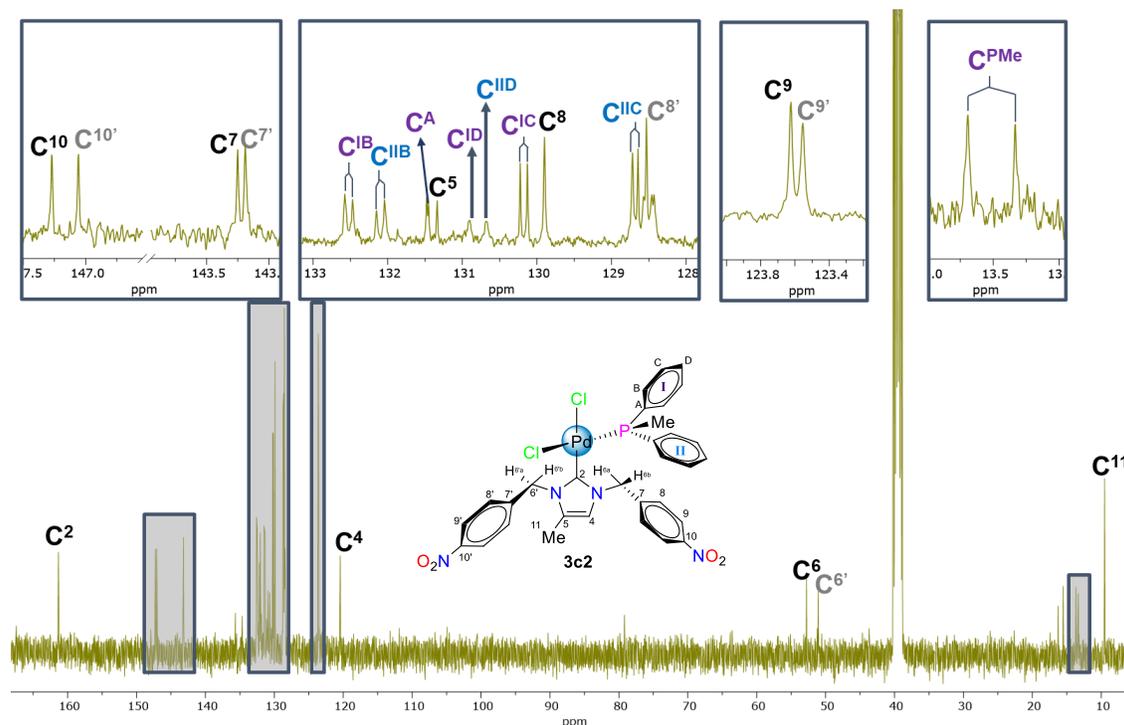
**Tabla III.5.** Desplazamientos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm, DMSO- $d_6$  a t.a.) de los complejos **NHC-Pd(II)-PR $_3$ .**


Compuesto	RMN de $^1\text{H}$ ( $\delta$ en ppm, DMSO- $d_6$ a t.a.)							
	H $^9$	H $^8$	H $^{B,D,C}$	H $^4$	H $^{6a}$	H $^{6b}$	H $^{11}$	H $^{PMe}$ (d)
<b>Y= 1; P= PPh<math>_3</math></b>								
<b>1c1</b>	8.11	7.63	7.48	7.07 (H $^5$ ) 6.96 (H $^4$ )	5.69	4.94	3.59	-
<b>2c1</b>	8.14	7.67	7.50	7.08	5.74	5.01	-	-
<b>3c1</b>	8.20 (H $^{9a}$ ) 8.17 (H $^9$ )	7.72 (H $^8$ ) 7.64 (H $^{8b}$ )	7.57, 7.48	6.79	5.88 (H $^{6a}$ ) 5.86 (H $^{6b}$ )	5.13 (H $^{6b}$ ) 4.85 (H $^{6b}$ )	1.53	-
<b>Y= 2; P= PPh<math>_2</math>Me</b>								
<b>1c2*</b>	8.14	7.57	7.65, 7.57, 7.51, 7.46, 7.38	6.64 (H $^4$ ) 6.35 (H $^5$ )	6.00	4.76	3.74	2.27
<b>1c2t</b>	8.03	7.34	7.49, 7.34	7.14 (H $^4$ ) 6.08 (H $^5$ )	5.12	-	3.55	2.07   2.06
<b>2c2</b>	8.21	7.71	7.62, 7.47, 7.41	7.05	5.88	5.22	-	2.18
<b>3c2</b>	8.24 (H $^9$ ) 8.20 (H $^{9a}$ )	8.76 (H $^8$ ) 8.65 (H $^{8b}$ )	7.71, 7.57, 7.45	6.74	5.99 (H $^{6a}$ ) 5.99 (H $^{6a}$ )	5.27 (H $^{6b}$ ) 5.09 (H $^{6b}$ )	1.54	2.25
<b>Y= 3; P= PPhMe<math>_2</math></b>								
<b>1c3t</b>	8.13	7.40	7.49, 7.39	7.47 (H $^4$ ) 7.44 (H $^5$ )	5.25	-	3.55	1.59   1.58
<b>2c3t</b>	8.17	7.45	7.58, 7.40 7.34	7.71	5.39	-	-	1.51   1.50
<b>2c3t*</b>	8.09	7.52	7.62, 7.42	8.18	5.34	-	-	1.38   1.37
<b>3c3t*</b>	8.17 (H $^9$ ) 8.03 (H $^{9a}$ )	7.71 (H $^8$ ) 7.05 (H $^{8b}$ )	7.53, 7.39	8.00	5.64 (H $^6$ ) 5.24 (H $^{6b}$ );	-	2.07	1.62 (m)
<b>Y= 4; P= PMe<math>_3</math></b>								
<b>1c4</b>	8.24	7.74	-	7.52 (H $^5$ ) 7.40 (H $^4$ )	5.81	5.56	3.89	1.30
<b>1c4t</b>	8.36	7.72	-	7.93 (H $^4$ ) 7.75 (H $^5$ )	5.54	-	3.86	1.18   1.17
<b>2c4t</b>	8.36	7.71	-	8.08	5.58	-	-	1.08   1.07
<b>3c4</b>	8.30 (H $^9$ ) 8.26 (H $^9$ )	7.80 (H $^8$ ) 7.71 (H $^{8b}$ )	-	7.25	5.96 (H $^{6a}$ ) 5.83 (H $^{6a}$ )	5.68 (H $^{6b}$ ) 5.61 (H $^{6b}$ )	1.95	1.25
<b>3c4t*</b>	8.29 (H $^9$ ) 8.28 (H $^9$ )	7.80 (H $^8$ ) 7.41 (H $^{8b}$ )	-	8.05	5.82 (H $^6$ ) 5.80 (H $^6$ )	-	2.37	1.23   1.22

\*Espectro obtenido en CDCl $_3$

En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos estudiados se logran observar las señales habituales ya identificadas en los complejos precursores de Pd(II) **Xb** (**X**= 1-3). En la tabla III.6 se muestran los desplazamientos químicos encontrados para los diferentes tipos de carbono.

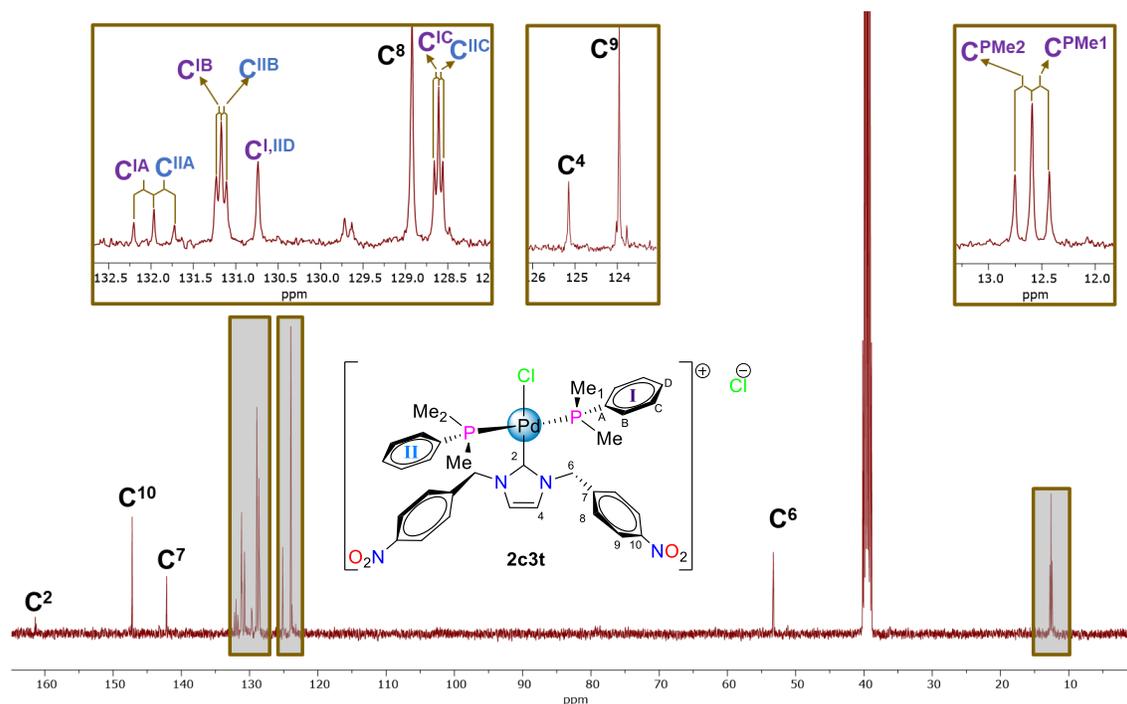
También se lograron identificar las señales de los carbonos de los sustituyentes de las fosfinas. En los complejos con una fosfina sustituida con grupos fenilo (**Xc1-2**), se observan señales dobles para los  $\text{C}^{\text{B}}$  (*meta*,  $^2J^{13}\text{C}-^{31}\text{P} \sim 11.00$  Hz) seguida de una señal sencilla para los  $\text{C}^{\text{D}}$  (*para*) y una señal doble para  $\text{C}^{\text{C}}$  (*orto*,  $^3J^{13}\text{C}-^{31}\text{P} \sim 11.00$  Hz), la señal para los  $\text{C}^{\text{A}}$  (*ipso*) se identificó mediante experimentos de dos dimensiones gHMBC y en algunos casos se logra observar como una señal doble,  $^1J^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 23.84$  Hz. En el caso de los complejos con  $\text{PPh}_3$  (**Xc1**) los tres anillos aromáticos presentan equivalencia química y magnética, mientras que en los complejos con  $\text{PPh}_2\text{Me}$  se logra diferenciar entre los carbonos de todos los anillos aromáticos, observando múltiples señales dobles para  $\text{C}^{\text{B}}$ ,  $\text{C}^{\text{C}}$  y  $\text{C}^{\text{A}}$  (cuando  $\text{C}^{\text{A}}$  se llega a observar). En los complejos tipo **Xc2** se observan señales dobles correspondientes a los metilos de las fosfinas ( $\text{C}^{\text{PMe}}$ ,  $^1J^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 36.00$  Hz, en promedio) (figura III.8).



**Figura III.8.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{DMSO-d}_6$  a t.a.) del complejo  $\text{cis-}[\text{Pd}\{(\text{NB})(4\text{Me})\text{Imil}\}(\text{PPh}_2\text{Me})\text{Cl}_2]$  (**3c2**).

En los espectros de  $^{13}\text{C}$  de los complejos iónicos  $\text{XcYt}$  ( $\text{Y}= 2, 3$ ) se observan las señales de todos los carbonos de los anillos aromáticos, debido a la diferencia de ambientes entre cada anillo aromático, se pueden observar señales dobles traslapadas para los carbonos B, y C (también para A, cuando se llega a observar). En los complejos  $\text{XcYt}$  ( $\text{Y}= 2-4$ ) se observan dos señales dobles traslapadas, correspondientes a los metilos de ambas fosfinas (figura III.9). Aunque sí es posible identificar las señales de los carbonos aromáticos de las fosfinas en la mayoría de espectros de  $^{13}\text{C}$ , la gran cantidad de protones en la zona aromática de los espectros de  $^1\text{H}$  y la multiplicidad de las señales, no permite la realización de una asignación inequívoca, sin embargo, se proponen las asignaciones que se muestran en las figuras III.8 y III.9.

Por otro lado, los desplazamientos del carbono  $\text{C}^2$  de los complejos carbénicos  $\text{XcY}$  y  $\text{XcYt}$  ( $\text{X}=1-3$ ;  $\text{Y}=1-4$ ) se observan entre 163.6-159.9 ppm, estos desplazamientos concuerdan con los reportados para monocarbenos tipo *cis*-NHC-Pd- $\text{PPh}_3$  [41,42,62]. El hecho de que las señales para el  $\text{C}^2$  se hayan encontrado a frecuencias más altas respecto de sus complejos precursores (143.1, 153.5, 152.5 ppm para **1b**, **2b** y **3b**) es indicativo de la coordinación de la fosfina correspondiente al átomo de paladio.



**Figura III.9.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{DMSO-d}_6$  a t.a.) del complejo *trans*- $[\text{Pd}\{(\text{NB})_2\text{Imil}\}(\text{PPhMe}_2)\text{Cl}_2]$  (**2c3t**).

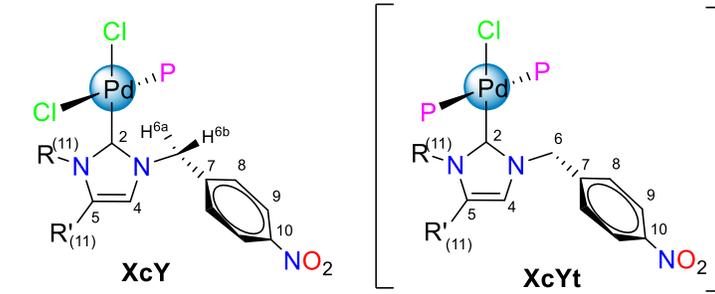
El incremento en el  $\delta$  se puede deber a la mayor desprotección electrónica sobre el átomo de carbono carbénico respecto de los complejos precursores, ya que en los

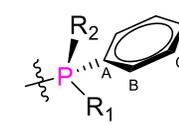
complejos de partida se tiene ligantes que eran especialmente donadores  $\sigma$  (py en **2b** y **3b**) y donadores  $\pi$  (sólo los Cl en **1b**), por lo que el metal no requería remover una gran cantidad de densidad electrónica de los ligantes NHC para estabilizarse. Sin embargo, la entrada de las fosfinas, que no sólo son buenos ligantes donadores  $\sigma$  sino también aceptores  $\pi$ , ocasiona que el paladio retire una mayor densidad electrónica del ligante NHC para su estabilización, ocasionando que el átomo de carbono carbénico tenga menor densidad electrónica, lo cual se ve reflejado en el  $\delta$  del C<sup>2</sup>.

La similitud entre los valores del  $\delta$  del C<sup>2</sup> demuestra que la naturaleza de los sustituyentes de las fosfinas no influye significativamente en el carácter electrónico del fragmento carbénico de estos complejos, ni siquiera cuando hay dos fosfinas enlazadas al átomo de paladio (en el caso de los complejos iónicos **XcYt**). Al analizar el efecto del disolvente en **2c3t**, no se observa un mayor cambio en los desplazamientos de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} obtenidos en CDCl<sub>3</sub> respecto de los obtenidos en DMSO-d<sub>6</sub>.

**Tabla III.6.** Desplazamientos químicos de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ( $\delta$  en ppm, DMSO-d<sub>6</sub> a t.a.) de los complejos NHC-Pd(II)-PR<sub>3</sub>.

X	R	R'
1	Me <sub>(11)</sub>	H
2	NB	H <sub>(4=5)</sub>
3	NB	Me <sub>(11)</sub>





RMN de <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} ( $\delta$ en ppm, DMSO-d <sub>6</sub> a t.a.)										
	C <sup>2</sup>	C <sup>10</sup>	C <sup>7</sup>	C <sup>B,A,D,C</sup>	C <sup>8</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>9</sup>	C <sup>6</sup>	C <sup>11</sup>	C <sup>PMe(d)</sup>
Y= 1; P= PPh <sub>3</sub>										
<b>1c1</b>	159.9	147.2	143.1	133.8, 132.9 131.3, 128.7	129.8	124.6 (C <sup>5</sup> ) 122.3 (C <sup>4</sup> )	123.5	52.4	37.2	-
<b>2c1</b>	161.7	147.7	143.3	138.3, 134.3, 130.3, 128.7	129.4	123.9	124.0	53.2	-	-
<b>3c1</b>	160.2	147.3 (C <sup>10</sup> ) 147.1 (C <sup>10i</sup> )	143.0 (C <sup>7</sup> ) 142.8 (C <sup>7i</sup> )	133.9, 132.6, 131.3, 128.6	130.0 (C <sup>8</sup> ) 128.7 (C <sup>8i</sup> )	131.5 (C <sup>5</sup> ) 120.9 (C <sup>4</sup> )	123.6 (C <sup>9,9'</sup> )	52.6 (C <sup>6</sup> ) 50.9 (C <sup>6i</sup> )	9.6	-
Y= 2; P= PPh <sub>2</sub> Me										
<b>1c2'</b>	163.9	148.3	141.5	133.8, 133.6, 132.7, 132.1, 131.5, 131.3, 129.1, 129.0	130.0	124.0 (C <sup>5</sup> ) 120.9 (C <sup>4</sup> )	124.2	53.7	38.1	15.6
<b>1c2t</b>	159.8	147.1	141.6	132.6, 132.6 132.3, 132.1, 131.4, 131.4 131.2, 131.0	129.1	125.0 (C <sup>5</sup> )	123.8	53.0	37.6	12.1   11.9

				130.8, 128.8, 128.8		124.3 (C <sup>4</sup> )						
<b>2c2</b>	163.0	147.2	143.2	132.4, 131.2, 130.8, 128.5	129.7	123.2	123.6	54.9	-		13.7	
<b>3c2</b>	161.3	147.3 (C <sup>10</sup> ) 147.1 (C <sup>10i</sup> )	143.3 (C <sup>7</sup> ) 143.2 (C <sup>7i</sup> )	132.5, 132.1, 131.5, 130.9, 130.7, 130.2, 128.6	129.9 (C <sup>8</sup> ) 128.5 (C <sup>8i</sup> )	131.3 (C <sup>5</sup> ) 120.4 (C <sup>4</sup> )	123.6 (C <sup>9</sup> ) 123.6 (C <sup>9</sup> )	52.8 (C <sup>6</sup> ) 51.0 (C <sup>6i</sup> )	9.5		13.5	
<b>Y= 3; P= PPhMe<sub>2</sub></b>												
<b>1c3t</b>	160.2	147.1	142.4	132.5, 132.0, 130.8, 130.7, 130.6, 128.7, 128.6	128.8	125.3 (C <sup>5</sup> ) 124.5 (C <sup>4</sup> )	123.9	52.8	35.5	12.4	12.1	
<b>2c3t</b>	161.4	147.2	142.2	132.1, 131.2, 131.2, 131.1, 130.7, 128.6, 128.6	128.9	125.1	123.9	53.3	-	12.7	12.5	
<b>2c3t*</b>	161.9 <sup>a</sup>	148.1	141.5	131.8, 131.5, 131.1, 131.0, 129.6, 129.5	129.8	125.8	124.3	53.9	-	13.4	13.3	
<b>3c3t*</b>	161.1 <sup>a</sup>	148.0 (C <sup>10</sup> ) 147.6 (C <sup>10</sup> )	141.9 (C <sup>7</sup> ) 141.4 (C <sup>7</sup> )	131.5, 131.4, 130.9, 130.8, 129.3, 129.3	130.0 (C <sup>8</sup> ) 127.2 (C <sup>8</sup> )	133.5 (C <sup>5</sup> ) 124.0 (C <sup>4</sup> )	124.2 (C <sup>9,9</sup> )	54.1 (C <sup>6</sup> ) 51.6 (C <sup>6</sup> )	10.9	13.7	13.6	
<b>Y= 4; P= PMe<sub>3</sub></b>												
<b>1c4</b>	162.3	147.7	144.3	-	130.1	125.1 (C <sup>5</sup> ) 122.9 (C <sup>4</sup> )	124.1	53.1	37.9		15.3	
<b>1c4t</b>	161.9	147.9	143.6	-	129.9	125.7 (C <sup>5</sup> ) 125.3 (C <sup>4</sup> )	124.6	53.5	38.2	13.5	13.4	
<b>2c4t</b>	162.7	147.4	142.9	-	129.3	125.3	124.2	53.5	-	13.0	12.8	
<b>3c4t*</b>	163.6	148.3 (C <sup>10</sup> ) 148.2 (C <sup>10</sup> )	142.0 (C <sup>7</sup> ) 141.9 (C <sup>7</sup> )	-	129.7 (C <sup>8</sup> ) 127.5 (C <sup>8</sup> )	133.5 (C <sup>5</sup> ) 123.5 (C <sup>4</sup> )	124.8 (C <sup>9i</sup> ) 124.6 (C <sup>9</sup> )	54.1 (C <sup>6</sup> ) 51.6 (C <sup>6</sup> )	11.1	14.6	14.4	

<sup>a</sup>Obtenido del experimento gHMBC

\*Espectro obtenido en CDCl<sub>3</sub>

En los espectros de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} se identificaron las señales correspondientes a los fósforos de las fosfinas coordinadas al átomo de paladio. Se puede notar un cambio significativo en los desplazamientos de las fosfinas coordinadas respecto de las fosfinas libres. La PPh<sub>3</sub> libre se encuentra en -6 ppm, la PPh<sub>2</sub>Me en -28 ppm y las PPhMe<sub>2</sub> y PMe<sub>3</sub> se observan en -48 y -62 ppm, respectivamente [69]. En ninguno de los espectros se observan señales de las fosfinas libres, sólo se pueden identificar las señales de las fosfinas coordinadas, en la tabla III.7 se encuentran los desplazamientos de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} para los complejos metálicos.

En los complejos **Xc1** la PPh<sub>3</sub> se muestra alrededor de 26.7 ppm, para los **Xc2** la PPh<sub>2</sub>Me se encuentra aproximadamente en 16.4 ppm, mientras que para sus análogos con dos PPh<sub>2</sub>Me coordinadas al átomo de paladio la señal del fósforo se muestra alrededor de

9.0 ppm, con una diferencia de 7 ppm. Para los complejos **Xc3t**, la señal de la PPhMe<sub>2</sub> se observa en -2.2 ppm y para los complejos tipo **Xc4** y **Xc4t** las señales se identificaron en 2.3 y -8.5 ppm, una diferencia aproximadamente de 10.0 ppm. Es importante de mencionar que por efecto del disolvente, los desplazamientos difieren ligeramente de 1.0 a 3.0 ppm en CDCl<sub>3</sub> en comparación con los obtenidos en DMSO-d<sub>6</sub>.

Los  $\delta$  de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} a frecuencias altas por la coordinación del par libre del átomo de P indican la disminución de densidad electrónica sobre él, es decir, genera la desprotección electrónica [70]. La trimetilfosfina tiene a los grupos metilo, que son grupos electrodonadores y proveen de densidad electrónica al átomo de fósforo. Por otro lado, los grupos fenilos, al ser electroattractores, remueven densidad electrónica del fósforo haciendo que su desplazamiento en el espectro de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} sea mucho mayor, respecto del de la trimetilfosfina. La diferencia entre los desplazamientos de las fosfinas libres y las coordinadas se debe a la naturaleza de estos ligantes, ya que, en general son ligantes altamente electrodonadores y su coordinación al átomo de Pd(II) involucra la desprotección del átomo de fósforo debido a la donación  $\sigma$ , hacia el centro metálico.

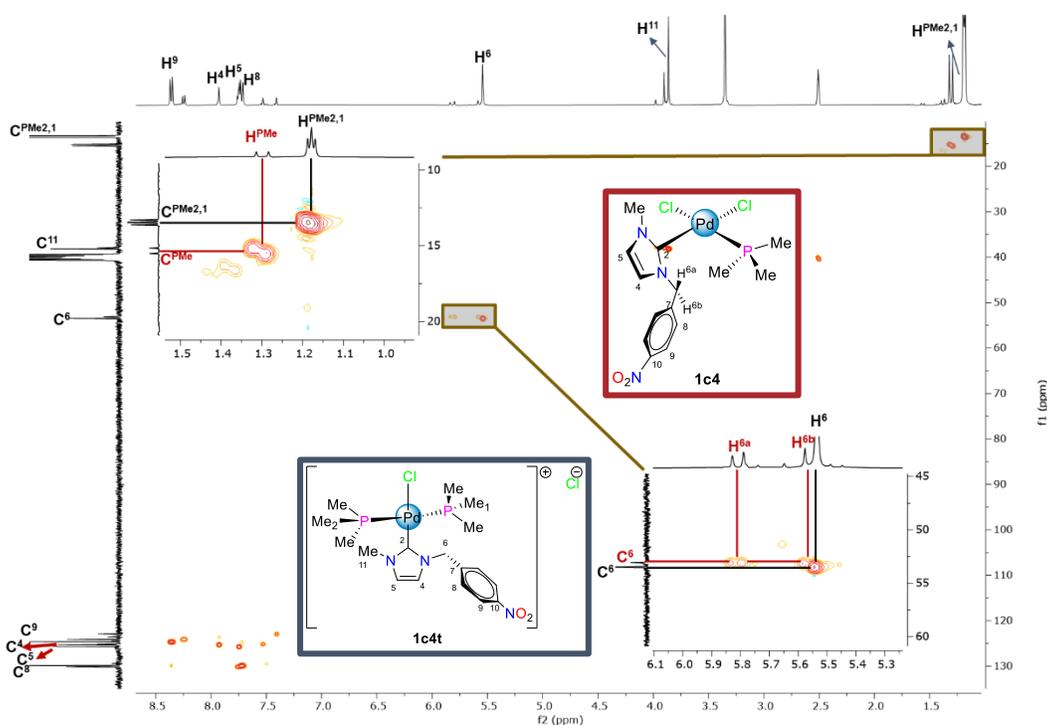
Para los complejos **XcYt**, se observa que las señales se encuentran en frecuencias significativamente más bajas que sus análogos **XcY**, por ejemplo, la diferencia entre **3c4** y **3c4t** es de  $\Delta\delta = 12.4$  ppm y entre **3c2** y **3c2t** se tiene una  $\Delta\delta$  de 7.9 ppm. Las fosfinas al ser buenos ligantes donadores  $\sigma$  y aceptores  $\pi$ , la coordinación de una segunda fosfina de la misma naturaleza a la esfera de coordinación del metal implica una mayor donación electrónica hacia el átomo de paladio, lo que incrementaría el efecto de retrodonación por la capacidad  $\pi$  aceptora. Esto aumentaría la densidad electrónica en los átomos de fósforo con ello, el  $\delta$  de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} se correría a frecuencias más bajas. En consecuencia, las fosfinas se encontrarían más protegidas (electrónicamente) en los complejos **XcYt** que en los **XcY** de acuerdo con sus desplazamientos en los espectros de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}.

**Tabla III.7.** Desplazamientos químicos de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ( $\delta$  en ppm, DMSO-d<sub>6</sub> a t.a.) de los complejos **NHC-Pd(II)-PR<sub>3</sub>**.

P	RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} ( $\delta$ en ppm, DMSO-d <sub>6</sub> a t.a.)							
	{(Me)(NB)Imil}	P		{(NB) <sub>2</sub> Imil}	P		{(NB) <sub>2</sub> (4Me)Imil}	P
PPh <sub>3</sub>	<b>1c1</b>	26.7		<b>2c1</b>	26.6		<b>3ct</b>	26.5
PPh <sub>2</sub> Me	<b>1c2</b>	15.5 <sup>*</sup>	16.4	<b>2c2</b>	16.3		<b>3c2</b>	16.5
	<b>1c2t</b>	9.4		<b>2c2t</b>	9.0		<b>3c2t</b>	8.6
PPhMe <sub>2</sub>	<b>1c3t</b>	-2.3		<b>2c3t</b>	-2.2	-5.4 <sup>*</sup>	<b>3c3t</b>	-5.1 <sup>*</sup>
PMe <sub>3</sub>	<b>1c4</b>	2.3		<b>2c4</b>	--		<b>3c4</b>	2.3
	<b>1c4t</b>	-8.5		<b>2c4t</b>	-8.7		<b>3c4t</b>	-10.1 <sup>*</sup>

<sup>\*</sup> $\delta$  en CDCl<sub>3</sub>

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la mezcla de los compuestos **1c4** y **1c4t** fue posible asignar las señales mayoritarias a la especie **1c4t**, se observó que las señales minoritarias corresponden a la especie **1c4**. Mediante un experimento gHSQC, se determinó que los protones de las señales más pequeñas estaban enlazados a carbonos con desplazamientos similares a los identificados para el complejo en mayor proporción (**1c4t**), específicamente, se observa el sistema AB de los protones heterotópicos del metileno ( $\text{H}^{6a}$  y  $\text{H}^{6b}$ ), el cuál es característico de los complejos **XcY**, y su correlación con su respectivo  $\text{C}^6$  ( $\delta \sim 53.0$  ppm, lo usual para los carbonos metilénicos). De igual manera, se identificó la señal doble correspondiente a los metilos de las fosfinas en los complejos *cis* (**XcY**) y la correlación con su respectivo carbono ( $\delta \sim 15.3$  ppm,  $^1J_{\text{C}-^{31}\text{P}} = 35.95$  Hz) (figura III. 10).



**Figura III.10.** Espectro gHSQC ( $\delta$  en ppm,  $\text{DMSO-d}_6$  a t.a.) del complejo *trans*- $[\text{Pd}\{(\text{Me})(\text{NB})\text{Imil}\}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$  (**1c4t**) con trazas del complejo *cis*- $[\text{Pd}\{(\text{Me})(\text{NB})\text{Imil}\}\text{PMe}_3\text{Cl}_2]$  (**1c4**).

Al hacer el análisis del espectro de gHMBC, se logran observar las correlaciones de los protones identificados como  $\text{H}^{6a}$  y  $\text{H}^{6b}$  con el carbono carbénico ( $\text{C}^2$ ) de su respectiva estructura en aproximadamente 160.0 ppm, que se encuentra dentro del rango en donde aparecen los carbonos carbénicos de los complejos NHC-Pd- $\text{PR}_3$  (figura III.11).

En el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , se observa la señal de las  $\text{PMe}_3$  en  $-8.5$  ppm, correspondiente al compuesto **1c4t**, y la señal en  $2.3$  ppm corresponde al compuesto **1c4** (figura III.12A), esto concuerda con el desplazamiento de la señal de la  $\text{PMe}_3$  observada en **3c4** (tabla III.7). En los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de la mezcla de los complejos **Xc2t** y **Xc2** (**X**=

2 y 3), no se logran observar las señales de producto minoritario (**Xc2t**). No obstante, fue posible identificar su presencia en la mezcla en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (figura III.12B y C).

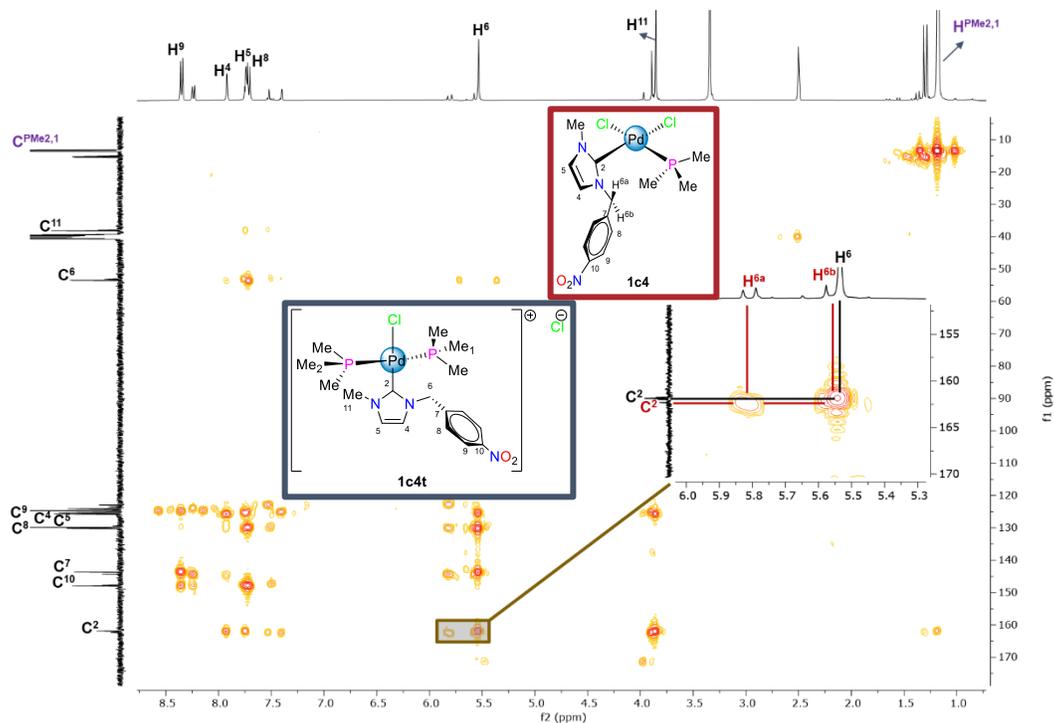


Figura III.11. Espectro gHMBC ( $\delta$  en ppm, DMSO- $d_6$  a t.a.) del complejo *trans*-[Pd((Me)(NB)Imil)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl (**1c4t**) con trazas del complejo *cis*-[Pd((Me)(NB)Imil)(PMe<sub>3</sub>)Cl]<sub>2</sub> (**1c4**).

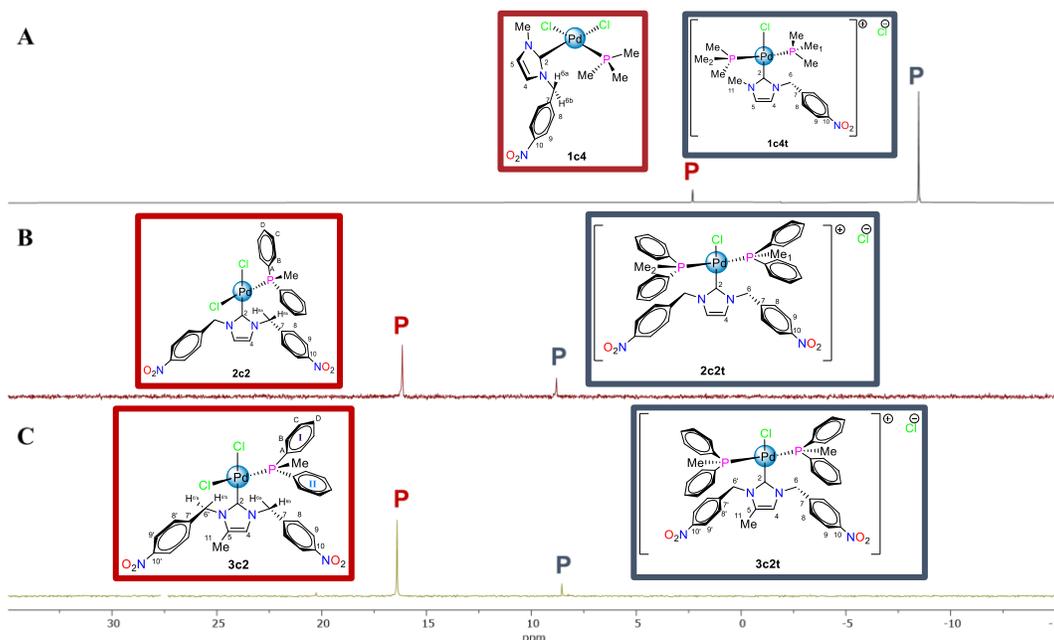


Figura III.12. Espectros  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$  en ppm, DMSO- $d_6$  a t.a.) de las mezclas de compuestos: A) **1c4** y **1c4t**; B) **2c2** y **2c2t**; C) **3c2** y **3c2t**.

Se evaluó la estabilidad de los complejos en DMSO-d6 y en CDCl<sub>3</sub> mediante espectros de RMN de <sup>1</sup>H para descartar un posible equilibrio entre complejos análogos **XcYt** y **XcY**; sin embargo, no se observó ningún cambio en las señales respecto de las proporciones originales. Para los complejos con PPhMe<sub>2</sub> (**Xc3t**) no fue posible identificar productos minoritarios de la misma manera.

Por otro lado, se había mencionado que los sistemas AB de las señales de los protones heterotópicos (H<sup>6a</sup> y H<sup>6b</sup>) en los espectros de los complejos **XcY** que se mostraban de esta manera debido a que los metilos impedían el libre giro de la fosfina, al encontrarse en posición *cis* al carbeno, deberían hacer que los protones difieran en su ambiente químico y magnético, lo cual no sucedería de estar la fosfina enlazada en posición *trans* al fragmento carbénico. Para corroborar lo anterior, se obtuvieron espectros 2D NOESY para analizar las interacciones en el espacio que existe entre los protones de la molécula, los cuales mostraron que los protones aromáticos H<sup>B</sup> H<sup>C</sup> y H<sup>D</sup> no sólo interactúan con H<sup>6a</sup> y H<sup>6b</sup>, sino que también interactúan con los protones H<sup>11</sup> (en el caso de la serie **1cY**), lo que estaría en concordancia con la formación del isómero *cis* en solución, estas interacciones se observan en la figura III.13.

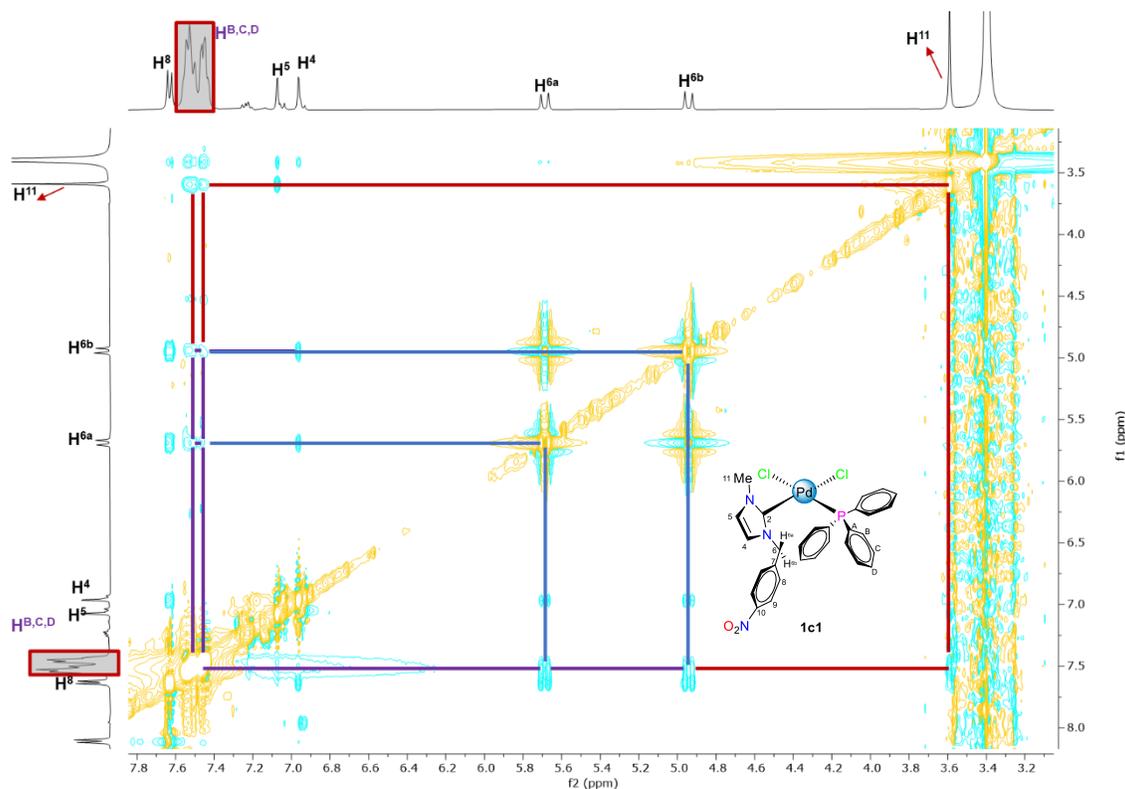
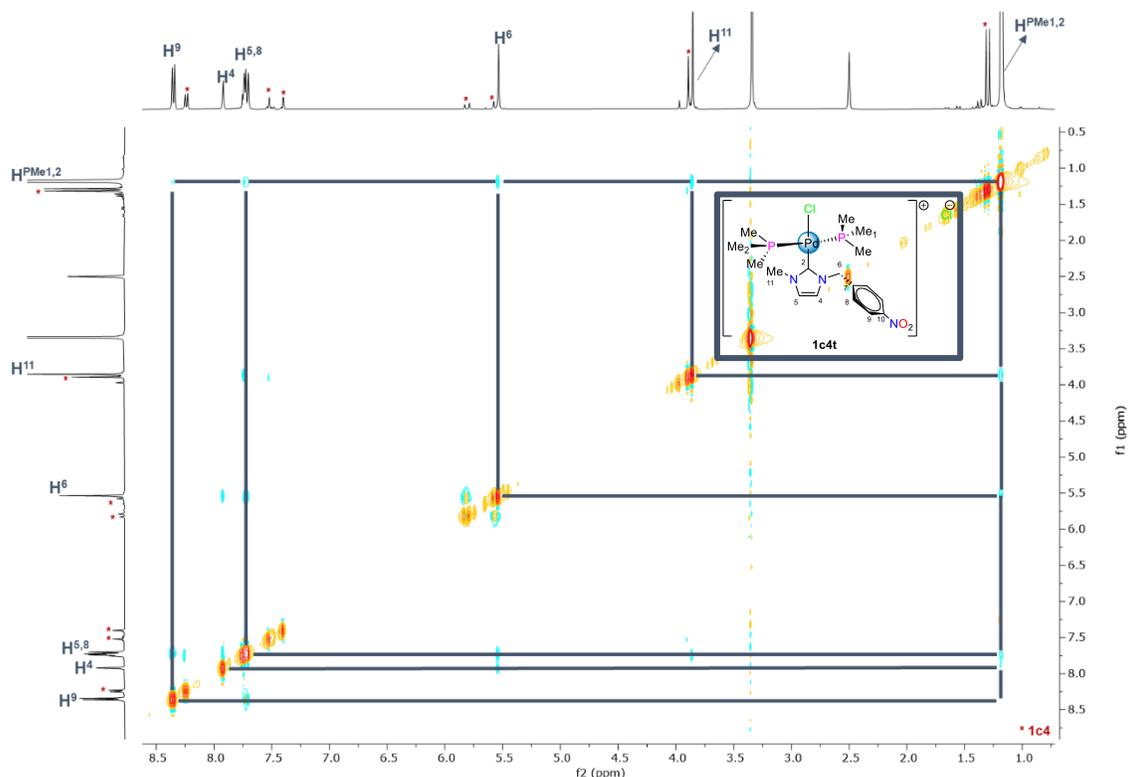


Figura III.13. Espectro NOESY ( $\delta$  en ppm, DMSO-d6 a t.a.) del complejo *cis*-[Pd{(Me)(NB)Imil}(PPh<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>] (**1c1**).



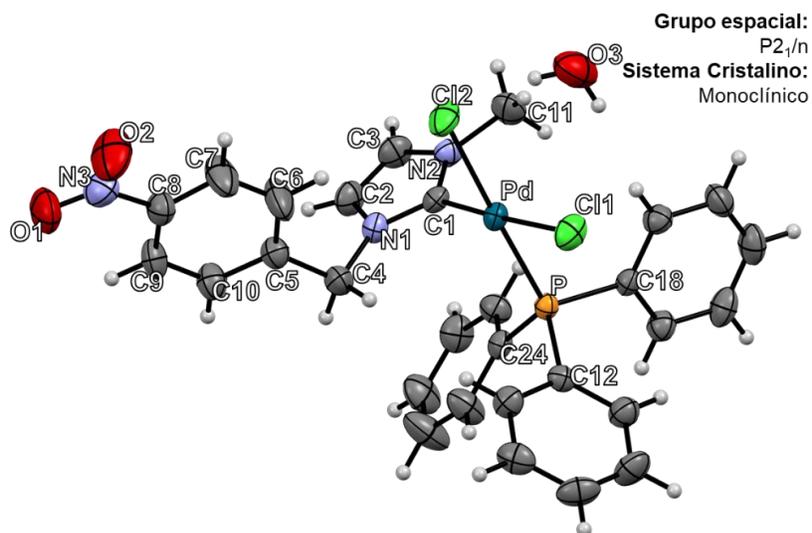
**Figura III.14.** Espectro NOESY ( $\delta$  en ppm, DMSO- $d_6$  a t.a.) del complejo *trans*-[Pd{(Me)(NB)Imil}(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl (**1c4t**).

Asimismo, en el experimento NOESY de **1c4t** (figura III.14) se observó que los protones de los metilos de la trimetilfosfina ( $H^{PMe_{1,2}}$ ) interactúan a través del espacio con los protones  $H^6$ , así como con los protones del metileno ( $H^{11}$ ) y con los protones de toda la molécula, figura III.14. Lo que quiere decir que ambas fosfinas tienen impedido su giro, pero no así el ligante imidazólico que debería girar más rápidamente para hacer que los Me de las fosfinas tengan  $\delta$  muy similares, por lo cual no existe diferencia en los ambientes químicos y magnéticos de los protones  $H^6$  del metileno a diferencia de lo que se observa en los complejos **XcY**. Por esta razón sólo se observa una señal simple para los protones  $H^6$ . Este fenómeno no se observaría si la segunda fosfina se hubiera enlazado *trans* al carbeno NHC. Las interacciones a través del espacio para el complejo **1c4t** se muestran en la figura III.14, interacciones similares se observaron en los espectros NOESY de los demás complejos **XcYt**.

### III.2.3. Caracterización por difracción de rayos X de los complejos **1c1**, **1c2**, **1c4t** y **2c2**

Los cristales del complejo **1c1** fueron obtenidos por difusión en una mezcla de MeCN:Tol con hexano, el compuesto cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial  $P2_1/n$  y un volumen de celda de  $2865.7(4) \text{ \AA}^3$ . La estructura molecular del complejo en cuestión se muestra en la figura III.15, la cual está en concordancia con lo observado en solución y propuesto en los experimentos de RMN. Se puede confirmar la formación del isómero *cis*, asimismo, se observa que el sustituyente nitrobenilo se encuentra orientado hacia el mismo lado que uno de los cloros y de forma “perpendicular” respecto del plano que contiene al anillo de imidazol, esto podría ser ocasionado por un efecto estérico (mayor ángulo de cono) que la trifenilfosfina ejerce sobre el sustituyente nitrobenilo en la esfera de coordinación del átomo de Pd. También se puede observar cómo la trifenilfosfina se encuentra orientada hacia afuera del plano del anillo de imidazol, exactamente con un ángulo de torsión (N1-C1-Pd-P) de  $85.71^\circ$ .

En la tabla III.8 se resumen las distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **1c1·H<sub>2</sub>O**. Los ángulos de enlace C1-Pd-Cl1 y P-Pd-Cl2 de  $177.04(10)$  y  $177.32(4)^\circ$  se alejan ligeramente del valor ideal, así como los ángulos Cl1-Pd-Cl2, P-Pd-Cl1, C1-Pd-Cl2 y C1-Pd-P (con valores entre  $86.86(10)$  y  $92.67(4)^\circ$ ) por lo que la molécula presenta una geometría cuadrada distorsionada alrededor del átomo de paladio. El complejo **1c1·H<sub>2</sub>O** cristalizó con una molécula de agua y presenta interacciones intermoleculares con ambos cloros (Cl2---H---O---H---Cl1) con distancias de 2.413 y 2.620 Å respectivamente.

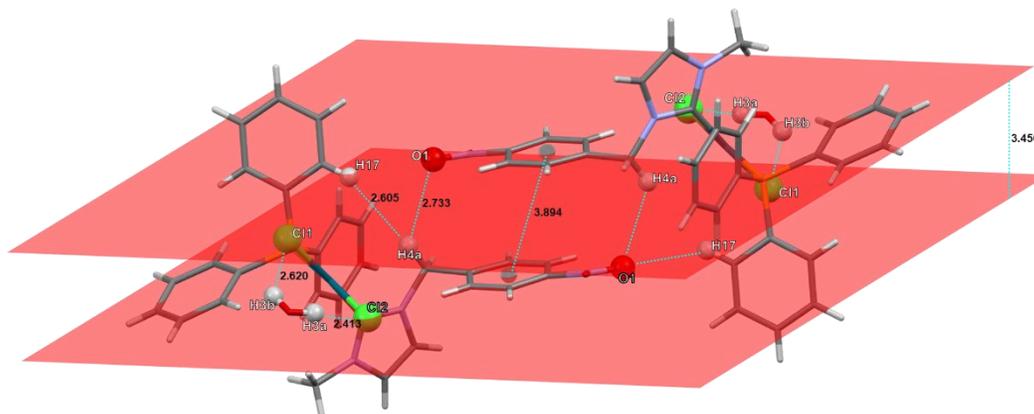


**Figura III.15.** Estructura ORTEP del complejo *cis*-[Pd{(Me)(NB)Imil}(PPh<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>] (**1c1·H<sub>2</sub>O**), probabilidad 50%.

**Tabla III.8.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para complejo **1c1•H<sub>2</sub>O**.

Distancias de enlace (Å)			
1c1•H <sub>2</sub> O		1c1•H <sub>2</sub> O	
Pd-C1	1.977(3)	N1-C2	1.380(4)
Pd-P	2.2527(9)	N2-C3	1.378(4)
Pd-Cl1	2.3505(9)	N2-C11	1.463(4)
Pd-Cl2	2.3653(10)	P-C12	1.811(3)
N1-C1	1.341(4)	P-C18	1.815(3)
N2-C1	1.343(4)	P-C24	1.821(3)
Ángulos de enlace (°)			
1c1•H <sub>2</sub> O		1c1•H <sub>2</sub> O	
C1-Pd-Cl1	177.04(10)	C1-Pd-P	91.90(10)
P-Pd-Cl2	177.32(4)	C12-P-Pd	113.33(11)
Cl1-Pd-Cl2	92.67(4)	C18-P-Pd	111.16(12)
P-Pd-Cl1	88.45(3)	C24-P-Pd	116.43(11)
C1-Pd-Cl2	86.86(10)	N1-C1-N2	105.5(3)

De igual manera, se logran observar interacciones intermoleculares entre Cl1-H6 con una distancia de 2.687 Å. Así como las interacciones intermoleculares entre protones aromáticos de la trifenilfosfina con oxígenos de los sustituyentes nitrobencilo. El empaquetamiento cristalino se ve favorecido en gran parte por las interacciones  $\pi$ - $\pi$  apiladas desplazadas que existen entre los centroides de los anillos aromáticos de los grupos nitrobencilo que se encuentran a 3.894 Å y cuyos planos se encuentran completamente paralelos uno de otro a una distancia de 3.450 Å [66], en la figura III.16 se ilustran las interacciones por puente de hidrógeno y las interacciones  $\pi$ - $\pi$ , así como los planos paralelos de ambos centroides.

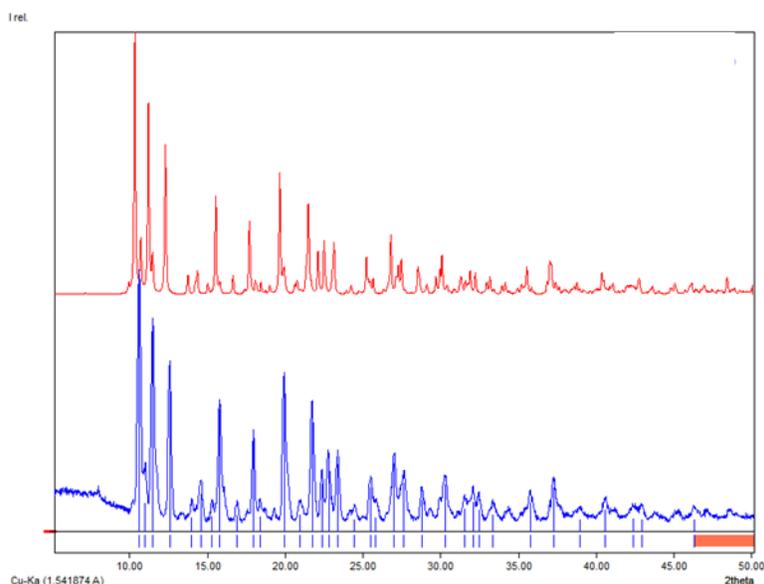


**Figura III.16.** Diagrama de empaquetamiento cristalino del complejo **1c1•H<sub>2</sub>O**, que muestra interacciones intra e intermoleculares y  $\pi$ - $\pi$ .

Por otro lado, la distancia de enlace Pd-C1 es de 1.977(3) Å la cual es similar a las distancias que se describen en la literatura para complejos similares [41,42]. El enlace Pd-P de 2.2527(9) Å es ligeramente más grande que la distancia promedio M-P de 2.24 Å en compuestos similares [26].

Las distancias de los enlaces Pd-Cl1 y Pd-Cl2, 2.3505(9) y 2.3653(10) Å respectivamente están mucho más alargadas que en **2b** y **3b**, debido al impedimento estérico que ejerce la coordinación de un ligante más voluminoso en la esfera de coordinación del átomo de paladio. Asimismo, es reflejo de la influencia *trans* que tienen tanto el carbeno NHC como la trifenilfosfina, ya que ambos, al ser aceptores  $\pi$ , tienden a remover densidad electrónica del átomo de Pd, alargando la distancia de enlace entre el Pd y los átomos de los ligantes que se encuentren *trans* a ellos.

Ahora, la evidente diferencia entre las distancias Pd-Cl1 y Pd-Cl2 puede deberse a que la trifenilfosfina tiene una mayor capacidad aceptora  $\pi$  que el carbeno NHC, en este caso el Pd dona una mayor cantidad de densidad electrónica al fósforo de la fosfina generando un mayor efecto *trans* en el Cl2.

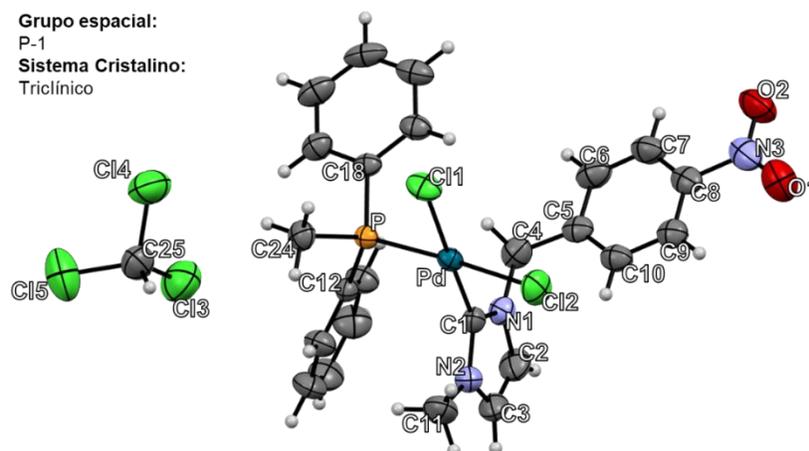


**Figura III.17.** Patrones de difracción de polvos de **1c1**. Calculado, arriba; experimental, abajo.

Con la finalidad de obtener información de la estructura, pureza y naturaleza de las fases cristalinas del compuesto **1c1·H<sub>2</sub>O**, se caracterizó mediante difracción de rayos X de polvos. El patrón de difracción experimental presenta una alta coincidencia con los picos del patrón calculado a partir de los datos de la difracción de rayos X de monocristal, lo cual confirma que el producto presenta una sola fase cristalina y la muestra en polvos es un

sólido cristalino. En la figura III.17 se observan los difractogramas experimental y calculado obtenido del experimento de DRX de monocristal.

Los cristales del complejo **1c2** se obtuvieron mediante evaporación lenta en cloroformo-d, el compuesto cristalizó en un sistema cristalino triclinico con un grupo espacial P-1 y un volumen de celda de 1449.53(13) Å<sup>3</sup>. En la figura III.18 se muestra la estructura molecular del compuesto, la cual está en concordancia con lo observado en solución. Se observa la formación del isómero *cis* sin tener afectación por el carácter electrónico de la fosfina, respecto a lo observado en **1c1•H<sub>2</sub>O**. De igual forma se observa un efecto estérico por parte de la fosfina en el acomodo de los ligantes alrededor del centro metálico, el plano del ligante nitrobencilo se orienta a 89° del plano del anillo de imidazol, lo que ocasiona que los protones del metileno (C4) se encuentren con ambientes distintos. Por otro lado, el ángulo de torsión del enlace N1-C1-Pd-P, de 83.21°, lo que indica la orientación de la fosfina respecto del plano del anillo de imidazol, este es un ángulo menor al observado en **1c1•H<sub>2</sub>O**, debido posiblemente al menor volumen de la fosfina utilizada.



**Figura III.18.** Estructura ORTEP del complejo *cis*-[Pd((Me)(NB)Imil)(PPh<sub>2</sub>Me)(Cl)<sub>2</sub>] (**1c2**•CDCl<sub>3</sub>), probabilidad 50 %.

Los ángulos y distancias de enlace más relevantes se encuentran contenidos en la tabla III.9. De acuerdo con la suma de los ángulos de enlace alrededor del átomo de paladio (C11-Pd-Cl2, P-Pd-Cl1, C1-Pd-Cl2 y C1-Pd-P) de 360.04°, el complejo presenta una geometría cuadrada ligeramente distorsionada, C1-Pd-Cl1 de 178.92(8)° y P-Pd-Cl2 de 177.11(3)°.

**Tabla III.9.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para complejo **1c2•CDCl<sub>3</sub>**.

Distancias de enlace (Å)			
<b>1c2•CDCl<sub>3</sub></b>		<b>1c2•CDCl<sub>3</sub></b>	
<b>Pd-C1</b>	1.980(3)	<b>N1-C2</b>	1.387(4)
<b>Pd-P</b>	2.2385(8)	<b>N2-C3</b>	1.376(5)
<b>Pd-Cl1</b>	2.3487(8)	<b>N2-C11</b>	1.457(5)
<b>Pd-Cl2</b>	2.3521(9)	<b>P-C12</b>	1.811(3)
<b>N1-C1</b>	1.341(4)	<b>P-C18</b>	1.814(3)
<b>N2-C1</b>	1.339(4)	<b>P-C24</b>	1.809(3)
Ángulos de enlace (°)			
<b>1c2•CDCl<sub>3</sub></b>		<b>1c2•CDCl<sub>3</sub></b>	
<b>C1-Pd-Cl1</b>	178.92(8)	<b>C1-Pd-P</b>	92.55(8)
<b>P-Pd-Cl2</b>	177.11(3)	<b>C12-P-Pd</b>	114.32(9)
<b>Cl1-Pd-Cl2</b>	92.87(4)	<b>C18-P-Pd</b>	114.30(10)
<b>P-Pd-Cl1</b>	88.07(3)	<b>C24-P-Pd</b>	112.71(12)
<b>C1-Pd-Cl2</b>	86.55(8)	<b>N2-C1-N1</b>	105.5(3)

La distancia de enlace Pd-C1 de 1.980(3) Å es muy similar a la distancia que presentó el mismo enlace en **1c1•H<sub>2</sub>O**. En este compuesto no se observan diferencias significativas entre los enlaces Pd-Cl, a diferencia de lo observado en **1c1•H<sub>2</sub>O**, lo cual indicaría que los ligandos PPh<sub>2</sub>Me y NHC tienen un efecto *trans* similar sobre los átomos de Cl. Los datos obtenidos permiten indicar que la trifenilfosfina tiene mayor influencia *trans* que la difenilmetilfosfina, así como una mayor capacidad aceptora π, ya que al sustituir un grupo electroattractor (fenilo) por uno electrodonador (metilo), ocasiona que el fósforo tenga una mayor cantidad de densidad electrónica lo que conlleva a que la coordinación al átomo metálico requiera una estabilización con menor densidad electrónica por parte del paladio, permitiendo que el cloruro se una con mayor fuerza que con la que lo hace cuando se tiene a la trifenilfosfina.

Otro cambio estructural evidente es en la distancia Pd-P que en **1c2•CDCl<sub>3</sub>** es de 2.2385(8) Å, menor que en **1c1•H<sub>2</sub>O**, de 2.2527(9) Å, lo que va en concordancia tanto con los aspectos estéricos como con los electrónicos, ya que se disminuye el volumen de la fosfina trisustituida y se aumenta su capacidad σ donadora, misma que podría ser la responsable del acortamiento del enlace al aumentar la fuerza con la que se une al átomo metálico. El complejo **1c2•CDCl<sub>3</sub>** cristalizó con una molécula de cloroformo, la cual

estabiliza a la estructura mediante interacciones intermoleculares entre Cl4-O2, y Cl4-H24c de 3.309 y 2.886 Å, respectivamente. Así como se identificaron interacciones intermoleculares entre Cl1 y el hidrógeno aromático H7 de 3.078 Å (figura III.19).

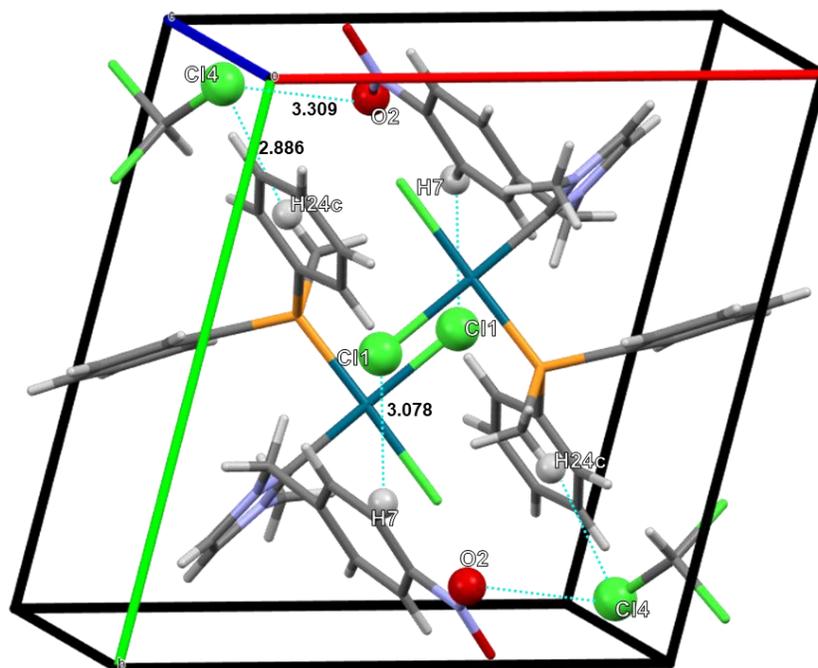
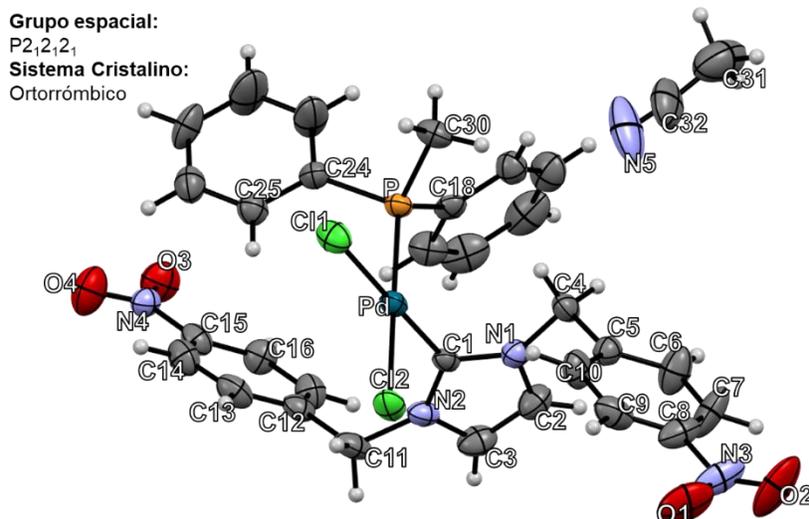


Figura III.19. Diagrama de empaquetamiento cristalino del complejo **1c2·CDCl<sub>3</sub>**, que muestra interacciones intermoleculares.

Los cristales del complejo con el carbeno simétrico **2c2·CD<sub>3</sub>CN** fueron obtenidos mediante evaporación lenta en acetonitrilo-d<sub>3</sub>, cristalizó con un sistema cristalino ortorrómbico y un grupo espacial P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> y presentó un volumen de celda de 3412.2(2) Å<sup>3</sup>. En la figura III.20 se muestra la estructura molecular del complejo, con la cual se puede corroborar la coordinación de la difenilmetilfosfina en posición *cis* al carbeno y que se orienta a 70.13° del plano del anillo de imidazol. Los sustituyentes nitrobenzilo sobre los átomos de nitrógeno se orientan hacia fuera del plano de imidazol, uno hacia el frente (C5-C10) y el otro en dirección opuesta (C12-C16), los planos de los anillos aromáticos de los nitrobenzilos forman ángulos de 83.67° y 74.65° con el plano del anillo imidazólico, respectivamente. El ángulo que se forma entre ambos planos de los nitrobenzilos es de 9.89°, por lo tanto, no son paralelos entre sí.



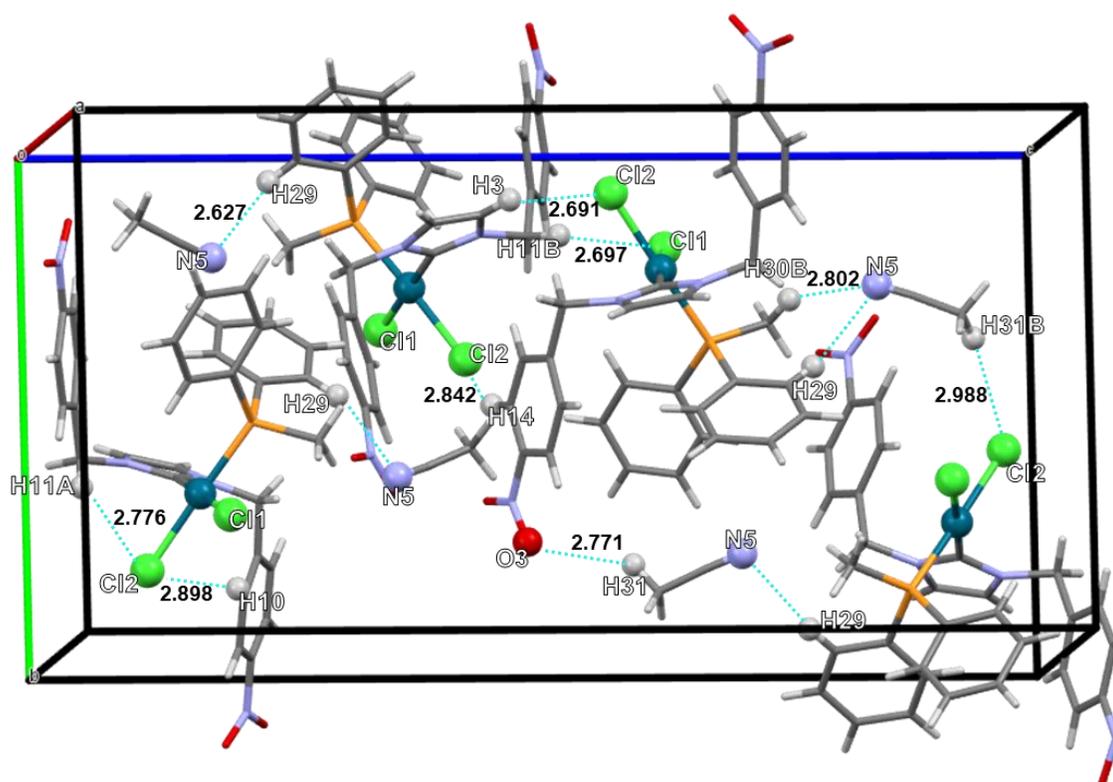
**Figura III.20.** Estructura ORTEP del complejo *cis*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>Im}(PPh<sub>2</sub>Me)(Cl)<sub>2</sub>] (**2c2**·CD<sub>3</sub>CN), probabilidad 30 %.

En la tabla III.10 se encuentran los ángulos y distancias de enlace seleccionados para este complejo. Nuevamente, la suma de los ángulos de enlace alrededor del átomo de Pd(II), Cl1-Pd-Cl2, C1-Pd-P, P-Pd-Cl1 y C1-Pd-Cl2 de 360.01° y los ángulos de enlace C1-Pd-Cl1 de 178.4(3)° y P-Pd-Cl2 de 178.45(10)° denotan la geometría cuadrada ligeramente distorsionada del centro metálico.

**Tabla III.10.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **2c2**·CD<sub>3</sub>CN.

Distancias de enlace (Å)			
	<b>2c2</b> ·CD <sub>3</sub> CN		<b>2c2</b> ·CD <sub>3</sub> CN
<b>Pd-C1</b>	1.982(10)	<b>N1-C2</b>	1.361(14)
<b>Pd-P</b>	2.248(2)	<b>N2-C3</b>	1.381(16)
<b>Pd-Cl1</b>	2.350(3)	<b>N1-C4</b>	1.469(12)
<b>Pd-Cl2</b>	2.370(2)	<b>N2-C11</b>	1.473(15)
<b>N1-C1</b>	1.359(13)	<b>P-C18</b>	1.801(11)
<b>N2-C1</b>	1.337(11)	<b>P-C24</b>	1.822(11)
<b>N1-C2</b>	1.361(14)	<b>P-C30</b>	1.799(11)
Ángulos de enlace (°)			
	<b>2c2</b> ·CD <sub>3</sub> CN		<b>2c2</b> ·CD <sub>3</sub> CN
<b>C1-Pd-Cl1</b>	178.4(3)	<b>C1-N1-C4</b>	125.4(9)
<b>P-Pd-Cl2</b>	178.45(10)	<b>C1-N2-C11</b>	125.9(10)
<b>Cl1-Pd-Cl2</b>	91.44(11)	<b>C18-P-Pd</b>	114.2(4)
<b>P-Pd-Cl1</b>	87.57(10)	<b>C24-P-Pd</b>	118.6(3)
<b>C1-Pd-Cl2</b>	88.0(2)	<b>C30-P-Pd</b>	110.5(4)
<b>C1-Pd-P</b>	93.0(2)	<b>N2-C1-N1</b>	104.7(9)

La distancia del enlace Pd-C1 de 1.982(10) Å, no presenta diferencias significativas respecto a las observada en **1c1**•H<sub>2</sub>O y **1c2**•CDCl<sub>3</sub> a pesar de tratarse del carbeno simétrico. La influencia *trans* persiste para los ligantes carbeno y fosfina de forma similar a lo observado en el carbeno asimétrico con la misma fosfina, ya que las distancias de enlace Pd-Cl también son similares, aunque en este compuesto estas distancias son ligeramente mayores que en **1c2**•CDCl<sub>3</sub>. Lo anterior es evidencia del mayor efecto estérico por parte del NHC al tener presente los dos grupos nitrobencilo en la estructura de este compuesto (**2c2**•CD<sub>3</sub>CN). A pesar de lo anterior el mayor efecto de retrodonación lo sigue teniendo la fosfina, respecto del carbeno, debido a que la distancia del enlace Pd-Cl *trans* a la fosfina es ligeramente mayor, que la distancia Pd-Cl *trans* al carbeno.



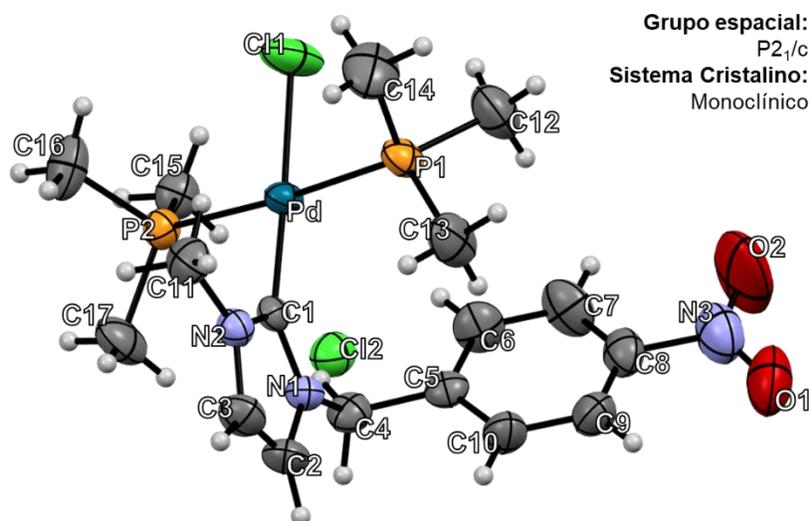
**Figura III.21.** Diagrama de empaquetamiento cristalino del complejo **2c2**•CD<sub>3</sub>CN, que muestra interacciones intra e intermoleculares.

La estructura presenta interacciones intra e intermoleculares que le dan estabilidad a la red cristalina y permiten el apilamiento de moléculas para su empaquetamiento a lo largo del eje cristalográfico *c*. Se observan interacciones intramoleculares entre el átomo de Cl2 con el hidrógeno metilénico H11A y el hidrógeno aromático H10 con distancias de 2.776 y 2.898 Å, respectivamente. A su vez, presenta interacciones intermoleculares con el H3 del anillo de imidazol, con H4 de uno de los nitrobencilos y con el H31 de la molécula de CD<sub>3</sub>CN de 2.691, 2.842, y 2.988 Å, respectivamente. Se encontró que átomo de Cl1

tiene una interacción intermolecular con el protón metilénico H11B de 2.697 Å. También se identificaron interacciones intermoleculares de N5 de la molécula de CD<sub>3</sub>CN de cristalización con el H29 aromático de la PPh<sub>2</sub>Me de 2.627 Å, así como una interacción entre H31 del CD<sub>3</sub>CN con O3 del grupo –NO<sub>2</sub>, como se observa en la figura III.21.

Finalmente, el complejo iónico **1c4t** cristalizó con un sistema cristalino monoclinico, un grupo espacial P2<sub>1</sub>/c y un volumen de celda de 2464.2(2) Å<sup>3</sup>, en la figura III.22 se observa la estructura molecular del complejo la cual tiene concordancia con lo observado en RMN. Se pueden observar a dos moléculas de trimetilfosfina coordinadas al átomo de Pd, orientadas una respecto de la otra en posición *trans* de acuerdo al ángulo P2-Pd-P1 de 175.99(3)°. Las fosfinas no se encuentran eclipsadas, ya que existe un ángulo de rotación de 5° entre ellas. Así como el plano del sustituyente nitrobencilo se encuentra hacia fuera del plano del anillo de imidazol, formando un ángulo interplanar de 70.21°.

En la tabla III.11 se encuentran las distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **1c4t**. Como en los casos anteriores, la suma de los ángulos de enlace alrededor del átomo de paladio (359.82°) y los ángulos de enlace C1-Pd-C11 de 176.06(9)° y P2-Pd-P1 de 175.99(3)° permite la determinación de una geometría cuadrada ligeramente distorsionada, de forma similar a las obtenidas y discutidas hasta el momento.



**Figura III.22.** Estructura ORTEP del complejo *trans*-[Pd(NBIm)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl (**1c4t**), probabilidad 50 %.

Las distancias de enlace Pd-C1 y Pd-Cl1 de 1.981(3) Å y 2.3460(8) Å, respectivamente, no difieren significativamente de las distancias de los mismos enlaces encontrados en las estructuras anteriores. Se puede inferir que la naturaleza tanto electrónica como estérica de las fosfinas no afecta a las distancias de los enlaces Pd-C(NHC) y Pd-Cl1.

**Tabla III.11.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados del complejo **1c4t**.

Distancias de enlace (Å)			
1c4t		1c4t	
Pd-C1	1.981(3)	N1-C2	1.380(4)
Pd-P1	2.3257(8)	N2-C3	1.378(4)
Pd-P2	2.3182(8)	N1-C4	1.462(4)
Pd-CI1	2.3460(8)	N2-C11	1.454(4)
N1-C1	1.345(3)	P1-C12	1.801(3)
N2-C1	1.347(4)	P2-C15	1.805(3)
Ángulos de enlace (°)			
1c4t		1c4t	
C1-Pd-CI1	176.06(9)	C1-N1-C4	125.5(2)
P2-Pd-P1	175.99(3)	C1-N2-C11	124.4(3)
P1-Pd-CI1	87.73(3)	C13-P1-Pd	118.75(12)
P2-Pd-CI1	89.20(3)	C17-P2-Pd	120.34(12)
C1-Pd-P1	91.36(7)	C14-P1-Pd	110.70(14)
C1-Pd-P2	91.53(7)	C16-P2-Pd	110.14(12)

Otros valores importantes para resaltar son las distancias Pd-P1 y Pd-P2, las cuáles son significativamente más grandes por ejemplo la distancia observada en el enlace Pd-P en **1c1•H<sub>2</sub>O** (2.2527(9) Å), esto debe ser consecuencia de la posición *trans* que guardan las fosfinas entre ellas, ya que ambas tienen la misma capacidad donadora  $\sigma$  y aceptora  $\pi$  lo que genera un debilitamiento de la influencia *trans* y están compitiendo por el efecto de retrodonación del centro metálico. Además, la trimetilfosfina es un ligante con mayor densidad electrónica (en comparación con la trifenilfosfina, o la difenilmetilfosfina) y no requeriría tanta densidad electrónica para estabilizarse mediante retrodonación, lo cual alargaría la distancia de enlace entre el paladio y los átomos de fósforo. Adicionalmente, la distancia de enlace Pd-P más larga pertenece a la fosfina que se orienta hacia la misma dirección del grupo funcional nitrobenzilo del NHC (Pd-P1), lo cual puede indicar la influencia estérica de dicho grupo. Por otra parte, la distancia de enlace Pd-P2 es más corta ya que se encuentra orientada en la dirección opuesta. El grupo Me se encuentra en el mismo plano que el anillo de imidazol y no ejerce un impedimento estérico notorio sobre los las  $\text{PMe}_3$ .

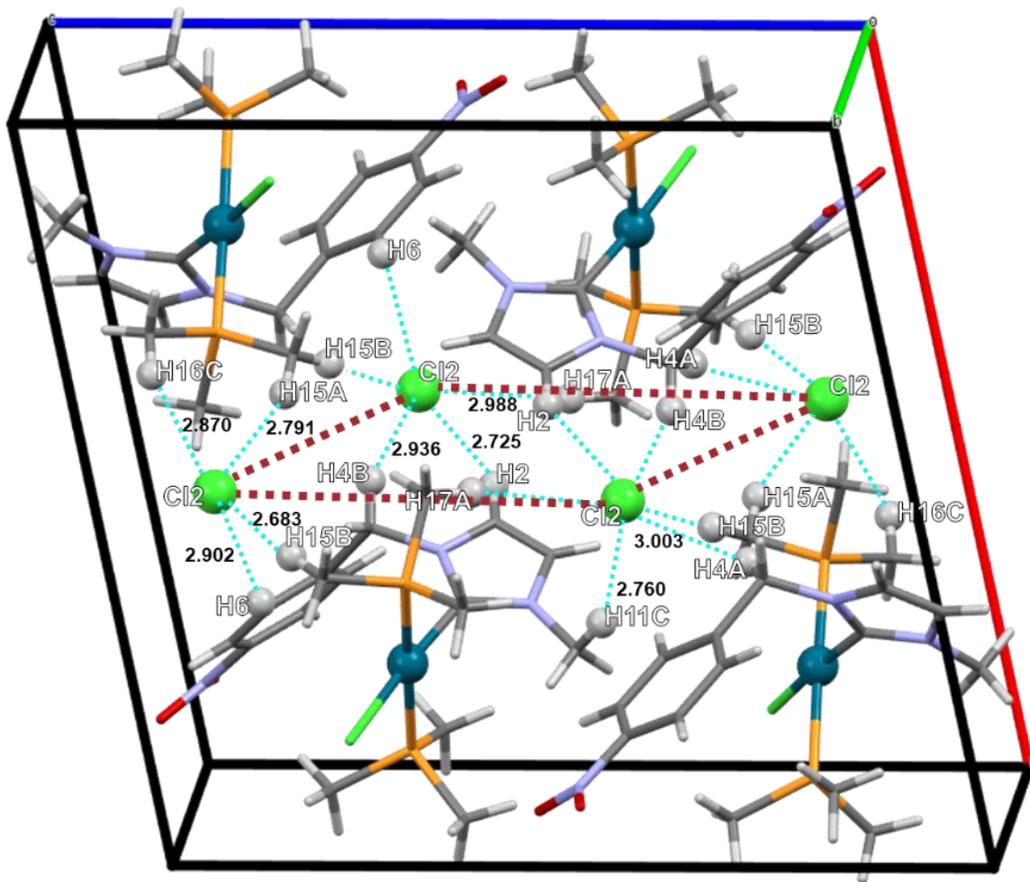
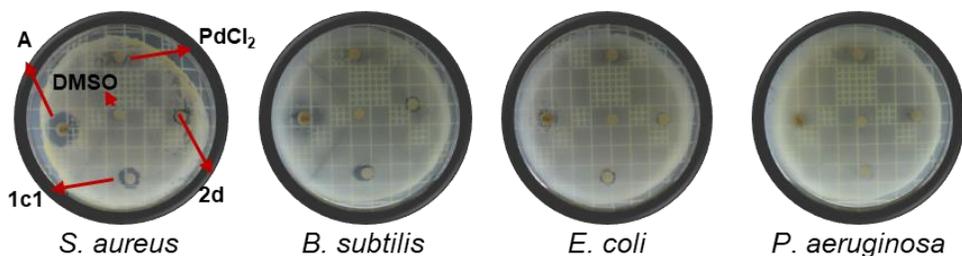


Figura III.23. Diagrama de empaquetamiento cristalino del complejo **1c4t**, que muestra interacciones intermoleculares.

En la celda unitaria se encuentran cuatro moléculas de **1c4t** con su respectivo contraión (Cl), los aniones Cl se encuentran ordenados formando un romboide, estos átomos de Cl se centran estratégicamente en una posición que permite el empaquetamiento de la estructura y el apilamiento de varias moléculas a lo largo del eje cristalográfico b mediante múltiples interacciones con hidrógenos de hasta tres moléculas de **1c4t** con una distancia promedio de 2.851 Å, en la figura figura III.23 se pueden observar dichas interacciones.

### III.3 Estudios biológicos preliminares de los complejos **1c1** y **2b**

Se evaluó la actividad antibacteriana de los complejos **1c1** y **2b** frente a 4 cepas bacterianas, dos Gram-positivo *S. aureus* y *B. subtilis* y dos Gram-negativo *E. coli* y *P. aeruginosa*; mediante pruebas preliminares *in vitro* siguiendo la metodología de difusión en disco de Kirby-Bauer se usó el DMSO como control, estreptomicina como estándar de referencia y PdCl<sub>2</sub> como un estándar de la fuente del metal [9].



**Figura III.24.** Pruebas antibacterianas post-incubación (A, refiere a la estreptomycin).

El análisis de las zonas de inhibición reveló que **1c1** presentó actividad inhibitoria frente a *E. coli* y *B. subtilis* cuando se usan 6  $\mu$ L de solución en donde están contenidos 4.8  $\mu$ g de Pd(II), la actividad mostrada frente a *S. aureus* fue superior en comparación con las dos anteriores. Mientras que **2b** no muestra una actividad inhibitoria relevante frente a las bacterias estudiadas ocupando el mismo volumen con la misma concentración de Pd(II). Como se observa en la figura III.24, esta diferencia entre la actividad de **1c1** y **2b** podría indicar que la trifenilfosfina es el fragmento que se encarga de contribuir a la inhibición [71]. Particularmente, los complejos carbénicos de Pd(II) no han mostrado una actividad inhibitoria alta, especialmente frente a bacterias Gram-negativo [72]. Esto se vuelve más evidente, debido a que, a pesar de presentar actividad, es prácticamente irrelevante al comparar la actividad de **1c1** y **2b** con sus análogos de Ag(I) y Au(I), cuyos análisis antibacterianos ya se encuentran descritos por nuestro grupo de trabajo [9].

#### III.4. Pruebas catalíticas preliminares de los complejos **1c1** y **1b1**

Se evaluó la actividad catalítica del complejo **1c1** como catalizador en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura. A partir de los resultados descritos en la literatura [53–55,64,73,74] se determinaron las condiciones de reacción que se muestran en la tabla III.12.

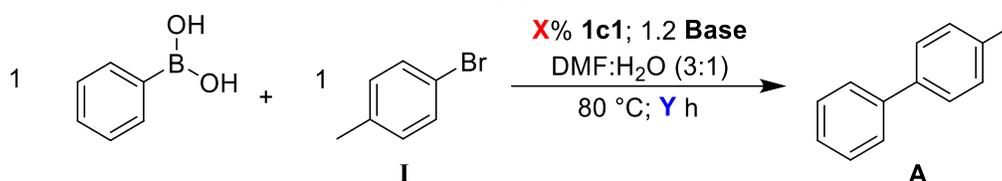
El crudo de reacción se disolvió en agua y se extrajo con éter etílico, el producto se encontraba en la fase orgánica. Esta última se recuperó en un vial y el disolvente se evaporó, la masa recuperada de este proceso se encuentra en la tabla III.12 como “masa obtenida”.

El seguimiento cualitativo de la optimización de reacción se realizó mediante RMN de  $^1\text{H}$ , se identificaron los grupos de señales pertenecientes al producto esperado (**A**), al subproducto (bifenilo) y a las materias primas, el 4-bromotolueno (**I**) específicamente. En la tabla III.12 se encuentran las variaciones realizadas para la optimización de la reacción de acoplamiento. Las relaciones **I** : **A** se obtuvieron a partir de la relación que existía entre las

áreas bajo las curvas de la señal del  $-CH_3$  del producto **A** y la señal del  $-CH_3$  de la materia prima **I** (figura III.25). Mientras que la carga del catalizador (**X%**) es el porcentaje molar calculado a partir de los moles de sustrato a utilizar.

La optimización de las condiciones de la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura se realizó con la activación del 4-bromotolueno, el cual, al tener un grupo saliente como el Br, no hace a la catálisis tan difícil como lo haría con el cloro, ni tan fácil como con el yodo. La presencia de un anillo deficiente de electrones y un grupo electrodonador como el  $-CH_3$  permite determinar un estándar antes de intentar activar anillos con grupos electroattractores, los cuales suelen presentar un mayor reto [53].

**Tabla III.12.** Optimización de las condiciones de reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura catalizadas por **1c1**.



Entrada	<b>X%</b>	<b>Y</b> (horas)	Base	Relación I : A	Masa obtenida (mg)
1	1	24	$CS_2CO_3$	1:99	71.3
2	1	12	$CS_2CO_3$	18:82	72.8
3	1	6	$CS_2CO_3$	14:86	82.0
4	1	3	$CS_2CO_3$	12:88	80.4
5	1	1	$CS_2CO_3$	16:84	78.3
6	0.5	24	$CS_2CO_3$	1:99	57.9
7	0.1	24	$CS_2CO_3$	3:97	76.7
8	0.01	24	$CS_2CO_3$	1:99	36.9
9	0.005	24	$CS_2CO_3$	47:53	23.8
10	0.1	24	$K_2CO_3$	5:95	71.4
11 (1b1)	0.1	24	$K_2CO_3$	11:89	69.3

Entrada: 2

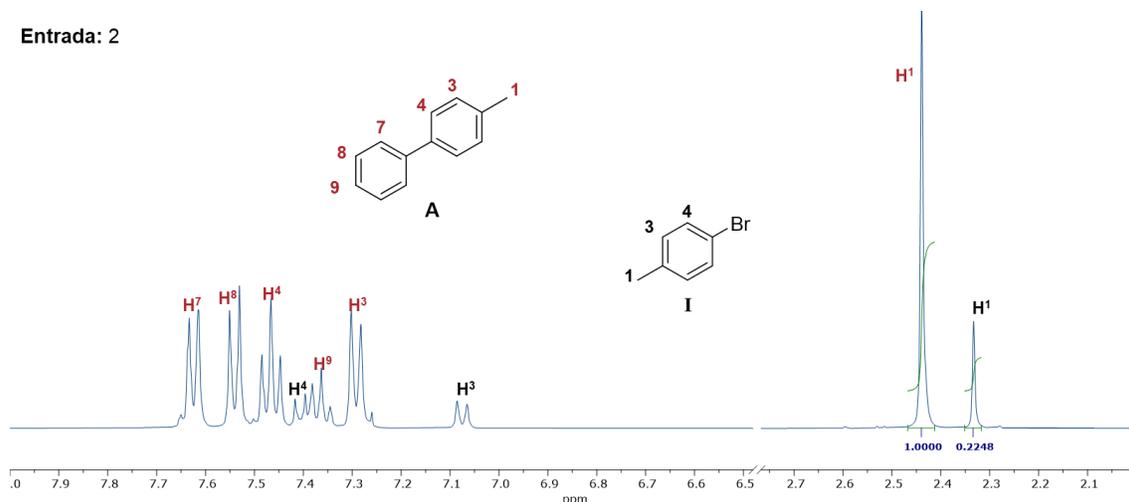


Figura III.25. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (δ en ppm, CDCl<sub>3</sub> a t.a.) del producto de la reacción de acoplamiento cruzado.

Se varió el tiempo de reacción, el tiempo óptimo de 24 horas fue seleccionado en función de la relación **I** : **A**, calculada con los espectros de <sup>1</sup>H. Como se puede observar en las entradas 2, 3, 4 y 5 la disminución del tiempo significó un decaimiento en la activación del sustrato para su conversión a producto, ocasionando que las relaciones entre las señales de los metilos de **I** aumente respecto de **A**.

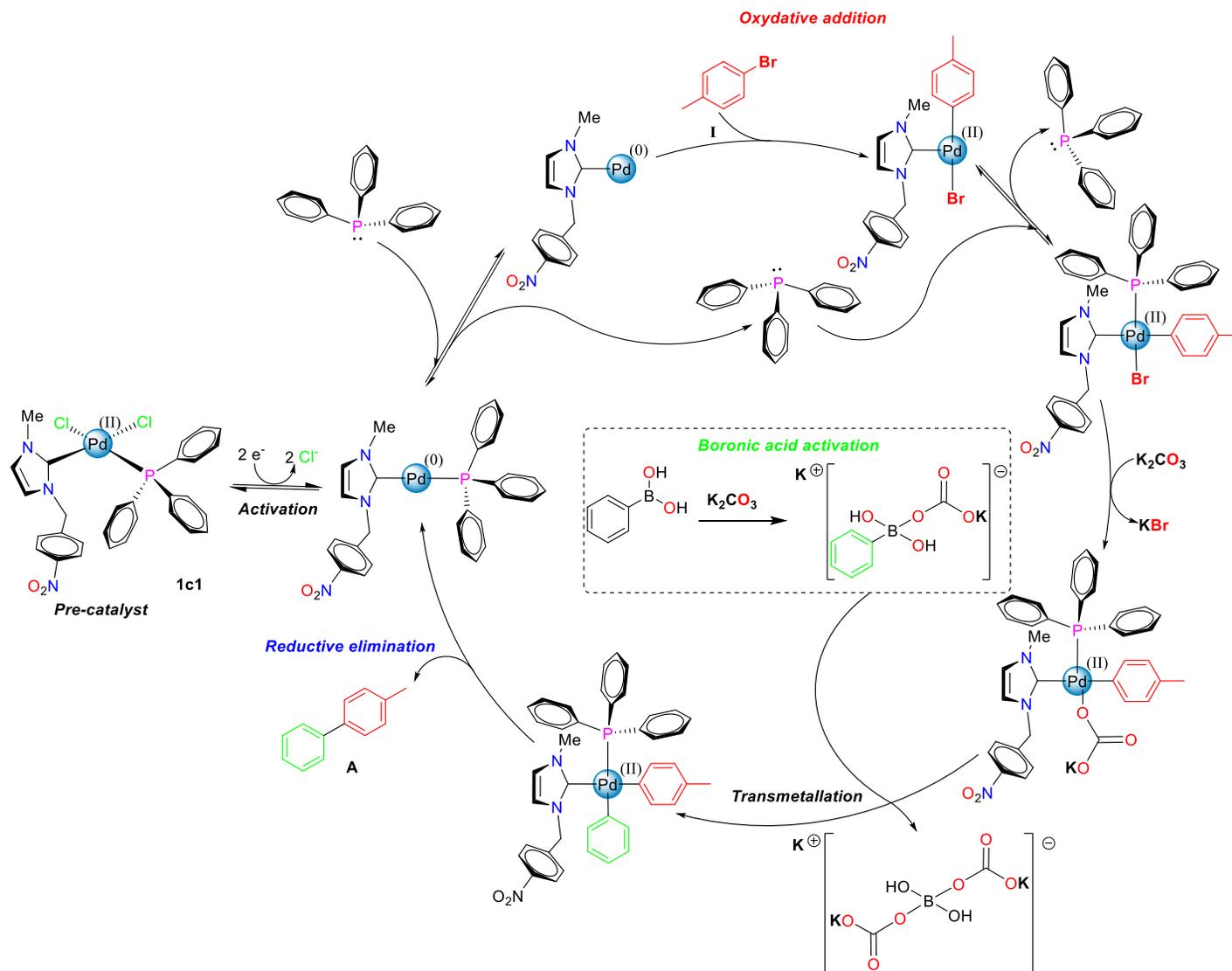
Posteriormente, se evaluó la carga %mol del catalizador, el %**X** óptimo fue de 0.1 % (entrada 7) en donde la “masa obtenida” fue el factor determinante para seleccionarla, ya que para las entradas 6 y 8 a pesar de haber mostrado relaciones **I** : **A** en las que, aparentemente, toda la materia prima se había convertido, las masas de las muestras obtenidas disminuían drásticamente. Inclusive, al comparar a las entradas 6 y 7, la entrada 7 seguiría representando la carga óptima, puesto que la cantidad es cinco veces menor a la carga ocupada en la entrada 6.

Ya optimizados los tiempos de reacción y la carga del catalizador, se varió la base utilizada, los resultados muestran el K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mostró ser lo suficientemente fuerte como para activar al ácido fenilborónico, así como lo hace el Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Teniendo en cuenta la relación **I** : **A** y la “masa obtenida”, aunados al factor económico, se optó por la utilización del K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como base para las reacciones de acoplamiento.

El complejo más apto para usarse como catalizador en reacciones de acoplamiento cruzado fue **1c1**, principalmente por el factor estérico, puesto que, mediante un análisis cualitativo, se espera que los complejos de la serie **1** tengan un valor de % V<sub>bur</sub> más alto que los complejos de la serie **2** y **3**, ya que el metilo unido directamente al átomo de nitrógeno del anillo del NHC ocupa menos espacio en la esfera de coordinación del metal,

que los grupos nitrobenzilo. Lo cual es muy importante en cuanto a la protección del átomo metálico en el ciclo catalítico. Se espera que la presencia de un enlace fuerte C-Pd en el fragmento NHC como ligante base y la trifenilfosfina como el ligante disociativo durante la catálisis tengan efectos beneficiosos. La gran capacidad donadora  $\sigma$  del carbeno NHC debería favorecer el paso de la adición oxidativa de los haluros de arilo al Pd(0) formado en el ciclo catalítico [33].

Con el fin de comparar el efecto del coligante en la catálisis, se realizó la prueba con el complejo **1b1**, con las condiciones optimizadas. El complejo **1b1** tiene como coligante a la piridina, la cual se caracteriza por ser un ligante muy lábil utilizado de manera frecuente en reacciones de catálisis, que tiene la capacidad de disociarse y volverse a coordinar terminado el ciclo catalítico [75]. Ambos complejos catalizaron la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura, pero aún hace falta el análisis cuantitativo en las reacciones estudiadas. No obstante, de acuerdo a la información obtenida de la literatura se propone el siguiente mecanismo de reacción, que se muestra en el esquema III.8, donde el complejo **1c1** actuaría como un pre-catalizador, por lo que se parte de su activación para la reducción de Pd(II) a Pd(0) y poder comenzar el ciclo catalítico mediante la adición oxidativa del compuesto **I**; el fragmento NHC actuaría como el ligante espectador que le da la estabilidad al catalizador durante el ciclo catalítico mientras que ligante PPh<sub>3</sub> se para generar una especie altamente reactiva de 12 electrones como ha sido propuesto en la literatura, lo que permitiría la adición oxidativa del *p*-bromotolueno (**I**), como el posterior regreso a la esfera de coordinación de la fosfina, lo que llevaría a la salida del compuesto **A** mediante una eliminación reductiva, completando así el ciclo catalítico [33,53]. Cabe señalar que un mayor impedimento estérico favorece el proceso catalítico y este podría ser un problema para la estabilización de los intermediarios, no obstante, la PPh<sub>3</sub> podría compensar la parte estérica. Misma que la piridina de **1b1** no podría, ya que la piridina no es un ligante voluminoso en comparación con la trifenilfosfina. Por lo tanto, la falta de impedimento estérico de **1b1** podría ser la principal razón por la cual **1c1** fue más efectivo.



Esquema III.8. Mecanismo propuesto para la acción de **1c1** como catalizador en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura.

### III.5 Conclusiones

Se sintetizaron nuevos complejos de Pd(II) mediante diferentes metodologías, el complejo dimérico **1b** se obtuvo vía transmetalación a partir del complejo dimérico de Ag(I), (**1a**), y se recuperó con un rendimiento excelente. El complejo *trans*-[Pd{(Me)(NB)Imil}(py)(Cl)<sub>2</sub>] (**1b1**) se obtuvo con buen rendimiento, gracias a la reactividad de los enlaces Pd-Cl(puente) en **1b**. Las sales **L<sub>2</sub>** y **L<sub>3</sub>**, en presencia de una fuente de paladio, con ayuda de una base y en un medio de piridina formaron los complejos *trans*-[Pd(NHC)(py)(Cl)<sub>2</sub>] **2b** y **3b** con buenos rendimientos. Todos los complejos de Pd(II) se recuperaron como sólidos de color amarillo, descomponen a altas temperaturas y presentaron estabilidad en solución, a excepción de **1b**.

Los complejos neutros *cis*-[Pd(NHC)(PR<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>] (**XcY**) y los complejos iónicos *trans*-[Pd(NHC)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl (**XcYt**), donde **X**= **1-3** y **Y**= **1** (PPh<sub>3</sub>), **2** (PPh<sub>2</sub>Me), **3** (PPhMe<sub>2</sub>) y **4** (PMe<sub>3</sub>), fueron sintetizados a partir de diferentes rutas. Para los complejos de la serie 1 (**X**=1), se tomó ventaja de la reactividad de los enlaces Pd-Cl(puente) en el dímero **1b** frente a las distintas fosfinas. Los complejos de las series 2 y 3 (donde **X**= **2** y **3**, respectivamente) se obtuvieron a partir de reacciones de sustitución sobre los complejos **2b** y **3b** con las mismas fosfinas. Los complejos **XcY** mostraron tener una fosfina enlazada al átomo de Pd(II) orientada en posición *cis* al carbeno NHC. Mientras que los complejos **XcYt** se caracterizaron por ser especies iónicas y tener dos fosfinas enlazadas al átomo de paladio en posición *trans* entre sí. Todos los complejos presentaron estabilidad térmica y en solución, así como distintas solubilidades, la serie de compuestos **1c** se obtuvo con rendimientos moderados, la serie **2c** y **3c** se recuperaron con rendimientos de moderados a excelentes.

Los estudios preliminares *in vitro* de actividad antibacteriana mostraron que el complejo *cis*-[Pd{(Me)(NB)Imil}(PPh<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>] (**1c1**) presentó mayor inhibición frente a bacterias Gram-positivo, no obstante, en comparación con el antibiótico de referencia, la inhibición es moderada. El complejo *trans*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>Imil}(py)(Cl)<sub>2</sub>] (**2b**) no presentó una inhibición relevante en comparación con los resultados para **1c1**.

El compuesto *cis*-[Pd{(Me)(NB)Imil}(PPh<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>] (**1c1**), se utilizó como catalizador en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura, el cual fue el que mostró los mejores resultados de toda la serie, debido a sus propiedades electrónicas y estéricas. Presentó los mejores resultados al ser utilizado con una carga molar del 0.1 % mol, durante 24 horas de reacción haciendo uso de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como base para la activación del ácido

fenilborónico. Asimismo, bajo las mismas condiciones se evaluó la actividad catalítica del complejo *trans*-[Pd{(Me)(NB)Imil}(py)(Cl)<sub>2</sub>] (**1b1**) el cual mostró resultados satisfactorios

Todos los complejos obtenidos en este trabajo se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo y por resonancia magnética nuclear en una y dos dimensiones, los cuales fueron fundamentales para la elucidación estructural de los complejos descritos. Asimismo, los estudios espectroscópicos sirvieron como guía en cuanto a los patrones de reactividad lo cual es una contribución importante para este tipo de compuestos debido a la falta de información relevante de este tipo.

Los compuestos **1c1**, **1c2**, **1c41**, **2c2**, **2b** y **3b** se estudiaron por DRX de monocristal, estos estudios sirvieron tanto para corroborar las estructuras propuestas en solución como para proponer nuevas ideas en función de los resultados obtenidos, así como la caracterización de los mismos complejos. El complejo **1c1** también fue caracterizado por DRX de polvos, mismo que, en conjunto con la DRX de cristal único permitió determinar que se trata de un sólido cristalino con una única fase pura.



## **Capítulo IV. DESCRIPCIÓN DE PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES**

## IV.1. Material, reactivos y equipos

El material de vidrio y las cánulas ocupadas para las reacciones descritas se lavaron con agua y jabón, el agua se removió con acetona, y finalmente fueron secados en una estufa a 110 °C durante al menos 12 h.

Los disolventes que se utilizaron durante la elaboración de este proyecto como acetonitrilo (MeCN), diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF), metanol (MeOH), se secaron y purificaron previamente utilizando las técnicas descritas en la literatura[76]. El acetonitrilo se purificó con P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. El DCM y MeOH se secaron con CaH<sub>2</sub>. El secado del tetrahidrofurano (THF) se llevó a cabo con sodio metálico.

Los disolventes como la *N,N*-dimetilformamida (DMF), la piridina (py), la acetona y el éter etílico (Et<sub>2</sub>O), así como todos los reactivos, fueron grado reactivo (marca Aldrich) y se utilizaron sin purificación adicional.

Los productos obtenidos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas, como espectroscopía de infrarrojo (IR), espectrometría de masa de alta resolución (HRMS), resonancia magnética nuclear (RMN) y difracción de rayos X de monocristal.

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro GX Perkin Elmer FT-IR system. Los experimentos de HRMS se realizaron en un espectrómetro de masas micrOTOF II modelo Bruker, se utilizó un analizador de tiempo de vuelo (TOF), la entrada de la muestra se realizó mediante una bomba de inyección de flujo y como fuente de ionización se usó electrospray (ESI). Los experimentos de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz), <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100 MHz) y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (162 MHz se obtuvieron en un equipo Bruker 400 MHz, utilizando como disolventes CDCl<sub>3</sub> y DMSO-d<sub>6</sub> a temperatura ambiente.

La estructura de rayos X de los compuestos **1c1•H<sub>2</sub>O**, **1c2•CDCl<sub>3</sub>**, **1c4t**, y **3b** se colectaron en un difractor Oxford Diffraction CCD Gemini con radiación de Mo-K $\alpha$  monocromática con grafito y el complejo **2c2•CD<sub>3</sub>CN** utilizó radiación de Cu- K $\alpha$ . Los datos se integraron, escalaron, ordenaron y promediaron usando el paquete de software CrysAlis. La estructura se resolvió con el programa de solución de estructura SHELXS [77] usando el método directo y se refinó con SHELXL [78] mediante mínimos cuadrados en Olex2 [79].

La estructura de rayos X del complejo **2b** se obtuvo en un difractor marca Bruker D8 VENTURE Multi-scan utilizando radiación MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). La recopilación de datos, la determinación de la celda unitaria y la integración de marcos para este compuesto se llevaron a cabo utilizando el software Bruker APEX3 [80,81]. Se aplicó un método de corrección de absorción semiempírico (SADABS) [82]. La estructura se

resolvió mediante métodos directos, se completó mediante la síntesis subsecuente de diferencias de Fourier y se refinó mediante procedimientos de mínimos cuadrados de 16 matriz completa en procedimientos F 2 utilizando el paquete SHELX-2014-7 [78]. Los programas cristalográficos se utilizaron bajo la suite WINGX [83].

## IV.2. Síntesis de compuestos

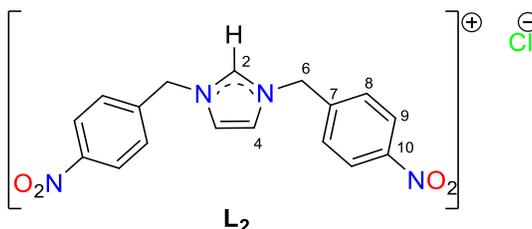
### Compuestos $\{(Me)(NB)Imo\}Cl$ ( $L_1$ ), $[AgCl\{(Me)(NB)Imil\}]_2$ (**1a**)

Los compuestos  $L_1$  y **1a** fueron preparados de acuerdo con lo descrito por nuestro grupo de investigación [9].



### IV.2.1 Sales de imidazolio

#### Compuesto $\{(NB)_2Imo\}Cl$ ( $L_2$ )



El ligante  $L_2$  se sintetizó a partir de la formación del imidazol monosustituido, mismo que produjo al hacer reaccionar 200.0 mg (2.9377 mmol) con 504.0 mg (2.9377 mmol) de cloruro de 4-nitrobencilo en presencia de 610.1 mg (4.4143 mmol) de carbonato de potasio en 10 mL de MeCN, la mezcla se agitó durante dos días a temperatura ambiente. Posteriormente, la mezcla se filtró con ayuda de un embudo Büchner y una bomba de vacío para remover el carbonato de potasio remanente, el disolvente se evaporó a vacío, el producto se redisolvió en 3 mL de DMF y se recuperó en un matraz Schlenk, a esta última solución se le añadieron 504.0 mg (2.9377 mmol) de cloruro de 4-nitrobencilo y se agitó por 4 días a 80°C, a continuación, a la mezcla de reacción se le adicionaron 20 mL de éter etílico y se dejó reposar durante una hora. Se observó la formación de un precipitado naranja, el disolvente se removió mediante un filtrado con cánula y al sólido se le hicieron lavados con acetona (6 x 10 mL). Finalmente, el sólido se secó en una línea de vacío para

eliminar trazas de disolvente. El compuesto  $\{(NB)_2Imo\}Cl$  (**L<sub>2</sub>**) se recuperó como un sólido (58 %, 638.1 mg), respecto de la masa ocupada de imidazol. P.F. 224-226 °C.

#### Datos espectroscópicos

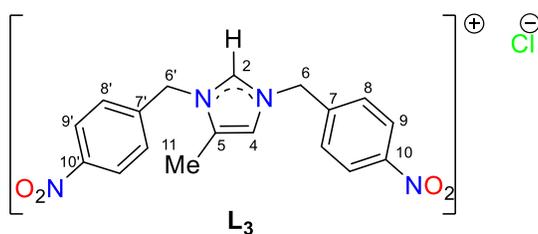
**RMN de <sup>1</sup>H de L<sub>2</sub>**, DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 9.73 (s, 1H, H<sup>2</sup>), 8.28 (A, 4H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 8.43 Hz, H<sup>9</sup>), 7.96 (s, 2H, H<sup>4</sup>), 7.72 (B, 4H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 8.37 Hz, H<sup>8</sup>), 5.68 (s, 4H, H<sup>6</sup>).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de L<sub>2</sub>**, DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 147.6 (s, 2C, C<sup>10</sup>), 142.0 (s, 2C, C<sup>7</sup>), 137.4 (s, 1C, C<sup>2</sup>), 129.6 (s, 4C, C<sup>8</sup>), 124.0 (s, 4C, C<sup>9</sup>), 123.2 (s, 2C, C<sup>4</sup>), 51.1 (s, 2C, C<sup>6</sup>).

**IR de L<sub>2</sub>**, KBr,  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), 3013 (bm, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2968-2923 (bd, st, C-H), 1606 (bm, st, C=C), 1518 (bf, st as NO<sub>2</sub>), 1447 (bd, st( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1346 (bf, st sy, NO<sub>2</sub>), 1152 (bm, st, C=N), 858 (bd, st ( $\gamma$ ), C-N), 729 (bm,  $\delta$  ring, NO<sub>2</sub>).

**HRMS (ESI) de L<sub>2</sub>**, [M-Cl]<sup>+</sup> para C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> *m/z*: 339.108781, calculada: 339.108761.

#### Compuesto $\{(NB)_2(4Me)Imo\}Cl$ (**L<sub>3</sub>**)



El ligante **L<sub>3</sub>** se sintetizó a partir de la formación del imidazol monosustituido, mismo que produjo al hacer reaccionar 200.0 mg (2.4360 mmol) con 418.0 mg (2.4360 mmol) de cloruro de 4-nitrobencilo en presencia de 511.2 mg (3.6987 mmol) de carbonato de potasio en 10 mL de MeCN, la mezcla agitó durante dos días a temperatura ambiente. Posteriormente, la mezcla se filtró con ayuda de un embudo Buchner y una bomba de vacío para remover el carbonato de potasio remanente, el disolvente se evaporó a vacío, el producto se redisolvió en 3 mL de DMF y se recuperó en un matraz Schlenk, a esta última solución se le añadieron 418.0 mg (2.4360 mmol) de cloruro de 4-nitrobencilo y se agitó por 4 días a 80°C, a continuación, a la mezcla de reacción se le adicionaron 20 mL de éter etílico y se dejó reposar durante una hora. Se observó la formación de un precipitado naranja, el disolvente se removió mediante un filtrado con cánula y al sólido se le hicieron lavados con MeCN (6 x 10 mL). Finalmente, el sólido se secó en una línea de vacío para eliminar trazas de disolvente. El compuesto  $\{(NB)_2(4Me)Imo\}Cl$  (**L<sub>3</sub>**) se recuperó como un sólido blanco (48 %, 452.4 mg), respecto de la masa de imidazol ocupada. Descompone a 229-239 °C.

### Datos espectroscópicos

**RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{L}_3$** , DMSO- $d_6$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 9.60 (s, 1H, H<sup>2</sup>), 8.29 (A, 2H,  $^3J_{AB}$  = 8.68 Hz, H<sup>9</sup>), 8.28 (A, 2H,  $^3J_{AB}$  = 8.80 Hz, H<sup>9</sup>), 7.73 (B, 2H,  $^3J_{AB}$  = 8.80 Hz, H<sup>8</sup>), 7.70 (s, 1H, H<sup>4</sup>), 7.62 (B, 2H,  $^3J_{AB}$  = 8.80 Hz, H<sup>8</sup>), 5.67 (s, 2H, H<sup>6</sup>), 5.64 (s, 2H, H<sup>6</sup>), 3.39 (s, 3H, H<sup>11</sup>).

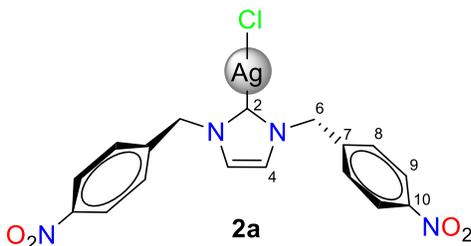
**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de  $\text{L}_3$** , DMSO- $d_6$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 147.6 (s, 1C, C<sup>10</sup>), 147.5 (s, 1C, C<sup>10</sup>), 142.1 (s, 1C, C<sup>7</sup>), 141.5 (s, 1C, C<sup>7</sup>), 137.2 (s, 1C, C<sup>2</sup>), 131.2 (s, 1C, C<sup>5</sup>), 129.7 (s, 2C, C<sup>8</sup>), 129.2 (s, 2C, C<sup>8</sup>), 124.2 (s, 2C, C<sup>9</sup>), 124.1 (s, 2C, C<sup>9</sup>), 120.1 (s, 1C, C<sup>4</sup>), 51.1 (s, 1C, C<sup>6</sup>), 48.9 (s, 1C, C<sup>6</sup>), 8.9 (s, 1C, C<sup>11</sup>).

**IR de  $\text{L}_3$** , KBr,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3108-3011 (bm, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2971 (bd, st, C-H), 1608 (bm, st, C=C), 1510 (bf, st as NO<sub>2</sub>), 1457 (bs, st( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1347 (bf, st sy, NO<sub>2</sub>), 1143 (bm, st, C $\equiv$ N), 860 (bd, st ( $\gamma$ ), C-N), 742 (bm,  $\delta$  ring, NO<sub>2</sub>).

**HRMS (ESI) de  $\text{L}_3$** , [M-Cl]<sup>+</sup> para C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>  $m/z$ : 353.121655, calculada: 353.124431.

### IV.2.2. Complejos [Ag(NHC)Cl]

#### Complejo [Ag{(NB)<sub>2</sub>Imil}Cl] (2a)



Se disolvieron 100 mg (0.2668 mmol) de la sal  $\text{L}_2$  en 2 mL de MeOH, esta solución se aforó a 10 mL con DCM y se le agregaron 30.9 mg (0.1334 mmol) de Ag<sub>2</sub>O, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas en ausencia de luz. Posteriormente, el disolvente se evaporó a vacío y el producto sólido se redisolvió en 2 mL de DMF, la mezcla se filtró a través de celita para remover materia prima que no reaccionó. En seguida, se le adicionaron 8 mL de éter etílico a la solución recuperada y se observó la formación de un precipitado, el disolvente se removió a mediante un filtrado con cánula y al sólido se le hicieron lavados con éter etílico para remover las trazas de DMF, el complejo [Ag{(NB)<sub>2</sub>Imil}Cl] (**2a**) se obtuvo como un sólido blanco-rosa (82 %, 105.7 mg). Descompone a 188-190 °C.

### Datos espectroscópicos

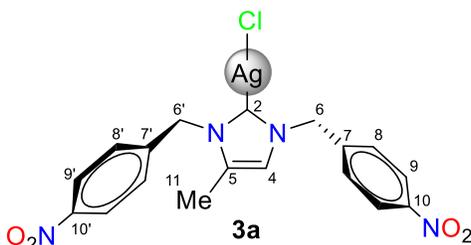
**RMN de  $^1\text{H}$  de 2a**, DMSO- $d_6$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.22 (A, 4H,  $^3J_{AB} = 8.72$  Hz,  $\text{H}^9$ ), 7.64 (s, 2H,  $\text{H}^4$ ) 7.48 (B, 4H,  $^3J_{AB} = 8.68$  Hz,  $\text{H}^8$ ), 5.53 (s, 4H,  $\text{H}^6$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de 2a**, DMSO- $d_6$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 180.3 (s, 1C,  $\text{C}^2$ ), 147.1 (s, 2C,  $\text{C}^{10}$ ), 144.7 (s, 4C,  $\text{C}^7$ ), 128.5 (s, 4C,  $\text{C}^8$ ), 123.9 (s, 4C,  $\text{C}^9$ ), 123.1 (s, 2C,  $\text{C}^4$ ), 53.4 (s, 2C,  $\text{C}^6$ ).

**IR de 2a**, KBr,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3134-3104 (bm, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2945 (bd, st, C-H), 1607 (bm, st, C=C), 1519 (bf, st as  $\text{NO}_2$ ), 1445-1410 (bm, st( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1344 (bf, st sy,  $\text{NO}_2$ ), 858 (bd, st ( $\gamma$ ), C-N), 731 (bm,  $\delta$  ring,  $\text{NO}_2$ ).

**HRMS (ESI) de 2a**,  $[\text{2M-Cl}]^+$  para  $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{AgN}_8\text{O}_8$   $m/z$ : 783.107554, calculada: 783.110240.

### Complejo $[\text{Ag}\{(\text{NB})_2(4\text{Me})\text{Imil}\}\text{Cl}]$ (3a)



50 mg (0.1286 mmol) de la sal **L<sub>3</sub>** se disolvieron en 1 mL de MeOH, esta solución se aforó a 5 mL con DCM y se le agregaron 14.9 mg (0.1334 mmol) de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas en ausencia de luz. La mezcla se filtró a través de celita para remover sólidos y el disolvente se evaporó a vacío. El complejo  $[\text{Ag}\{(\text{NB})_2(4\text{Me})\text{Imil}\}\text{Cl}]$  (**3a**) se obtuvo como un sólido rosa (90 %, 57.4 mg). Descompone a 78-80 °C.

### Datos espectroscópicos

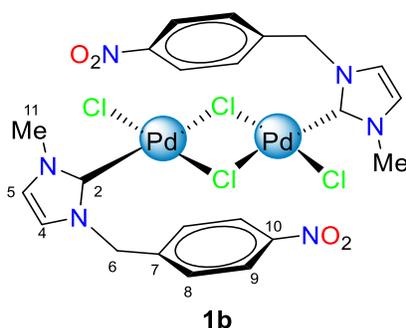
**RMN de  $^1\text{H}$  de 3a**,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.14 (A, 2H,  $^3J_{AB} = 8.74$  Hz,  $\text{H}^9$ ), 8.11 (A, 2H,  $^3J_{AB} = 8.74$  Hz,  $\text{H}^9$ ), 7.41 (B, 2H,  $^3J_{AB} = 8.92$  Hz,  $\text{H}^8$ ), 7.27 (B, 2H,  $^3J_{AB} = 8.92$  Hz,  $\text{H}^8$ ), 6.74 (s, 1H,  $\text{H}^4$ ), 5.50 (s, 2H,  $\text{H}^6$ ), 5.45 (s, 2H,  $\text{H}^6$ ), 2.03 (s, 3H,  $\text{H}^{11}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de 3a**,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 184.4 (s, 1C,  $\text{C}^2$ ), 148.0 (s, 1C,  $\text{C}^{10}$ ), 147.8 (s, 1C,  $\text{C}^{10}$ ), 143.1 (s, 1C,  $\text{C}^7$ ), 143.1 (s, 1C,  $\text{C}^7$ ), 131.3 (s, 1C,  $\text{C}^5$ ), 128.6 (s, 2C,  $\text{C}^8$ ), 127.6 (s, 2C,  $\text{C}^8$ ), 124.3 (s, 2C,  $\text{C}^9$ ), 124.3 (s, 2C,  $\text{C}^9$ ), 119.2 (s, 1C,  $\text{C}^4$ ), 54.8 (s, 1C,  $\text{C}^6$ ) 52.2 (s, 1C,  $\text{C}^6$ ), 10.0 (s, 1C,  $\text{C}^{11}$ ).

**IR de 3a**, KBr,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3107-3077 (bm, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2945 (bd, st, C-H), 1606 (bm, st, C=C), 1519 (bf, st as  $\text{NO}_2$ ), 1444-1394 (bd, st( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1345 (bf, st sy,  $\text{NO}_2$ ), 860 (bd, st ( $\gamma$ ), C-N), 736 (bm,  $\delta$  ring,  $\text{NO}_2$ ).

**HRMS (ESI) de 3a**,  $[2M-Cl]^+$  para  $C_{36}H_{32}AgN_8O_8$   $m/z$ : 811.127161, calculada: 811.138854.

### IV.2.3. Complejo $[Pd(\mu-Cl)\{(Me)(NB)Imil\}Cl]_2$ (**1b**)



25.0 mg de **1a** (Y mmol) se colocaron en un vial de 20 mL y se hicieron reaccionar en 2 mL de DCM junto con dos equivalentes de  $[Pd(MeCN)_2(Cl)_2]$  (18.0 mg, 0.0693 mmol) a baja temperatura durante 30 minutos. Posteriormente, la mezcla de reacción se filtró a través de celita y el disolvente se evaporó a vacío. Finalmente, el complejo  $[Pd(\mu-Cl)\{(Me)(NB)Imil\}Cl]_2$  (**1b**) se recuperó como un sólido amarillo (97 %, 26.6 mg).

#### Datos espectroscópicos

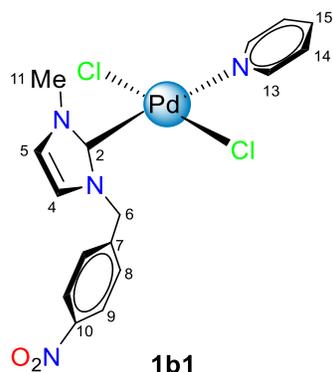
**RMN de  $^1H$  de 1b**,  $CDCl_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.24 (A, 2H,  $^3J_{AB} = 8.19$  Hz, H<sup>9</sup>), 7.61 (B, 2H,  $^3J_{AB} = 8.68$  Hz, H<sup>8</sup>), 6.97 (A, 1H,  $^3J_{AB} = 2.20$  Hz, H<sup>5</sup>), 6.79 (B, 1H,  $^3J_{AB} = 2.20$  Hz, H<sup>4</sup>), 5.89 (s, 2H, H<sup>6</sup>), 4.21 (s, 3H, H<sup>11</sup>).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  de 1b**,  $CDCl_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 148.3 (s, 1C, C<sup>10</sup>), 143.1 (s, 1C, C<sup>2</sup>), 142.1 (s, 1C, C<sup>7</sup>), 129.5 (s, 2C, C<sup>8</sup>), 124.6 (s, 1C, C<sup>5</sup>), 124.5 (s, 2C, C<sup>9</sup>), 122.2 (s, 1C, C<sup>4</sup>), 54.0 (s, 1C, C<sup>6</sup>), 38.5 (s, 1C, C<sup>11</sup>).

**IR de 1b**, KBr,  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ), 3165-3067 (bd, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2925 (bd, st, C-H), 1607 (bm, st, C=C), 1521 (bf, st as NO<sub>2</sub>), 1467-1405 (bm, st( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1347 (bf, st sy, NO<sub>2</sub>), 1143 (bm, st ( $\gamma$ ), C-N), 892 (bm,  $\delta$  ring, NO<sub>2</sub>).

#### IV.2.4. Complejos *trans*-[Pd(NHC)py(Cl)<sub>2</sub>]

##### Complejo *trans*-[Pd{(Me)(NB)Imil}(py)(Cl)<sub>2</sub>] (**1b1**)



El complejo **1b1** se sintetizó en dos pasos, como primer paso se siguió la metodología descrita para la síntesis de los complejos de la serie **1c** (paso uno), en donde se hicieron reaccionar a 25.0 mg (0.0347 mmol) del complejo de Ag(I) **1a**, con 18.0 mg (0.0693 mmol) del complejo [Pd(MeCN)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>] en DCM a baja temperatura durante ocho minutos en 3 mL de DCM, posteriormente, la mezcla de reacción se percoló en celita empaquetada para remover materia que no reaccionó, este primer paso llevó a la formación del dímero **1b**. 10  $\mu$ L de piridina (9.8 mg; 0.1236 mmol) le fueron adicionados a la solución recuperada, que contenía a **1b**, y se mantuvo bajo agitación durante otros ocho minutos a baja temperatura. La mezcla de reacción se tornó de un color amarillo intenso, el disolvente se evaporó a vacío y el sólido se lavó con éter etílico (3 x 3 mL) para remover la piridina que no reaccionó. Finalmente, el complejo *trans*-[Pd{(Me)(NB)Imil}(py)(Cl)<sub>2</sub>] (**1b1**) se recuperó como un sólido amarillo (~62%, 20.5 mg).

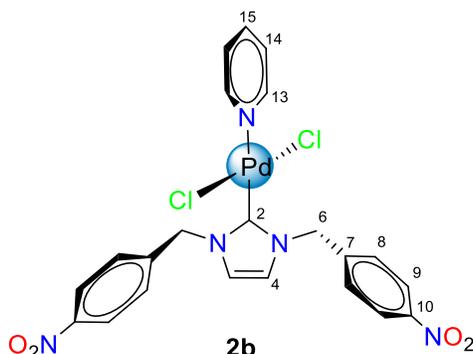
##### Datos espectroscópicos

**RMN de <sup>1</sup>H de 1b1**, CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.93 (dd, 2H,  $^3J_{H-1H}^1 = 6.60$  Hz,  $^4J_{H-1H}^1 = 1.71$  Hz, H<sup>13</sup>), 8.22 (A, 2H,  $^3J_{AB} = 8.93$  Hz, H<sup>9</sup>), 7.77 (tt, 1H,  $^3J_{H-1H}^1 = 7.62$  Hz,  $^4J_{H-1H}^1 = 1.67$  Hz, H<sup>15</sup>), 7.66 (B, 2H,  $^3J_{AB} = 8.80$  Hz, H<sup>8</sup>), 7.35 (ddd, 2H,  $^3J_{H-1H}^1 = 7.70$  Hz,  $^3J_{H-1H}^1 = 5.07$  Hz,  $^4J_{H-1H}^1 = 1.47$  Hz, H<sup>14</sup>), 6.97 (A, 1H,  $^3J_{AB} = 2.08$  Hz, H<sup>5</sup>), 6.79 (B, 1H,  $^3J_{AB} = 2.00$  Hz, H<sup>4</sup>), 5.93 (s, 2H, H<sup>6</sup>), 4.20 (s, 3H, H<sup>11</sup>).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de 1b1**, CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 151.4 (s, 1C, C<sup>2</sup>), 151.3 (s, 2C, C<sup>13</sup>), 148.2 (s, 1C, C<sup>10</sup>), 142.9 (s, 1C, C<sup>7</sup>), 138.3 (s, 1C, C<sup>15</sup>), 129.5 (s, 2C, C<sup>8</sup>), 124.7 (s, 2C, C<sup>14</sup>), 124.2 (s, 1C, C<sup>5</sup>), 124.2 (s, 2C, C<sup>9</sup>), 121.6 (s, 1C, C<sup>4</sup>), 53.8 (s, 1C, C<sup>6</sup>), 38.3 (s, 1C, C<sup>11</sup>).

**IR de 1b1**, KBr,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3107 (bd, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2943 (bd, st, C-H), 1604 (bm, st, C=C), 1522 (bf, st as NO<sub>2</sub>), 1448 (bm, st( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1346 (bf, st sy, NO<sub>2</sub>), 949 (bd, st ( $\gamma$ ), C-N), 734 (bm,  $\delta$  ring, NO<sub>2</sub>).

### Complejo *trans*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>Imil}(py)(Cl)<sub>2</sub>] (**2b**)



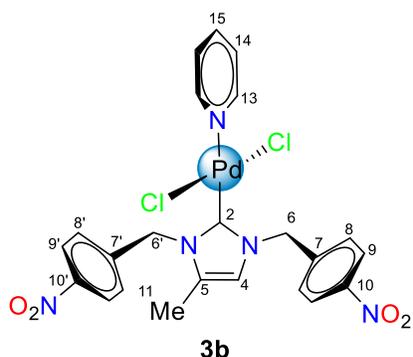
Una mezcla de PdCl<sub>2</sub> (23.6 mg, 0.1331 mmol), L<sub>2</sub> (50.0 mg, 0.1334 mmol) y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (93.3 mg, 0.6750 mmol) en una relación 1:1:5, respectivamente, se disolvió en 2 mL de piridina y se agitó durante 16 horas a 80 °C. De manera consecutiva, la mezcla de reacción se filtró con una cánula para recuperar el líquido y a este último se le adicionaron 8 mL de éter etílico para hacer precipitar el complejo de interés. La mezcla se enfrió durante 30 minutos y, posteriormente, se dejó reposar a temperatura ambiente hasta que se observó la formación de cristales amarillos. El líquido se removió mediante un filtrado con cánula y el sólido se lavó con éter etílico para remover las trazas de piridina libre (3 x 2 mL). El complejo *trans*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>Imil}(py)(Cl)<sub>2</sub>] (**2b**) se obtuvo como un sólido cristalino amarillo (87 %, 69.0 mg). Descompone a 224-226 °C.

### Datos espectroscópicos

**RMN de <sup>1</sup>H de 2b**, CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.89 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 6.60 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 1.71 Hz, H<sup>13</sup>), 8.27 (A, 4H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 8.80 Hz, H<sup>9</sup>), 7.79 (tt, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 7.65 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 1.65 Hz, H<sup>15</sup>), 7.71 (B, 4H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 8.93 Hz, H<sup>8</sup>), 7.36 (ddd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 7.70 Hz, J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 4.95 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 1.47 Hz, H<sup>14</sup>), 6.86 (s, 2H, H<sup>4</sup>), 6.00 (s, 4H, H<sup>6</sup>).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de 2b**, CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 153.5 (s, 1C, C<sup>2</sup>), 151.3 (s, 2C, C<sup>13</sup>), 148.2 (s, 2C, C<sup>10</sup>), 142.4 (s, 2C, C<sup>7</sup>), 138.5 (s, 1C, C<sup>15</sup>), 129.6 (s, 4C, C<sup>8</sup>), 124.8 (s, 2C, C<sup>14</sup>), 124.4 (s, 4C, C<sup>9</sup>), 122.6 (s, 2C, C<sup>4</sup>), 54.2 (s, 2C, C<sup>6</sup>).

**IR de 2b**, KBr,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3108-3078 (bm, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2925 (bd, st, C-H), 1606 (bm, st, C=C), 1519 (bf, st as NO<sub>2</sub>), 1448 (bm, st( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1441-1398 (bf, st sy, NO<sub>2</sub>), 825 (bd, st ( $\gamma$ ), C-N), 734 (bm,  $\delta$  ring, NO<sub>2</sub>).

**Complejo *trans*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>(4Me)Imil}(py)(Cl)<sub>2</sub>] (**3b**)**


Una mezcla de PdCl<sub>2</sub> (13.7 mg, 0.0773 mmol), **L<sub>3</sub>** (30.0 mg, 0.0771 mmol) y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (55.1 mg, 0.3987 mmol) en una relación 1:1:5, respectivamente, se disolvió en 1.5 mL de piridina y se agitó durante 16 horas a 80 °C. De manera consecutiva, la mezcla de reacción se filtró con una cánula para recuperar el líquido y a este último se le adicionaron 6 mL de éter etílico para hacer precipitar el complejo de interés. El líquido se removió mediante un filtrado con cánula y el sólido se lavó con éter etílico para remover las trazas de piridina libre (3 x 2 mL). El complejo *trans*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>(4Me)Imil}(py)(Cl)<sub>2</sub>] (**3b**) se obtuvo como un sólido amarillo (70 %, 37.4.0 mg). Descompone a 171-190 °C.

**Datos espectroscópicos**

**RMN de <sup>1</sup>H de 3b**, CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ (ppm): 8.86 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 6.48 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 1.59 Hz, H<sup>13</sup>), 8.26 (A, 2H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 8.68 Hz, H<sup>9</sup>), 8.26 (A, 2H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 8.80 Hz, H<sup>9</sup>), 7.75 (tt, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 7.58 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 1.65 Hz, H<sup>15</sup>), 7.72 (B, 2H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 8.80 Hz, H<sup>8</sup>), 7.65 (B, 2H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 8.40 Hz, H<sup>8</sup>), 7.32 (ddd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 7.58 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 5.81, <sup>4</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 1.53 Hz, H<sup>14</sup>), 6.63 (s, 1H, H<sup>4</sup>), 6.00 (s, 2H, H<sup>6</sup>), 5.95 (s, 2H, H<sup>6</sup>), 1.97 (s, 3H, H<sup>11</sup>).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de 3b**, CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ (ppm): 152.5 (s, 1C, C<sup>2</sup>), 151.3 (s, 2C, C<sup>13</sup>), 148.1 (s, 1C, C<sup>10</sup>), 147.9 (s, 1C, C<sup>10</sup>), 142.9 (s, 1C, C<sup>7</sup>), 142.7 (s, 1C, C<sup>7</sup>), 138.4 (s, 1C, C<sup>15</sup>), 132.1 (s, 1C, C<sup>5</sup>), 129.6 (s, 2C, C<sup>8</sup>), 128.5 (s, 2C, C<sup>8</sup>), 124.7 (s, 2C, C<sup>14</sup>), 124.3 (s, 4C, C<sup>9,9</sup>), 119.8 (s, 1C, C<sup>4</sup>), 54.8 (s, 1C, C<sup>6</sup>), 52.2 (s, 1C, C<sup>6</sup>), 10.0 (s, 1C, C<sup>11</sup>).

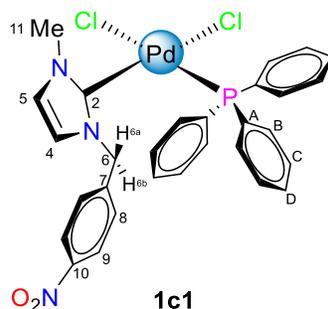
**IR de 3b**, KBr, ν (cm<sup>-1</sup>), 3108-3076 (bm, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2927 (bd, st, C-H), 1605 (bm, st, C=C), 1519 (bf, st as NO<sub>2</sub>), 1448 (bd, st(γ), C=C y C=N), 1344 (bf, st sy, NO<sub>2</sub>), 860 (bd, st (γ), C-N), 762 (bm, δ ring, NO<sub>2</sub>).

### IV.2.3. Complejos *cis*-[Pd(NHC)(PR<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>] y *trans*-[Pd(NHC)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl

#### IV.2.3.1 Serie UNO

Los complejos de la serie **1c** se sintetizaron en dos pasos; como primer paso, se hicieron reaccionar a 25.0 mg (0.0347 mmol) del complejo de Ag(I) **1a**, con 18.0 mg (0.0693 mmol) del complejo [Pd(MeCN)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>] en DCM a baja temperatura durante 30 minutos en tres mL de DCM, posteriormente, la mezcla de reacción se percoló en celita empaquetada para remover materia que no reaccionó, este primer paso llevó a la formación del dímero **1b**. A la solución recuperada se le adicionó la fosfina correspondiente para formar los complejos **1c1**, **1c2**, **1c2t**, **1c3t** y **1c4t**.

#### Complejo *cis*-[Pd{(Me)(NB)Imil}(PPh<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>] (**1c1**)



A la mezcla de reacción que contenía a **1b** se le añadieron 18.0 mg de trifetilfosfina (0.0693 mmol) y se mantuvo bajo agitación durante otros 30 minutos a baja temperatura. A la mezcla de reacción se le adicionaron 15 mL de éter etílico para formar un precipitado blanco que se lavó con cloroformo, el disolvente se removió mediante un filtrado con cánula y el complejo *cis*-[Pd{(Me)(NB)Imil}(PPh<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>] (**1c1**) se recuperó como un sólido blanco (~66%, 18.1 mg). Descompone a 130-146 °C.

#### Datos espectroscópicos

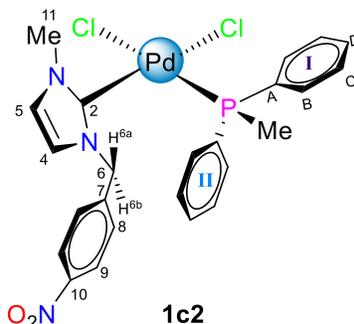
**RMN de <sup>1</sup>H de 1c1**, DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz, δ (ppm): 8.11 (A, 2H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 8.57 Hz, H<sup>9</sup>), 7.63 (B, 2H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 8.41 Hz, H<sup>8</sup>), 7.48 (m, 15H, H<sup>B,C,D</sup>), 7.07 (A, 1H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 2.00 Hz, H<sup>5</sup>), 6.96 (B, 1H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 2.02 Hz, H<sup>4</sup>), 5.69 (A, 1H, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub>= 15.28 Hz, H<sup>6a</sup>), 4.94 (B, 1H, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub>= 15.28 Hz, H<sup>6b</sup>), 3.59 (s, 3H, H<sup>11</sup>).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de 1c1**, DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz, δ (ppm): 159.9 (s, 1C, C<sup>2</sup>), 147.2 (s, 1C, C<sup>10</sup>), 143.1 (s, 1C, C<sup>7</sup>), 133.8 (d, 6C, <sup>2</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 11.00 Hz, C<sup>B</sup>), 132.9 (s, 3C, C<sup>A</sup>), 131.3 (s, 3C, C<sup>D</sup>), 129.8 (s, 2C, C<sup>8</sup>), 128.7 (d, 6C, <sup>3</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 11.00 Hz, C<sup>C</sup>), 124.6 (s, 1C, C<sup>5</sup>), 123.5 (s, 2C, C<sup>9</sup>), 122.3 (s, 1C, C<sup>4</sup>), 52.4 (s, 1C, C<sup>6</sup>), 37.2 (s, 1C, C<sup>11</sup>).

**RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de 1c1**, DMSO-d<sub>6</sub>, 162 MHz, δ (ppm): 26.7 (s, 1P, P).

**IR de 1c1**, KBr,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3165-3067 (bd, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2925 (bd, st, C-H), 1607 (bm, st, C=C), 1521 (bf, st as NO<sub>2</sub>), 1347 (bf, st sy, NO<sub>2</sub>), 1143 (bm, st ( $\gamma$ ), C-N), 892 (bm,  $\delta$  ring, NO<sub>2</sub>).

**Complejo *cis*-[Pd{(Me)(NB)Imil}(PPh<sub>2</sub>Me)(Cl)<sub>2</sub>] (1c2)**



A la mezcla de reacción que contenía a **1b** se le añadieron 13  $\mu\text{L}$  de difenilmetilfosfina (13.9 mg; 0.0693 mmol) y se mantuvo bajo agitación durante 30 minutos a baja temperatura. La mezcla de reacción se tornó color amarillo y se concentró evaporando a vacío una gran parte del disolvente, esta última mezcla se purificó por cromatografía en capa fina, utilizando placas de sílica gel y una mezcla hexano:DCM:MeCN (2:2:1) como eluyente. Se logró recuperar una fracción, en donde se encontraba el complejo *cis*-[Pd{(Me)(NB)Imil}(PPh<sub>2</sub>Me)Cl<sub>2</sub>] (**1c2**) (7 %, 2.0 mg).

**Datos espectroscópicos**

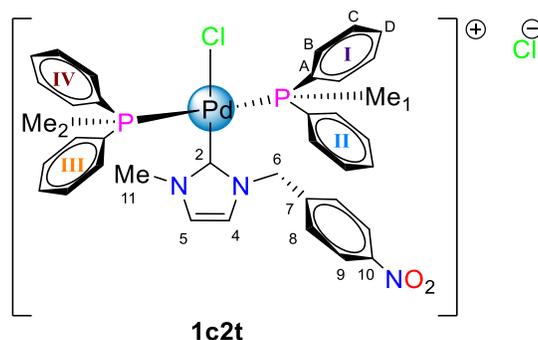
**RMN de <sup>1</sup>H de 1c2**, CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.14 (A, 2H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 8.68 Hz, H<sup>9</sup>), 7.65 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>= 12.10 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>= 6.97 Hz, H<sup>B</sup>), 7.57 (B, 2H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 8.68 Hz, H<sup>8</sup>), 7.51 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>= 11.86 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>= 6.97 Hz, H<sup>IB</sup>), 7.46 (m, 2H, H<sup>ID, IID</sup>), 7.38 (m, 4H, H<sup>IC, IIC</sup>), 6.64 (A, 1H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 2.08 Hz, H<sup>4</sup>), 6.35 (B, 1H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 2.08 Hz, H<sup>5</sup>), 6.00 (A, 1H, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub>= 14.79 Hz, H<sup>6a</sup>), 4.76 (B, 1H, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub>= 14.79 Hz, H<sup>6b</sup>), 3.74 (s, 3H, H<sup>11</sup>), 2.27 (d, 3H, <sup>2</sup>J<sub>H-<sup>31</sup>P</sub>= 11.62 Hz, H<sup>PMe</sup>).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de 1c2**, CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 163.9 (s, 1C, C<sup>2</sup>), 148.3 (s, 1C, C<sup>10</sup>), 141.5 (s, 1C, C<sup>7</sup>), 133.8 (s, 1C, C<sup>IA</sup>), 133.6 (s, 1C, C<sup>IIA</sup>), 132.7 (d, 2C, <sup>2</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 11.00 Hz, C<sup>IB</sup>), 132.1 (d, 2C, <sup>2</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 10.27 Hz, C<sup>IB</sup>), 131.5 (s, 1C, C<sup>ID</sup>), 131.3 (s, 1C, C<sup>IID</sup>), 130.0 (s, 2C, C<sup>8</sup>), 129.1 (d, 2C, <sup>3</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 10.27 Hz, C<sup>IC</sup>), 129.0 (d, 2C, <sup>3</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 11.00 Hz, C<sup>IIC</sup>), 124.2 (s, 2C, C<sup>9</sup>), 124.0 (s, 1C, C<sup>5</sup>), 120.9 (s, 1C, C<sup>4</sup>), 53.7 (s, 1C, C<sup>6</sup>), 38.1 (s, 1C, C<sup>11</sup>), 15.6 (d, <sup>1</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 35.75 Hz 1C, C<sup>PMe</sup>).

**RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de 1c2**, CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz,  $\delta$  (ppm): 15.5 (s, 1P, P).

**IR de 1c2**, KBr,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3055 (bd, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2979 (bd, st, C-H), 1606 (bd, st, C=C), 1520 (bf, st as NO<sub>2</sub>), 1345 (bf, st sy, NO<sub>2</sub>), 1102 (bm, st ( $\gamma$ ), C-N), 889 (bm,  $\delta$  ring, NO<sub>2</sub>).

### Complejo *trans*-[Pd{(Me)(NB)Imil}(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>Cl]Cl (**1c2t**)



A la mezcla de reacción que contenía a **1b** (35.8 mg, 0.0454 mmol) se le añadieron 75  $\mu$ L de difenilmetilfosfina (72 mg; 0.3631 mmol) y se mantuvo bajo agitación durante 30 minutos a baja temperatura. La mezcla de reacción se tornó color amarillo y se le adicionaron 15 mL de éter etílico formando un precipitado blanco-amarillo, el disolvente se removió mediante un filtrado con cánula y el complejo *trans*-[Pd{(Me)(NB)Imil}(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>Cl]Cl (**1c2t**) (~86 % 62.9 mg). Descompone a 130-146 °C.

#### Datos espectroscópicos

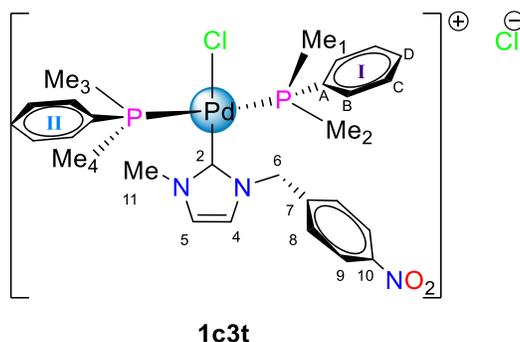
**RMN de <sup>1</sup>H de 1c2t**, DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.03 (A, 2H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 8.80 Hz, H<sup>9</sup>), 7.49 (m, 8H, H<sup>B</sup>), 7.34 (m, 12H, H<sup>C,D</sup>), 7.34 (B, 2H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 8.93 Hz, H<sup>8</sup>), 7.14 (A, 1H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 1.96 Hz, H<sup>4</sup>), 6.08 (B, 1H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 2.08 Hz, H<sup>5</sup>), 5.12 (s, 2H, H<sup>6</sup>), 3.55 (s, 3H, H<sup>11</sup>), 2.07 (d, 3H, <sup>2</sup>J<sup>1</sup><sub>H-<sup>31</sup>P</sub>= 3.55 Hz, H<sup>PMe1</sup>), 2.06 (d, 3H, <sup>2</sup>J<sup>1</sup><sub>H-<sup>31</sup>P</sub>= 3.67 Hz, H<sup>PMe2</sup>).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de 1c2t**, DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 159.8 (s, 1C, C<sup>2</sup>), 147.1 (s, 1C, C<sup>10</sup>), 141.6 (s, 1C, C<sup>7</sup>), 132.6 (d, 2C, <sup>2</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 6.60 Hz, C<sup>IB</sup>), 132.6 (d, 2C, <sup>2</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 6.60 Hz, C<sup>IB</sup>), 132.3 (d, 2C, <sup>2</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 6.24 Hz, C<sup>IIIB</sup>), 132.1 (d, 2C, <sup>2</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 6.24 Hz, C<sup>IVB</sup>), 131.4 (s, 4C, C<sup>A</sup>), 131.4 (s, 1C, C<sup>ID</sup>), 131.2 (s, 1C, C<sup>IID</sup>), 131.0 (s, 1C, C<sup>IIID</sup>), 130.8 (s, 1C, C<sup>IVD</sup>), 129.1 (s, 2C, C<sup>8</sup>), 128.8 (d, 4C, <sup>3</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 11.00 Hz, C<sup>I,IIIC</sup>), 128.8 (d, 4C, <sup>3</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 11.00 Hz, C<sup>II,IVC</sup>), 125.0 (s, 1C, C<sup>5</sup>), 124.3 (s, 1C, C<sup>4</sup>), 123.8 (s, 2C, C<sup>9</sup>), 53.0 (s, 1C, C<sup>6</sup>), 37.6 (s, 1C, C<sup>11</sup>), 12.1 (d, 1C, <sup>1</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 16.14 Hz, C<sup>PMe1</sup>), 11.9 (d, 1C, <sup>1</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 15.77 Hz, C<sup>PMe2</sup>).

**RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de 1c2t**, DMSO-d<sub>6</sub>, 162 MHz,  $\delta$  (ppm): 9.4 (s, 2P, P).

**IR de 1c2t**,  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), 3055 (bd, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2979 (bd, st, C-H), 1606 (bm, st, C=C), 1520 (bf, st as NO<sub>2</sub>), 1345 (bf, st sy, NO<sub>2</sub>), 1102 (bm, st ( $\gamma$ ), C-N), 734 (bm,  $\delta$  ring, NO<sub>2</sub>).

**Complejo *trans*-[Pd{(Me)(NB)Imil}(PPhMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl (**1c3t**)**



A la mezcla de reacción que contenía a **1b** se le añadieron 40  $\mu$ L de fenildimetilfosfina (38.4 mg; 0.2780 mmol) y se mantuvo bajo agitación durante treinta minutos a baja temperatura. La mezcla de reacción se tornó de un color amarillo intenso, a la mezcla de reacción se le añadieron 15 mL de éter etílico, y se observó la formación de una emulsión amarilla. A continuación, la mezcla se agitó durante 30 minutos para romper la emulsión y precipitar el producto. Finalmente, el disolvente se extrajo mediante un filtrado con cánula y el complejo *trans*-[Pd{(Me)(NB)Imil}(PPhMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl (**1c3t**) se recuperó como un sólido amarillo (44 %, 15.2 mg). Descompone a 100-120 °C.

**Datos espectroscópicos**

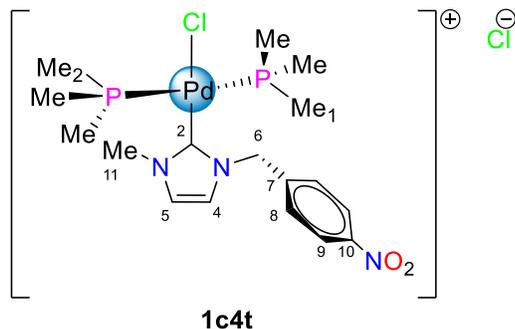
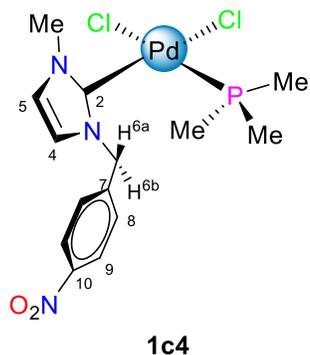
**RMN de <sup>1</sup>H de 1c3t**, DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.13 (A, 2H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 8.80 Hz, H<sup>9</sup>), 7.49 (m, 4H, H<sup>I,II</sup>B), 7.47 (A, 1H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 1.96 Hz, H<sup>4</sup>), 7.44 (B, 1H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 1.83 Hz, H<sup>5</sup>), 7.40 (B, 2H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 8.80 Hz, H<sup>8</sup>), 7.39 (m, 6H, H<sup>I,II</sup>D,C), 5.25 (s, 2H, H<sup>6</sup>), 3.55 (s, 3H, H<sup>11</sup>), 1.59 (d, 6H, <sup>2</sup>J<sup>1</sup><sub>H-<sup>31</sup>P</sub>= 3.67 Hz, H<sup>PMe2</sup>), 1.58 (d, 6H, <sup>2</sup>J<sup>1</sup><sub>H-<sup>31</sup>P</sub>= 3.67 Hz, H<sup>PMe1</sup>).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de 1c3t**, DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 160.2 (s, 1C, C<sup>2</sup>), 147.1 (s, 1C, C<sup>10</sup>), 142.4 (s, 1C, C<sup>7</sup>), 132.5 (d, 1C, <sup>1</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 23.84 Hz, C<sup>A</sup>), 132.0 (d, 1C, <sup>1</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 24.21 Hz, C<sup>IIA</sup>), 130.8 (d, 2C, <sup>2</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 6.24 Hz, C<sup>IB</sup>), 130.7 (d, 2C, <sup>2</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 5.87 Hz, C<sup>II</sup>B), 130.6 (s, 2C, C<sup>I,II</sup>D), 128.8 (s 1C C<sup>8</sup>), 128.7 (d, 2C, <sup>3</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 4.77 Hz, C<sup>IC</sup>), 128.6 (d, 4C, <sup>3</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 5.14 Hz, C<sup>II</sup>C), 125.3 (s, 1C, C<sup>5</sup>), 124.5 (s, 1C, C<sup>4</sup>), 123.9 (s, 2C, C<sup>9</sup>), 52.8 (s, 1C, C<sup>6</sup>), 35.5 (s, 1C, C<sup>11</sup>), 12.4 (A, 2C, <sup>1</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 15.77 Hz, C<sup>PMe1,3</sup>), 12.1 (B, 2C, <sup>1</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 15.77 Hz, C<sup>PMe2,4</sup>).

**RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de 1c3t**, DMSO-d<sub>6</sub>, 162 MHz,  $\delta$  (ppm): -2.3 (s, 1P, P).

**IR de 1c3t**, KBr  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), 3167-3079 (bd, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2924 (bd, st, C-H), 1605 (bm, st, C=C), 1519 (bf, st as NO<sub>2</sub>), 1347 (bf, st sy, NO<sub>2</sub>), 1163 (bm, st ( $\gamma$ ), C-N), 735 (bm,  $\delta$  ring, NO<sub>2</sub>).

Complejos *cis*-[Pd{(Me)(NB)Imil}(PMe<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>] (1c4) y *trans*-[Pd{(Me)(NB)Imil}(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl (1c4t)



A la mezcla de reacción que contenía a **1b** se le añadieron 0.27 mL de una solución 1.0 M de trimetilfosfina (20.5 mg; 0.2700 mmol), y se mantuvo bajo agitación durante treinta minutos a baja temperatura. La mezcla de reacción se tornó a una emulsión blanca, a la mezcla de reacción se le añadieron 15 mL de éter etílico. A continuación, se agitó durante 30 minutos para romper la emulsión y precipitar el producto. Finalmente, el disolvente se extrajo mediante un filtrado con cánula y el complejo *trans*-[Pd{(Me)(NB)Imil}(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl (**1c4t**) se recuperó como un sólido blanco (~72 %, 27.1 mg). Descompone a 135-165 °C. El complejo *cis*-[Pd{(Me)(NB)Imil}(PMe<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>] (**1c4**) se obtuvo en cantidades traza y se identificó en el espectro de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}.

**Datos espectroscópicos**

**RMN de <sup>1</sup>H de 1c4t**, DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz, δ (ppm): 8.36 (A, 2H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 8.80 Hz, H<sup>9</sup>), 7.93 (A, 1H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 2.08 Hz, H<sup>4</sup>), 7.75 (B, 1H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 1.96 Hz, H<sup>5</sup>), 7.72 (B, 2H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 8.80 Hz, H<sup>8</sup>), 5.54 (s, 2H, H<sup>6</sup>), 3.86 (s, 3H, H<sup>11</sup>), 1.18 (d, 9H, <sup>2</sup>J<sup>1</sup><sub>H-<sup>31</sup>P</sub>= 3.79 Hz, H<sup>PMe2</sup>), 1.17 (d, 9H, <sup>2</sup>J<sup>1</sup><sub>H-<sup>31</sup>P</sub>= 3.79 Hz, H<sup>PMe1</sup>),

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de 1c4t**, DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz, δ (ppm): 161.9 (s, 1C, C<sup>2</sup>), 147.9 (s, 1C, C<sup>10</sup>), 143.6 (s, 1C, C<sup>7</sup>), 129.9 (s, 2C, C<sup>8</sup>), 125.7 (s, 1C, C<sup>5</sup>), 125.3 (s, 1C, C<sup>4</sup>), 124.6 (s, 2C, C<sup>9</sup>), 53.5 (s, 1C, C<sup>6</sup>), 38.2 (s, 1C, C<sup>11</sup>), 13.5 (d, 3C, <sup>1</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 16.14 Hz, C<sup>PMe2</sup>), 13.4 (d, 3C, <sup>1</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 16.14 Hz, C<sup>PMe1</sup>).

**RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de 1c4t**, DMSO-d<sub>6</sub>, 162 MHz, δ (ppm): -8.5 (s, 1P, P).

**IR de 1c4t**, KBr, ν (cm<sup>-1</sup>), 3166-3077 (bd, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2923 (bd, st, C-H), 1606 (bm, st, C=C), 1522 (bf, st as NO<sub>2</sub>), 1349 (bf, st sy, NO<sub>2</sub>), 1110 (bm, st (γ), C-N), 736 (bm, δ ring, NO<sub>2</sub>).

**RMN de <sup>1</sup>H de 1c4**, DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz, δ (ppm): 8.24 (A, 2H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 8.80 Hz, H<sup>9</sup>), 7.74 (B, 2H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 8.93 Hz, H<sup>8</sup>), 7.52 (A, 1H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 2.08 Hz, H<sup>5</sup>), 7.40 (B, 1H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 2.08 Hz, H<sup>4</sup>), 5.81

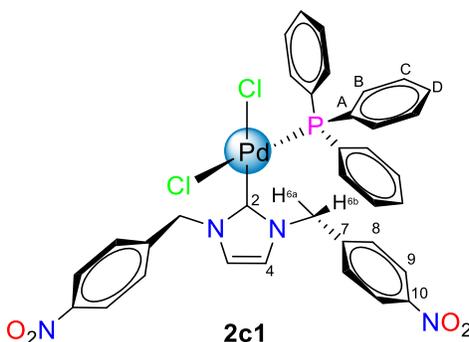
(A, 1H,  $^2J_{AB} = 15.41$  Hz, H<sup>6a</sup>), 5.56 (B, 1H,  $^2J_{AB} = 16.75$  Hz, H<sup>6b</sup>), 3.89 (s, 3H, C<sup>11</sup>), 1.30 (d, 9H,  $^2J_{H-^{31}P} = 12.10$  Hz, H<sup>PMe</sup>).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  de **1c4****, DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 162.3 (s, 1C, C<sup>2</sup>), 147.7 (s, 1C, C<sup>10</sup>), 144.3 (s, 1C, C<sup>7</sup>), 130.1 (s, 2C, C<sup>8</sup>), 125.1 (s, 1C, C<sup>5</sup>), 124.1 (s, 2C, C<sup>9</sup>), 122.9 (s, 1C, C<sup>4</sup>), 53.1 (s, 1C, C<sup>6</sup>), 37.9 (s, 1C, C<sup>11</sup>), 15.3 (d, 3C,  $^1J_{C-^{31}P} = 35.95$  Hz, C<sup>PMe2</sup>).

**RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  de **1c4****, DMSO-d<sub>6</sub>, 162 MHz,  $\delta$  (ppm): 2.3 (s, 1P, P).

### IV.2.3.2 Serie DOS

#### Complejo *cis*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>Imil}(PPh<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>] (**2c1**)



25 mg (0.0420 mmol) de [Pd{(NB)<sub>2</sub>Im}(py)(Cl)<sub>2</sub>] (**2b**) se disolvieron en 2 mL de DCM y se agitaron mientras se adicionaban 11.0 mg (0.0419 mmol) de trifenilfosfina, la mezcla se agitó durante dos horas a temperatura ambiente. Se observó la formación de un precipitado blanco, el disolvente se extrajo con una pipeta Pasteur y, finalmente, se lavó con DCM (3 x 2 mL). El complejo *cis*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>Imil}(PPh<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>] (**2c1**) se obtuvo como un sólido blanco (97 % 31.7 mg). Descompone a 255-270 °C.

#### Datos espectroscópicos

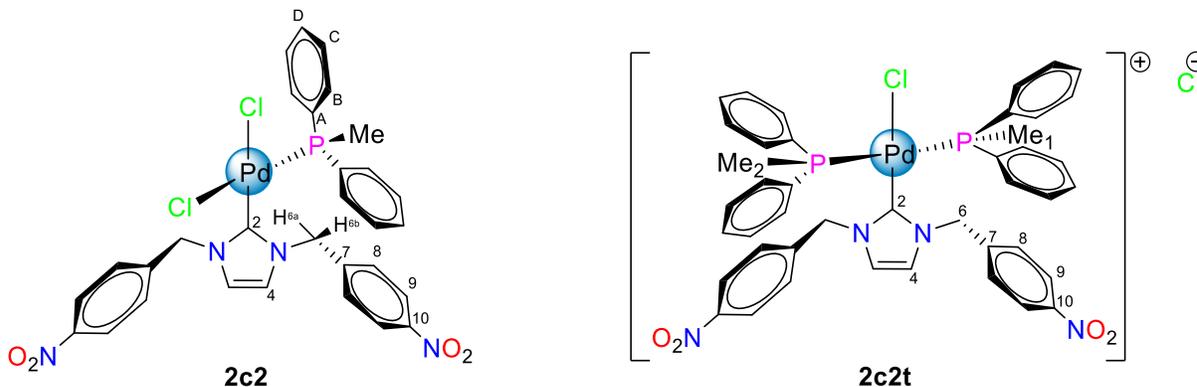
**RMN de  $^1H$  de **2c1****, DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.14 (A, 4H,  $^3J_{AB} = 8.80$  Hz, H<sup>9</sup>), 7.67 (B, 4H,  $^3J_{AB} = 8.80$  Hz, H<sup>8</sup>), 7.50 (m, 15H, H<sup>B,D,C</sup>), 7.08 (s, 2H, H<sup>4</sup>), 5.74 (A, 2H,  $^3J_{AB} = 16.14$  Hz, H<sup>6a</sup>), 5.01 (B, 2H,  $^3J_{AB} = 15.16$  Hz, H<sup>6b</sup>).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  de **2c1****, DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 161.7 (s, 1C, C<sup>2</sup>), 147.7 (s, 2C, C<sup>10</sup>), 143.3 (s, 2C, C<sup>7</sup>), 138.3 (s, 3C, C<sup>A</sup>), 134.3 (d, 6C,  $^2J_{C-^{31}P} = 11.00$  Hz, C<sup>B</sup>), 130.3 (s, 3C, C<sup>D</sup>), 129.4 (s, 4C, C<sup>8</sup>), 128.7 (d, 6C,  $^3J_{C-^{31}P} = 11.00$  Hz, C<sup>C</sup>), 124.0 (s, 4C, C<sup>9</sup>), 123.9 (s, 2C, C<sup>4</sup>), 53.2 (s, 2C, C<sup>6</sup>).

**RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  de **2c1****, DMSO-d<sub>6</sub>, 162 MHz,  $\delta$  (ppm): 26.6 (s, 1P, P).

**IR de 2c1**, KBr,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3089 (bm, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2934 (bd, st, C-H), 1606 (bm, st, C=C), 1519 (bf, st as NO<sub>2</sub>), 1342 (bf, st sy, NO<sub>2</sub>), 1096 (bm, st ( $\gamma$ ), C-N), 735 (bm,  $\delta$  ring, NO<sub>2</sub>).

### Complejo *cis*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>Imil}(PPh<sub>2</sub>Me)(Cl)<sub>2</sub>] (2c2)



25 mg (0.0420 mmol) de [Pd{(NB)<sub>2</sub>Imil}(py)(Cl)<sub>2</sub>] (**2b**) se disolvieron en 2 mL de DCM y se agitaron mientras se adicionaban 10  $\mu\text{L}$  (9.62 mg, 0.0481 mmol) de difenilmetilfosfina, la mezcla se agitó durante dos horas a temperatura ambiente. A la mezcla de reacción se le adicionaron 10 mL de éter etílico y se formó una emulsión, esta última se agitó durante 30 minutos para lograr la separación del sólido. Finalmente, el líquido se extrajo mediante un filtrado con cánula. El complejo *cis*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>Imil}(PPh<sub>2</sub>Me)(Cl)<sub>2</sub>] (**2c2**) se obtuvo como un sólido naranja-blanco (~96 %, 29.4 mg). Descompone a 130-140 °C. El complejo *trans*-Pd{(NB)<sub>2</sub>Imil}(PPh<sub>2</sub>Me)2Cl]Cl (**2c2t**) se obtuvo en cantidades traza y se identificó en el espectro de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}.

### Datos espectroscópicos

**RMN de <sup>1</sup>H de 2c2**, DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.21 (A, 4H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 8.68 Hz, H<sup>9</sup>), 7.71 (B, 4H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 8.80 Hz, H<sup>8</sup>), 7.62 (m, 4H, H<sup>B</sup>), 7.47 (m, 2H, H<sup>D</sup>), 7.41 (m, 4H, H<sup>C</sup>), 7.05 (s, 2H, H<sup>4</sup>), 5.88 (A, 2H, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub>= 15.53 Hz, H<sup>6a</sup>), 5.22 (B, 2H, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub>= 15.41 Hz, H<sup>6b</sup>), 2.18 (d, 3H, <sup>2</sup>J<sub>H-<sup>31</sup>P</sub>= 11.49 Hz, H<sup>PMe</sup>)

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de 2c2**, DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 163.0 (s, 1C, C<sup>2</sup>), 147.2 (s, 2C, C<sup>10</sup>), 143.2 (s, 2C, C<sup>7</sup>), 132.4 (d, 4C, <sup>2</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 11.00 Hz, C<sup>B</sup>) 131.2 (s, 2C, C<sup>A</sup>), 130.8 (s, 2C, C<sup>D</sup>) 129.7 (s, 4C, C<sup>8</sup>), 128.5 (d, 4C, <sup>3</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 11.59 Hz, C<sup>C</sup>), 123.6 (s, 4C, C<sup>9</sup>), 123.2 (s, 2C, C<sup>4</sup>), 54.9 (s, 2C, C<sup>6</sup>), 13.7 (d, 1C, <sup>1</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub> = 36.22 Hz, C<sup>PMe</sup>).

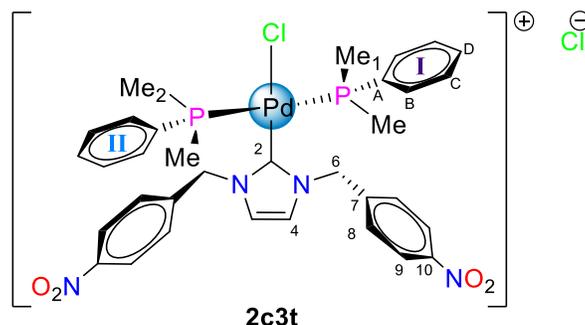
**RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de 2c2**, DMSO-d<sub>6</sub>, 162 MHz,  $\delta$  (ppm): 16.3 (s, 1P, P).

**IR de 2c2**, KBr,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3079 (bm, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2921 (bd, st, C-H), 1607 (bm, st, C=C), 1520 (bf, st as NO<sub>2</sub>), 1345 (bf, st sy, NO<sub>2</sub>), 1102 (bd, st ( $\gamma$ ), C-N), 734 (bm,  $\delta$  ring, NO<sub>2</sub>).

**RMN de  $^1\text{H}$  de **2c2t****, DMSO- $d_6$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 1.98 (d, 3H,  $^2J_{H-^{31}P} = 3.79$  Hz,  $\text{H}^{\text{PMe}_2}$ ), 1.97 (d, 3H,  $^2J_{H-^{31}P} = 3.67$  Hz,  $\text{H}^{\text{PMe}_1}$ ).

**RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **2c2t****, DMSO- $d_6$ , 162 MHz,  $\delta$  (ppm): 9.0 (s, 1P, P).

### Complejo *trans*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>Imil}(PPhMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl (**2c3t**)



25 mg (0.0420 mmol) de [Pd{(NB)<sub>2</sub>Imil}(py)(Cl)<sub>2</sub>] (**2b**) se disolvieron en 2 mL de DCM y se agitaron mientras se adicionaban 24  $\mu\text{L}$  (23.2 mg, 0.1680 mmol) de fenildimetilfosfina, la mezcla se agitó durante dos horas a temperatura ambiente. A la mezcla de reacción se le adicionaron 10 mL de éter etílico y se formó una emulsión, esta última se agitó durante 30 minutos para lograr la separación del sólido. Finalmente, el líquido se extrajo mediante un filtrado con cánula. El complejo *trans*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>Imil}(PPhMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl (**2c3t**) se obtuvo como un sólido amarillo-blanco (79 %, 26.4 mg). Descompone a 165-171 °C.

### Datos espectroscópicos

**RMN de  $^1\text{H}$  de **2c3t****, DMSO- $d_6$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.17 (A, 4H,  $^3J_{AB} = 8.68$  Hz,  $\text{H}^{\text{A}}$ ), 7.71 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{D}}$ ), 7.58 (m, 4H,  $\text{H}^{\text{B}}$ ), 7.45 (B, 4H,  $^3J_{AB} = 8.80$  Hz,  $\text{H}^{\text{B}}$ ), 7.40 (m, 2H,  $\text{H}^{\text{D}}$ ), 7.34 (m, 4H,  $\text{H}^{\text{C}}$ ), 5.39 (s, 4H,  $\text{H}^{\text{E}}$ ), 1.51 (d, 6H,  $^2J_{H-^{31}P} = 3.67$  Hz,  $\text{H}^{\text{PMe}_2}$ ), 1.50 (d, 6H,  $^2J_{H-^{31}P} = 3.67$  Hz,  $\text{H}^{\text{PMe}_1}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **2c3t****, DMSO- $d_6$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 161.4 (s, 1C,  $\text{C}^{\text{E}}$ ), 147.2 (s, 2C,  $\text{C}^{\text{D}}$ ), 142.2 (s, 2C,  $\text{C}^{\text{F}}$ ), 132.1 (d, 1C,  $^1J_{C-^{31}P} = 23.84$  Hz,  $\text{C}^{\text{A}}$ ), 132.1 (d, 1C,  $^1J_{C-^{31}P} = 24.58$  Hz,  $\text{C}^{\text{A}}$ ), 131.2 (d, 2C,  $^2J_{C-^{31}P} = 5.87$  Hz,  $\text{C}^{\text{B}}$ ), 131.1 (d, 2C,  $^2J_{C-^{31}P} = 6.24$  Hz,  $\text{C}^{\text{B}}$ ), 130.7 (s, 2C,  $\text{C}^{\text{I,II}}$ ), 128.9 (s, 4C,  $\text{C}^{\text{H}}$ ), 128.6 (d, 2C,  $^3J_{C-^{31}P} = 5.13$  Hz,  $\text{C}^{\text{C}}$ ), 128.6 (d, 2C,  $^3J_{C-^{31}P} = 4.77$  Hz,  $\text{C}^{\text{C}}$ ), 125.1 (s, 2C,  $\text{C}^{\text{G}}$ ), 123.9 (s, 4C,  $\text{C}^{\text{G}}$ ), 53.3 (s, 2C,  $\text{C}^{\text{E}}$ ), 12.7 (d, 2C,  $^1J_{C-^{31}P} = 16.51$  Hz,  $\text{C}^{\text{PMe}_2}$ ), 12.5 (d, 2C,  $^1J_{C-^{31}P} = 16.14$  Hz,  $\text{C}^{\text{PMe}_1}$ ).

**RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **2c3t****, DMSO- $d_6$ , 162 MHz,  $\delta$  (ppm): -2.2 (s, 2P, P).

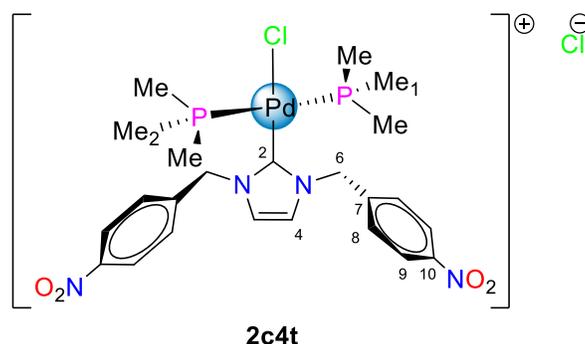
**RMN de  $^1\text{H}$  de **2c3t****,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.18 (s, 2H,  $\text{H}^4$ ), 8.09 (A, 4H,  $^3J_{AB}= 8.68$  Hz,  $\text{H}^9$ ), 7.62 (m, 4H,  $\text{H}^B$ ), 7.52 (B, 4H,  $^3J_{AB}= 8.68$  Hz,  $\text{H}^8$ ), 7.42 (m, 4H,  $\text{H}^{\text{D,C}}$ ), 5.34 (s, 4H,  $\text{H}^6$ ), 1.38 (d, 6H,  $^2J_{\text{H}-}^{31}\text{P}= 3.42$  Hz,  $\text{H}^{\text{PMe}2}$ ), 1.37 (d, 6H,  $^2J_{\text{H}-}^{31}\text{P}= 3.55$  Hz,  $\text{H}^{\text{PMe}1}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **2c3t****,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 161.9 (s, 1C,  $\text{C}^2$ ), 148.1 (s, 2C,  $\text{C}^{10}$ ), 141.5 (s, 2C,  $\text{C}^7$ ), 131.8 (s, 2C,  $\text{C}^{\text{I,II D}}$ ), 131.5 (m, 2C,  $\text{C}^{\text{I,II A}}$ ), 131.1 (d, 2C,  $^2J_{\text{C}-}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}= 5.87$  Hz,  $\text{C}^{\text{I B}}$ ), 131.0 (d, 2C,  $^2J_{\text{C}-}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}= 5.87$  Hz,  $\text{C}^{\text{I B}}$ ), 129.8 (s, 4C,  $\text{C}^8$ ), 129.6 (d, 2C,  $^3J_{\text{C}-}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}= 4.77$  Hz,  $\text{C}^{\text{I C}}$ ), 129.5 (d, 2C,  $^3J_{\text{C}-}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}= 4.77$  Hz,  $\text{C}^{\text{I C}}$ ), 125.8 (s, 2C,  $\text{C}^4$ ), 124.3 (s, 4C,  $\text{C}^9$ ), 53.9 (s, 2C,  $\text{C}^6$ ), 13.4 (d, 2C,  $^1J_{\text{C}-}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}= 16.87$  Hz,  $\text{C}^{\text{PMe}2}$ ), 13.3 (d, 2C,  $^1J_{\text{C}-}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}= 16.51$  Hz,  $\text{C}^{\text{PMe}1}$ ).

**RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **2c3t****,  $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz,  $\delta$  (ppm): -5.4 (s, 2P, P).

**IR de **2c3t****, KBr,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3078 (bm, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2923 (bm, st, C-H), 1607 (bm, st, C=C), 1520 (bf, st as  $\text{NO}_2$ ), 1346 (bf, st sy,  $\text{NO}_2$ ), 1108 (bm, st ( $\gamma$ ), C-N), 734 (bm,  $\delta$  ring,  $\text{NO}_2$ ).

### Complejo *trans*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>Imil}(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl (**2c4t**)



20.8 mg (0.0345 mmol) de [Pd{(NB)<sub>2</sub>Imil}(py)(Cl)<sub>2</sub>] (**2b**) se disolvieron en 2 mL de DCM y se agitaron mientras se adicionaban 0.14 mL de una solución 1 M de trimetilfosfina (10.6 mg, 0.1399 mmol), la mezcla se agitó durante dos horas a temperatura ambiente. A la mezcla de reacción se le adicionaron 10 mL de éter etílico y se formó una emulsión, esta última se agitó durante 30 minutos para lograr la separación del sólido. Finalmente, el líquido se extrajo mediante un filtrado con cánula. El complejo *trans*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>Imil}(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl (**2c4t**) se obtuvo como un sólido amarillo-blanco (94 %, 15.9 mg). Descompone a 140-159 °C

### Datos espectroscópicos

**RMN de  $^1\text{H}$  de **2c4t****,  $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.36 (A, 4H,  $^3J_{AB}= 8.68$  Hz,  $\text{H}^9$ ), 8.08 (s, 2H,  $\text{H}^4$ ), 7.71 (B, 4H,  $^3J_{AB}= 8.68$  Hz,  $\text{H}^8$ ), 5.58 (s, 4H,  $\text{H}^6$ ), 1.08 (d, 9H,  $^2J_{\text{H}-}^{31}\text{P}= 3.79$  Hz,  $\text{H}^{\text{PMe}2}$ ), 1.07 (d, 9H,  $^2J_{\text{H}-}^{31}\text{P}= 3.79$  Hz,  $\text{H}^{\text{PMe}1}$ ).

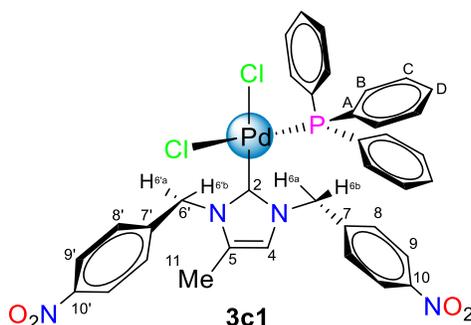
**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de 2c4t**, DMSO- $d_6$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 162.7 (s, 1C,  $\text{C}^2$ ), 147.4 (s, 2C,  $\text{C}^{10}$ ), 142.9 (s, 2C,  $\text{C}^7$ ), 129.3 (s, 4C,  $\text{C}^8$ ), 125.3 (s, 2C,  $\text{C}^4$ ), 124.2 (s, 4C,  $\text{C}^9$ ), 53.5 (s, 2C,  $\text{C}^6$ ), 13.0 (2, 3C,  $^1J^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 16.14$  Hz,  $\text{C}^{\text{PMe}2}$ ), 12.8 (2, 3C,  $^1J^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 16.14$  Hz,  $\text{C}^{\text{PMe}1}$ )

**RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de 2c4t**, DMSO- $d_6$ , 162 MHz,  $\delta$  (ppm): -8.7 (s, 2P, P).

**IR de 2c4t**, KBr,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3074 (bm, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2972-2906 (bm, st, C-H), 1607 (bm, st, C=C), 1523 (bf, st as  $\text{NO}_2$ ), 1346 (bf, st sy,  $\text{NO}_2$ ), 1167 (bd, st ( $\gamma$ ), C-N), 735 (bm,  $\delta$  ring,  $\text{NO}_2$ ).

### IV.2.3.3. Serie TRES

#### Complejo *cis*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>(4Me)Imil}(PPh<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>] (3c1)



12.9 mg (0.0212 mmol) de *trans*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>(4Me)Imil}(py)<sub>2</sub>Cl] (**3b**) se disolvieron en 3 mL de DCM y se agitaron mientras se adicionaban 9.2 mg (0.0351 mmol) de trifenilfosfina, la mezcla se agitó durante dos horas a temperatura ambiente. A la mezcla de reacción se le adicionaron 10 mL de éter etílico y se formó una emulsión, esta última se agitó durante 30 minutos para lograr la separación del sólido. Finalmente, el líquido se extrajo mediante un filtrado con cánula. El complejo *cis*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>(4Me)Imil}(PPh<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>] (**3c1**) se obtuvo como un sólido blanco-amarillo con un rendimiento del (72 %, 12.1 mg). Descompone a 215-235 °C.

#### Datos espectroscópicos

**RMN de  $^1\text{H}$  de 3c1**, DMSO- $d_6$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.20 (A, 2H,  $^3J_{AB} = 8.80$  Hz,  $\text{H}^9$ ), 8.17 (A, 2H,  $^3J_{AB} = 8.80$  Hz,  $\text{H}^9$ ), 7.72 (B, 2H,  $^3J_{AB} = 8.93$  Hz,  $\text{H}^8$ ), 7.64 (B, 2H,  $^3J_{AB} = 8.80$  Hz,  $\text{H}^8$ ), 7.57 (m, 9H,  $\text{H}^{\text{BD}}$ ), 7.48 (m, 6H,  $\text{H}^{\text{C}}$ ), 6.79 (s, 1H,  $\text{H}^4$ ), 5.88 (A, 1H,  $^2J_{AB} = 16.51$  Hz,  $\text{H}^{6a}$ ), 5.86 (A, 1H,  $^2J_{AB} = 15.04$  Hz,  $\text{H}^{6a}$ ), 5.13 (B, 1H,  $^2J_{AB} = 15.04$  Hz,  $\text{H}^{6b}$ ), 4.85 (B, 1H,  $^2J_{AB} = 16.26$  Hz,  $\text{H}^{6b}$ ), 1.53 (s, 3H,  $\text{H}^{11}$ ).

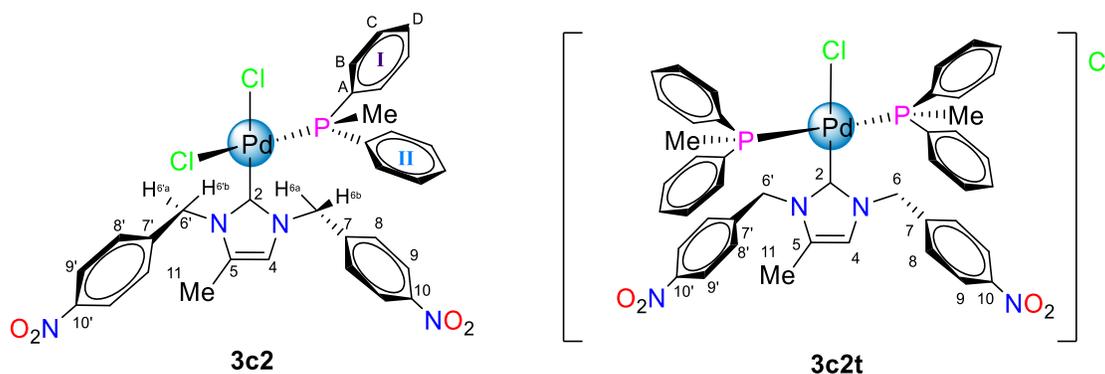
**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de 3c1**, DMSO- $d_6$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 160.2 (s, 1C,  $\text{C}^2$ ), 147.3 (s, 1C,  $\text{C}^{10}$ ), 147.1 (s, 1C,  $\text{C}^{10}$ ), 143.0 (s, 1C,  $\text{C}^7$ ), 142.8 (s, 1C,  $\text{C}^7$ ), 133.9 (s, 6C,  $\text{C}^{\text{B}}$ ), 132.6 (s, 3C,  $\text{C}^{\text{A}}$ ), 131.5 (s, 1C,  $\text{C}^5$ ), 131.3 (s, 3C,  $\text{C}^{\text{D}}$ ), 130.0 (s, 2C,  $\text{C}^8$ ), 128.8 (d, 6C,  $^3J^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 10.64$  Hz,  $\text{C}^{\text{C}}$ ),

128.7 (s, 2C, C<sup>8</sup>), 123.6 (s, 4C, C<sup>9,9'</sup>), 120.9 (s, 1C, C<sup>4</sup>), 52.6 (s, 1C, C<sup>6</sup>), 50.9 (s, 1C, C<sup>6'</sup>), 9.6 (s, 1C, C<sup>11</sup>).

**RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de 3c1**, DMSO-d<sub>6</sub>, 162 MHz, δ (ppm): 26.5 (s, 1P, P).

**IR de 3c1**, KBr, ν (cm<sup>-1</sup>), 3078 (bm, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2931 (bd, st, C-H), 1606 (bm, st, C=C), 1519 (bf, st as NO<sub>2</sub>), 1345 (bf, st sy, NO<sub>2</sub>), 1096 (bd, st (γ), C-N), 752 (bm, δ ring, NO<sub>2</sub>).

**Complejos *cis*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>(4Me)Imil}(PPh<sub>2</sub>Me)(Cl)<sub>2</sub>] (3c2) y *trans*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>(4Me)Imil}(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>Cl]Cl (3c2t)**



14.1 mg (0.0232 mmol) de *trans*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>(4Me)Imil}(py)<sub>2</sub>Cl] (**3b**) se disolvieron en 3 mL de DCM y se agitaron mientras se adicionaban 18 μL (16.7 mg, 0.0967 mmol) de difenilmetilfosfina, la mezcla se agitó durante dos horas a temperatura ambiente. A la mezcla de reacción se le adicionaron 10 mL de éter etílico y se formó una emulsión, esta última se agitó durante 30 minutos para lograr la separación del sólido. Finalmente, el líquido se extrajo mediante un filtrado con cánula. El complejo *cis*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>(4Me)Imil}(PPh<sub>2</sub>Me)(Cl)<sub>2</sub>] (**3c2**) y se obtuvo como un sólido blanco (~65 %, 14.0 mg). El complejo *trans*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>(4Me)Imil}(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>Cl]Cl (**3c2t**) se obtuvo en cantidades traza y se identificó en el espectro de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}.

**Datos espectroscópicos**

**RMN de <sup>1</sup>H de 3c2**, DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz, δ (ppm): 8.24 (A, 2H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 8.68 Hz, H<sup>9</sup>), 8.20 (A, 2H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 8.68 Hz, H<sup>9'</sup>), 7.76 (B, 2H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 8.93 Hz, H<sup>8</sup>), 7.65 (B, 2H, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 8.80 Hz, H<sup>8'</sup>) 7.71 (m, 2H, H<sup>1B</sup>), 7.57 (m, 2H, H<sup>11B</sup>), 7.45 (m, 6H, H<sup>I,II,C,D</sup>), 6.74 (s, 1H, H<sup>4</sup>), 5.99 (A, 1H, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub>= 15.41 Hz, H<sup>6a</sup>), 5.99 (A, 1H, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub>= 15.41 Hz, H<sup>6'a</sup>), 5.27 (B, 1H, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub>= 15.16 Hz, H<sup>6b</sup>), 5.09 (B, 1H, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub>= 16.51 Hz, H<sup>6'b</sup>), 2.25 (d, 3H, <sup>2</sup>J<sub>H-<sup>31</sup>P</sub>= 11.74 Hz, H<sup>PMe</sup>) 1.54 (s, 3H, H<sup>11</sup>).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de 3c2**, DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz, δ (ppm): 161.3 (s, 1C, C<sup>2</sup>), 147.3 (s, 1C, C<sup>10</sup>), 147.1 (s, 1C, C<sup>10'</sup>), 143.3 (s, 1C, C<sup>7</sup>), 143.2 (s, 1C, C<sup>7'</sup>), 132.5 (d, 2C, <sup>2</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 10.64 Hz, C<sup>1B</sup>), 132.1 (d, 2C, <sup>2</sup>J<sup>13</sup><sub>C-<sup>31</sup>P</sub>= 10.64 Hz, C<sup>11B</sup>), 131.5 (s, 2C, C<sup>A</sup>), 131.3 (s, 1C, C<sup>5</sup>), 130.9 (s,

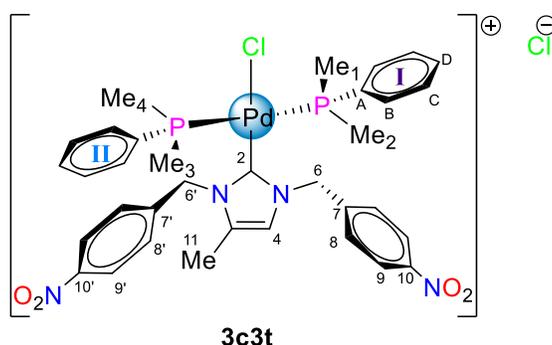
1C, C<sup>D</sup>), 130.7 (s, 1C, C<sup>II</sup>D), 130.2 (d, 2C,  $^3J^{13}C-^{31}P = 9.54$  Hz, C<sup>I</sup>C), 129.9 (s, 2C, C<sup>8</sup>), 128.6 (d, 2C,  $^3J^{13}C-^{31}P = 7.41$  Hz, C<sup>II</sup>C), 128.5 (s, 2C, C<sup>8</sup>), 123.6 (s, 2C, H<sup>9</sup>), 123.6 (s, 2C, H<sup>9</sup>), 120.4 (s, 1C, C<sup>4</sup>), 52.8 (s, 1C, C<sup>6</sup>), 51.0 (s, 1C, C<sup>6</sup>), 13.5 (d, 1C,  $^1J^{13}C-^{31}P = 36.31$  Hz, C<sup>PMe</sup>), 9.5 (s, 1C, C<sup>11</sup>).

**RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  de 3c2**, DMSO-d<sub>6</sub>, 162 MHz,  $\delta$  (ppm): 16.7 (s, 1P, P).

**IR de 3c2**, (cm<sup>-1</sup>), 3078 (bm, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2984 (bd, st, C-H), 1605 (bm, st, C=C), 1520 (bf, st as NO<sub>2</sub>), 1341 (bf, st sy, NO<sub>2</sub>), 1105 (bd, st ( $\gamma$ ), C-N), 733 (bm,  $\delta$  ring, NO<sub>2</sub>).

**RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  de 3c2t**, DMSO-d<sub>6</sub>, 162 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.6 (s, 2P, P).

### Complejo *trans*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>(4Me)Imil}(PPhMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl (**3c3t**)



9.9 mg (0.0163 mmol) de [Pd{(NB)<sub>2</sub>(4Me)Imil}(py)<sub>2</sub>Cl] (**3b**) se disolvieron en 3 mL de DCM y se agitaron mientras se adicionaban 10  $\mu$ L (9.7 mg, 0.0700 mmol) de fenildimetilfosfina, la mezcla se agitó durante dos horas a temperatura ambiente. A la mezcla de reacción se le adicionaron 10 mL de éter etílico y se formó una emulsión, esta última se agitó durante 30 minutos para lograr la separación del sólido. Finalmente, el líquido se extrajo mediante un filtrado con cánula. El complejo *trans*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>(4Me)Imil}(PPhMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl (**3c3t**) se obtuvo como un sólido amarillo (90 %, 11.8 mg).

### Datos espectroscópicos

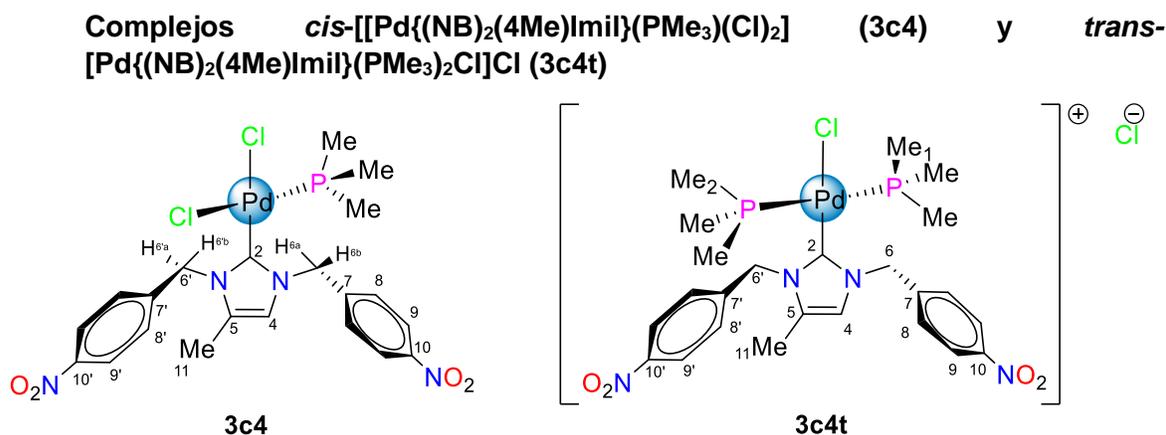
**RMN de  $^1H$  de 3c3t**, CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.17 (A, 2H,  $^3J_{AB} = 8.44$  Hz, H<sup>9</sup>), 8.03 (A, 2H,  $^3J_{AB} = 8.56$  Hz, H<sup>9</sup>), 8.00 (s, 1H, H<sup>4</sup>), 7.71 (B, 2H,  $^3J_{AB} = 8.44$  Hz, H<sup>8</sup>), 7.53 (m, 4H, H<sup>B</sup>), 7.39 (m, 6H, H<sup>DC</sup>), 7.05 (B, 2H,  $^3J_{AB} = 8.56$  Hz, H<sup>8</sup>), 5.64 (s, 2H, H<sup>6</sup>), 5.24 (s, 2H, H<sup>6</sup>), 2.07 (s, 3H, H<sup>11</sup>), 1.62 (m, 12H, H<sup>PMe</sup>).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  de 3c3t**, CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 161.1 (s, 1C, C<sup>2</sup>), 148.0 (s, 1C, C<sup>10</sup>), 147.6 (s, 1C, C<sup>10</sup>), 141.9 (s, 1C, C<sup>7</sup>), 141.4 (s, 1C, C<sup>7</sup>), 133.5 (s, 1C, C<sup>5</sup>), 131.5 (s, 2C, C<sup>I,IIA</sup>), 131.4 (s, 2C, C<sup>D</sup>), 130.9 (d, 2C,  $^2J^{13}C-^{31}P = 5.87$  Hz, C<sup>IB</sup>), 130.8 (d, 2C,  $^2J^{13}C-^{31}P = 6.24$

Hz, C<sup>1B</sup>), 130.0 (s, 2C, C<sup>8</sup>), 129.3 (d, 2C,  $^3J^{13}_C-^{31}P=5.00$  Hz, C<sup>1C</sup>), 129.3 (d, 2C,  $^3J^{13}_C-^{31}P=5.23$  Hz, C<sup>1C</sup>), 127.2 (s, 2C, C<sup>8</sup>), 124.2 (s, 4C, C<sup>9,9'</sup>), 124.0 (s, 1C, C<sup>4</sup>), 54.1 (s, 1C, C<sup>6</sup>), 51.6 (s, 1C, C<sup>6</sup>), 13.7 (d, 2C,  $^1J^{13}_C-^{31}P=16.14$  Hz, C<sup>PMe2</sup>), 13.6 (d, 2C,  $^1J^{13}_C-^{31}P=16.51$  Hz, C<sup>PMe1</sup>) 10.9 (s, 1C, C<sup>11</sup>).

**RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  de 3c3t**, CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz,  $\delta$  (ppm): -5.1 (s, 2P, P).

**IR de 3c3t**,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>, 3055 (bm, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2920 (bd, st, C-H), 1606 (bm, st, C=C), 1519 (bf, st as NO<sub>2</sub>), 1344 (bf, st sy, NO<sub>2</sub>), 910 (bd, st ( $\gamma$ ), C-N), 744 (bm,  $\delta$  ring, NO<sub>2</sub>).



5.0 mg (0.0082 mmol) de [Pd{(NB)<sub>2</sub>(4Me)Imil}(py)<sub>2</sub>Cl] (**3b**) se disolvieron en 3 mL de DCM y se agitaron mientras se adicionaban 40  $\mu$ L (3.0 mg, 0.0400 mmol) de una solución 1M de trimetilfosfina, la mezcla se agitó durante dos horas a temperatura ambiente. A la mezcla de reacción se le adicionaron 10 mL de éter etílico y se formó una emulsión, esta última se agitó durante 30 minutos para lograr la separación del sólido. Finalmente, el líquido se extrajo mediante un filtrado con cánula. El sólido se redisolvió en CHCl<sub>3</sub> y se observó una separación de fases, la fase líquida se separó de la sólida y el sólido identificado como el complejo *cis*-[[Pd{(NB)<sub>2</sub>(4Me)Imil}(PMe<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>]] (**3c4**) (14 %, 0.8 mg). En la parte líquida se encontró, después de haber evaporado el disolvente, el complejo *trans*-[Pd{(NB)<sub>2</sub>(4Me)Imil}(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl (**3c4t**) (85 %, 4.8 mg).

#### Datos espectroscópicos

**RMN de  $^1H$  de 3c4t**, CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 8.29 (A, 2H,  $^3J_{AB}=7.46$  Hz, H<sup>9</sup>), 8.28 (A, 2H,  $^3J_{AB}=7.21$  Hz, H<sup>9</sup>), 8.05 (s, 1H, H<sup>4</sup>), 7.80 (B, 2H,  $^3J_{AB}=7.83$  Hz, H<sup>8</sup>), 7.41 (B, 2H,  $^3J_{AB}=8.44$  Hz, H<sup>8</sup>), 5.82 (S, 2H, H<sup>6</sup>), 5.80 (A, 2H, H<sup>6</sup>), 2.37 (s, 3H, H<sup>11</sup>), 1.23 (d, 9H,  $^2J^{1}_H-^{31}P=4.16$  Hz, H<sup>PMe2</sup>), 1.22 (d, 9H,  $^2J^{1}_H-^{31}P=4.03$  Hz, H<sup>PMe1</sup>).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  de 3c4t**, CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 163.6 (s, 1C, C<sup>2</sup>), 148.3 (s, 1C, C<sup>10</sup>), 148.2 (s, 1C, C<sup>10'</sup>), 142.0 (s, 1C, C<sup>7</sup>), 141.9 (s, 1C, C<sup>7'</sup>), 133.5 (s, 1C, C<sup>5</sup>), 129.7 (s, 2C, C<sup>8</sup>),

127.5 (s, 2C, C<sup>8</sup>), 124.8 (s, 2C, C<sup>9</sup>), 124.6 (s, 2C, C<sup>9</sup>), 123.5 (s, 1C, C<sup>4</sup>), 54.7 (s, 1C, C<sup>6</sup>), 52.3 (s, 1C, C<sup>6</sup>), 14.6 (d, 3C,  $^1J_{C-^{31}P} = 16.14$  Hz, C<sup>PMe2</sup>), 14.4 (d, 3C,  $^1J_{C-^{31}P} = 16.51$  Hz, C<sup>PMe1</sup>) 11.1 (s, 1C, C<sup>11</sup>).

**RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de 3c4t**, CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz, δ (ppm): -10.1 (s, 2P, P).

**IR de 3c4t**, ν (cm<sup>-1</sup>), 3009 (bm, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2907 (bd, st, C-H), 1607 (bm, st, C=C), 1521 (bf, st as NO<sub>2</sub>), 1346 (bf, st sy, NO<sub>2</sub>), 949 (bf, st (γ), C-N), 740 (bm, δ ring, NO<sub>2</sub>).

**RMN de <sup>1</sup>H de 3c4**, DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz, δ (ppm): 8.30 (A, 2H,  $^3J_{AB} = 9.66$  Hz, H<sup>9</sup>), 8.26 (A, 2H,  $^3J_{AB} = 8.56$  Hz, H<sup>9</sup>), 7.80 (B, 2H,  $^3J_{AB} = 8.31$  Hz, H<sup>8</sup>), 7.71 (B, 2H,  $^3J_{AB} = 7.82$  Hz, H<sup>8</sup>), 7.25 (s, 1H, H<sup>4</sup>), 5.96 (A, 1H,  $^2J_{AB} = 16.38$  Hz, H<sup>6a</sup>), 5.83 (A, 1H,  $^2J_{AB} = 14.79$  Hz, H<sup>6a</sup>), 5.68 (B, 1H,  $^2J_{AB} = 16.63$  Hz, H<sup>6b</sup>), 5.61 (B, 1H,  $^2J_{AB} = 15.04$  Hz, H<sup>6b</sup>), 1.95 (s, 3H, H<sup>11</sup>), 1.25 (d, 9H,  $^2J_{H-^{31}P} = 12.10$  Hz, H<sup>PMe</sup>).

**RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de 3c4**, DMSO-d<sub>6</sub>, 162 MHz, δ (ppm): 2.3 (s, 1P, P).

**IR de 3c4**, ν (cm<sup>-1</sup>), 3110 (bm, st, C-H<sub>Ar</sub>), 2924 (bd, st, C-H), 1606 (bm, st, C=C), 1521 (bf, st as NO<sub>2</sub>), 1345 (bf, st sy, NO<sub>2</sub>), 958 (bf, st (γ), C-N), 734 (bm, δ ring, NO<sub>2</sub>).

### IV.3. Estudios biológicos de los complejos NHC-Pd(II)

Se realizó un estudio preliminar de la actividad antibacteriana de los compuestos **1c1** y **2b** frente a dos bacterias Gram positivas (*Bacillus subtilis* y *Staphylococcus aureus*) y dos bacterias Gram negativas (*Escherichia coli* y *Pseudomona aeruginosa*), se utilizó el método de difusión en disco de Kirby-Bauer con estreptomycin (S10) como antibiótico de control y usando como referencia a los compuestos PdCl<sub>2</sub> y DMSO [41].

#### IV.3.1. Método Kirby-Bauer

Las cepas bacterianas se cultivaron individualmente tomadas de una sola colonia en un agar Muller-Hinton estéril preincubado por una noche a 37 °C. Se recogió una sola colonia y se introdujo en un caldo nutritivo, se midió la absorbancia y se ajustó al estándar 0.5 de McFarland; luego, se esparcieron uniformemente 100 μL de cada cultivo de agar nutritivo previamente incubado. Se prepararon disoluciones de los compuestos **1c1** y **2b** en DMSO con una concentración de 800 μg(Pd)/mL. Se colocaron cinco discos de papel separados uniformemente en una caja Petri, uno que corresponde al antibiótico de control (S10) y cuatro de ellos de papel Whatman de 6 mm de diámetro. A un disco se le inyectaron 6 μL del compuesto de referencia, PdCl<sub>2</sub>, a otro 6 μL de DMSO, al siguiente 6 μL de la disolución de **1c1** y, finalmente, al último disco se inyectaron 6 μL de la disolución de **2b**.

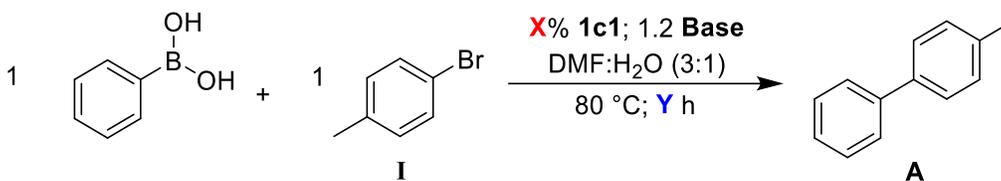
La caja petri se incubó durante 48 horas y al finalizar, se midió el diámetro de la zona de inhibición (en mm) y se compararon con la estreptomicina como estándar.

#### **IV.4. Estudios catalíticos de los complejos NHC-Pd(II)**

Se realizó la optimización de la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura utilizando al complejo **1c1** como catalizador. Las condiciones de reacción se moldearon en función de lo recabado en distintas fuentes bibliográficas[53–55,64,73,74]. Se utilizó al 4-bromotolueno (I) como sustrato y al ácido fenilborónico en una relación 1:1.

##### **IV.4.1. Reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura.**

En una ampollita Schlenk de 20 mL se diluyeron 75.0 mg de ácido fenilborónico (0.5845 mmol) junto con 7  $\mu$ L del sustrato (102.0 mg, 0.5846 mmol) en una mezcla 3:1 de DMF:Agua. A la mezcla se le adicionaron 228.5 mg de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (0.7014 mmol) (entradas **1-9**) o 96.9 mg de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (entradas **10** y **11**) y la cantidad de catalizador correspondiente (tabla IV.1). Posteriormente, la salida de la ampollita Schlenk se conectó a una trampa de aceite y fue sellada con un tapón de hule. La mezcla se agitó durante 5 minutos mientras se burbujeaba  $\text{N}_2$  directamente en el seno de la reacción a través de una aguja de acero introducida a la ampollita por el tapón de hule. Como siguiente paso, a la mezcla se le removió el burbujeo de  $\text{N}_2$  y el tapón de hule se le intercambié rápidamente por su respectivo tapón, la mezcla siguió agitándose durante otros 5 minutos. Finalmente, la mezcla fue llevada a 80 °C y se mantuvo el tiempo correspondiente (tabla IV).

**Tabla IV.1.** Reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura, condiciones de optimización.


Entrada	X%	Masa del catalizador (mg)	Y (horas)	Base
1	1	3.84	24	CS <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
2	1	3.84	12	CS <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
3	1	3.84	6	CS <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
4	1	3.84	3	CS <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
5	1	3.84	1	CS <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
6	0.5	1.92	24	CS <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
7	0.1	0.38	24	CS <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
8	0.01	0.04	24	CS <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
9	0.005	0.02	24	CS <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
10	0.1	0.38	24	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
11 (1b1)	0.1	0.27	24	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se diluyó en 30 mL de agua destilada (3x30 mL) y se extrajo con éter etílico en un embudo de separación, la fase orgánica se reservó y se secó con CaCl<sub>2</sub> anhidro. La fase orgánica seca se recuperó en un vial y el disolvente se evaporó a temperatura ambiente durante la noche. Finalmente, se dio seguimiento mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Para las entradas **1-5**, la masa del catalizador se pesó en una balanza analítica, mientras que en las entradas **6-8** y **10**, se utilizó una disolución del complejo **1c1** cuya concentración fue de 1.01 mg/mL. En la entrada **9**, se utilizó una disolución 0.101 mg/mL de **1c1**. En la entrada **11** se utilizó una disolución 7.4 mg/mL del compuesto **1b1** en DMF.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Won, H. Jung, M. V. Mane, J. Heo, S. Kwon, M.H. Baik, Schrock vs Fischer carbenes: A quantum chemical perspective, *Adv Inorg Chem* 73 (2019) 385–443. <https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2018.12.002>.
- [2] C.D. Montgomery, Fischer and Schrock Carbene Complexes: A Molecular Modeling Exercise, *J Chem Educ* 92 (2015) 1653–1660. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00036>.
- [3] O. Kühn, *Functionalised N-heterocyclic carbene complexes*, John Wiley & Sons, 2010.
- [4] M. Jalal, B. Hammouti, R. Touzani, A. Aouniti, I. Ozdemir, Metal-NHC heterocycle complexes in catalysis and biological applications: Systematic review, *Mater Today Proc* 31 (2020) S122–S129. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.398>.
- [5] J.C. Garrison, W.J. Youngs, Ag(I) N-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, structure, and application, *Chem Rev* 105 (2005) 3978–4008. <https://doi.org/10.1021/cr050004s>.
- [6] A.D. Yeung, P.S. Ng, H.V. Huynh, Co-ligand effects in the catalytic activity of Pd(II)-NHC complexes, *J Organomet Chem* 696 (2011) 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.08.017>.
- [7] S. Patil, A. Deally, B. Gleeson, F. Hackenberg, H. Müller-Bunz, F. Paradisi, M. Tacke, Synthesis, cytotoxicity and antibacterial studies of novel symmetrically and non-symmetrically p-nitrobenzyl-substituted N-heterocyclic carbene-silver(i) acetate complexes, *Z Anorg Allg Chem* 637 (2011) 386–396. <https://doi.org/10.1002/zaac.201000395>.
- [8] 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, Synthesis, structural characterization, and antibacterial activity of alkenyl functionalized imidazolium N-heterocyclic silver(I) and gold(I) carbene complexes, *Inorganica Chim Acta* 555 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121557>.
- [9] M. Carpio-Granillo, F.J. Zuno-Cruz, G. Sánchez-Cabrera, E.G. Rojo-Gómez, D.O. González-Ábrego, C. Coronel-Olivares, M.F. Caviedes, N. Andrade-López, M.J. Rosales-Hoz, M.A. Leyva, p-Nitrobenzyl-substituted N-heterocyclic carbene in Silver(I) and Gold(I) complexes and their antibacterial activities, *Polyhedron* 217 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115726>.
- [10] P. Van Thong, N. Hien, N. Son Ha, N. Thi Thanh Chi, Synthesis and structure of some azolium salts, *Vietnam Journal of Chemistry* 55 (2017) 248–253. <https://doi.org/10.15625/2525-2321.2017-00454>.
- [11] A. Meyer, M.A. Taige, T. Strassner, Chiral bisimidazolium salts derived from amino acids and their palladium(II)- and platinum(II)-biscarbene complexes, *J Organomet Chem* 694 (2009) 1861–1868. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.01.036>.
- [12] W.A. Herrmann, M. Ellison, J. Fischer, C. Kocher, G.R.J. Artus, Generation under Mild Conditions and Formation of Group 8-10 Transition Metal Complexes Relevant to Catalysis\*\*, *Chemistry-A European Journal* 2 (1996) 772–780.
- [13] T. Scattolin, S.P. Nolan, Synthetic Routes to Late Transition Metal–NHC Complexes, *Trends Chem* 2 (2020) 721–736. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.06.001>.

- [14] H. Lebel, M.K. Janes, A.B. Charette, S.P. Nolan, Structure and Reactivity of “Unusual” N-Heterocyclic Carbene (NHC) Palladium Complexes Synthesized from Imidazolium Salts, *J Am Chem Soc* 126 (2004) 5046–5047. <https://doi.org/10.1021/ja049759r>.
- [15] R.E. Andrew, C.M. Storey, A.B. Chaplin, Well-defined coinage metal transfer agents for the synthesis of NHC-based nickel, rhodium and palladium macrocycles, *Dalton Transactions* 45 (2016) 8937. <https://doi.org/10.1039/c6dt01263a>.
- [16] I. Slimani, L. Mansour, I. Özdemir, N. Gürbüz, N. Hamdi, Synthesis, characterization and catalytic activity of PEPPSI-type palladium–NHC complexes, *Inorganica Chim Acta* 515 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120043>.
- [17] C.Y. Legault, C. Kendall, A.B. Charette, Structure and reactivity of a new anionic N-heterocyclic carbene silver(I) complex, *Chemical Communications* (2005) 3826–3828. <https://doi.org/10.1039/b506232b>.
- [18] D.J. Nelson, S.P. Nolan, Quantifying and understanding the electronic properties of N-heterocyclic carbenes, *Chem Soc Rev* 42 (2013) 6723–6753. <https://doi.org/10.1039/c3cs60146c>.
- [19] T.L. Amyes, S.T. Diver, J.P. Richard, F.M. Rivas, K. Toth, Formation and Stability of N-Heterocyclic Carbenes in Water: The Carbon Acid pKa of Imidazolium Cations in Aqueous Solution, *J Am Chem Soc* 126 (2004) 4366–4374. <https://doi.org/10.1021/ja039890j>.
- [20] R.S. Massey, C.J. Collett, A.G. Lindsay, A.D. Smith, A.C. O'donoghue, Proton Transfer Reactions of Triazol-3-ylidenes: Kinetic Acidities and Carbon Acid pK a Values for Twenty Triazolium Salts in Aqueous Solution, *J Am Chem Soc* 134 (2012) 20421–20432.
- [21] H. Mayr, A.R. Ofial, Do general nucleophilicity scales exist?, *J Phys Org Chem* 21 (2008) 584–595. <https://doi.org/10.1002/poc.1325>.
- [22] B. Maji, M. Breugst, H. Mayr, N-heterocyclic carbenes: Organocatalysts with moderate nucleophilicity but extraordinarily high Lewis basicity, *Angewandte Chemie - International Edition* 50 (2011) 6915–6919. <https://doi.org/10.1002/anie.201102435>.
- [23] C.A. Tolman, Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis+ Conf enfs, *Chem Rev* 77 (1997) 313–348.
- [24] T.E. Müller, D.M.P. Mingos, Determination of the Tolman cone angle from crystallographic parameters and a statistical analysis using the crystallographic data base, *Transition Metal Chemistry* 20 (1995) 533–539. <https://doi.org/10.1007/BF00136415>.
- [25] A. Gómez-Suárez, D.J. Nelson, S.P. Nolan, Quantifying and understanding the steric properties of N-heterocyclic carbenes, *Chemical Communications* 53 (2017) 2650–2660. <https://doi.org/10.1039/c7cc00255f>.
- [26] H. Clavier, S.P. Nolan, Percent buried volume for phosphine and N-heterocyclic carbene ligands: Steric properties in organometallic chemistry, *Chemical Communications* 46 (2010) 841–861. <https://doi.org/10.1039/b922984a>.
- [27] A.A.D. Tulloch, A.A. Danopoulos, S. Winston, S. Kleinhenz, G. Eastham, N-Functionalised heterocyclic carbene complexes of silver, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (2000) 4499–4506. <https://doi.org/10.1039/b007504n>.

- [28] J.C.Y. Lin, R.T.W. Huang, C.S. Lee, A. Bhattacharyya, W.S. Hwang, I.J.B. Lin, Coinage metal-N-heterocyclic carbene complexes, *Chem Rev* 109 (2009) 3561–3598. <https://doi.org/10.1021/cr8005153>.
- [29] P. de Frémont, N. Marion, S.P. Nolan, Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry, *Coord Chem Rev* 253 (2009) 862–892. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.05.018>.
- [30] A. Molina Pérez, Síntesis y reactividad de complejos de Pd(II) derivados de 1-metil-3-(p-nitrobencil)imidazol, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2022.
- [31] D.O. Prima, R.O. Pankov, A.Y. Kostyukovich, M.E. Minyaev, J. V. Burykina, V.P. Ananikov, Synthesis and characterization of Pd/NHCF complexes with fluorinated aryl groups, *Dalton Transactions* 51 (2022) 9843–9856. <https://doi.org/10.1039/d2dt00892k>.
- [32] J. Mesnager, P. Lammel, E. Jeanneau, C. Pinel, Mixed N-heterocyclic carbene and phosphine palladium complexes for telomerization of butadiene with methanol, *Appl Catal A Gen* 368 (2009) 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.08.002>.
- [33] W.A. Herrmann, V.P. Böhm, C.W. Gstö ttmayr, M. Grosche, C.-P. Reisinger, T. Weskamp, Synthesis, structure and catalytic application of palladium(II) complexes bearing N-heterocyclic carbenes and phosphines, *J Organomet Chem* (2001) 616–628. [www.elsevier.nl/locate/jorganchem](http://www.elsevier.nl/locate/jorganchem).
- [34] A. Aktaş, F. Erdemir, D.B. Celepci, Y. Gök, M. Aygün, Mixed phosphine/N-heterocyclic carbene–palladium complexessynthesis, characterization, crystal structure and application in the Sonogashira reaction in aqueous media, *Transition Metal Chemistry* 44 (2019) 229–236. <https://doi.org/10.1007/s11243-018-0286-5>.
- [35] T. Zhou, S. Ma, F. Nahra, A.M.C. Obled, A. Poater, L. Cavallo, C.S.J. Cazin, S.P. Nolan, M. Szostak, [Pd(NHC)( $\mu$ -Cl)Cl]<sub>2</sub>: Versatile and Highly Reactive Complexes for Cross-Coupling Reactions that Avoid Formation of Inactive Pd(I) Off-Cycle Products, *IScience* 23 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101377>.
- [36] S. Yang, T. Zhou, A. Poater, L. Cavallo, S.P. Nolan, M. Szostak, Suzuki-Miyaura cross-coupling of esters by selective O-C(O) cleavage mediated by air- And moisture-stable [Pd(NHC)( $\mu$ -Cl)Cl]<sub>2</sub>precatalysts: Catalyst evaluation and mechanism, *Catal Sci Technol* 11 (2021) 3189–3197. <https://doi.org/10.1039/d1cy00312g>.
- [37] M.S. Viciu, R.M. Kissling, E.D. Stevens, S.P. Nolan, An air-stable palladium/N-heterocyclic carbene complex and its reactivity in aryl amination, *Org Lett* 4 (2002) 2229–2231. <https://doi.org/10.1021/ol0260831>.
- [38] M. Górna, M.S. Szulmanowicz, A. Gniewek, W. Tylus, A.M. Trzeciak, Recyclable Pd(0)-Pd(II) composites formed from Pd(II) dimers with NHC ligands under Suzuki-Miyaura conditions, *J Organomet Chem* 785 (2015) 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.03.009>.
- [39] A.C. Albéniz, P. Espinet, O. López-Cimas, B. Martín-Ruiz, Dimeric palladium complexes with bridging aryl groups: When are they stable?, *Chemistry-A European Journal* 11 (2005) 242–252. <https://doi.org/10.1002/chem.200400612>.
- [40] G.K. Anderson, R.J. Cross, Isomerisation Mechanisms of Square-Planar Complexes, *Chem Soc Rev* 9 (1980) 185–215.

- [41] E.G. Rojo Gómez, Síntesis de Carbenos N-heterocíclicos de plata, oro y paladio a partir de sales cuaternarias derivadas de azolio, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2023.
- [42] K.T. Chan, Y.H. Tsai, W.S. Lin, J.R. Wu, S.J. Chen, F.X. Liao, C.H. Hu, H.M. Lee, Palladium complexes with carbene and phosphine ligands: Synthesis, structural characterization, and direct arylation reactions between aryl halides and alkynes, *Organometallics* 29 (2010) 463–472. <https://doi.org/10.1021/om9009203>.
- [43] J.C. Bernhammer, N.X. Chong, R. Jothibas, B. Zhou, H.V. Huynh, Palladium(II) complexes bearing an indazole-derived N-heterocyclic carbene and phosphine coligands as catalysts for the Sonogashira coupling and the hydroamination of alkynes, *Organometallics* 33 (2014) 3607–3617. <https://doi.org/10.1021/om500566n>.
- [44] Y.J. Kim, H.K. Kim, J.H. Lee, Z.N. Zheng, S.W. Lee, Synthesis and structures of  $\eta^1$ -allenyl and/or -propargyl Pd(II) complexes and their reactivity toward trimethylsilyl pseudohalides, organic thiols, and N-heterocyclic carbene ligands, *Inorganica Chim Acta* 398 (2013) 54–63. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.12.011>.
- [45] A. Flahaut, K. Toutah, P. Mangeney, S. Roland, Diethylzinc-mediated allylation of carbonyl compounds catalyzed by [(NHC)(PR<sub>3</sub>)PdX<sub>2</sub>] and [(NHC)Pd( $\eta^3$ -allyl)Cl] complexes, *Eur J Inorg Chem* (2009) 5422–5432. <https://doi.org/10.1002/ejic.200900891>.
- [46] R.A. Haque, A.W. Salman, S. Budagumpi, A.A.A. Abdullah, A.M.S.A. Majid, Sterically tuned Ag(i)- and Pd(ii)-N-heterocyclic carbene complexes of imidazol-2-ylidenes: Synthesis, crystal structures, and in vitro antibacterial and anticancer studies, *Metallomics* 5 (2013) 760–769. <https://doi.org/10.1039/c3mt00051f>.
- [47] S. Pal, Pyridine: A Useful Ligand in Transition Metal Complexes, in: *Pyridine*, InTech, 2018: pp. 57–74. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76986>.
- [48] J.R. Miecznikowski, S. Gründemann, M. Albrecht, C. Mégret, E. Clot, J.W. Faller, O. Eisenstein, R.H. Crabtree, Outer sphere anion participation can modify the mechanism for conformer interconversion in Pd pincer complexes, *Dalton Transactions* (2003) 831–838. <https://doi.org/10.1039/b210784h>.
- [49] C.J. O'Brien, E.A.B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G.A. Chass, A. Lough, A.C. Hopkinson, M.G. Organ, Easily prepared air- and moisture-stable Pd-NHC (NHC = N-heterocyclic carbene) complexes: A reliable, user-friendly, highly active palladium precatalyst for the Suzuki-Miyaura reaction, *Chemistry-A European Journal* 12 (2006) 4743–4748. <https://doi.org/10.1002/chem.200600251>.
- [50] F. Erdemir, A. Aktaş, D. Barut Celepci, Y. Gök, New (NHC)Pd(II)(PPh<sub>3</sub>) complexes: synthesis, characterization, crystal structure and its application on Sonogashira and Mizoroki–Heck cross-coupling reactions, *Chemical Papers* 74 (2020) 99–112. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00859-x>.
- [51] I. Al Nasr, N. Touj, W. Koko, T. Khan, I. Özdemir, S. Yaşar, N. Hamdi, Biological activities of nhc–pd(II) complexes based on benzimidazolylidene n-heterocyclic carbene (nhc) ligands bearing aryl substituents, *Catalysts* 10 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.3390/catal10101190>.
- [52] J.I. Musher, Modes of rearrangement in phosphoranes, *J Am Chem Soc* 94 (1972) 5662–5665. <https://doi.org/10.1021/ja00771a021>.

- [53] N. Gürbüz, E.Ö. Karaca, I. Özdemir, B. Çetinkaya, Cross coupling reactions catalyzed by (NHC)Pd(II) complexes, *Turk J Chem* 39 (2015) 1115–1157. <https://doi.org/10.3906/kim-1510-31>.
- [54] M.N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, An overview of N-heterocyclic carbenes, *Nature* 510 (2014) 485–496. <https://doi.org/10.1038/nature13384>.
- [55] L. Boubakri, A.S. Al-Ayed, L. Mansour, N. Abutaha, A.H. Harrath, I. Özdemir, S. Yasar, N. Hamdi, Bioactive NHC-derived palladium complexes: synthesis, catalytic activity for the Suzuki-Miyaura coupling of aryl chlorides and bromides and their antibacterial activities, *J Coord Chem* 72 (2019) 2688–2704. <https://doi.org/10.1080/00958972.2019.1664738>.
- [56] D.O. González-Abrego, F.J. Zuno-Cruz, M. Carpio-Granillo, N. Andrade-López, J. Cruz-Borbolla, C. Martínez-Macias, D. Mendoza-Espinosa, M.J. Rosales-Hoz, M.A. Leyva, J.R. Torres-Lubián, J.A. López-Jiménez, V. Jancik, G. Sánchez-Cabrera, Synthetic, spectroscopic and structural behavior of unsaturated functionalized N-heterocyclic carbene complexes of group 11, *Polyhedron* 137 (2017) 97–111. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.08.012>.
- [57] S.G. Guillet, V.A. Voloshkin, M. Saab, M. Beliš, K. Van Hecke, F. Nahra, S.P. Nolan, Understanding existing and designing novel synthetic routes to Pd-PEPPSI-NHC and Pd-PEPPSI-PR3pre-catalysts, *Chemical Communications* 56 (2020) 5953–5956. <https://doi.org/10.1039/d0cc02262d>.
- [58] M. Ghassemzadeh, S. Bahemmat, M. Mahmoodabadi, B. Rezaii-Rad, H.H. Monfared, E. Mottefakeri, B. Neumüller, New mono- and binuclear Pd(II) complexes containing 1,2,4-triazole moieties, *Polyhedron* 29 (2010) 3036–3045. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.08.012>.
- [59] L. Pazderski, E. Szlyk, J. Sitkowski, B. Kamieński, L. Kozerski, J. Toušek, R. Marek, Experimental and quantum-chemical studies of <sup>15</sup>N NMR coordination shifts in palladium and platinum chloride complexes with pyridine, 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline, *Magnetic Resonance in Chemistry* 44 (2006) 163–170. <https://doi.org/10.1002/mrc.1740>.
- [60] H.D.K. Drew, F.W. Pinkard, G.H. Preston, W. Wardlaw, 258. The supposed isomerism among the palladodiammines, *J Chem Soc* (1932) 1895. <https://doi.org/10.1039/jr9320001895>.
- [61] P. Charisiadis, V.G. Kontogianni, C.G. Tsiafoulis, A.G. Tzakos, M. Siskos, I.P. Gerothanassis, <sup>1</sup>H-NMR as a structural and analytical tool of intra- and intermolecular hydrogen bonds of phenol-containing natural products and model compounds, *Molecules* 19 (2014) 13643–13682. <https://doi.org/10.3390/molecules190913643>.
- [62] D.O. González Ábrego, Síntesis y reactividad de ligantes donadores polidentados y sus complejos metálicos de los grupos 10 y 11, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2021.
- [63] L. Ray, M.M. Shaikh, P. Ghosh, Air-stable, convenient to handle Pd based PEPPSI (pyridine enhanced precatalyst preparation, stabilization and initiation) themed precatalysts of N/O-functionalized N-heterocyclic carbenes and its utility in Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction, *Dalton Transactions* (2007) 4546–4555. <https://doi.org/10.1039/b706607d>.
- [64] V. Burilov, D. Radaev, E. Sultanova, D. Mironova, D. Duglav, V. Evtugyn, S. Solovieva, I. Antipin, Novel PEPPSI-Type NHC Pd(II) Metallosurfactants on the Base of 1H-Imidazole-4,5-

- dicarboxylic Acid: Synthesis and Catalysis in Water–Organic Media, *Nanomaterials* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/nano12224100>.
- [65] J. Nasielski, N. Hadei, G. Achonduh, E.A.B. Kantchev, C.J. O'Brien, A. Lough, M.G. Organ, Structure-activity relationship analysis of Pd-PEPPSI complexes in cross-couplings: A close inspection of the catalytic cycle and the precatalyst activation model, *Chemistry-A European Journal* 16 (2010) 10844–10853. <https://doi.org/10.1002/chem.201000138>.
- [66] C.A. Hunter, J.K. Sanders, The nature of pi.-pi. interactions, *J Am Chem Soc* 112 (1990) 5525–5534.
- [67] G. Pacchioni, P.S. Bagus, Metal-phosphine bonding revisited. sigma- Basicity, pi-Acidity, and the Role of Phosphorus d Orbitals in zerovalent metal-phosphine complexes, *Inorg Chem* 31 (1992) 4391–4398.
- [68] T. Leyssens, D. Peeters, A.G. Orpen, J.N. Harvey, How important is metal - Ligand back-bonding toward YX<sub>3</sub> ligands (Y = N, P, C, Si)? An NBO analysis, *Organometallics* 26 (2007) 2637–2645. <https://doi.org/10.1021/om061151z>.
- [69] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Structure determination of organic compounds: Tables of spectral data*, Springer Berlin Heidelberg, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-93810-1>.
- [70] S.O. Grim, R.L. Keitef, A Phosphorus-31 Magnetic Resonance Study of Tertiary Phosphine Palladium(II) Compounds, *Inorganica Chim Acta* 4 (1970) 56–60.
- [71] S.J. Sabounchei, K. Badpa, M. Bayat, R. Karamian, F. Ghasemlou, R.W. Gable, P. Gohari Derakhshandeh, K. Van Hecke, Spectral, crystallographic, theoretical and antibacterial studies of palladium(II)/platinum(II) complexes with unsymmetric diphosphine ylides, *Appl Organomet Chem* 33 (2019). <https://doi.org/10.1002/aoc.4658>.
- [72] K.B. Choo, S.M. Lee, W.L. Lee, Y.L. Cheow, Synthesis, characterization, in vitro antimicrobial and anticancer studies of new platinum N-heterocyclic carbene (NHC) complexes and unexpected nickel complexes, *J Organomet Chem* 898 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.07.019>.
- [73] H. Baier, A. Kelling, H.J. Holdt, PEPPSI-effect on suzuki-miyaura reactions using 4,5-dicyano-1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene-palladium complexes: A comparison between trans-ligands, *Eur J Inorg Chem* 2015 (2015) 1950–1957. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500010>.
- [74] W. Zawartka, A. Gniewek, A.M. Trzeciak, J.J. Ziółkowski, J. Pernak, PdII square planar complexes of the type [IL]<sub>2</sub>[PdX<sub>4</sub>] as catalyst precursors for the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. The first in situ ESI-MS evidence of [(IL)<sub>x</sub>Pd<sub>3</sub>] clusters formation, *J Mol Catal A Chem* 304 (2009) 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.01.011>.
- [75] L. Ray, S. Barman, M.M. Shaikh, P. Ghosh, Highly convenient amine-free sonogashira coupling in air in a polar mixed aqueous medium by trans- and cis-[(NHC)<sub>2</sub>PdX<sub>2</sub>] (X = Cl, Br) complexes of N/O-functionalized N-heterocyclic carbenes, *Chemistry-A European Journal* 14 (2008) 6646–6655. <https://doi.org/10.1002/chem.200800301>.
- [76] D.D. Perrin, W.L. Armarego, D.R. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, 1988.
- [77] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr C Struct Chem* 71 (2015) 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.

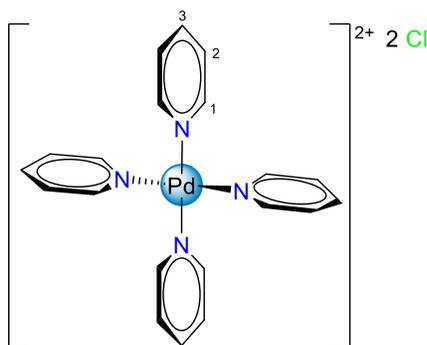
- 
- [78] G.M. Sheldrick, A short history of SHELX, *Acta Crystallogr A* 64 (2008) 112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>.
- [79] O. V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, *J Appl Crystallogr* 42 (2009) 339–341. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
- [80] Bruker, APEX3 (Version 2016.1), 2015, BrukerAXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [81] Bruker, SAINT (version 8.27B), 2015. BrukerAXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [82] Bruker, SADABS (version 2012/1), 2015, BrukerAXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [83] L.J. Farrugia, WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, *J Appl Crystallogr* 32 (1999) 837–838. <https://doi.org/10.1107/S0021889899006020>.



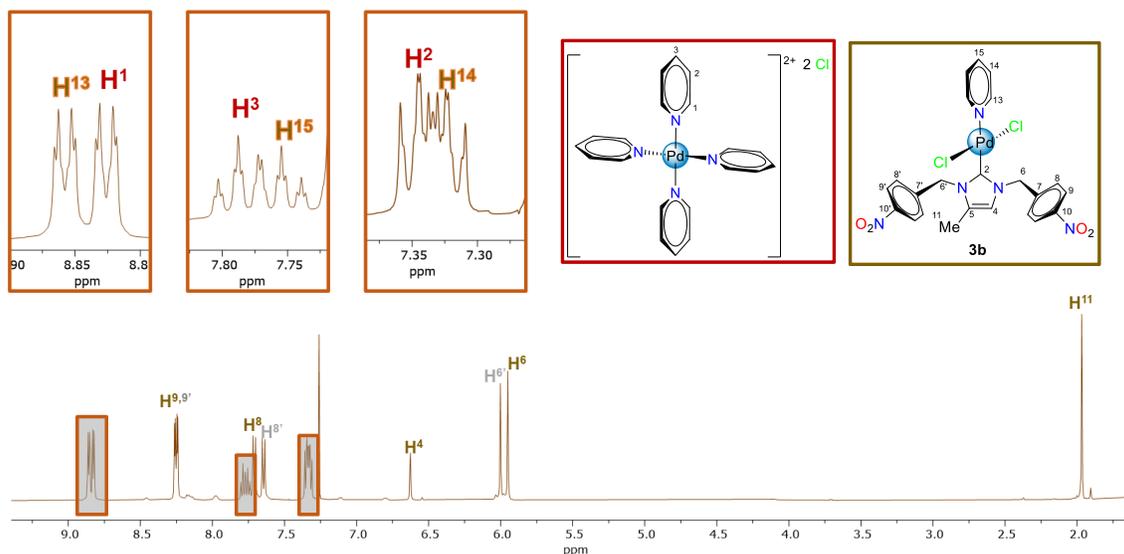
---

# ANEXOS

## A. Complejo $[\text{Pd}(\text{py})_4]\text{Cl}_2$

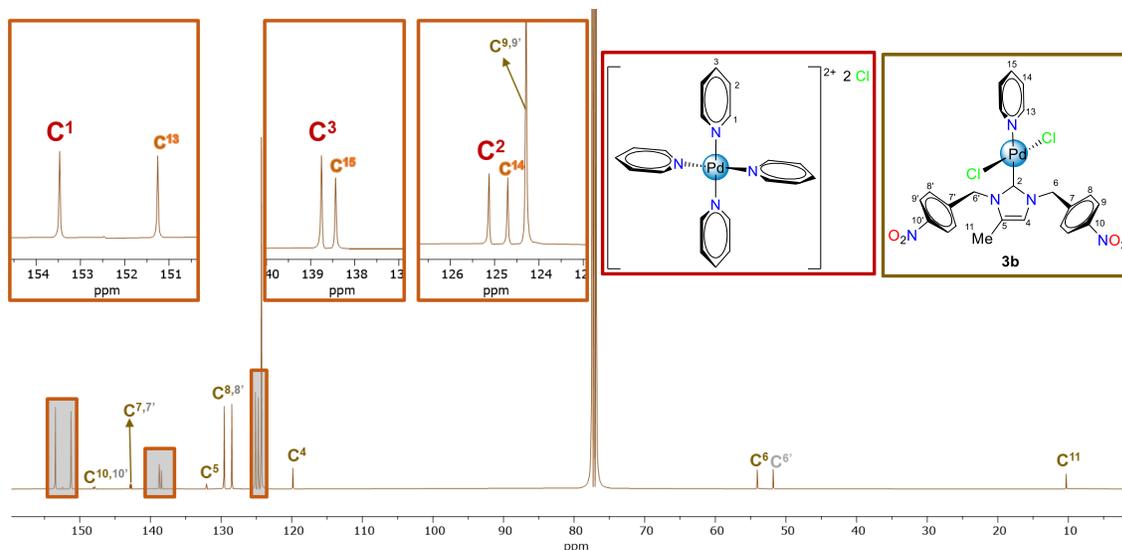


El complejo  $[\text{Pd}(\text{py})_4]\text{Cl}_2$  se obtuvo como subproducto en la formación de los complejos *trans*- $[\text{Pd}(\text{NHC})(\text{py})(\text{Cl})_2]$  (**2b** y **3b**) y se logró identificar en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los crudos de reacción respectivos, figura A.1 y 2.



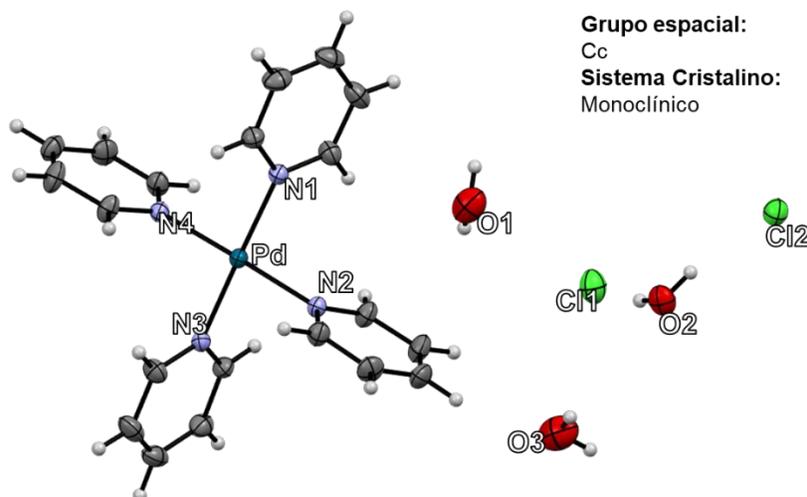
**Figura A.1.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CDCl}_3$  a t.a.) del crudo de reacción que contiene a los complejos  $[\text{Pd}((\text{NB})_2(4\text{Me})\text{Imil})(\text{py})(\text{Cl})_2]$  (**3b**) y  $[\text{Pd}(\text{py})_4]\text{Cl}_2$ .

No fue posible la cuantificación del subproducto en ninguno de los dos procesos puesto que el complejo **2b** se purifica mediante recristalización y en la fase líquida (utilizada para este proceso) se observa todavía la mezcla de **2b** y el subproducto. Por su parte, el complejo **3b** se separa por cromatografía de placa fina, la naturaleza iónica del subproducto dificulta su separación a través de sílica, por lo que el complejo  $[\text{Pd}(\text{py})_4]\text{Cl}_2$  se queda retenido en ella.



**Figura A.2.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CDCl}_3$  a t.a.) del crudo de reacción que contiene a los complejos  $[\text{Pd}\{(\text{NB})_2(4\text{Me})\text{Imil}\}(\text{py})(\text{Cl})_2]$  (**3b**) y  $[\text{Pd}(\text{py})_4]\text{Cl}_2$ .

Los cristales del compuesto  $[\text{Pd}(\text{py})_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  se obtuvieron del crudo de la reacción mediante evaporación lenta en una mezcla de EtO:py (20:1). El complejo en cuestión cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial Cc la unidad asimétrica cuenta con una molécula que se estabiliza con tres moléculas de agua (figura A.3). Las distancias Pd-N se encuentran en la tabla A.1.



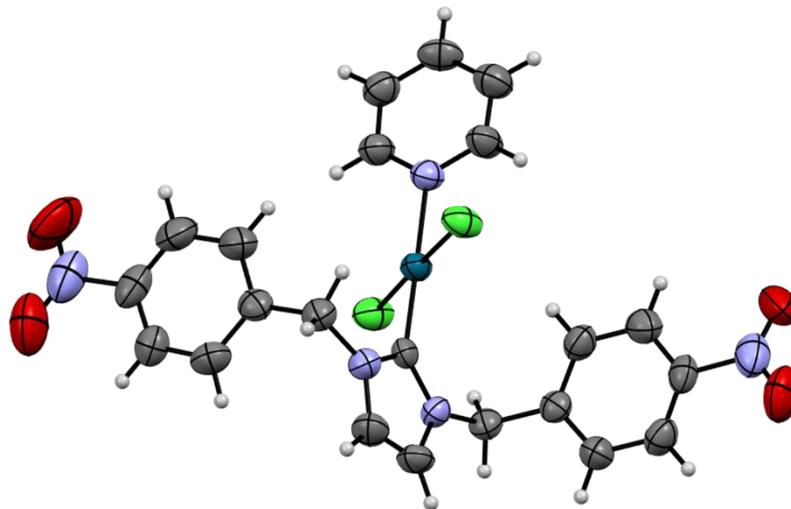
**Figura A.3.** Estructura ORTEP del complejo  $[\text{Pd}(\text{py})_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , probabilidad 30%.

**Tabla A.1.** Distancias de enlace seleccionadas para el complejo  $[\text{Pd}(\text{py})_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

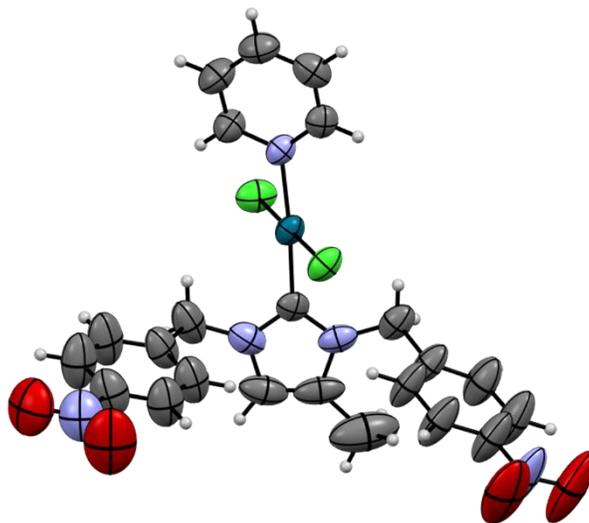
Distancias de enlace (Å)			
$[\text{Pd}(\text{py})_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			
Pd-N1	2.026(2)	Pd-N3	2.023(2)
Pd-N2	2.037(2)	Pd-N4	2.034(2)

## B. Datos cristalográficos

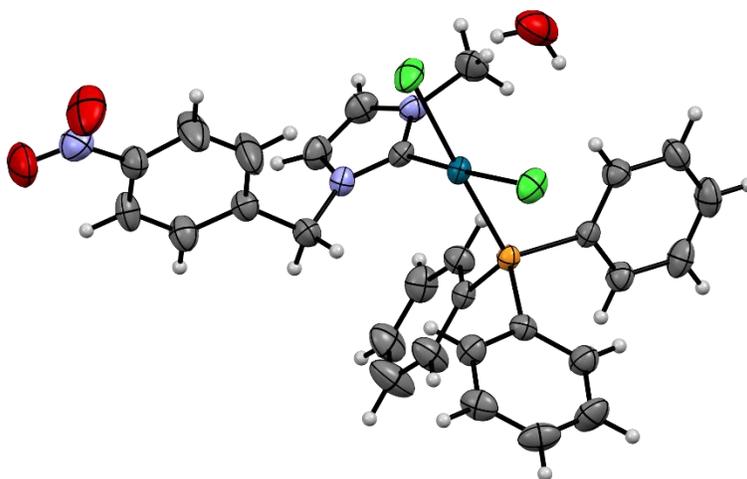
**Tabla B.1.** Datos cristalográficos y parámetros de colección del compuesto **2b**.



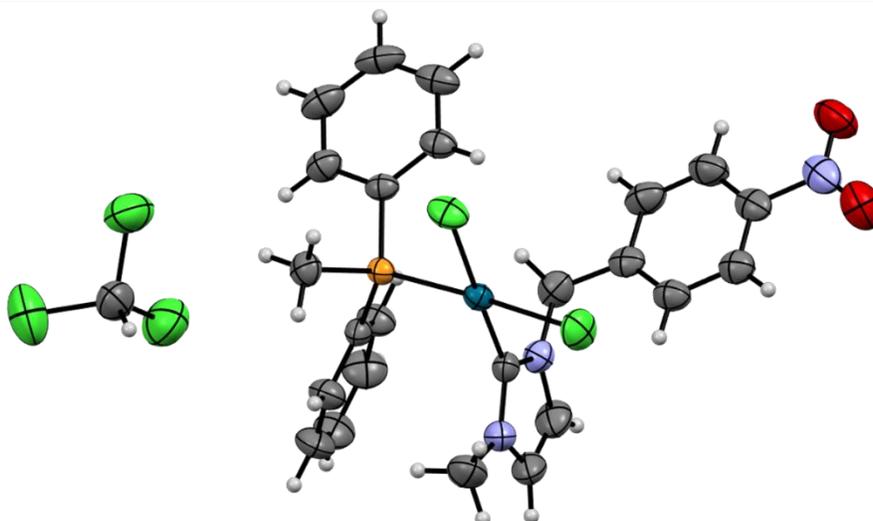
Compuesto	<b>2b</b>
Formula empírica	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Pd
Peso molecular (g/mol)	594.72
Color y forma del cristal	Bloque amarillo
Sistema cristalino	Monoclínico
Tamaño del cristal (mm)	0.12 x 0.09 x 0.02
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c
<i>Dimensiones de celda</i>	
a (Å)	12.4966(12)
b (Å)	22.4748(19)
c (Å)	8.7950(8)
α (°)	90
β (°)	107.677(3)
γ (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	2353.5(4)
Z	4
ρ <sub>calc</sub> (gcm <sup>-3</sup> )	1.678
Radiación	Mo Kα (λ = 0.71073)
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.055
F (000)	1192.0
T (K)	293.00
Rango de 2θ (°)	4.984 a 53.122
Rangos de índices	-15 ≤ h ≤ 15, -28 ≤ k ≤ 28, -11 ≤ l ≤ 11
Reflexiones colectadas	89931
Reflexiones independientes	4884 [R <sub>int</sub> = 0.2189, R <sub>sigma</sub> = 0.0798]
Reflexiones / parámetros	4884/0/307
Índice R final [I ± 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0508, wR <sub>2</sub> = 0.1002
Índice R final	R <sub>1</sub> = 0.1373, wR <sub>2</sub> = 0.1306
(GOF) en F <sup>2</sup>	1.011
Picos Max, min. (eÅ <sup>-3</sup> )	1.21/-0.57

**Tabla B.2.** Datos cristalográficos y parámetros de colección del compuesto **3b**.


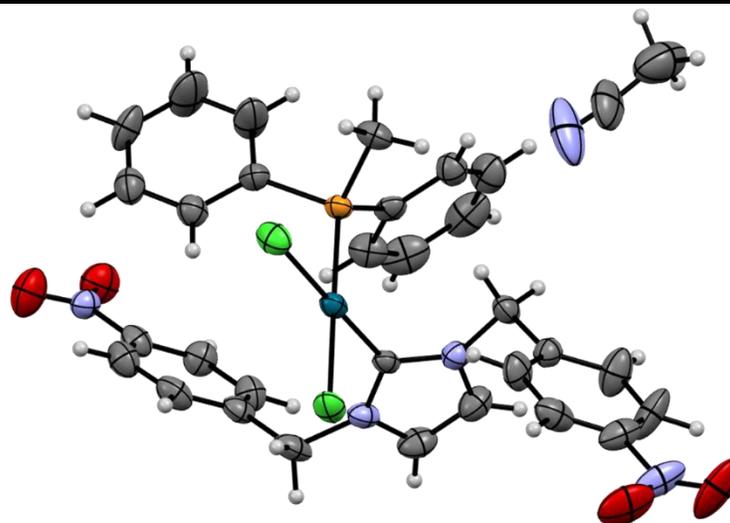
Compuesto	<b>3b</b>
Formula empírica	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Pd
Peso molecular (g/mol)	608.75
Color y forma del cristal	Bloque amarillo
Sistema cristalino	Triclínico
Tamaño del cristal (mm)	0.1 x 0.01 x 0.01
Grupo espacial	P-1
<i>Dimensiones de celda</i>	
a (Å)	9.1187(3)
b (Å)	12.2233(5)
c (Å)	13.2588(8)
α (°)	112.488(4)
β (°)	94.982(3)
γ (°)	106.181(3)
V (Å <sup>3</sup> )	1279.83(9)
Z	2
ρ <sub>calc</sub> (gcm <sup>-3</sup> )	1.580
Radiación	Mo Kα (λ = 0.71073)
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.972
F (000)	612.0
T (K)	293
Rango de 2θ (°)	6.118 a 52.74
Rangos de índices	-11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16
Reflexiones colectadas	41580
Reflexiones independientes	5236 [R <sub>int</sub> = 0.0850, R <sub>sigma</sub> = 0.0658]
Reflexiones / parámetros	5236/0/317
Índice R final [I ± 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0513, wR <sub>2</sub> = 0.1224
Índice R final	R <sub>1</sub> = 0.0887, wR <sub>2</sub> = 0.1406
(GOF) en F <sup>2</sup>	1.013
Picos Max, min. (eÅ <sup>-3</sup> )	1.56/-0.43

**Tabla B.3.** Datos cristalográficos y parámetros de colección del compuesto **1c1•H<sub>2</sub>O**.


Compuesto	<b>1c1•H<sub>2</sub>O</b>
Formula empírica	C <sub>23.2</sub> H <sub>22.4</sub> Cl <sub>1.6</sub> N <sub>2.4</sub> O <sub>2.4</sub> P <sub>0.8</sub> Pd <sub>0.8</sub>
Peso molecular (g/mol)	539.85
Color y forma del cristal	Bloque incoloro
Sistema cristalino	Monoclínico
Tamaño del cristal (mm)	0.01 x 0.02 x 0.01
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n
<i>Dimensiones de celda</i>	
a (Å)	9.3773(8)
b (Å)	17.8189(11)
c (Å)	17.2347(12)
α (°)	90
β (°)	95.680(7)
γ (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	2865.7(4)
Z	5
ρ <sub>calc</sub> (gcm <sup>-3</sup> )	1.564
Radiación	Mo Kα (λ = 0.71073)
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.926
F (000)	1368.0
T (K)	293
Rango de 2θ (°)	6.322 a 59.31
Rangos de índices	-12 ≤ h ≤ 11, -24 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 17
Reflexiones colectadas	14677
Reflexiones independientes	6891 [R <sub>int</sub> = 0.0437, R <sub>sigma</sub> = 0.0745]
Reflexiones / parámetros	6891/0/356
Índice R final [I ± 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0460, wR <sub>2</sub> = 0.0689
Índice R final	R <sub>1</sub> = 0.0913, wR <sub>2</sub> = 0.0846
(GOF) en F <sup>2</sup>	1.027
Picos Max, min. (eÅ <sup>-3</sup> )	0.60/-0.51

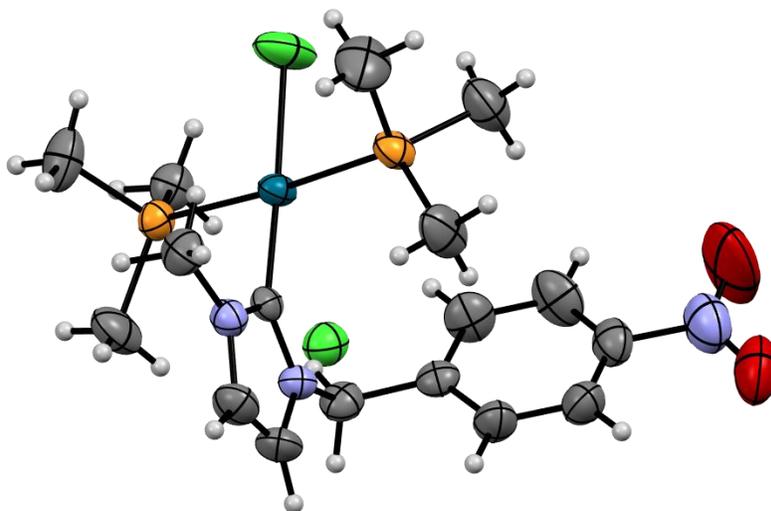
**Tabla B.4.** Datos cristalográficos y parámetros de colección del compuesto **1c2·CDCl<sub>3</sub>**.


Compuesto	<b>1c2·CDCl<sub>3</sub></b>
Formula empírica	C <sub>16.67</sub> H <sub>16.67</sub> Cl <sub>3.33</sub> N <sub>2</sub> O <sub>1.33</sub> P <sub>0.67</sub> Pd <sub>0.67</sub>
Peso molecular (g/mol)	476.07
Color y forma del cristal	Bloque incoloro
Sistema cristalino	Triclínico
Tamaño del cristal (mm)	0.05 x 0.1 x 0.01
Grupo espacial	P-1
<i>Dimensiones de celda</i>	
a (Å)	11.0081(6)
b (Å)	12.2454(5)
c (Å)	12.2478(6)
α (°)	103.773(4)
β (°)	107.303(4)
γ (°)	103.154(4)
V (Å <sup>3</sup> )	1449.53(13)
Z	3
ρ <sub>calc</sub> (gcm <sup>-3</sup> )	1.636
Radiación	Mo Kα (λ = 0.71073)
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.185
F (000)	716.0
T (K)	293
Rango de 2θ (°)	5.956 a 59.336
Rangos de índices	-12 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 9, -13 ≤ l ≤ 16
Reflexiones colectadas	12568
Reflexiones independientes	6879 [R <sub>int</sub> = 0.0233, R <sub>sigma</sub> = 0.0405]
Reflexiones / parámetros	6879/0/336
Índice R final [I ± 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0373, wR <sub>2</sub> = 0.0848
Índice R final	R <sub>1</sub> = 0.0521, wR <sub>2</sub> = 0.0927
(GOF) en F <sup>2</sup>	1.030
Picos Max, min. (eÅ <sup>-3</sup> )	0.89/-0.72

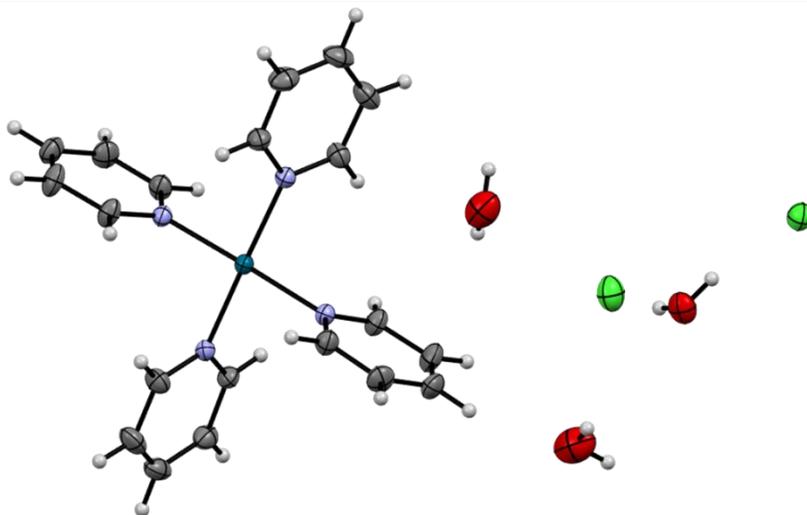
**Tabla B.5.** Datos cristalográficos y parámetros de colección del compuesto **2c2•CD<sub>3</sub>CN**.


Compuesto	<b>2c2•CD<sub>3</sub>CN</b>
Formula empírica	C <sub>25.2</sub> H <sub>23.4</sub> Cl <sub>1.6</sub> N <sub>3.4</sub> O <sub>2.8</sub> P <sub>0.8</sub> Pd <sub>0.8</sub>
Peso molecular (g/mol)	585.29
Color y forma del cristal	Bloque incoloro
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Tamaño del cristal (mm)	0.04 x 0.01 x 0.01
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<i>Dimensiones de celda</i>	
a (Å)	9.9349(4)
b (Å)	13.3017(5)
c (Å)	25.8214(9)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	3412.3(2)
Z	5
ρ <sub>calc</sub> (gcm <sup>-3</sup> )	1.424
Radiación	Cu Kα (λ = 1.54184)
μ (mm <sup>-1</sup> )	6.589
F (000)	1484.0
T (K)	293
Rango de 2θ (°)	6.846 a 148.926
Rangos de índices	-12 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 32
Reflexiones colectadas	10934
Reflexiones independientes	6231 [R <sub>int</sub> = 0.0431, R <sub>sigma</sub> = 0.0655]
Reflexiones / parámetros	6231/0/408
Índice R final [I ± 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0508, wR <sub>2</sub> = 0.1390
Índice R final	R <sub>1</sub> = 0.0678, wR <sub>2</sub> = 0.1529
(GOF) en F <sup>2</sup>	1.061
Picos Max, min. (eÅ <sup>-3</sup> )	0.59/-0.39
Parámetro de Flack	-0.007(12)

**Tabla B.6.** Datos cristalográficos y parámetros de colección del compuesto **1c4t**.

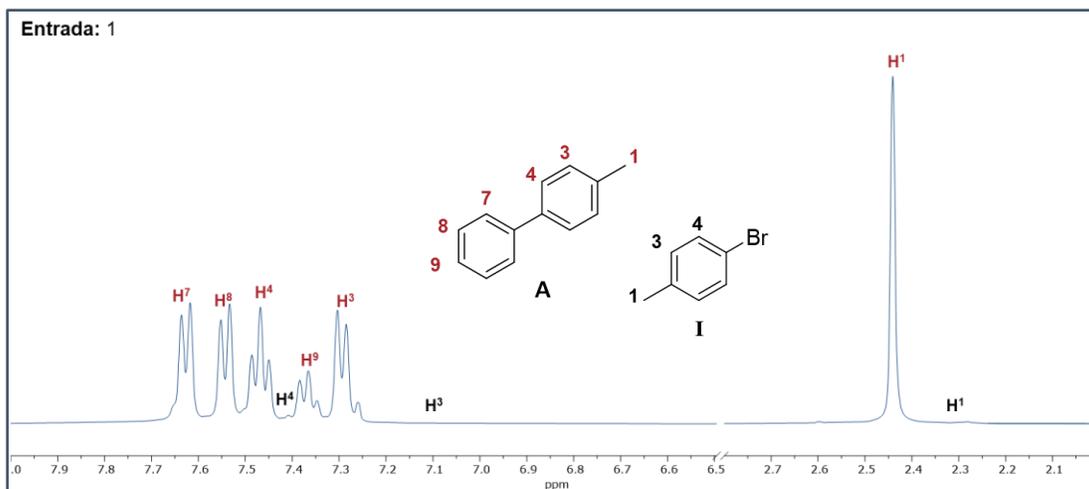


Compuesto	<b>1c4t</b>
Formula empírica	C <sub>11.33</sub> H <sub>19.33</sub> Cl <sub>1.33</sub> N <sub>2</sub> O <sub>1.33</sub> P <sub>1.33</sub> Pd <sub>0.67</sub>
Peso molecular (g/mol)	364.45
Color y forma del cristal	Bloque incoloro
Sistema cristalino	Monoclínico
Tamaño del cristal (mm)	0.02 x 0.01 x 0.01
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c
<i>Dimensiones de celda</i>	
a (Å)	15.0573(8)
b (Å)	10.3612(5)
c (Å)	16.1183(10)
α (°)	90
β (°)	101.495(6)
γ (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	2464.2(2)
Z	6
ρ <sub>calc</sub> (gcm <sup>-3</sup> )	1.424
Radiación	Mo Kα (λ = 0.71073)
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.116
F (000)	1112.0
T (K)	293
Rango de 2θ (°)	6.318 a 52.738
Rangos de índices	-18 ≤ h ≤ 18, -12 ≤ k ≤ 12, -20 ≤ l ≤ 20
Reflexiones colectadas	40310
Reflexiones independientes	5014 [R <sub>int</sub> = 0.0640, R <sub>sigma</sub> = 0.0394]
Reflexiones / parámetros	5014/0/251
Índice R final [I ± 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0323, wR <sub>2</sub> = 0.0632
Índice R final	R <sub>1</sub> = 0.0502, wR <sub>2</sub> = 0.0717
(GOF) en F <sup>2</sup>	1.088
Picos Max, min. (eÅ <sup>-3</sup> )	0.64/-0.43

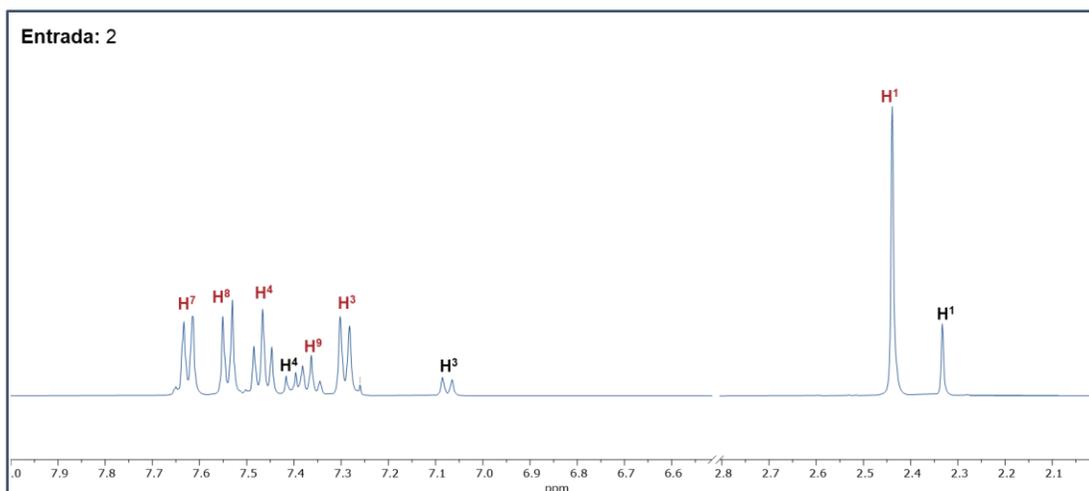
**Tabla B.7.** Datos cristalográficos y parámetros de colección del compuesto **[Pd(py)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O**.


Compuesto	<b>[Pd(py)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O</b>
Formula empírica	C <sub>26.67</sub> H <sub>34.67</sub> Cl <sub>2.67</sub> N <sub>5.33</sub> O <sub>4</sub> Pd <sub>1.33</sub>
Peso molecular (g/mol)	730.33
Color y forma del cristal	Bloque amarillo
Sistema cristalino	Monoclínico
Tamaño del cristal (mm)	0.2 x 0.1 x 0.1
Grupo espacial	Cc
<i>Dimensiones de celda</i>	
a (Å)	12.5816(6)
b (Å)	12.8262(5)
c (Å)	15.3087(8)
α (°)	90
β (°)	107.510(5)
γ (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	2356.0(2)
Z	3
ρ <sub>calc</sub> (gcm <sup>-3</sup> )	1.544
Radiación	Mo Kα (λ = 0.71073)
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.042
F (000)	1112.0
T (K)	293
Rango de 2θ (°)	5.926 a 59.022
Rangos de índices	-17 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 21
Reflexiones colectadas	18728
Reflexiones independientes	5819 [R <sub>int</sub> = 0.0263, R <sub>sigma</sub> = 0.0242]
Reflexiones / parámetros	5819/2/280
Índice R final [I ± 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0214, wR <sub>2</sub> = 0.0500
Índice R final	R <sub>1</sub> = 0.0244, wR <sub>2</sub> = 0.0512
(GOF) en F <sup>2</sup>	1.015
Picos Max, min. (eÅ <sup>-3</sup> )	0.30/-0.40
Parámetro de Flack	-0.027(13)

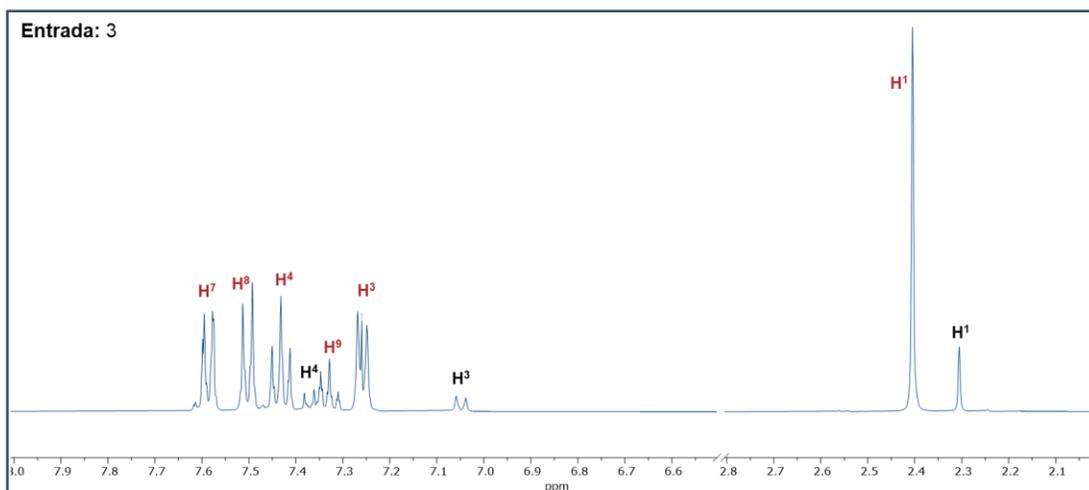
### C. Espectros de RMN de las pruebas catalíticas



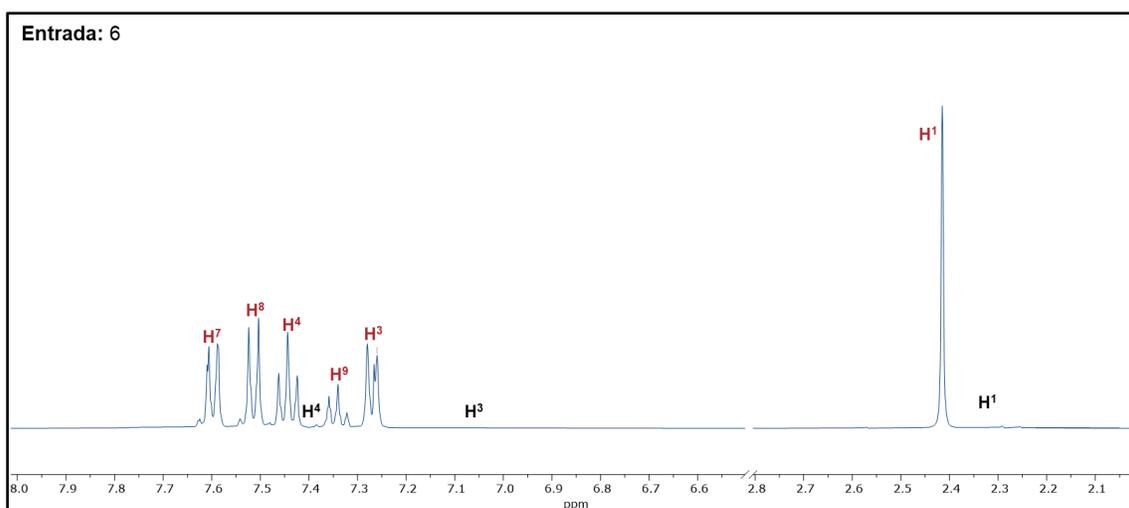
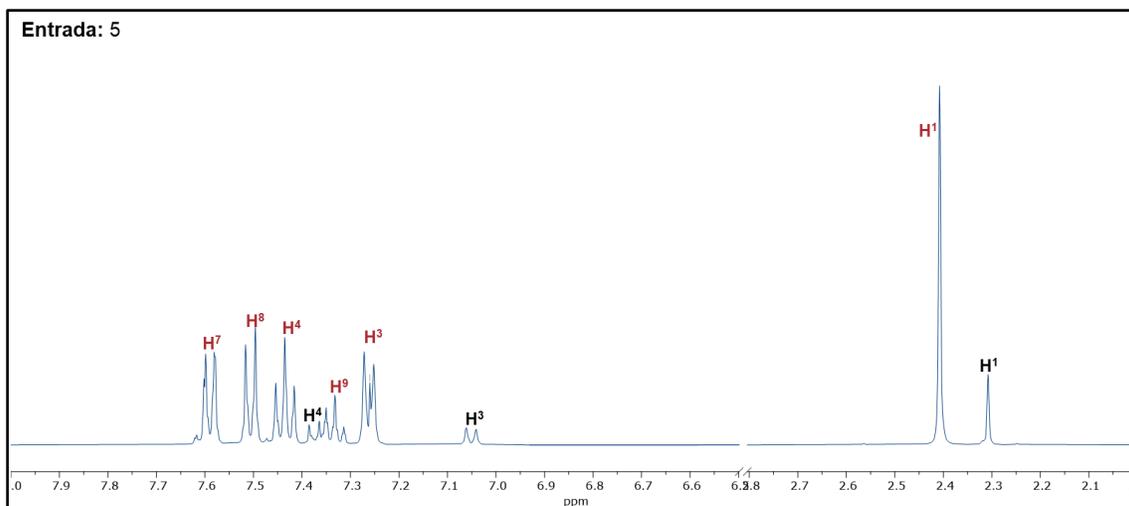
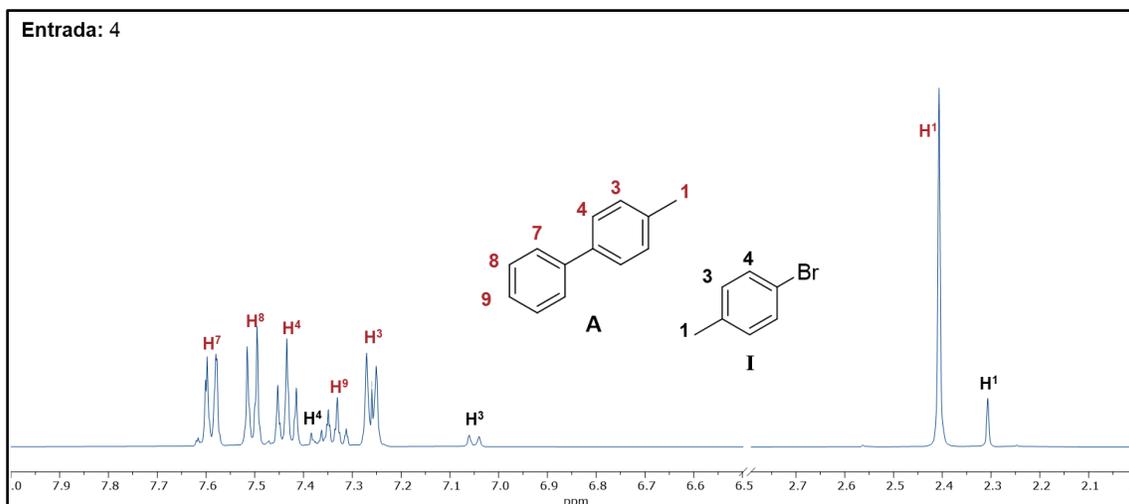
**Figura C.1.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CDCl}_3$  a t.a.) del producto de la entrada 1 (tabla III.12).



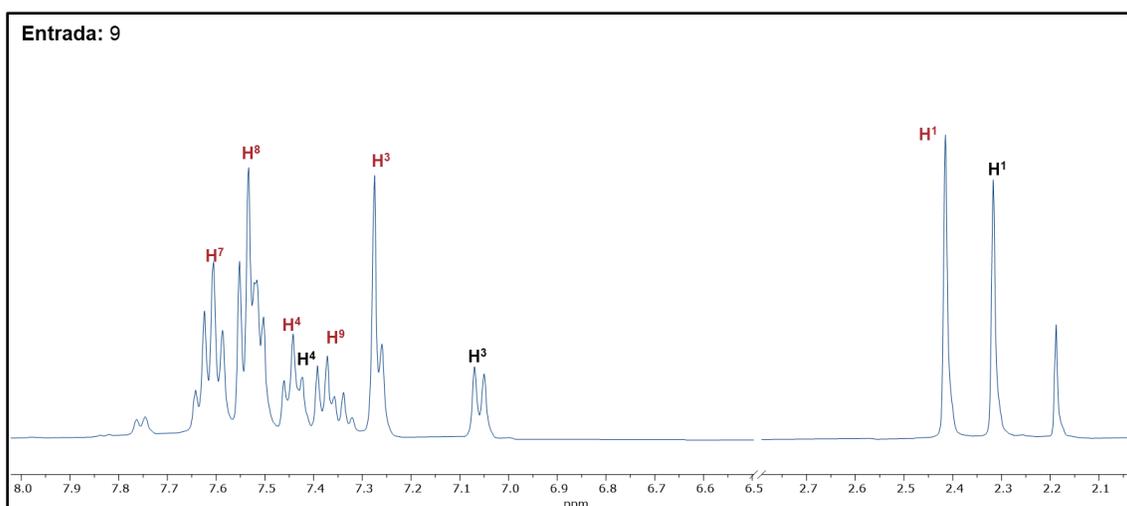
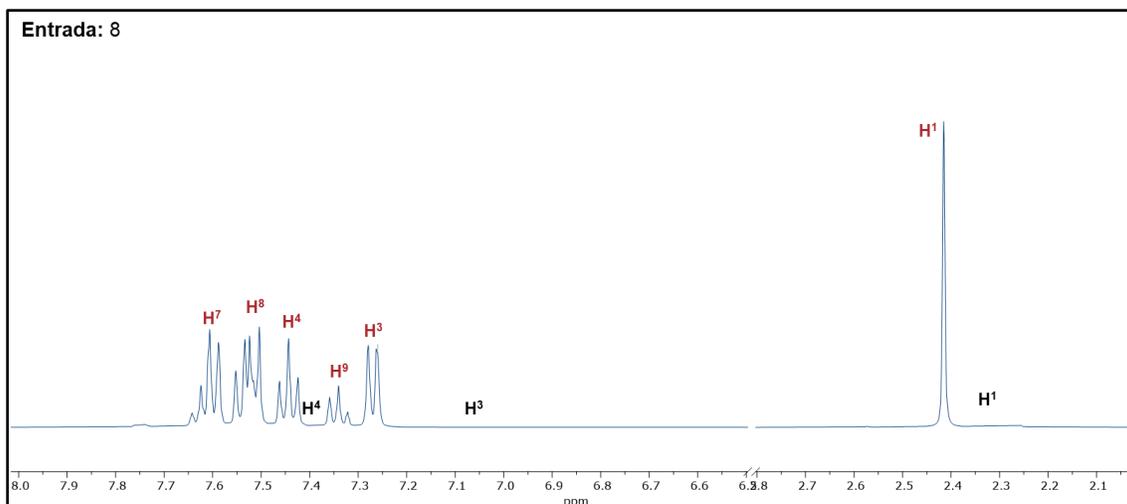
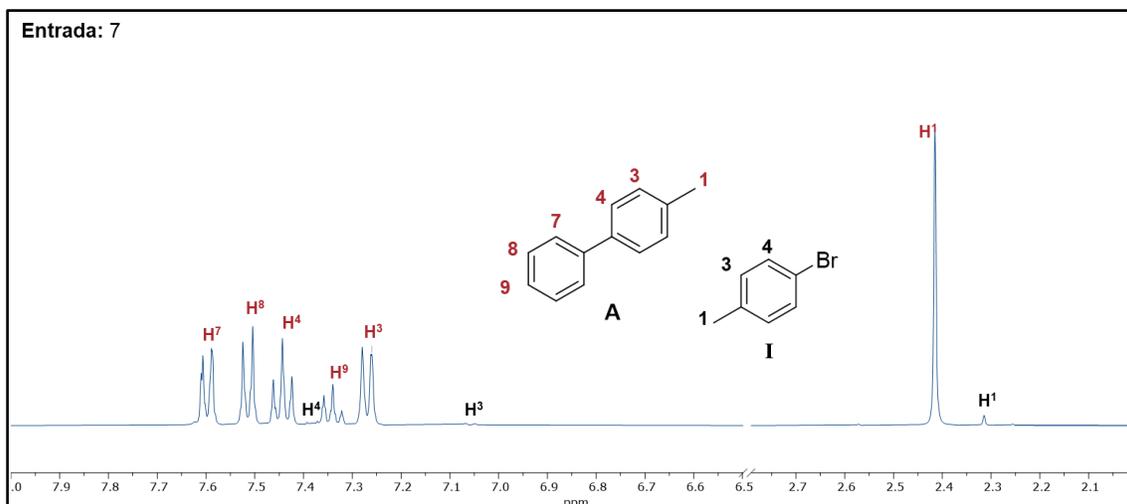
**Figura C.2.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CDCl}_3$  a t.a.) del producto de la entrada (tabla III.12).



**Figura C.3.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CDCl}_3$  a t.a.) del producto de la entrada 3 (tabla III.12).



AC



AC

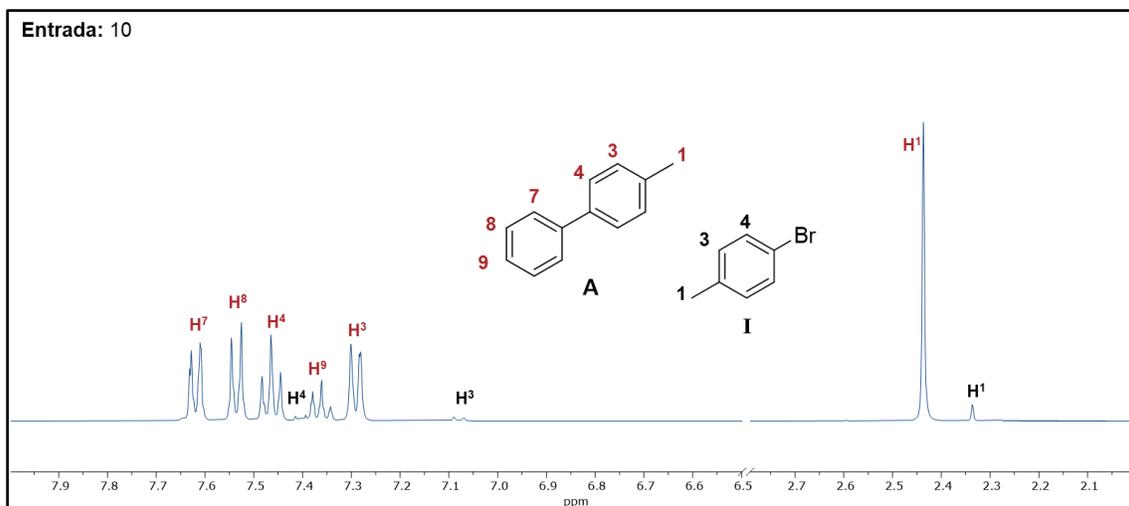


Figura C.10. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CDCl}_3$  a t.a.) del producto de la entrada 10 (tabla III.12).

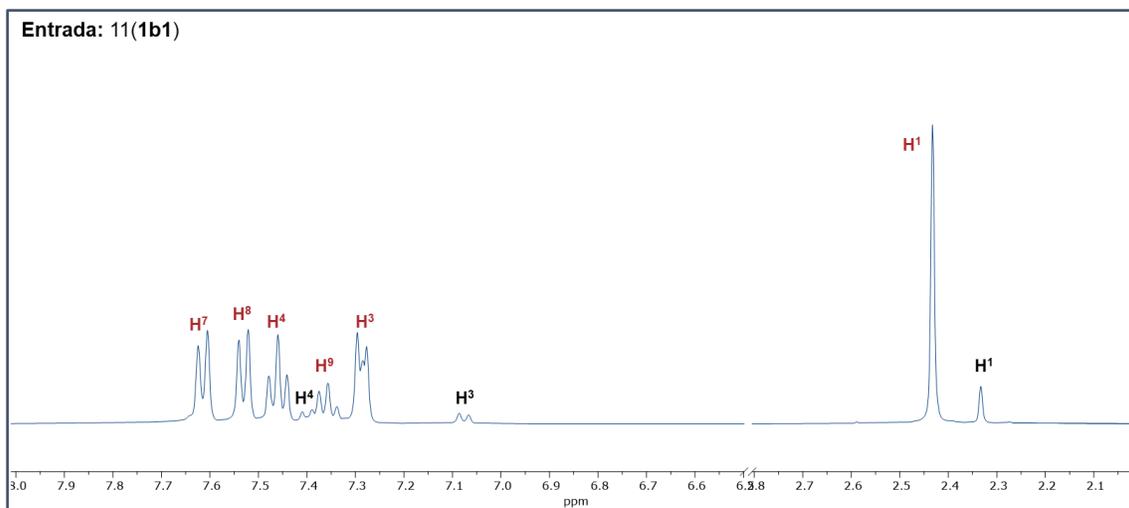


Figura C.11. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm,  $\text{CDCl}_3$  a t.a.) del producto de la entrada 11(1b1) (tabla III.12).