

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS  
E INGENIERÍA**

**ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA**



**REACTIVIDAD DE LÍQUIDOS IÓNICOS DE TIPO CARBÉNICO  
N-HETEROCÍCLICOS HACIA CÚMULOS TRINUCLEARES DE  
RUTENIO.**

**TESIS**

que para obtener el título de:

**LICENCIADO EN QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**Daniel Omar González Abrego**

**Asesores:**

**Dra. Gloria Sánchez Cabrera**

**Dr. Francisco J. Zuno Cruz**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
Licenciatura en Química

M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,  
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DE LA U.A.E.H.,  
Presente:

Por este medio le comunico que el Jurado asignado al pasante de Licenciatura en Química, **Daniel Omar González Abrego** quien presenta el trabajo de titulación **“Reactividad de líquidos iónicos de tipo carbénico N-heterocíclicos hacia cúmulos trinucleares de rutenio”** después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE:	Dra. Noemi Andrade López
PRIMER VOCAL:	Dra. Gloria Sánchez Cabrera
SEGUNDO VOCAL:	Dra. Verónica Salazar Pereda
TERCER VOCAL:	Dr. Francisco Javier Zuno Cruz
SECRETARIO:	Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez
PRIMER SUPLENTE:	Dr. José Antonio Rodríguez Ávila
SEGUNDO SUPLENTE:	Dr. Simplicio González Montiel

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

ATENTAMENTE  
“Amor, Orden y Progreso”  
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 5 de agosto de 2014.

Dra. Susana Rojas Lima  
Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE HIDALGO



CENTRO DE INVESTIGACIONES  
QUÍMICAS

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería,  
Carretera Pachuca - Tulancingo Km. 4.5, Ciudad del Conocimiento,  
Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma,  
Hidalgo, México, C.P. 42184  
Tel. +52 771 7172000 ext. 2218  
quimica.icbi@uaeh.edu.mx



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

*Proyecto CONACyT-Ciencia Básica CB2011/169067: Uso de líquidos iónicos en reacciones de síntesis de compuestos mono y polinucleares de Ti, Ru, Os, Co e Ir y su potencial aplicación en reacciones catalíticas de hidrodesulfuración.*

*Y con la beca de licenciatura de CONACyT, número de becario 19895 del proyecto mencionado.*

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

*“Cátedra Nacional de Química Dr. Mario Molina 2012” con el trabajo titulado “Reactividad de carbenos N-Heterocíclicos frente a  $[Ru_3(CO)_{12}]$  y  $[Ru_3(\mu-H)_4(CO)_{12}]$ ”. María Guadalupe Hernández, Daniel Omar González Abrego, Gloria Sánchez Cabrera, Francisco Javier Zuno Cruz. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Mineral de la Reforma, Hidalgo, del 9 al 11 de mayo del 2012.*

*“5th International Workshop "Recent Advances in Chemistry 2012” con el trabajo titulado: Estudio de ligantes de tipo carbénico N-Heterocíclico: síntesis y reactividad con cúmulos de rutenio. Daniel Omar González Abrego, Gloria Sánchez Cabrera, Francisco Javier Zuno Cruz. Facultad de Química de la Universidad de Colima. Colima, Colima, México. Del 29 al 31 de agosto de 2012.*

*“Encuentro de química inorgánica 2013” con el trabajo titulado: Síntesis de líquidos iónicos y su reactividad como ligantes NHC hacia  $[Ru_3(CO)_{12}]$ . Daniel Omar González Abrego, Melisa Trejo Maldonado, Gloria Sánchez Cabrera, Francisco Javier Zuno Cruz. Complejo Cultural Universitario de la BUAP. Puebla, Puebla, México. Del 25 al 28 de junio del 2013.*

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

---

---

**Este trabajo está dedicado a mi**



**amigo y hermano**

*Alejandro Gutiérrez Gallegos*

Me hubiera gustado que estuvieras aquí para verlo, pero donde sea que estés yo sé que me sigues apoyando e impulsando como siempre lo hiciste.

**Gracias.**

**Vivirás siempre en mi memoria...**

---

---

## Agradecimientos

En primero lugar quiero agradecer a mi mamá, porque sin su apoyo, sus consejos y regaños no sería la persona que soy ahora, cada meta cumplida en mi vida es compartida contigo, porque gracias a ti hoy estoy donde estoy.

Agradezco a mis asesores, Dra. Gloria y Dr. Francisco, por haber compartido sus conocimientos conmigo, por aguantarme todos los días con mis dudas y por siempre apoyarme y ayudarme, tanto en mi proyecto y en mi tesis como en mis viajes.

Gracias Tía Mica, Diana, Eliseo, Edgar, Leo, Eve, Tío David, Tía Azu, Tía Malena, Tía Angélica, Tío Chavo, Tía Rosita, Aldo y al resto de mi familia por estar siempre pendiente de mi y apoyarme incondicionalmente. Sin su apoyo este trabajo no hubiera sido posible.

A mis compañeros de laboratorio y amigos de la carrera, gracias por su amistad, su apoyo y su cariño, sin duda el pasar tanto tiempo en la uni hace que ustedes sean mi segunda familia. Gracias Erik, Jess, Mel, Jovana, Lupita, Mariana, Abril, Ale, Viri, Juan Carlos, Víctor Daniel...

*Dos átomos, una molécula... ñ\_n*

---

---



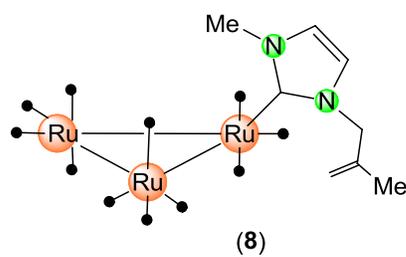
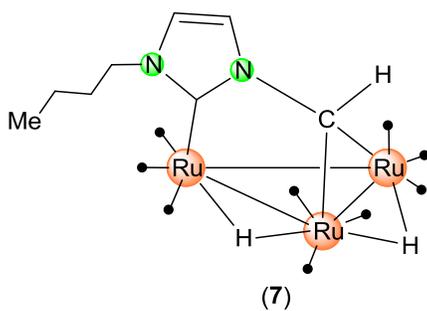
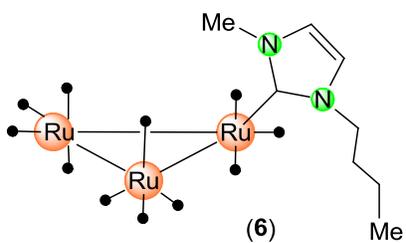
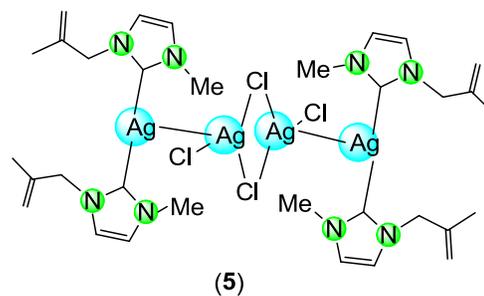
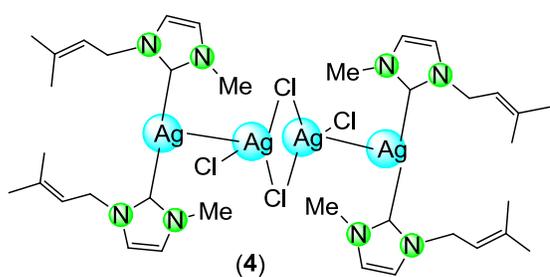
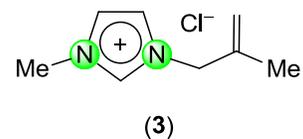
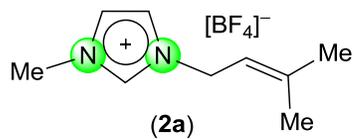
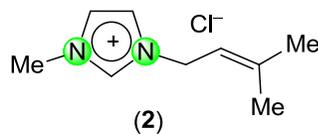
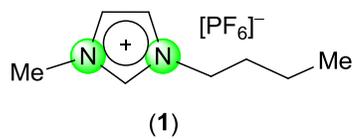
---

**ÍNDICE**

	Pág.
Índice	i
índice de compuestos	iii
Resumen	iv
Abreviaturas y símbolos	v
<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>II. GENERALIDADES</b>	<b>2</b>
II.1 Cúmulo metálico	2
II.1.1 Cúmulos trinucleares	2
II.2 Monóxido de Carbono como ligante	3
II.3 Carbenos	4
II.3.1 Clasificación de Carbenos	5
II.4 Carbenos <i>N</i> -heterocíclicos	6
II.4.1 Características de los carbenos <i>N</i> -heterocíclicos	7
II.5 Líquidos Iónicos	9
II.6 Líquidos iónicos en reacciones de catálisis	10
<b>III. ANTECEDENTES</b>	<b>12</b>
III.1 Inserción de un metal en el enlace C=C de olefinas	14
III.2 Uso de aductos o formas protegidas de carbenos NHC	15
III.3 Desprotonación de una sal de azolio con ayuda de una base	15
III.4 Reacción de transmetalación usando complejos NHC-Ag(I)	17
<b>IV. OBJETIVOS</b>	<b>23</b>
<b>V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>24</b>
V.1 Síntesis de líquidos Iónicos	24
V.1.1 Síntesis de los ligantes [BelmMe][Cl] ( <b>2</b> ) y [ProlmMe][Cl] ( <b>3</b> )	24
V.1.2 Síntesis del ligante [BelmMe][BF <sub>4</sub> ] ( <b>2a</b> )	25
V.1.3 Caracterización por espectroscopia infrarroja de los ligantes NHC	25
V.1.4 Caracterización por RMN de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} para los ligantes NHC	27
V.2 Síntesis de complejos NHC-Ag(I)	43
V.2.1 Caracterización por espectroscopia infrarroja de los compuestos NHC-Ag(I)	44

V.2.2 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos NHC-Ag(I)	45
V.2.3 Análisis estructural del compuesto $\{[(\text{ProlmMe})_2\text{Ag}][\text{AgCl}_2]\}_2$ ( <b>5</b> )	52
V.3 Reactividad de ligantes de tipo carbenico NHC con cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	55
V.3.1 Método A	55
V.3.2 Caracterización por espectrometría infrarroja de los compuestos <b>6 y 7</b>	56
V.3.3 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos <b>6 y 7</b>	57
V.3.4 Método B	63
V.3.5 Caracterización por espectrometría infrarroja del compuestos <b>8</b>	64
V.3.6 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto <b>8</b>	65
V.4 Análisis comparativo de los datos de RMN de $^1\text{H}$ de los compuestos <b>1 a 8</b>	67
<b>VI. CONCLUSIONES</b>	69
<b>VII. PARTE EXPERIMENTAL</b>	70
VII.1 Instrumentación y reactivos	70
VII.2 Método general de síntesis de ligantes NHC	71
VII.2.1 Síntesis del compuesto $[\text{BelmMe}][\text{Cl}]$ ( <b>2</b> )	71
VII.2.2 Síntesis del compuesto $[\text{BelmMe}][\text{BF}_4]$ ( <b>2a</b> )	72
VII.2.3 Síntesis del compuesto $[\text{ProlmMe}][\text{Cl}]$ ( <b>3</b> )	72
VII.3 Método general de síntesis de complejos NHC-Ag(I)	72
VII.3.1 Síntesis del ligante $\{[(\text{BelmMe})_2\text{Ag}][\text{AgCl}_2]\}_2$ ( <b>4</b> )	73
VII.3.2 Síntesis del ligante $\{[(\text{ProlmMe})_2\text{Ag}][\text{AgCl}_2]\}_2$ ( <b>5</b> )	73
VII.4 Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\kappa\text{C-BulmMe})(\text{CO})_{11}]$ ( <b>6</b> )	73
VII.5 Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{C}^2\text{, BulmCH})(\text{CO})_9]$ ( <b>7</b> )	74
VII.6 Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\kappa\text{C-ProlmMe})(\text{CO})_{11}]$ ( <b>8</b> )	74
VII.6.1 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$	74
VII.6.2 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\kappa\text{C-ProlmMe})(\text{CO})_{11}]$ ( <b>8</b> ).	74
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	75
<b>APÉNDICE</b>	77

## ÍNDICE DE COMPUESTOS



## RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización espectroscópica de los líquidos iónicos (LI) de tipo carbénico *N*-heterocíclico (NHC) [BelmMe][Cl] (**2**), [BelmMe][BF<sub>4</sub>] (**2a**) y [ProlmMe][Cl] (**3**) y los estudios de reactividad de [BulmMe][PF<sub>6</sub>] (**1**) a **3** con cúmulos trinucleares de rutenio por medio de dos métodos de activación:

- El primer método implica el empleo de una base que, por medio de un ataque nucleofílico, desprotona la posición dos del anillo de imidazol y permite la coordinación de éste como carbeno al cúmulo metálico. Por este medio, se logró la síntesis del compuesto [Ru<sub>3</sub>(κC-BulmMe)(CO)<sub>11</sub>] (**6**) a partir del ligante **1**, en donde se propone la coordinación a través del carbono dos del anillo de imidazol. Además, la termólisis del compuesto **6** permitió obtener al compuesto [Ru<sub>3</sub>(μ-H)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-κ<sup>2</sup>C<sup>2</sup>,BulmCH)(CO)<sub>9</sub>] (**7**).
- El segundo método de activación consiste en la formación de carbenos de plata, NHC-Ag(I), a partir de los ligantes **2** y **3**, lo que permitió obtener a los compuestos {[BelmMe]<sub>2</sub>Ag}[AgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**4**) y {[ProlmMe]<sub>2</sub>Ag}[AgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**5**) respectivamente. Estos compuestos se utilizaron como fuente de carbenos al hacerlos reaccionar con el cúmulo trinuclear activado de rutenio [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], de tal manera que la transferencia del carbeno permitió obtener al compuesto [Ru<sub>3</sub>(κC-ProlmMe)(CO)<sub>11</sub>] (**8**), isoestructural al compuesto **6**.

---



---

**ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS**

Å	Angstrom
Δ	Calor
δ	Desplazamiento químico (RMN), vibración de deformación (IR)
γ	Vibración del esqueleto del anillo
σ	Enlace sigma
A	Primer componente del sistema (RMN)
B	Segundo componente del sistema (RMN)
BelmMe	1-(3-metil-2-buteno)-3-metilimidazol
BDE	Bond dissociation energy (siglas en inglés)
BulmMe	1-butil-3-metilimidazol
CC	Cromatografía en columna
CCF	Cromatografía de capa fina
d	Banda débil (IR), señal doble (RMN)
da	Señal doble ancha (RMN)
DMF	Dimetilformamida
dp	Vibración dentro del plano
dppe	1,2-Bis(difenilfosfino)etano
dt	Señal doble de triple (RMN)
dtc	Señal doble de triple de cuádruple (RMN)
E	Energía
EM	Espectrometría de masas
f	Banda fuerte (IR)
fp	Vibración fuera del plano
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)
h	hombro (IR)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (siglas en inglés)
Hz	Hertz
IAd	N,N-Bis(adamantil)imidazol-2-ilideno
ICy	N,N-Bis(2,6-diciclohexil)imidazol-2-ilideno
IL	Ionic Liquid (siglas en inglés)
IMes	N,N-Bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilideno
IPr	N,N-Bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno
IR	Espectroscopía de infrarrojo

---

---

ItBu	N,N-Bis(terc-butil)imidazol-2-ilideno
J	Constante de acoplamiento
L	Ligante
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (siglas en inglés)
M	Metal
m	Banda media (IR), señal múltiple (RMN)
Me	Grupo metilo
mf	Banda muy fuerte (IR)
ML <sub>n</sub>	Complejo meta-ligante
NHC	Carbeno <i>N</i> -heterocíclico
-NMe <sub>2</sub>	Grupo dimetilamino
-OR	Grupo alcóxido
PCy <sub>3</sub>	Triciclohexilfosfina
Ph	Grupo fenilo
PPh <sub>3</sub>	Trifenilfosfina
ppm	Partes por millón
PR <sub>3</sub>	Fosfina
ProImMe	1-(2-metil-1-propeno)-3-metilimidazol
PTC	Catalizador de transferencia de fase
q	Señal quintuple (RMN)
R	Grupo alquilo
RMN de <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C desacoplado de protón
RMN de <sup>19</sup> F	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>19</sup> F
RMN de <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H
s	Señal simple (RMN)
sa	Señal ancha (RMN)
se	Señal séxtuple (RMN)
st	Vibración de estiramiento (IR)
t	Señal triple (RMN)
t.a.	Temperatura ambiente
<sup>t</sup> Bu	Grupo Terc-butilo
tc	Señal triple de cuádruple (RMN)
tcc	Señal triple de cuádruple de cuádruple (RMN)
THF	Tetrahidrofurano
tm	Señal triple de múltiple (RMN)
UV	Luz ultravioleta

---

---

## I. INTRODUCCIÓN

Los compuestos imidazol-2-ilidenos conocidos como carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) han sido estudiados considerablemente en los últimos años debido a las propiedades catalíticas interesantes que presentan al coordinarse a centros metálicos.<sup>[1]</sup> Este tipo de compuestos es considerado uno de los mejores ligandos donadores  $\sigma$  debido a que son estables, relativamente fáciles de sintetizar y, debido a que son altamente reactivos, se generan *in situ*.

Un ejemplo de la obtención de estos compuestos es a partir de sales que a temperatura ambiente son líquidos viscosos, los cuales son conocidos como líquidos iónicos (IL); el carbeno formado a partir de estos precursores es de tipo singulete y por ello tiene características útiles para la formación de complejos metal-NHC. Estos últimos, se han estudiado debido a que tienen aplicaciones como catalizadores en reacciones orgánicas.<sup>[2]</sup>

Los líquidos iónicos se usaron en un inicio como disolventes pero se encontró que tienen una aplicación en catálisis, debido a que aumentan la estabilidad de los compuestos organometálicos obtenidos, les proveen de características electrónicas adecuadas e inmovilizan el compuesto para que pueda usarse como catalizador.<sup>[3]</sup>

Los trabajos descritos en la literatura se basan fundamentalmente en compuestos mononucleares y sólo en los últimos años se han hecho investigaciones en cúmulos metálicos.<sup>[4]</sup> Es así que se han estudiado NHC derivados de imidazoles simples que contienen grupos sustituyentes como Me, <sup>t</sup>Bu, Ph, Etilo,<sup>[5,6]</sup> aunque también se han reportado algunos ejemplos con grupos funcionalizados coordinantes como son: grupos fosfina, piridina, tiolato, e indenilo con complejos mononucleares,<sup>[7,8]</sup> y con en cúmulos de metales de transición como  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ .<sup>[9-12]</sup>

## II. GENERALIDADES

### II.1 Cúmulo metálico.<sup>[13]</sup>

Un cúmulo metálico es una molécula que contiene tres o más átomos metálicos conectados directamente por enlaces metal-metal. Existen distintos tipos de cúmulos que se diferencian entre sí por el tipo de ligantes que los acompañan. Se pueden encontrar cúmulos donadores- $\pi$  o también llamados cúmulos de alto estado de oxidación los cuales reciben este nombre porque los ligantes que los forman son de tipo donadores- $\pi$ , otro tipo de cúmulos son los que se forman por ligantes de tipo aceptor- $\pi$ , como el ligante carbonilo, y por lo tanto reciben el nombre de cúmulos aceptores- $\pi$  o de estado de oxidación bajo.

Los ligantes aceptores- $\pi$  promueven la formación de enlaces metal-metal en elementos de los grupos 8-10 de la tabla periódica debido a que producen un mayor traslape de los orbitales atómicos de los metales con los de los ligantes.

Las propiedades físicas y químicas de los cúmulos cambian con respecto al número de núcleos metálicos que forman el compuesto, por tanto, a medida que aumenta la nuclearidad, los compuestos dejan de comportarse como compuestos moleculares discretos y adoptan propiedades de sólidos metálicos, incluso su coloración se oscurece conforme aumentan el tamaño de cúmulo.

#### II.1.1 Cúmulos trinucleares.

Un ejemplo de compuestos metálicos con ligantes carbonilo son los cúmulos trinucleares de metales del grupo 8 como Fe, Ru y Os. Los compuestos homonucleares tienen la fórmula general  $[M_3(CO)_{12}]$ , aunque también se conocen los cúmulos mixtos de metales de este grupo, en la figura II.1 se muestra la estructura del compuesto dodecacarbonil de trirutenio(0).

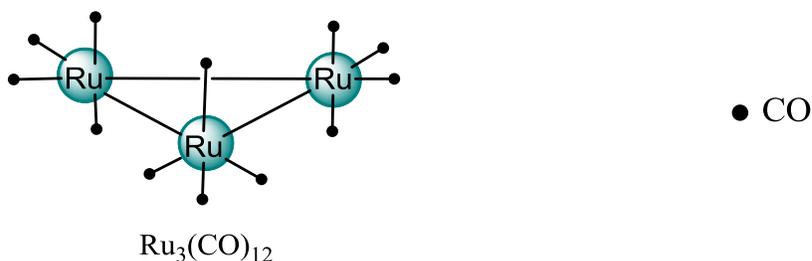


Figura II.1. Cúmulo trinuclear de rutenio con ligandos carbonilos.

## II.2 Monóxido de Carbono como ligante.<sup>[13]</sup>

Dentro de la química de cúmulos de metales de transición un ligante de gran importancia es el monóxido de carbono; esto se debe a que es un ligante versátil, que cuenta con diferentes modos de coordinación, que por su tamaño pequeño es fácil que una gran cantidad de moléculas rodeen al metal y además, tiene una gran capacidad para estabilizar metales con estado de oxidación bajo. La coordinación del CO con el metal se lleva a través del átomo de carbono y tiene dos componentes, como se observa en la figura II.2. El primer componente consiste en la donación de un par de electrones del carbono a un orbital d vacío del metal, formando la componente  $\sigma$  del enlace. El segundo, es la retrodonación del orbital d lleno del metal al orbital  $\pi$  de antienlace del CO, formando la componente  $\pi$  del enlace.



Componente  $\sigma$



Componente  $\pi$  de retrodonación

Figura II.2. Componentes del enlace M-CO.

A pesar de que el monóxido de carbono es un donante  $\sigma$  débil, el efecto de retrodonación provoca un aumento en la capacidad de donar densidad electrónica tanto en el ligante como en el metal, lo cual, se ve reflejado en el fortalecimiento del enlace M-C por un carácter parcial de enlace doble.

Al hacer una medición de las distancias de enlace M-CO se observa que es menor que la distancia en enlaces sencillos metal-carbono. Uno de los métodos más sensibles para el estudio de ligantes carbonilo es la espectroscopía vibracional, en donde la frecuencia de estiramiento C-O de un carbonilo que se coordina al metal tiene valores de frecuencia menores cuando se compara con la frecuencia del CO libre que es de  $2143\text{ cm}^{-1}$ .

### II.3 Carbenos.

Los carbenos son especies presentes como intermediarios de reacción que contienen un átomo de carbono divalente y neutro que cuenta con seis electrones en su capa de valencia y, por lo tanto, son altamente reactivos.<sup>[14]</sup>

Existen dos tipos de carbenos, en estado singulete y en estado triplete, que se diferencian entre sí por algunas de sus características. Los carbenos singulete con una hibridación  $sp^2$ , reciben ese nombre debido a que presentan su par de electrones libres apareados. La figura II.3 muestra que, en el estado singulete, el par de electrones puede ubicarse en el orbital  $p_z$  o en el orbital  $sp^2$ , siendo este último el más estable dejando el orbital  $p_z$  vacío.<sup>[15]</sup>

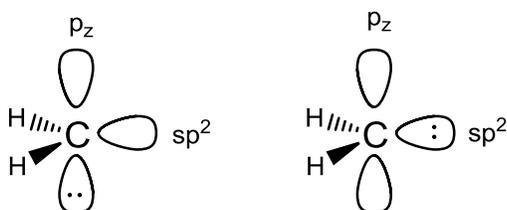


Figura II.3. Configuración electrónica del carbeno singulete.

Los carbenos de tipo triplete también tienen una hibridación  $sp^2$ , pero con un par de electrones libres no apareados y cada uno de ellos ocupa un orbital atómico distinto,<sup>[15]</sup> figura II.4.

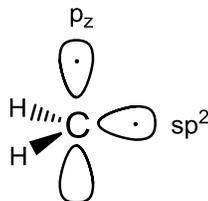


Figura II.4. Configuración electrónica del carbeno triplete.

La multiplicidad de espín en su estado fundamental está dada por los orbitales  $sp^2$  y  $p_z$ , por lo tanto si existe una mayor diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO se prefiere un estado singulete, mientras que el estado triplete se presenta cuando la diferencia de energía de los orbitales frontera disminuye (figura II.5). Esto provoca cambios en la reactividad de estos compuestos.<sup>[15]</sup>

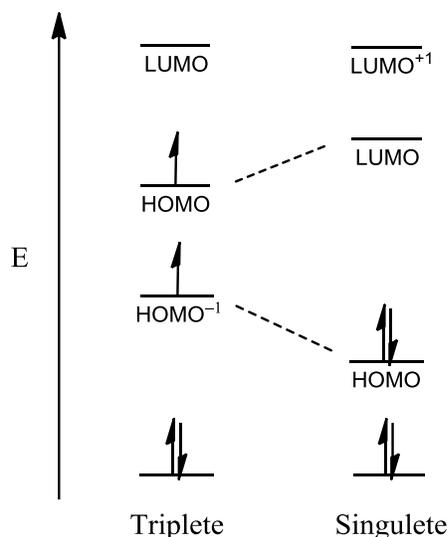


Figura II.5. Diagrama de orbitales moleculares para carbenos en estado singulete y triplete.

### II.3.1 Clasificación de Carbenos.

Existen diferentes tipos de carbenos metálicos que se diferencian entre sí por sus características, se pueden encontrar los compuestos carbénicos tipo Fischer y de tipo Schrock.

Los carbenos Fischer se caracterizan por coordinarse a metales en estado de oxidación bajo, con configuraciones electrónicas que varían entre  $d^3$  y  $d^{10}$  sin incluir las configuraciones  $d^5$  y  $d^9$ . Los ligantes auxiliares son aceptores- $\pi$  y los sustituyentes en el carbeno son grupos que donan densidad electrónica  $\pi$  (-Me, -NMe<sub>2</sub>, -OR). La forma de coordinación con el metal se dice que es del tipo  $L_nM=CR_2$  y que el carbeno es electrofílico debido a que se comporta como si tuviera una carga parcial positiva ( $\delta^+$ ).

Los compuestos carbénicos tipo Schrock son especies nucleofílicas, que sostienen una carga parcial negativa ( $\delta^-$ ) sobre el átomo de carbono, que se coordinan a metales con estados de oxidación altos que tienen ligantes auxiliares con poco carácter aceptor- $\pi$  y los sustituyentes del carbono que forma el carbeno no son buenos donadores- $\pi$ .

En la figura II.6 se observan ejemplos de carbenos Fischer y Schrock, donde se comparan los sustituyentes que acompañan a cada compuesto.<sup>[15]</sup>

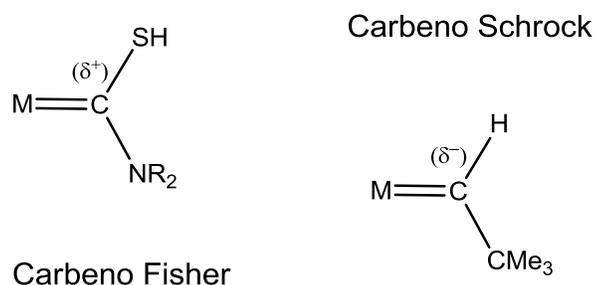


Figura II.6. Ejemplo de carbenos tipo Fisher y tipo Schrock.

#### II.4 Carbenos *N*-heterocíclicos.

Los carbenos son poco utilizados como ligantes de metales de transición, ya que son especies altamente reactivas, con intermediarios de reacción de corta vida y no se aíslan con facilidad. Los carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) a diferencia de un carbeno convencional cuenta con características que le permiten participar con metales de transición en la formación de compuestos organometálicos. Como se observa en la

figura II.7 estos compuestos pueden estabilizarse electrónicamente y estéricamente, esto se debe a que el impedimento estérico aumenta su tiempo de vida y también, a que el orbital p del compuesto interactúa con los pares de electrones libres del átomo de nitrógeno.<sup>[16a]</sup>

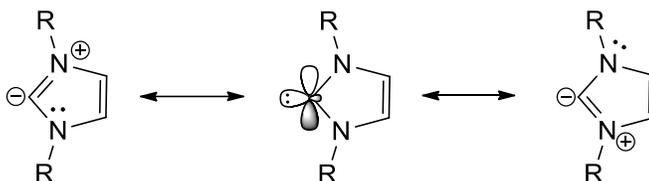


Figura 0I.7. Interacción del orbital p del carbono con los pares de electrones libres de N.

Otra diferencia importante entre los carbenos convencionales y los carbeno *N*-heterocíclicos es que los primeros pueden comportarse como nucleófilos o como electrófilos debido al orbital vacío y su par de electrones no compartido, pero en los segundos el orbital LUMO es  $\pi$  de antienlace y con una energía elevada, lo que provoca que se anule el carácter electrofílico y que estos compuestos sólo reaccionen nucleofílicamente.<sup>[15]</sup>

Las reacciones típicas realizadas por NHC son las dimerizaciones, las adiciones a enlaces carbonilo y la formación de complejos metálicos, esta última es posible debido a las características que presentan estos compuestos y que se verán a continuación.<sup>[15]</sup>

#### II.4.1 Características de los carbenos *N*-heterocíclicos.

##### *Carácter electrónico.*

Los compuestos *N*-heterocíclicos son considerados buenos ligantes, debido a que son ricos en electrones. Esto se demuestra con estudios de IR para ligantes CO unidos a distintos complejos, en los cuales se varía los sustituyentes que en algunos casos son NHC y en otros  $\text{PR}_3$  (fosfinas). Como se puede apreciar en la tabla II.1, las bandas de vibración de los compuestos que contienen ligantes NHC se encuentran a

menor frecuencia debido a que donan mayor densidad electrónica al metal, con lo que se promueve un mayor efecto de retrodonación con los ligantes CO y por lo tanto una menor vibración de los enlaces M-CO.<sup>[16a]</sup>

Tabla II.1. Datos de las bandas de vibración en IR para  $\text{LNi}(\text{CO})_3$ , en diclorometano.<sup>[16a,17]</sup>

Ligantes (L)	$\nu_{\text{CO}} (\text{A}_1) [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{CO}} (\text{E}) [\text{cm}^{-1}]$
<b>IMes</b>	2050.7	1969.8
<b>SIMes</b>	2051.5	1970.6
<b>IPr</b>	2051.5	1970.0
<b>SIPr</b>	2052.2	1971.3
<b>ICy</b>	2049.6	1964.6
<b>PPh<sub>3</sub></b>	2068.9	1990.0
<b>PCy<sub>3</sub></b>	2056.4	1973.0
<b>PtBu<sub>3</sub></b>	2056.1	1971.0

#### *Impedimento estérico.*

Para conocer el comportamiento estérico del grupo NHC, nuevamente se puede hacer una comparación con ligantes como las fosfinas. Las fosfinas al coordinarse a un centro metálico adoptan la forma de un cono, ya que sus sustituyentes (R) se posicionan al lado contrario del metal. A diferencia de las fosfinas los carbenos *N*-heterocíclicos adquieren forma de valla o abanico, lo cual provoca que sus sustituyentes se dirijan hacia el metal y que sea imposible una rotación del enlace metal-carbeno como se muestra en la figura II.8.<sup>[16a]</sup>

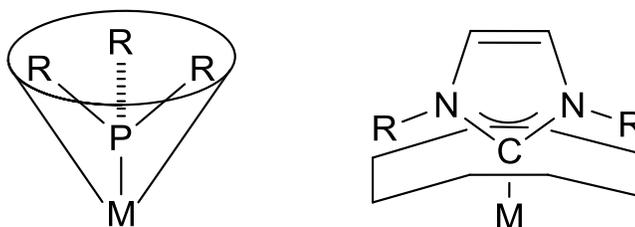


Figura II.8. Acomodo de los ligantes al coordinarse a un centro metálico.

*Estabilidad de complejos.*

La unión de compuestos *N*-heterocíclicos a metales generalmente forma enlaces de mayor estabilidad que los formados por una fosfina. La estabilidad de los enlaces NHC-metal conlleva a la formación mayoritaria del complejo y disminuye la cantidad de carbenos libres en la disolución, provocando el aumento de la vida útil del compuesto, mayor resistencia al calor, humedad y aire.

Lo anterior se demuestra en la tabla II.2, donde se observa como los ligantes NHC presentan una mayor fuerza de enlace con el metal, por tanto, tendrán mayor estabilidad y se formarán en mayor proporción que compuestos formados por fosfinas.<sup>[16a]</sup>

Tabla II.2. Comparación del impedimento estérico y fuerza de enlace.<sup>[16b]</sup>

Ligante	%V <sub>Bur</sub> para M-L (2.00 Å)	BDE [kcal/mol] para L en Ni(CO) <sub>3</sub> L
IMes	26	41.1
SIMes	27	40.2
IAd	37	20.4
ItBu	37	24.0
PPh <sub>3</sub>	27	26.7

**II.5 Líquidos Iónicos.**

Los líquidos iónicos son sales formadas por un catión orgánico y un anión inorgánico, que a temperatura ambiente o incluso a una temperatura menor presentan características de líquidos. Se ha descubierto que estos compuestos son buenos disolventes para reacciones de síntesis orgánica. En la figura II.9 se muestran ejemplos de estos compuestos, incluyendo a los *N,N'*-dialquilimidazoles que se estudian en este trabajo como ligantes NHC.<sup>[18]</sup>

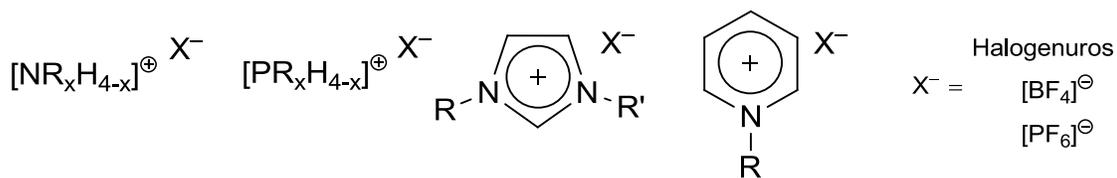


Figura II.9. Ejemplos de líquidos iónicos.

Estos compuestos se representan de distintas formas como se muestra en la figura II.10. Los cambios en la forma de dibujar estas moléculas se deben al análisis estructural que cada autor realiza de sus compuestos, por lo cual se pueden encontrar tres representaciones. En la primera se muestra que la carga positiva se encuentra sobre el átomo de nitrógeno, pero si se analizan las distancias de enlace entre los átomos que forman el anillo se llega a las representaciones en donde la carga positiva se deslocaliza, ya sea entre los átomos de nitrógeno y el carbono dos o en todo el anillo.<sup>[16a,18]</sup>

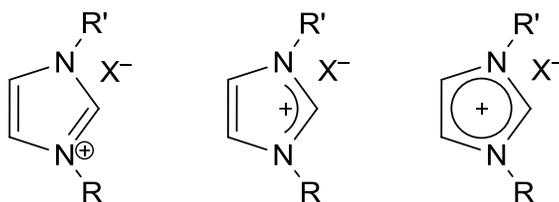


Figura II.10. Representaciones de NHC.

## II.6 Líquidos iónicos en reacciones de catálisis.

Los líquidos iónicos se han utilizado principalmente como disolventes, ya que son compuestos volátiles y capaces de disolver compuestos que son insolubles en la mayoría de los disolventes.<sup>[3]</sup>

Posteriormente estos compuestos se utilizaron en reacciones de catálisis, ya que al coordinar un compuesto NHC a metales de transición se aumenta la estabilidad, además de que la electrodonación del ligante proporciona al compuesto organometálico la capacidad de funcionar como catalizador, donde los líquidos iónicos inmovilizan al compuesto catalítico.<sup>[17]</sup>

Para realizar un proceso catalítico se busca en primer lugar la compatibilidad del catalizador con el líquido iónico; de esta forma se logrará una mayor retención del compuesto. Una forma de lograr el anclaje es unir compuestos cargados positivamente a los ligantes del compuesto catalizador, figura II.11.<sup>[3]</sup>

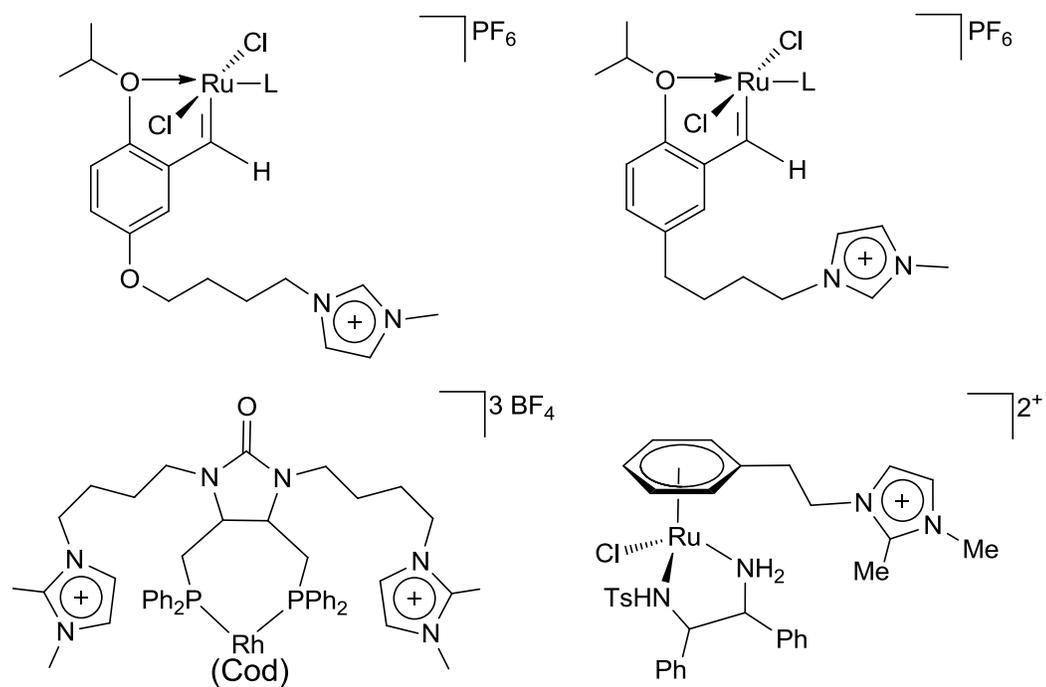


Figura II.11. Ejemplos de inmovilización del catalizador por acción de los líquidos iónicos.

### III. ANTECEDENTES

Los carbenos *N*-heterocíclicos tienen características que les permiten ser buenos ligantes, como se menciona en el apartado II.4.1, por esta razón comúnmente son coordinados a distintos metales, particularmente de los grupos 8-10 de la tabla periódica. Entre los metales utilizados se encuentra el rutenio, que principalmente forma cúmulos metálicos unidos a ligantes CO (figura III.1) y que al combinarse con otros compuestos, pueden tener una aplicación potencial en reacciones de catálisis.<sup>[19]</sup>

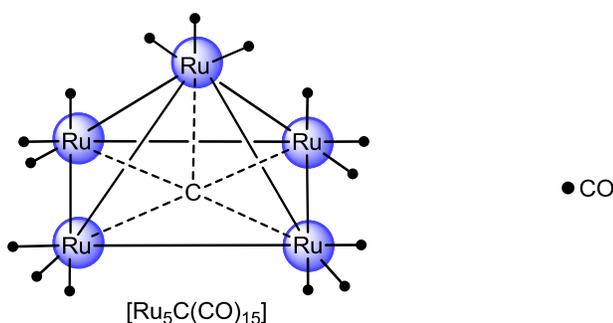


Figura III.1. Cúmulo pentanuclear carbonílico de Ru.

Los estudios realizados por Hernández y colaboradores, muestran que los cúmulos polinucleares de rutenio al combinarse con otros compuestos también tienen aplicaciones importantes en catálisis. En la figura III.2 se observan una serie de reacciones con distintas condiciones en las que se tiene dos compuestos organometálicos de partida, a los cuales se les agregan distintos grupos, que cumplen la función de ligantes, con el fin de obtener un cúmulo metálico con mayor reactividad que el inicial.<sup>[20]</sup>

Los primeros compuestos de coordinación formados por carbenos *N*-heterocíclicos se sintetizaron en el año de 1968 por Öfele y Wanzlick, 20 años después, Arduengo obtuvo carbenos como especies libres y estables, de modo que, se logró caracterizarlos por difracción de rayos X de monocristal.

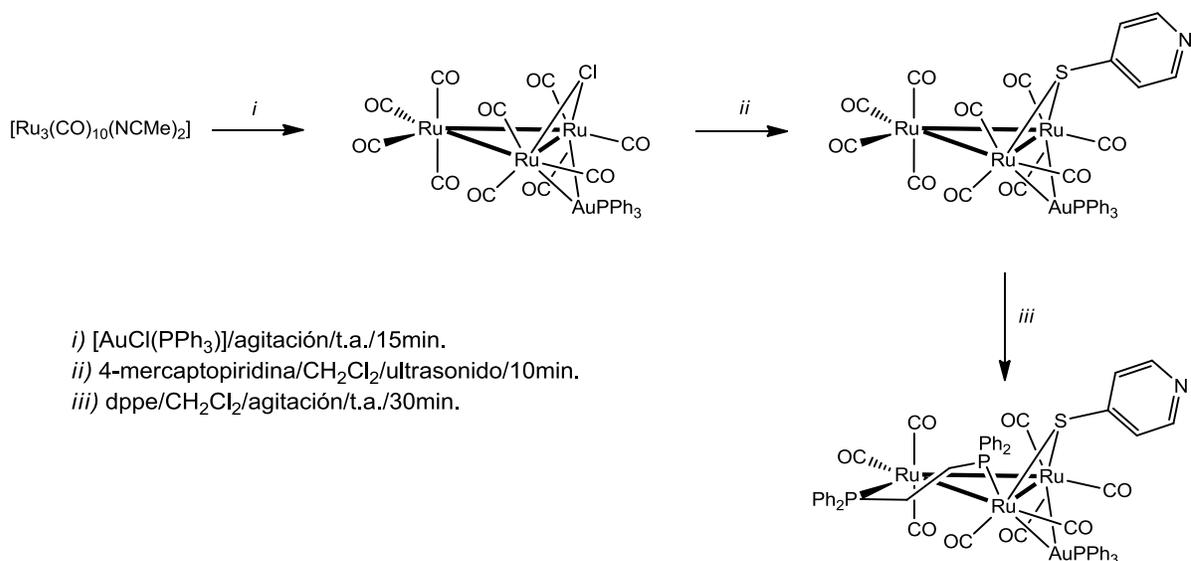


Figura III.2. Síntesis de cúmulos de rutenio unidos a compuestos de oro.

La formación de complejos NHC-Metal se lleva a cabo por distintos métodos, los cuales se clasifican según la naturaleza del carbeno del que se parte y los materiales utilizados para la activación de los reactivos.<sup>[21]</sup> Los métodos más utilizados son:<sup>[16a]</sup>

1. Inserción de metales en enlaces C=C de olefinas.
2. Uso de aductos o formas protegidas de carbenos *N*-heterocíclicos.
3. Uso de carbenos libres aislados y formados previamente.
4. Desprotonación de sales de azolio con bases.
5. Reacción de transmetalación a partir de complejos NHC-Ag(I).
6. Adición oxidativa por la activación del carbono dos de un catión de imidazolio.

### III.1 Inserción de un metal en el enlace C=C de olefinas.<sup>[21]</sup>

Como se muestra en la figura II.3, la formación del enlace doble de la olefina se lleva a cabo por la eliminación de cloroformo, se forma un carbeno cíclico como intermediario y finalmente la olefina dimérica rica en electrones que se mantiene en equilibrio con el intermediario reactivo.

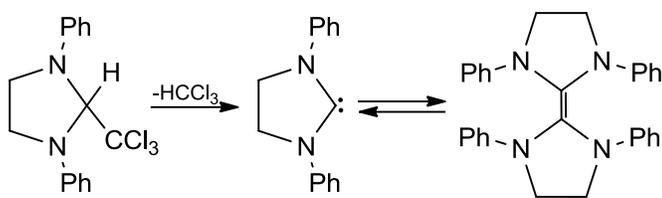


Figura III.3. Formación de olefinas.

Como se muestra en la figura III.4 los complejos NHC-metal se obtienen cuando el centro metálico se inserta en el enlace C=C.

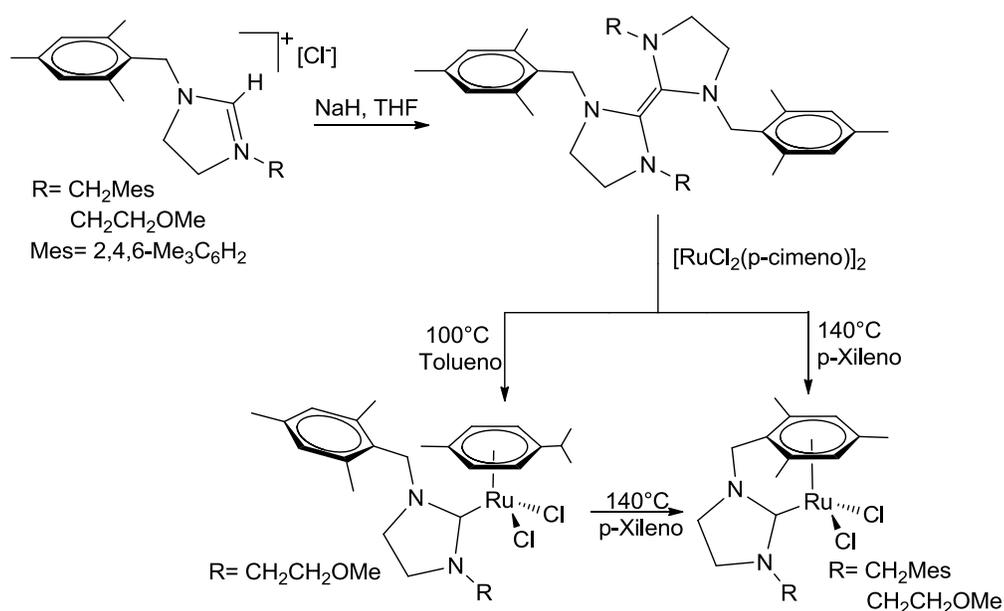


Figura III.4. Esquema para la obtención del complejo NHC-Ru(II).

### III.2 Uso de aductos o formas protegidas de carbenos NHC.

En ocasiones los anillos *N*-heterocíclicos contienen grupos alcóxido o triclorometil como sustituyentes, esto facilita la formación de complejos, ya que se pueden extraer los sustituyentes como alcoholes o cloroformo y se obtiene una especie intermedia llamada aducto, que a su vez permite la unión del carbeno a un metal (figura III.5).<sup>[21]</sup>

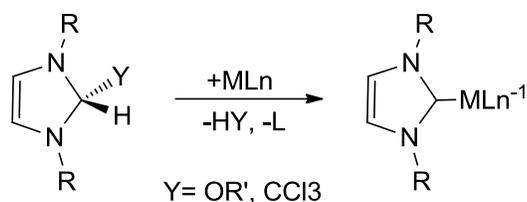


Figura III.5. Formación complejos NHC-Metal a partir de formas protegidas de carbenos.

### III.3 Desprotonación de una sal de azolio con ayuda de una base.

Cabeza, del Río, Miguel, y Sánchez-Vega, utilizan el carbeneo 1,3-dimetilimidazol ( $\text{Me}_2\text{Im}$ ) el cual se desprotona *in situ* utilizando tercbutóxido de potasio; posteriormente se agrega la especie  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  utilizando como disolvente THF con una estequiometría 1:1. El producto obtenido de esta reacción es  $[\text{Ru}_3(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$  (figura III.6).<sup>[22]</sup>

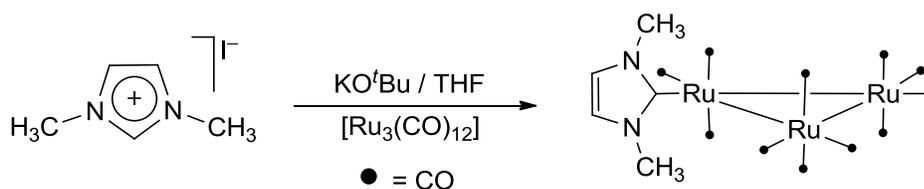


Figura III.6. Coordinación de NCH a un cúmulo trinuclear de rutenio.

Como se muestra en la figura III.6 el ligante NHC está ocupando una posición ecuatorial, formando un ángulo de  $41.65^\circ$  con los átomos de Ru, esto provoca impedimento estérico de los grupos metilo unidos al NHC y los ligantes CO. Para desaparecer la interacción estérica es necesario que el grupo  $\text{MeIm}$  se enlace a dos átomos de rutenio extrayendo dos átomos de hidrógeno, que posteriormente se unirán a los metales en forma de hidruros, sustituyendo ligantes CO y dando como producto  $[\text{Ru}_3(\text{H})_2(\text{MeImCH})(\text{CO})_9]$ , figura III.7. Esta reacción se lleva a cabo en una solución de THF a  $70^\circ\text{C}$  y en condiciones de reflujo.<sup>[22]</sup>

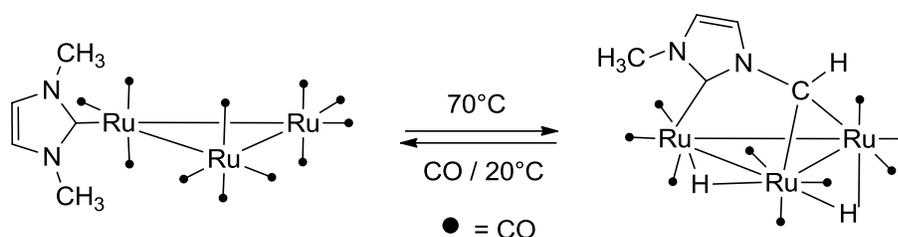


Figura III.7. Termólisis del compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$ .

La desprotonación del carbono dos del anillo de imidazol se puede realizar también usando una base distinta al *terc*butóxido de potasio; en la figura III.8 se observa que la base empleada es el  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ , que desprotona *in situ* el carbono dos, para formar al carbeno NCH que se coordina a un cúmulo de rutenio con estequiometría 1:1. Además, se logra la coordinación de la fosfina presente en la posición uno del anillo de imidazol, debido a que se usa un ligante NHC funcionalizado.<sup>[9]</sup>

En la figura III.8 también se observa que si se cambia la estequiometría de la reacción a 3:1, ligante y metal respectivamente, el cúmulo se rompe y forma un compuesto mononuclear en el que el ligante se coordina a través del carbeno y la fosfina como en la especie trinuclear. Posteriormente, el compuesto trinuclear se calienta a reflujo de THF con la finalidad de formar un enlace puente M-CHIm, formando dos hidruros que se unen al cúmulo, figura III.9.<sup>[9]</sup>

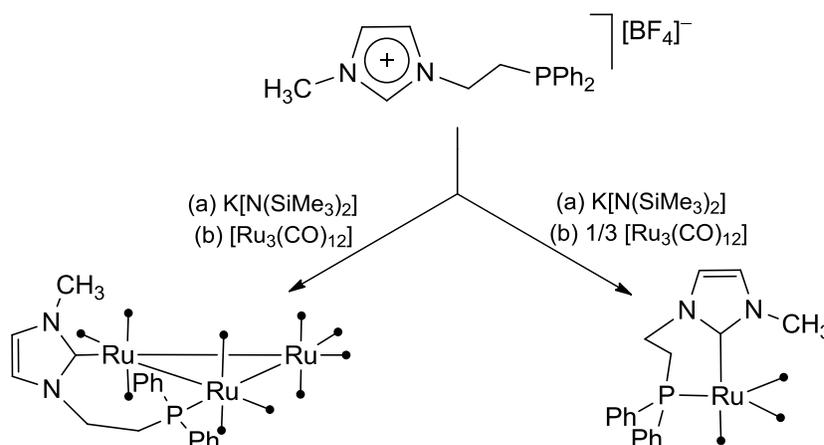


Figura III.8. Reacción carbeno NCH funcionalizado con  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ .

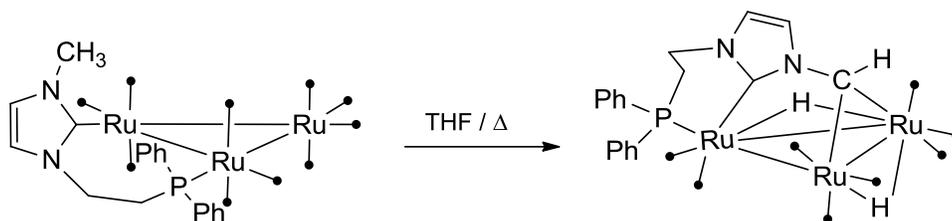


Figura III.9. Termólisis del compuesto trinuclear.

Sin embargo, las características de las bases usadas en la desprotonación, hacen que estas reacciones se tengan que realizar cuidando rigurosamente las condiciones anhidras. Por eso también son usados otros métodos para lograr la coordinación de los ligantes de tipo carbénico *N*-heterocíclico, como lo son las reacciones de transmetalación.

#### III.4 Reacción de transmetalación usando complejos NHC-Ag(I).

Los complejos de plata(I)-NHC han sido estudiados debido a que tienen la habilidad de actuar como un agente de transferencia de carbenos para la síntesis de complejos de otros metales de transición como Ni, Pd, Pt, Cu, Au, Rh, Ir y Ru con NHC's, considerando este uno de los mejores métodos para la síntesis de complejos M-carbeno, siendo el motor principal de la reacción la labilidad del enlace Ag-C y la estabilidad termodinámica de los halogenuros de plata obtenidos como subproductos, que además, son poco solubles. También, se ha observado que algunos complejos plata-carbeno presentan fluorescencia y/o actividad biológica.<sup>[2]</sup>

El producto obtenido de la reacción entre la sal de imidazolio y Ag<sub>2</sub>O depende claramente de los compuestos de partida y las condiciones en que se lleva a cabo la reacción, observándose como productos, complejos mono- o bis-NHC de plata (I),<sup>[16a]</sup> como se muestra en la figura III.10.

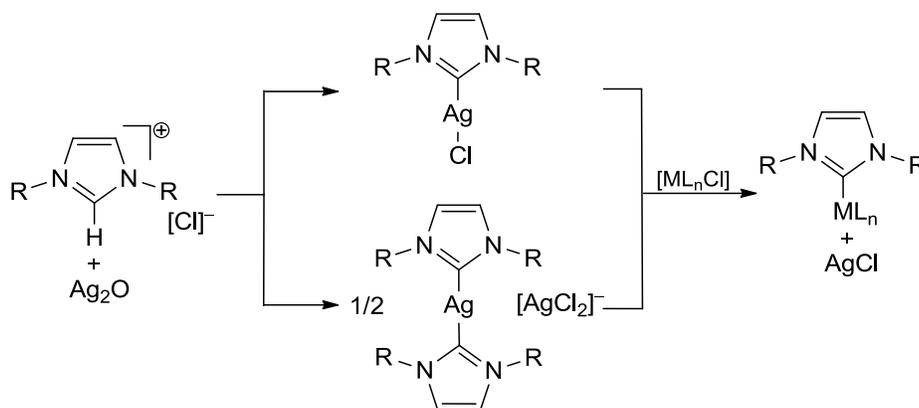


Figura III.10. Esquema general de transferencia de grupos NHC a través de complejos de Ag(I).

Ejemplos de la formación de compuestos de Ag(I), mono-NHC y bis-NHC, se muestran en la figura III.11, donde la reacción se lleva a temperatura ambiente y con agitación por 4 horas usando  $CH_2Cl_2$  como disolvente y con una estequiometría 1:3, ligante y óxido de plata, respectivamente. Los productos obtenidos se coordinan de manera distinta dependiendo el contraión que los acompaña. En los compuestos obtenidos a partir de halogenuros, la plata se coordina a una molécula de NHC y a un átomo del halógeno, a diferencia de las especies que cuentan con contraiones más grandes como  $[BF_4]^-$ , en donde dos moléculas de ligante se unen al átomo de plata.<sup>[2]</sup>

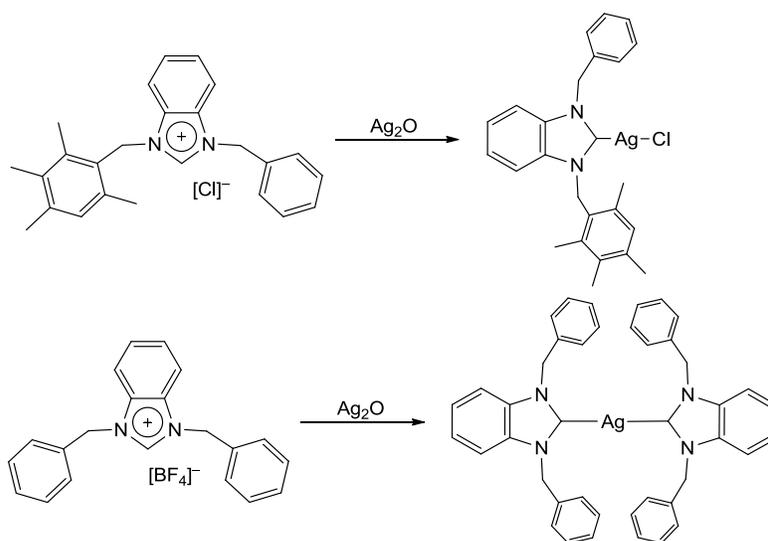


Figura III.11. Efecto del contraión en la obtención de complejos NHC-Ag (I).

En otros casos en los que se obtienen complejos de Ag(I) usando como ligantes carbenos *N*-heterocíclicos, se usan condiciones diferentes. Los compuestos se obtienen haciendo reaccionar 1.15 equivalentes de Ag<sub>2</sub>O y 1 equivalente del ligante NCH en condiciones de reflujo por 7 horas usando como disolvente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Los productos obtenidos tienen las mismas características, como se muestra en la figura III.12, la estructura del complejo NHC-AgCl se determinó por un estudio de difracción de rayos X.<sup>[23]</sup>

En la figura III.13 se observa la síntesis de complejos de Ag-carbenos mediante la reacción entre la correspondiente sal de imidazolio y Ag<sub>2</sub>O donde los productos obtenidos cambian dependiendo del contraión que acompaña al ligante, encontrándose de nueva cuenta, la formación de complejos bis-NHC de Ag(I) que se hacen reaccionar con compuestos metálicos, obteniendo su correspondiente complejo M-NHC (M= Au, Pd) acompañado del subproducto AgX. Cabe destacar que en este trabajo se reutiliza el halogenuro de plata para crear nuevos complejos de plata(I)-carbeno, usando para ello condiciones básicas con un catalizador de transferencia de fase (PTC).<sup>[24]</sup>

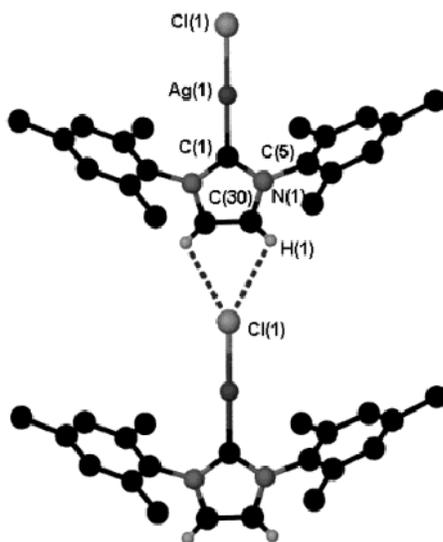


Figura III.12. Estructura del complejo NHC-Ag(I).

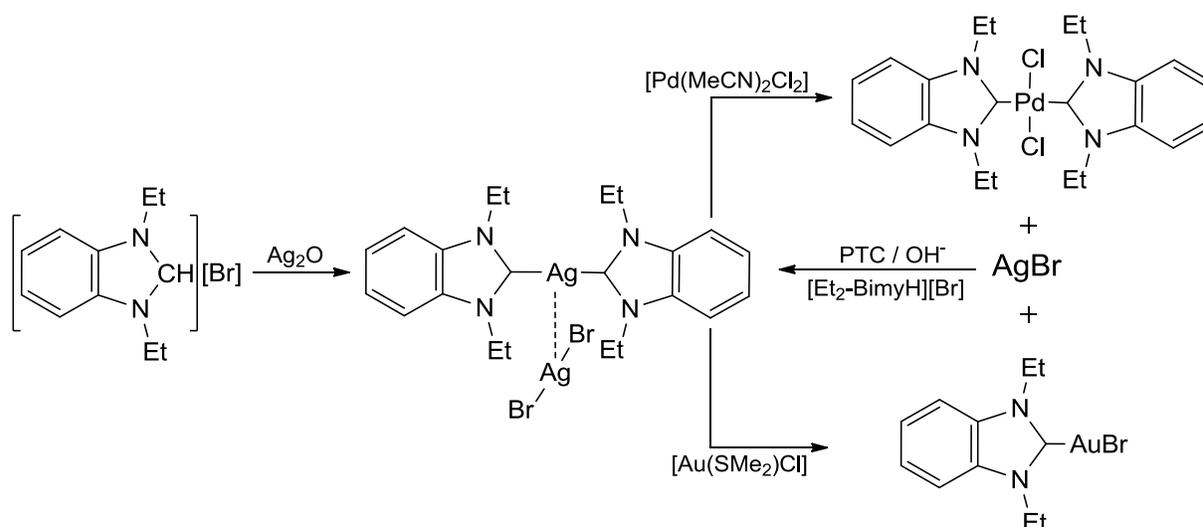


Figura III.13 Formación de complejos NHC-Ag(I) y su reacción con compuestos metálicos.

Por otro lado, se han descrito diferentes tipos de complejos plata-carbeno (figura III.14), donde a diferencia de los anteriores, el compuesto presenta una interacción Ag-Ag entre el complejo y un grupo  $\text{AgX}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ). Los autores informaron que no se logró la obtención de cristales adecuados para un estudio de difracción de rayos X de los complejos de plata.

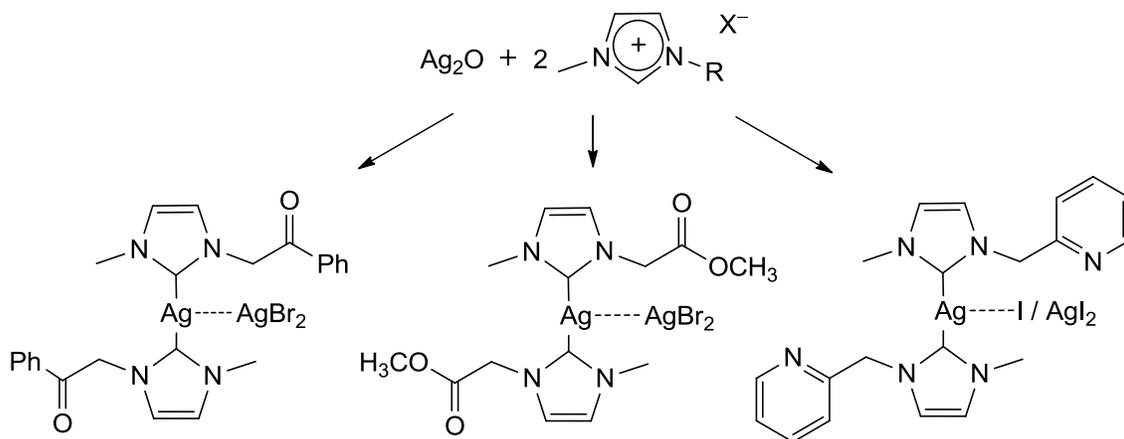


Figura III.14. Formación de complejos NHC-Ag(I).

Los compuestos mencionados fueron usados para la formación de complejos de NHC-Pd, al hacerlos reaccionar con compuestos de Pd(II) y obteniendo resultados favorables, como se muestra en la figura III.15.<sup>[25]</sup>

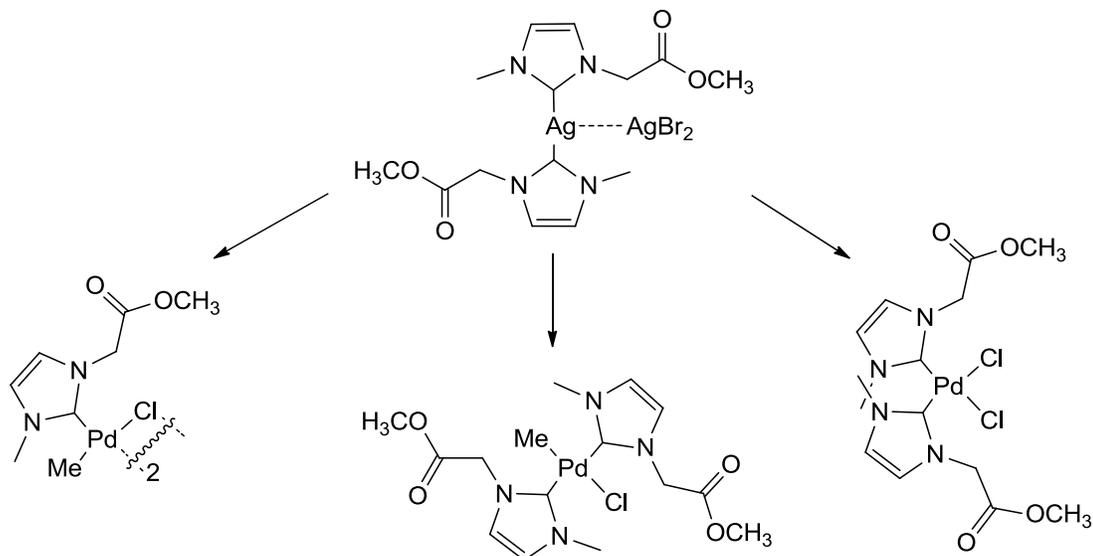


Figura III.15. Síntesis de compuesto NHC-Pd a partir de complejos de Ag(I).

En otros trabajos se ha descrito el estudio por difracción de rayos X de los compuestos NHC-Ag(I), con lo que es posible comprobar la estructura que pueden formar estos complejos en estado sólido. En este caso, la síntesis del complejo se realizó mezclando el ligante de tipo carbénico *N*-heterocíclico funcionalizado con un exceso de  $\text{Ag}_2\text{O}$  obteniendo el correspondiente complejo. En la figura III.16 se observa la estructura del compuesto en estado sólido, el cual se forma por dos grupos  $[(\text{NHC})_2\text{Ag}]^+$  unidos entre sí por un anión  $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2]^{2-}$ . La interacción de Ag-Ag es de 2.9 Å y las interacciones de Ag con los átomos de carbono es de 2.1 Å.<sup>[26]</sup>

En otros trabajos reportados se hace la comparación entre el método de desprotonación *in situ* por una base y el método por reacción de transmetalación, usando en ambos casos ligantes NHC polidentados. En el primer método se desprotona el carbono dos del anillo de imidazol usando como base  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  formando el carbeno *in situ*, y en el segundo se hace reaccionar el ligante NHC-

piridina con óxido de plata(I) bajo condiciones suaves de reacción con un tiempo de 48 horas y con estequiometría 2:1 de ligante y plata respectivamente, y por último se agrega, en ambos casos, el cúmulo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  formando el compuesto **1** de la figura III.17.

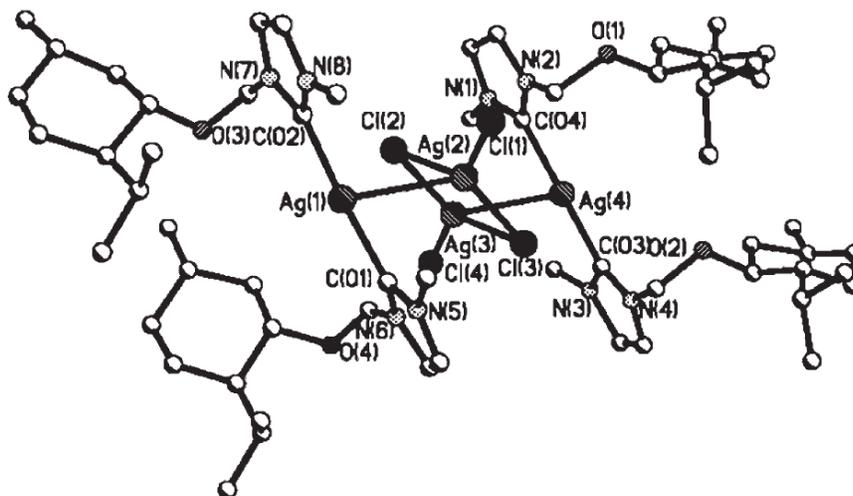


Figura III.16. Estructura en estado sólido de un complejo NHC-Ag(I).

En los estudios antes descritos se encontró que el mejor método de síntesis es aquel en el que se parte de  $\text{Ag}_2\text{O}$  debido a que se obtiene un rendimiento de 53% contra un 14% de rendimiento cuando se usa la desprotonación con una base. <sup>[4,10]</sup>

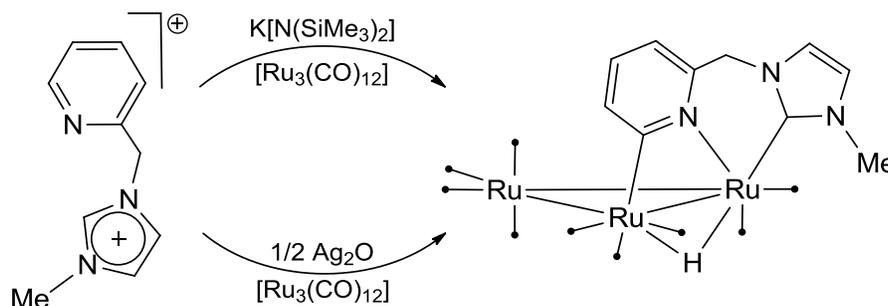


Figura III. 17. Síntesis del complejo NHC-M por métodos diferentes.

Con base a los antecedentes mostrados se plantearon los siguientes objetivos.

## IV. OBJETIVOS

### IV.1 Objetivo General.

Sintetizar líquidos iónicos derivados de 1-metilimidazolio, mediante la funcionalización de las posiciones 2 y 3 del anillo *N*-heterocíclico, para estudiar su reactividad con compuestos de metales de transición.

### IV.2 Objetivos específicos.

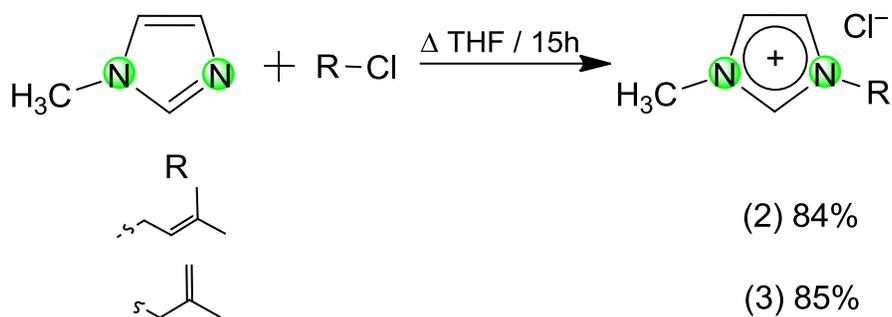
1. Sintetizar a los líquidos iónicos asimétricos [BelmMe][Cl] (**2**) y [ProlmMe][Cl] (**3**) a partir del 1-metilimidazol y el correspondiente cloruro de alquilo.
2. Sintetizar a los precursores de carbenos, NHC-Ag(I), por medio de la reacción de los compuestos **2** y **3** con Ag<sub>2</sub>O.
3. Evaluar la reactividad de los líquidos iónicos [BulmMe][Cl] (**1**) a **3** como carbenos NHC con derivados de [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>].
4. Analizar las características estructurales de los compuestos obtenidos a través de técnicas espectroscópicas convencionales en solución y estado sólido.

## V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### V.1 Síntesis de líquidos iónicos.

#### V.1.1 Síntesis de los ligantes [BelmMe][Cl] (**2**) y [ProlmMe][Cl] (**3**).

De acuerdo a la metodología descrita,<sup>[27]</sup> se hizo reaccionar el 1-metilimidazol con los compuestos, 1-cloro-3-metil-2-buteno y 3-cloro-2-metil-1-propeno con una relación estequiométrica 1:2, a reflujo de THF durante 15 horas, como se muestra en el esquema 1. Se obtuvieron como productos el cloruro de 1-(3-metil-2-buteno)-3-metilimidazolio [BelmMe][Cl] (**2**) y el cloruro de 1-(2-metil-1-propeno)-3-metilimidazolio [ProlmMe][Cl] (**3**), respectivamente, sus características principales se muestran en la tabla V.1.



Esquema 1. Reacción de formación de los ligantes NHC **2** y **3**.

Tabla V.1. Características de los líquidos iónicos sintetizados.

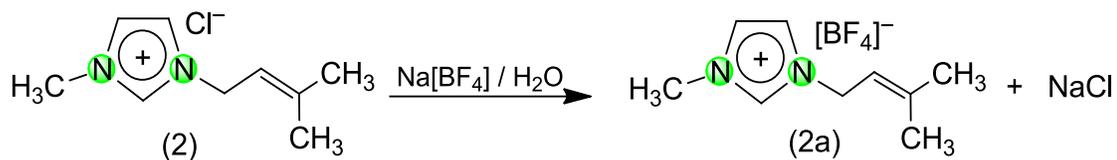
Compuesto	Características		
	Estado Físico	Color	Solubilidad
[BelmMe][Cl] ( <b>2</b> )	Líquido viscoso	Amarillo	Soluble en disolventes polares (CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ), poco soluble en THF, Tolueno.
[BelmMe][BF <sub>4</sub> ] ( <b>2a</b> )	Líquido viscoso	Amarillo Claro	Soluble en disolventes polares incluyendo THF.
[ProlmMe][Cl] ( <b>3</b> )	Líquido viscoso	Amarillo Claro	Soluble en disolventes polares (CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ), poco soluble en THF, Tolueno.

Ambos compuestos sintetizados entran en la clasificación de líquidos iónicos (LI) debido a que son sales que a temperatura ambiente se presentan como líquidos viscosos, estables a la humedad.

Sin embargo, debido a sus características físicas de alta viscosidad y baja solubilidad en ciertos disolventes, es difícil su manejo y el estudio de su reactividad con cúmulos de rutenio por vía desprotonación *in situ*. Es por ello que se realizó el cambio de contraión al compuesto **2**, lo cual, se describe a continuación.

### V.1.2 Síntesis del ligante [BelmMe][BF<sub>4</sub>] (**2a**).

Siguiendo la metodología descrita en la literatura,<sup>[10,28]</sup> se hizo reaccionar al compuesto **2** con una solución acuosa de Na[BF<sub>4</sub>] en agitación a temperatura ambiente por 6 horas, esquema 2. El producto obtenido corresponde al tetrafluoroborato de 1-(3-metil-2-buten-1-yl)-3-metilimidazolio [BelmMe][BF<sub>4</sub>] (**2a**) sus características principales se muestran en la tabla V.2. Este procedimiento se realizó con la finalidad de mejorar las características del compuesto **2** y hacer más fácil su manejo en reacciones con metales de transición.



Esquema 2. Obtención del ligante **2a** mediante un cambio de contraión.

### V.1.3 Caracterización por espectroscopía infrarroja de los ligantes NHC.

En la tabla V.2 se muestran los datos de los espectros de IR para los compuestos **2**, **2a** y **3**. En los tres compuestos se observan las bandas correspondientes al esqueleto del anillo y algunas bandas características de alquenos. Para el caso del compuesto **2a**, se observa una banda intensa característica de la vibración del enlace B-F en 1060 cm<sup>-1</sup>, lo cual concuerda con lo descrito en la literatura.<sup>[28]</sup>

Tabla V.2. Bandas de vibración para los compuestos **2**, **2a** y **3**.

Compuesto	Vibración	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
[BeImMe][Cl] ( <b>2</b> )	C-H aromático (st)	3140-3080 (mf)
	C-H alifático (st)	2972-2914 (f)
	C=C (st)	1672 (m)
	$\gamma$ C=C (st), C=N (st)	1569-1324 (f)
	C-H aromático ( $\delta$ )	1159 (mf)
	$\gamma$ C=C $\delta$ , C=N ( $\delta$ ) fp	845, 751 (m)
	$\gamma$ C=C $\delta$ , C=N ( $\delta$ ) dp	658, 620 (d, m)
[BeImMe][BF <sub>4</sub> ] ( <b>2a</b> )	C-H aromático (st)	3158- 3118 (m)
	C-H alifático (st)	2977-2917 (m)
	C=C (st)	1674 (d)
	$\gamma$ C=C (st), C=N (st)	1573- 1384 (m)
	C-H aromático ( $\delta$ )	1162 (f)
	B-F (st)	1060 (mf)
	$\gamma$ C=C $\delta$ , C=N ( $\delta$ ) fp	848, 757 (m)
$\gamma$ C=C $\delta$ , C=N ( $\delta$ ) dp	659-624 (m)	
[ProImMe][Cl] ( <b>3</b> )	C-H aromático (st)	3141-3081 (mf)
	=CH <sub>2</sub> (st)	3082 (mf)
	C-H alifático (st)	2977-2934 (f)
	C=C (st)	1657 (m)
	$\gamma$ C=C (st), C=N (st)	1572-1381 (f)
	C-H aromático ( $\delta$ )	1161 (mf)
	C=CH <sub>2</sub> fp	919 (m)
	$\gamma$ C=C ( $\delta$ ), C=N ( $\delta$ ) fp	822-755 (m)
$\gamma$ C=C ( $\delta$ ), C=N ( $\delta$ ) dp	660-619 (m)	

st, estiramiento;  $\delta$ , deformación;  $\gamma$ , esqueleto del anillo; dp, dentro del plano; fp, fuera del plano; d, débil; m, media; f, fuerte; mf, muy fuerte.

### V.1.4 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los ligantes NHC.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **2**, **2a** y **3** y de  $^{19}\text{F}$  sólo para el compuesto **2a**, se realizaron a temperatura ambiente en  $\text{CDCl}_3$ , los datos se muestran en la tabla V.3.

Tabla V.3. Datos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}$  de los compuestos **2**, **2a** y **3**.

Compuesto	$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm), J (Hz)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ $\delta$ (ppm)	$^{19}\text{F}$ $\delta$ (ppm)
<p>(2)</p>	9.71 (s, 1H, H <sup>2</sup> ) 7.35 (sa, 1H, H <sup>4</sup> ) 7.02 (sa, 1H, H <sup>5</sup> ) 4.92 (tcc, 2H, H <sup>8</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^8} = 7.59$ , $^4J_{\text{H}^1\text{H}^8} = 1.27$ 4.43 (d, 2H, H <sup>7</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^7} = 7.48$ 3.62 (s, 3H, H <sup>6</sup> ) 1.32 (s, 3H, H <sup>10</sup> ) 1.30 (s, 3H, H <sup>11</sup> )	141.8 (s, 1C, C <sup>9</sup> ) 136.3 (s, 1C, C <sup>2</sup> ) 123.5 (s, 1C, C <sup>4</sup> ) 121.1 (s, 1C, C <sup>5</sup> ) 115.3 (s, 1C, C <sup>8</sup> ) 46.7 (s, 1C, C <sup>7</sup> ) 36.0 (s, 1C, C <sup>6</sup> ) 25.2 (s, 1C, C <sup>11</sup> ) 17.8 (s, 1C, C <sup>10</sup> )	—
<p>(2a)</p>	8.65 (s, 1H, H <sup>2</sup> ) 7.37 (dd, 1H, H <sup>4</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^4} = 1.78$ , $^4J_{\text{H}^1\text{H}^4} = 1.78$ 7.27 (dd, 1H, H <sup>5</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^5} = 1.80$ , $^4J_{\text{H}^1\text{H}^5} = 1.80$ 5.38 (tcc, 1H, H <sup>8</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^8} = 7.60$ , $^4J_{\text{H}^1\text{H}^8} = 1.43$ 4.72 (d, 2H, H <sup>7</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^7} = 7.58$ 3.90 (s, 3H, H <sup>6</sup> ) 1.79 (d, 3H, H <sup>11</sup> ) $^4J_{\text{H}^1\text{H}^11} = 0.69$ 1.76 (d, 3H, H <sup>10</sup> ) $^4J_{\text{H}^1\text{H}^10} = 1.11$	143.2 (s, 1C, C <sup>9</sup> ) 136.0 (s, 1C, C <sup>2</sup> ) 123.8 (s, 1C, C <sup>4</sup> ) 121.9 (s, 1C, C <sup>5</sup> ) 115.4 (s, 1C, C <sup>8</sup> ) 47.4 (s, 1C, C <sup>7</sup> ) 36.3 (s, 1C, C <sup>6</sup> ) 25.8 (s, 1C, C <sup>11</sup> ) 18.1 (s, 1C, C <sup>10</sup> )	-151.26 (s, BF <sub>4</sub> )
<p>(3)</p>	10.23 (s, 1H, H <sup>2</sup> ) 7.66 (dd, 1H, H <sup>4</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^4} = 1.79$ , $^4J_{\text{H}^1\text{H}^4} = 1.79$ 7.22 (dd, 1H, H <sup>5</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^5} = 1.79$ , $^4J_{\text{H}^1\text{H}^5} = 1.79$ 4.86 (dtc, 1H, H <sub>a</sub> ) $^2J_{\text{H}^1\text{H}^a} = 1.45$ , $^4J_{\text{H}^1\text{H}^a} = 0.75$ 4.77 (dt, 1H, H <sub>b</sub> ) $^2J_{\text{H}^1\text{H}^b} = 1.73$ , $^4J_{\text{H}^1\text{H}^b} = 0.87$ 4.71 (s, 2H, H <sup>7</sup> ) 3.91 (s, 3H, H <sup>6</sup> ) 1.51 (s, 3H, H <sup>10</sup> )	137.6 (s, 1C, C <sup>8</sup> ) 137.6 (s, 1C, C <sup>2</sup> ) 123.9 (s, 1C, C <sup>4</sup> ) 121.7 (s, 1C, C <sup>5</sup> ) 116.7 (s, 1C, C <sup>9</sup> ) 55.0 (s, 1C, C <sup>7</sup> ) 36.3 (s, 1C, C <sup>6</sup> ) 19.4 (s, 1C, C <sup>10</sup> )	—

sa, simple ancha; s, simple; d, doble; dd, doble de doble; tm, triple de múltiple; tcc, triple de cuádruple de cuádruple; dt, doble de triple; dtc, doble de tripe de cuádruple.

### Caracterización del ligante **2**.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (figura V.1) del compuesto **2**, se observa a 9.71 ppm una señal simple asignada al  $\text{H}^2$ , dos señales simples anchas a 7.35 y 7.02 ppm para los protones  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^5$  respectivamente, una señal triple de cuádruple de cuádruple ( $^3J_{\text{H}^8-\text{H}^7}= 7.59 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H}^8-\text{H}^5}= 1.27 \text{ Hz}$ ) asignada a  $\text{H}^8$  con un desplazamiento de 4.92 ppm, a 4.43 ppm una señal doble ( $^3J_{\text{H}^7-\text{H}^8}= 7.48 \text{ Hz}$ ) correspondiente a los dos protones  $\text{H}^7$ , una señal simple para tres protones  $\text{H}^6$  del metilo a 3.62 ppm. Por último, a frecuencias bajas se observan dos señales simples con desplazamientos de 1.32 ppm y 1.30 ppm que se asignaron a los protones de los metilos  $\text{H}^{10}$  y  $\text{H}^{11}$  respectivamente.

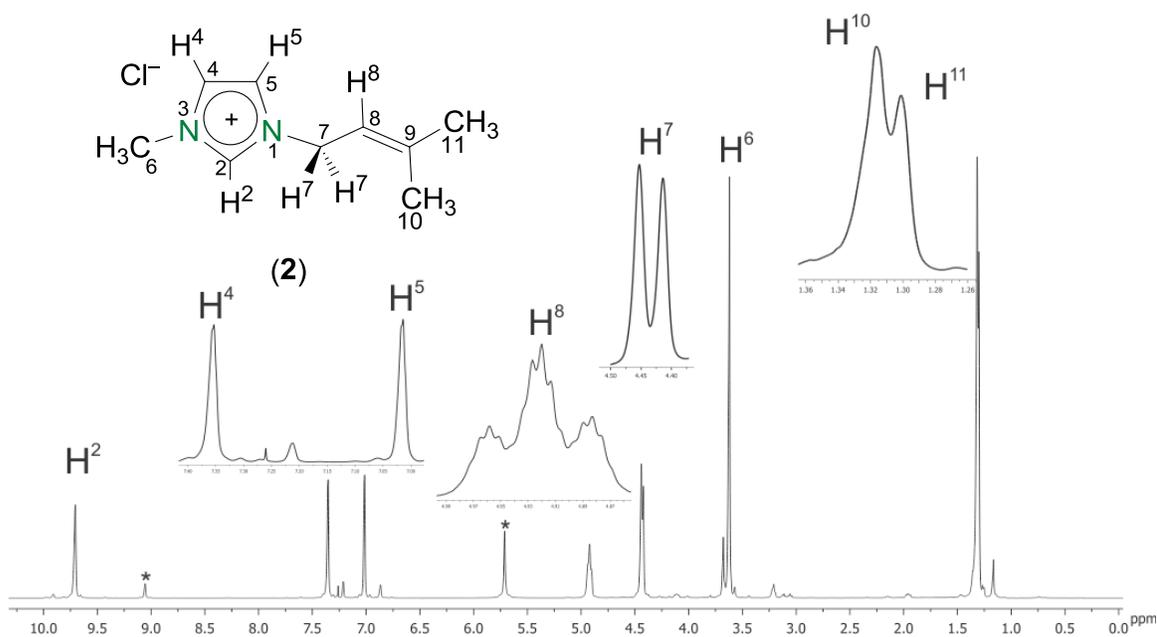


Figura V.1. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el ligante [BelmMe][Cl] (**2**), en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

Con ayuda del experimento de dos dimensiones gCOSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (figura V.2), se asignó el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , donde se observa la correlación de la señal del protón  $\text{H}^2$  presente a 9.71 ppm con las señales de los protones  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^5$  en 7.35 ppm y 7.02 ppm respectivamente, además la señal de  $\text{H}^2$  tiene una correlación con la señal a 3.62 ppm del Me en posición 6. También se observan las correlaciones entre la señal de  $\text{H}^7$  en 4.43 ppm con  $\text{H}^8$  en 4.92 ppm y los protones del metilo en posición 11 en 1.30

ppm; al igual que la correlación entre la señal a 4.92 ppm del H<sup>8</sup> con los protones H<sup>11</sup> en 1.30 ppm.

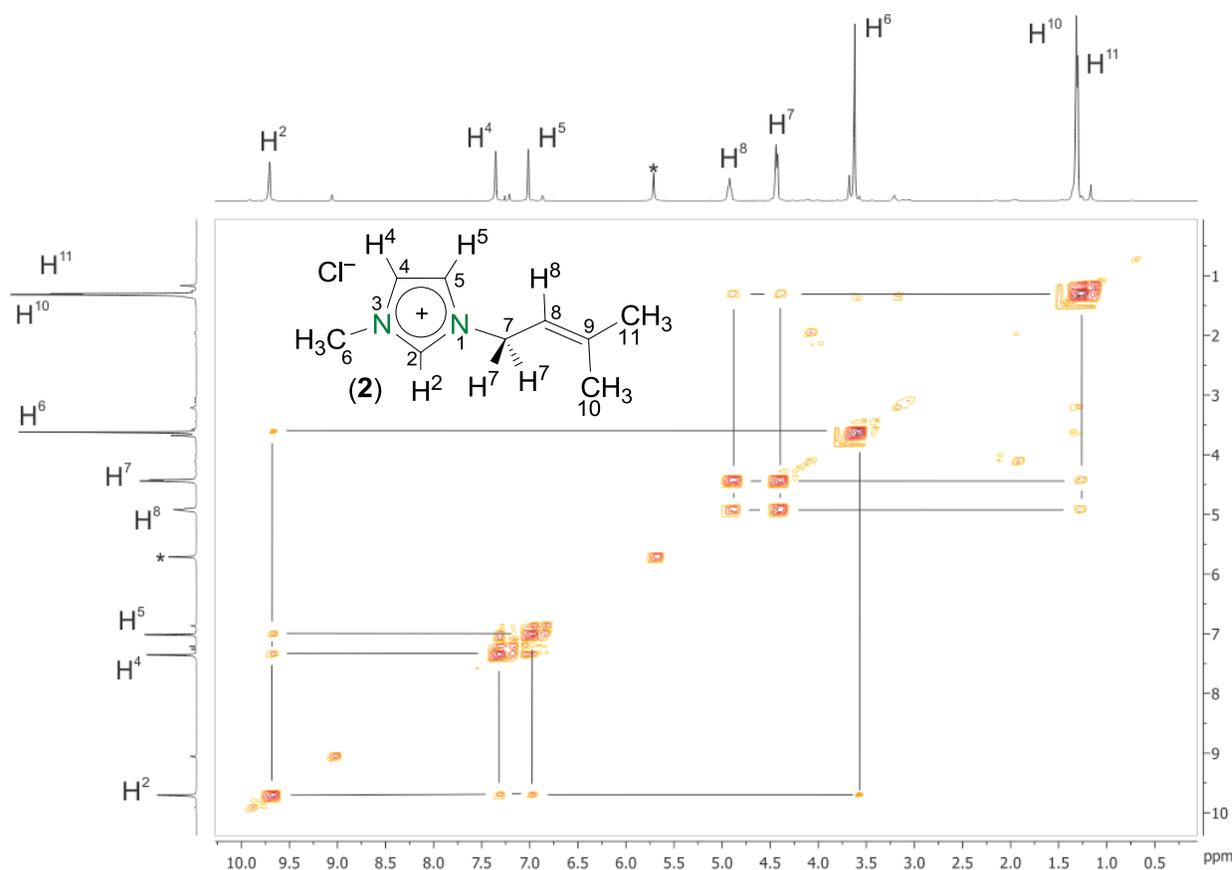


Figura V.2. Espectro gCOSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H del ligante [BelmMe][Cl] (2), en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

El experimento de dos dimensiones NOESY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H (figura V.3) muestra las correlaciones entre protones de distintas posiciones a través del espacio y se usó para identificar las señales que corresponden a los protones H<sup>4</sup> y H<sup>5</sup>, así como la asignación de los protones H<sup>10</sup> y H<sup>11</sup>. La señal de H<sup>6</sup> en 3.62 ppm presenta correlación con las señales en 9.71 ppm de H<sup>2</sup> y 7.35 ppm de H<sup>4</sup>, así como la señal correspondiente a H<sup>7</sup> tiene correlación con las señales en 9.71 ppm de H<sup>2</sup> y 7.02 ppm asignado para H<sup>5</sup>. La señal de los protones H<sup>11</sup> en 1.30 ppm se correlaciona con la señal correspondiente a los protones H<sup>8</sup> en 4.43 ppm y la señal del protón H<sup>7</sup> en 4.92 ppm se correlaciona con la señal asignada a los protones H<sup>10</sup> presentes en 1.32 ppm.

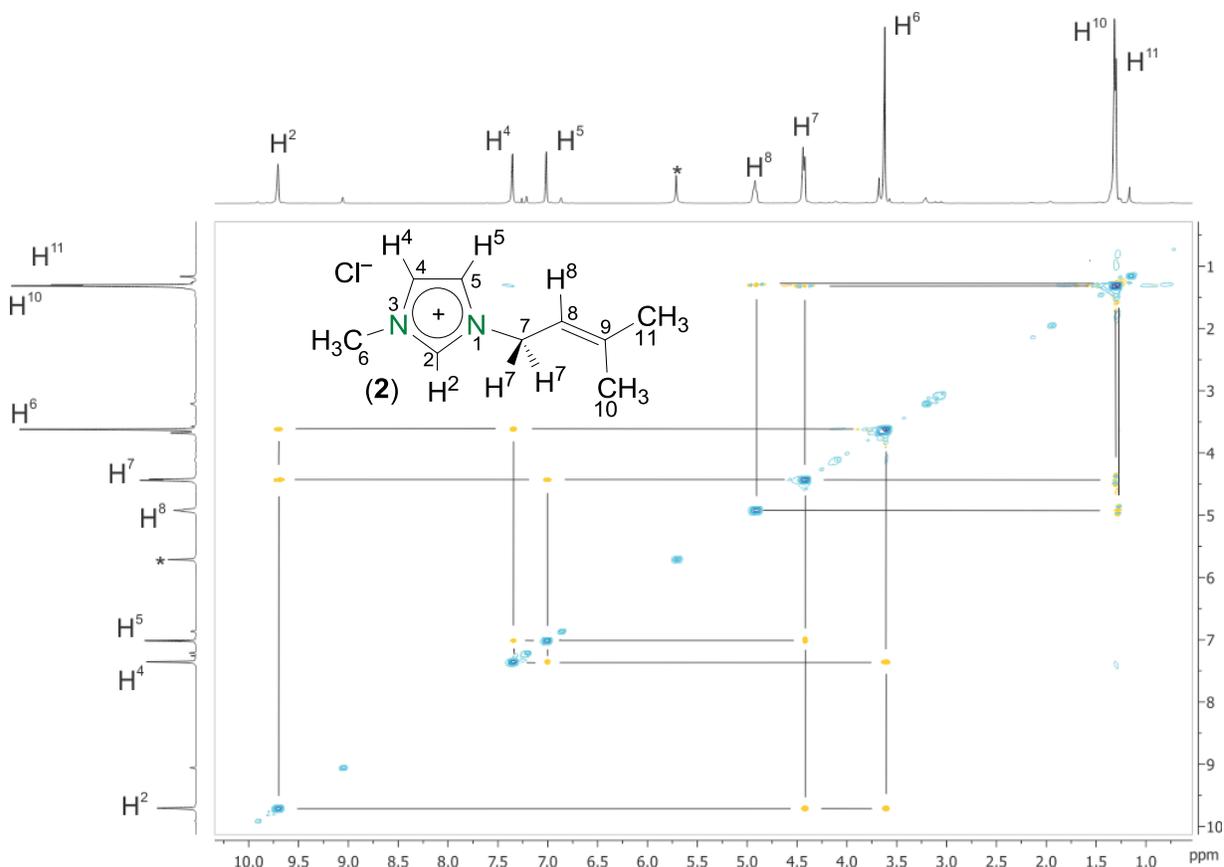


Figura V.3. Espectro NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del ligante  $[\text{BelmMe}][\text{Cl}]$  (**2**), en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (figura V.4) del compuesto **2**, se observa a frecuencias altas la señal del carbono cuaternario  $\text{C}^9$  en 141.8 ppm, la señal de  $\text{C}^2$  en 136.3 ppm; con desplazamientos de 123.5 ppm y 121.1 ppm se encuentran las señales de los carbonos  $\text{C}^4$  y  $\text{C}^5$  respectivamente y a 115.3 ppm se puede ver la señal del  $\text{C}^8$ . En frecuencias menores se observan la señal del  $\text{C}^7$  en 46.7 ppm, seguida por la señal del  $\text{C}^6$  en 36.0 ppm y por último, a frecuencias bajas se puede observar en 25.2 ppm la señal de  $\text{C}^{11}$  y en 17.82 ppm la señal de  $\text{C}^{10}$ .

Mediante un espectro en dos dimensiones como gHSQC (figura V.5) se llevó a cabo la asignación de las señales de  $^{13}\text{C}$  para el compuesto **2**. En el espectro se observa la correlación entre protón y carbono, que permite asignar las señales de carbono unidos directamente a protones, es decir, a un enlace. La señal de  $\text{H}^2$  en 9.71 ppm se correlaciona con la señal a 136.3 ppm correspondiente a  $\text{C}^2$ , las señales de los

protones H<sup>4</sup> en 7.35 ppm y H<sup>5</sup> en 7.02 ppm presentan una correlación con las señales a 123.5 ppm de C<sup>4</sup> y 121.1 ppm de C<sup>5</sup> respectivamente. El H<sup>8</sup> con una señal en 4.92 ppm se correlaciona con la señal en 115.3 ppm de C<sup>8</sup>, observándose también la correlación de las señales de los protones de H<sup>7</sup> en 4.43 ppm con la señal asignada a C<sup>7</sup> en 46.7 ppm y de los protones de H<sup>6</sup> en 3.62 ppm con la señal asignada para C<sup>6</sup> en 36.0 ppm. Finalmente, se encuentra la correlación de las señales de los protones H<sup>10</sup> en 1.32 ppm y H<sup>11</sup> en 1.30 ppm con las señales de los carbonos C<sup>10</sup> en 17.8 ppm y C<sup>11</sup> en 25.2 ppm respectivamente. En el espectro de gHMBC (figura V.6) se observa la correlación a tres enlaces de H<sup>2</sup> en 9.71 ppm con los carbonos C<sup>4</sup> en 123.5 ppm y C<sup>5</sup> en 121.1 ppm, los protones H<sup>4</sup> en 7.35 ppm y H<sup>5</sup> 7.02 ppm se correlacionan a dos enlaces con C<sup>5</sup> en 121.1 ppm y C<sup>4</sup> en 123.5 ppm respectivamente, y a tres enlaces con C<sup>2</sup> en 136.3 ppm. También se observan las correlaciones de H<sup>8</sup> en 4.92 ppm con los protones H<sup>7</sup> en 4.43 ppm a dos enlaces y con C<sup>11</sup> en 25.2 ppm y C<sup>10</sup> en 17.8 ppm a tres enlaces; los protones H<sup>7</sup> en 4.43 ppm presentan correlaciones a dos enlaces con C<sup>8</sup> en 115.3 ppm y a tres enlaces con los carbonos C<sup>9</sup> en 141.8 ppm, C<sup>2</sup> en 136.3 ppm y C<sup>5</sup> en 121.1 ppm, de igual forma los protones H<sup>6</sup> en 3.62 ppm se correlaciona a dos enlaces con los carbonos C<sup>2</sup> en 136.3 ppm y C<sup>4</sup> en 123.5 ppm. A frecuencias bajas, los protones H<sup>10</sup> en 1.32 ppm se correlacionan a tres enlaces con los carbonos C<sup>8</sup> en 115.3 ppm y C<sup>11</sup> en 25.2 ppm y a dos enlaces con C<sup>9</sup> en 141.8 ppm y los protones H<sup>11</sup> en 1.30 ppm se correlacionan a tres enlaces con C<sup>8</sup> en 115.3 ppm y C<sup>10</sup> en 17.8 ppm y a dos enlaces con el carbono cuaternario C<sup>9</sup> en 141.8 ppm.

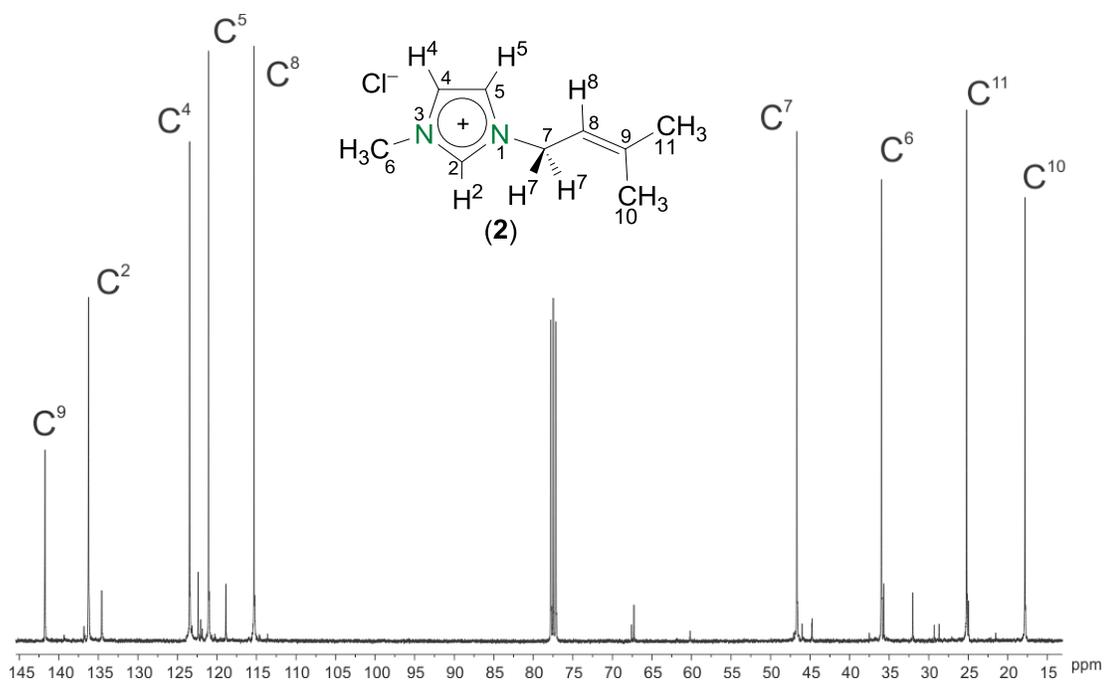


Figura V.4. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para el ligante  $[\text{BelmMe}][\text{Cl}]$  (2), en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

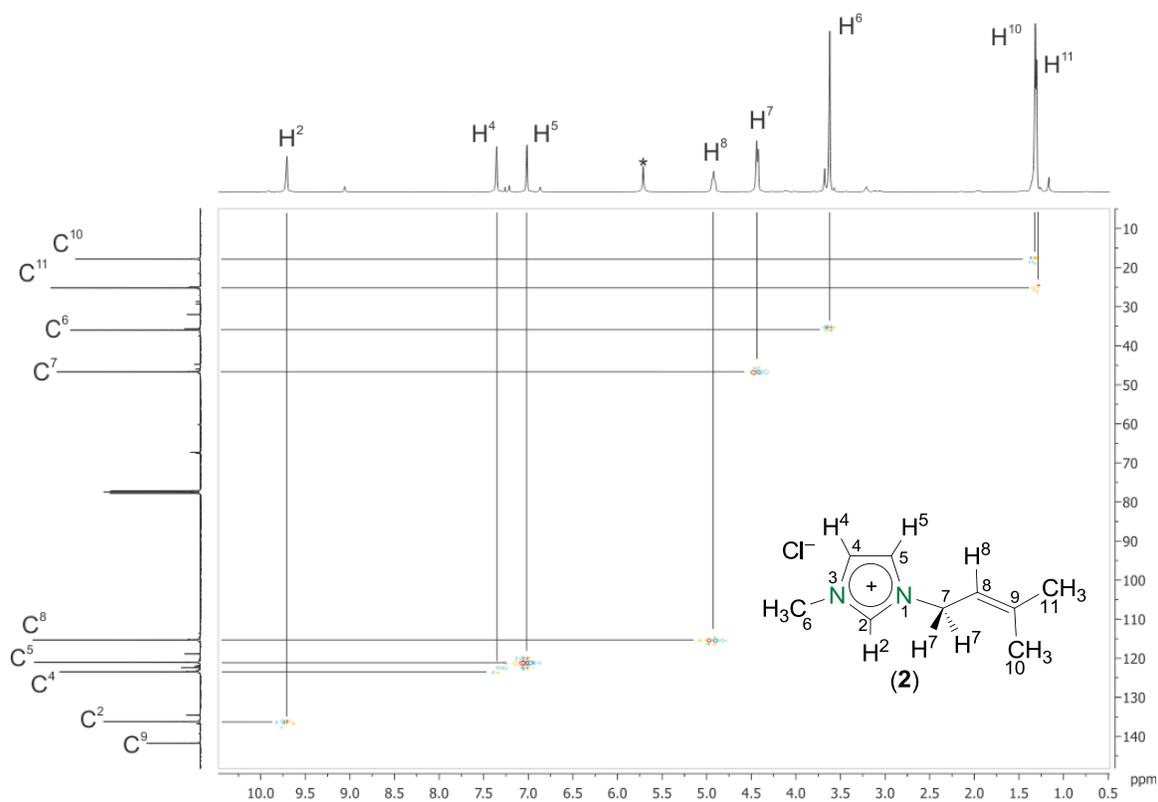


Figura V.5. Espectro gHSQC del ligante  $[\text{BelmMe}][\text{Cl}]$  (2), en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

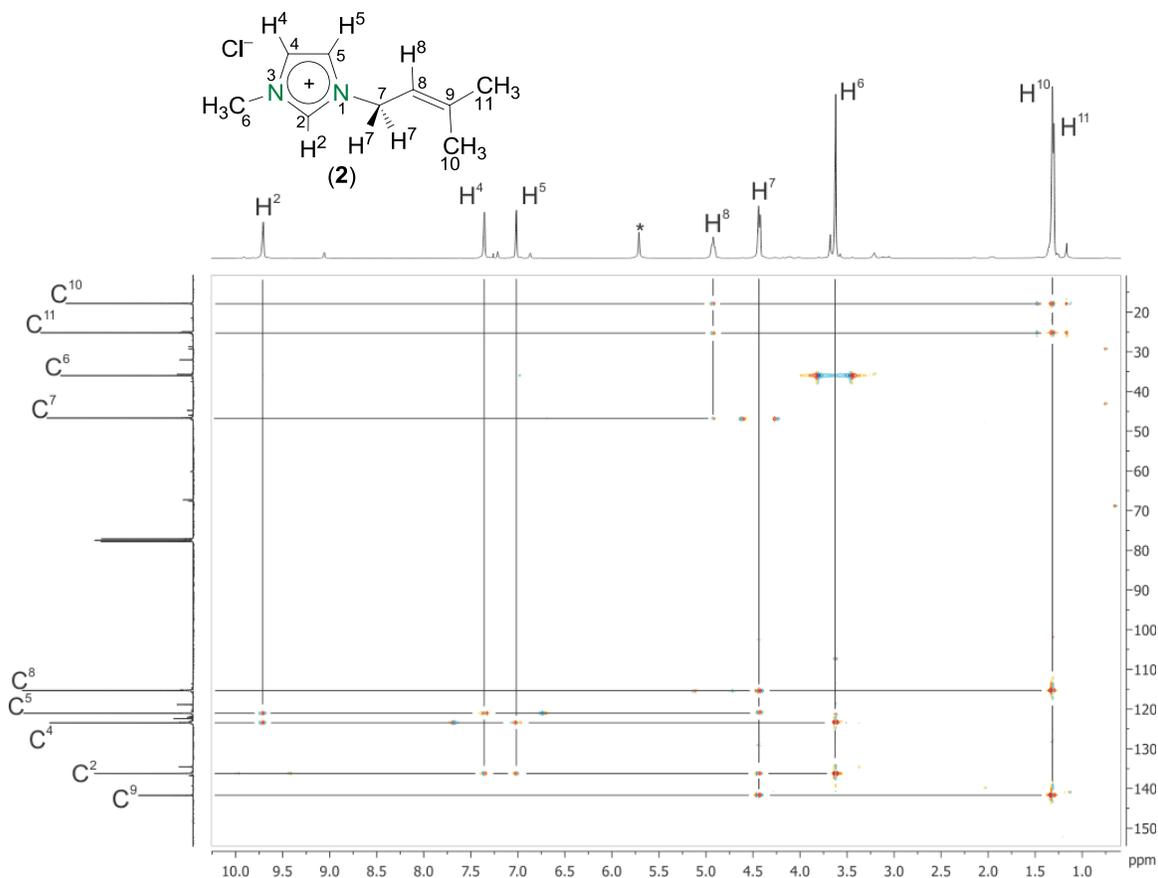


Figura V.6. Espectro gHMBC del ligante [BelmMe][Cl] (**2**), en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

### Caracterización del ligante **2a**.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (figura V.7) correspondiente al compuesto **2a**, se observa una señal simple para  $\text{H}^2$  en 8.65 ppm, que disminuye su desplazamiento en comparación con el  $\text{H}^2$  del compuesto **2** que se encuentra en 9.71 ppm, esto se debe a un efecto de desprotección por parte del anión cloruro, originando que el desplazamiento químico de la señal aparezca a frecuencias mayores. Dos señales dobles de dobles ( $^3J_{\text{H}^2-\text{H}^4} = 1.78 \text{ Hz}$ ,  $1.80 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H}^2-\text{H}^5} = 1.78 \text{ Hz}$ ,  $1.80 \text{ Hz}$ ) se observan en 7.37 y 7.27 ppm asignadas a los protones  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^5$  respectivamente, debido a que existe un acoplamiento entre ellos y con el  $\text{H}^2$ ; una señal triple de cuádruple de cuádruple ( $^3J_{\text{H}^2-\text{H}^8} = 7.60 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H}^2-\text{H}^8} = 1.43 \text{ Hz}$ ) perteneciente a  $\text{H}^8$  en 5.38 ppm y que tiene esa multiplicidad porque interacciona con los protones  $\text{H}^7$ ,  $\text{H}^{10}$  y  $\text{H}^{11}$ . La señal doble ( $^3J_{\text{H}^7-\text{H}^8} = 7.58 \text{ Hz}$ ) para  $\text{H}^7$  se observó en 4.72 ppm y la señal simple para  $\text{H}^6$  en 3.90 ppm. En frecuencias bajas se distinguen dos señales, la primera señal doble

( $^3J_{H-1H} = 0.69$  Hz) asignada a  $H^{11}$  en 1.79 ppm y la segunda señal doble ( $^3J_{H-1H} = 1.11$  Hz) correspondiente a los protones  $H^{10}$  en 1.76 ppm.

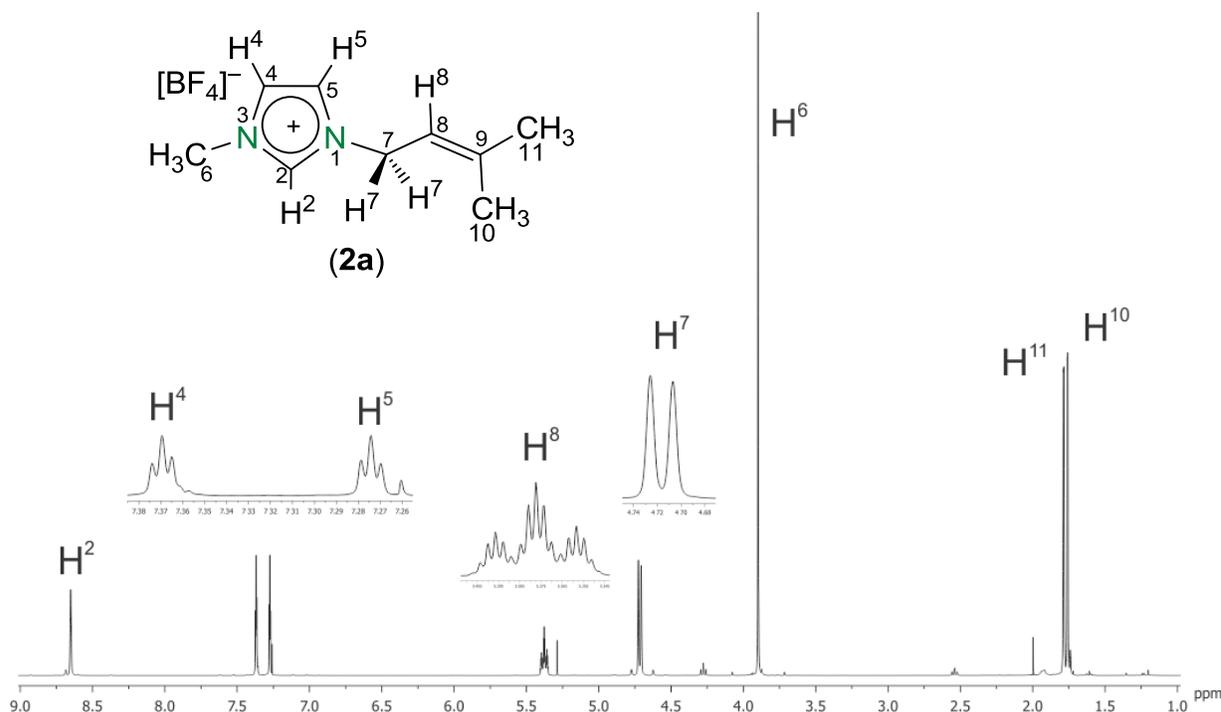


Figura V.7. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para el ligante [BelmMe][BF<sub>4</sub>] (2a), en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

Mediante un espectro de dos dimensiones gCOSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H, se asignaron correctamente las señales de RMN de <sup>1</sup>H. La señal en 8.65 ppm de H<sup>2</sup> presenta correlación con las señales asignadas a los protones H<sup>4</sup> en 7.37 ppm, H<sup>5</sup> en 7.27 ppm, H<sup>6</sup> en 3.90 ppm y H<sup>7</sup> en 4.72 ppm. A frecuencias menores la señal para H<sup>7</sup> en 4.72 ppm tiene correlación con las señales correspondientes a H<sup>8</sup> en 5.38 ppm y los protones H<sup>10</sup> en 1.76 ppm, que además, también presentan una correlación entre ellos.

La asignación de los protones H<sup>4</sup> y H<sup>5</sup> fue corroborada con un espectro de RMN en dos dimensiones NOESY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H (figura V.8), en el que se observa la correlación de la señal de los protones H<sup>6</sup> en 3.90 ppm con las señales de H<sup>2</sup> en 8.65 ppm y H<sup>4</sup> en 7.37 ppm, al igual que la correlación de la señal de los protones H<sup>7</sup> en 4.72 ppm con las señales asignadas a H<sup>2</sup> en 8.65 ppm, H<sup>5</sup> en 7.27 ppm, H<sup>8</sup> en 5.38 ppm y H<sup>10</sup> en

1.76 ppm. De manera similar al espectro NOESY del compuesto **2**, también se observa la correlación de los protones H<sup>6</sup> en 3.90 ppm con los protones H<sup>7</sup> en 4.72 ppm y H<sup>10</sup> en 1.76 ppm, que permite proponer que, por la viscosidad del compuesto, las correlaciones se ven entre protones de diferentes moléculas del compuesto que interactúan en el medio.

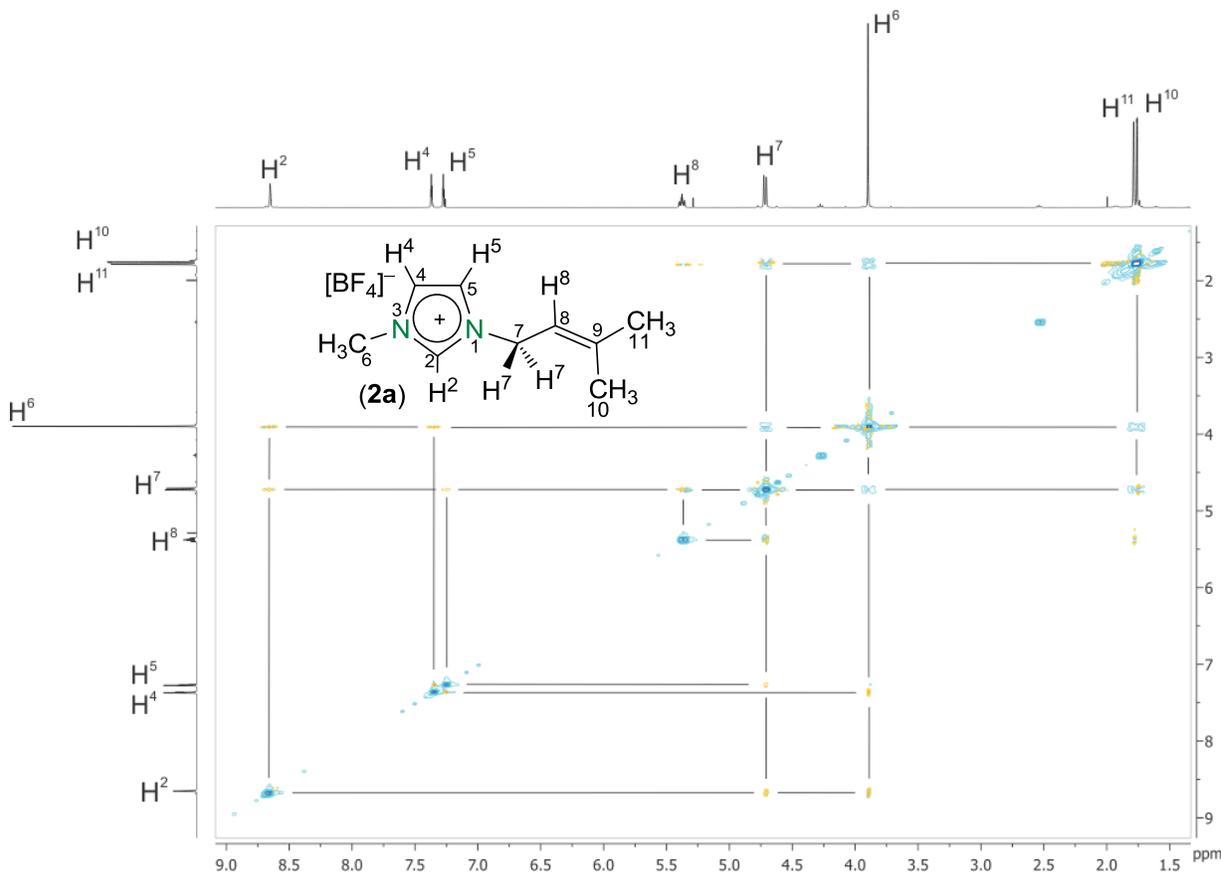


Figura V.8. Espectro NOESY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H del ligante [BelmMe][BF<sub>4</sub>] (**2a**), en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

La asignación del espectro de RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (figura V.9) de la especie **2a**, muestra la señal a 143.2 ppm para el carbono cuaternario C<sup>9</sup>, la señal para C<sup>2</sup> en 136.0 ppm, en 123.9 ppm y 121.9 ppm se observan las señales para C<sup>4</sup> y C<sup>5</sup> respectivamente y a 115.4 ppm la señal correspondiente a C<sup>8</sup>. A frecuencias menores se observa la señal para C<sup>7</sup> en 47.4 ppm, en 36.3 ppm la señal asignada al carbono C<sup>6</sup> y por último en 25.8 ppm y 18.1 ppm se encuentran las señales para C<sup>11</sup> y C<sup>10</sup> respectivamente.

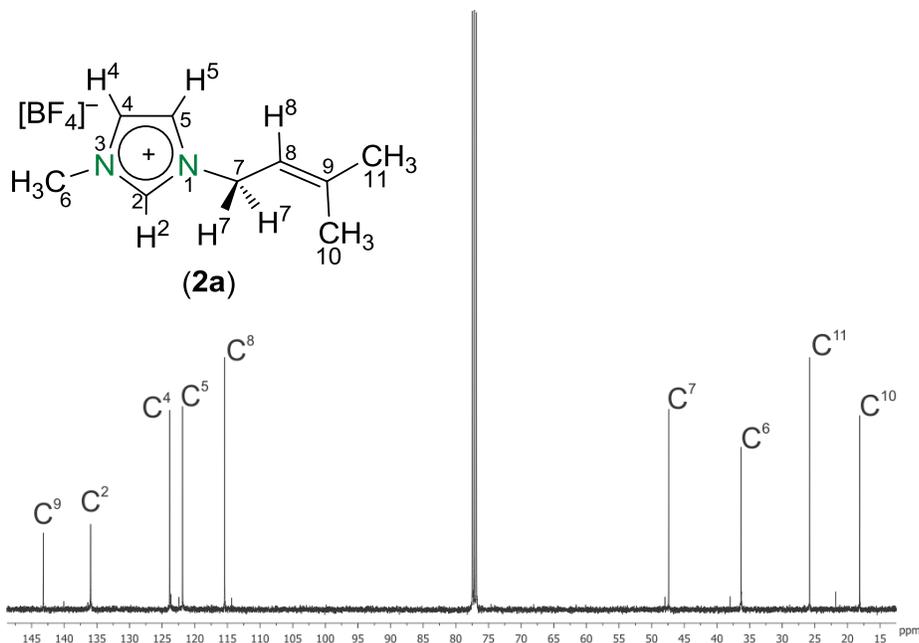


Figura V.9. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el ligante  $[\text{BelmMe}][\text{BF}_4]$  (**2a**), en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

En el espectro de dos dimensiones gHSQC se observó la correlación a un enlace de la señal de  $\text{H}^7$  en 4.72 ppm con la señal en 47.4 ppm de  $\text{C}^7$  y la señal de  $\text{H}^6$  en 3.90 ppm se correlaciona con la señal de  $\text{C}^6$  en 36.3 ppm. También se pudo ver la correlación de la señal asignada a  $\text{H}^{11}$  en 1.79 ppm con la señal a 25.8 ppm correspondiente a  $\text{C}^{10}$ , así mismo, se observó una correlación de  $\text{H}^{10}$  en 1.76 ppm con la señal de  $\text{C}^{11}$  en 18.1 ppm. Para el espectro de dos dimensiones gHMBC se observaron las correlaciones a un enlace, entre la señal de  $\text{H}^2$  en 8.65 ppm y la señal en 136.0 ppm de  $\text{C}^2$ , al igual que las señales de  $\text{H}^4$  en 7.37 ppm y  $\text{H}^5$  en 7.27 ppm se correlacionan con las señales de  $\text{C}^4$  en 123.9 ppm y  $\text{C}^5$  en 121.9 ppm respectivamente, estas últimas también presentan correlaciones a dos enlaces entre ellas y a tres enlaces con la señal asignada a  $\text{C}^2$  en 136 ppm. Con un desplazamiento menor, la señal de los protones  $\text{H}^7$  en 4.72 ppm tiene correlaciones a tres enlaces con las señales asignadas a los carbonos  $\text{C}^9$  en 143.2 ppm,  $\text{C}^2$  en 136.0 ppm y  $\text{C}^5$  en 121.9 ppm y a dos enlaces con el carbono  $\text{C}^8$  presente en 115.4 ppm. La señal en 3.90 ppm de  $\text{H}^6$  presentó dos correlaciones a tres enlaces, la primera con el carbono  $\text{C}^2$  en 136.0 ppm y la segunda con  $\text{C}^4$  en 123.9 ppm. Por último, a frecuencias bajas, se observaron correlaciones a dos enlaces de la señal del carbono

cuaternario C<sup>9</sup> en 143.2 ppm con las señales de los protones H<sup>11</sup> en 1.79 ppm y H<sup>10</sup> en 1.76 ppm, presentando estos últimos, una correlación a tres enlaces con la señal en 115.4 ppm del carbono C<sup>8</sup>.

### Caracterización del ligante **3**.

En el espectro de RMN de <sup>1</sup>H (figura V.10) para el compuesto **3**, se observa a frecuencias altas una señal simple asignada a H<sup>2</sup> en 10.23 ppm, dos señales dobles de dobles (<sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>= 1.79 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>= 1.79 Hz) correspondientes a H<sup>4</sup> y H<sup>5</sup> con desplazamientos de 7.66 y 7.22 ppm respectivamente, la multiplicidad doble de doble se presenta por la interacción entre ellos y con el protón H<sup>2</sup>. El protón H<sub>a</sub> muestra una señal doble de triple de cuádruple (<sup>2</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>= 1.45 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>= 0.75 Hz) en 4.86 ppm, debido a que se acopla con los protones H<sub>b</sub>, H<sup>7</sup> y H<sup>10</sup>; la señal doble de triple (<sup>2</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>= 1.73 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>= 0.87 Hz) asignada a H<sub>b</sub> se observa en 4.77 ppm y tiene esa multiplicidad por la interacción con H<sub>a</sub> y H<sup>7</sup>. Los protones H<sup>7</sup> se observan como una señal simple en 4.71 ppm y en 3.91 ppm se ve la señal simple para los protones H<sup>6</sup>. Por último, a frecuencias bajas se encuentra una señal simple que corresponde al metilo terminal (H<sup>10</sup>) con un desplazamiento de 1.51 ppm.

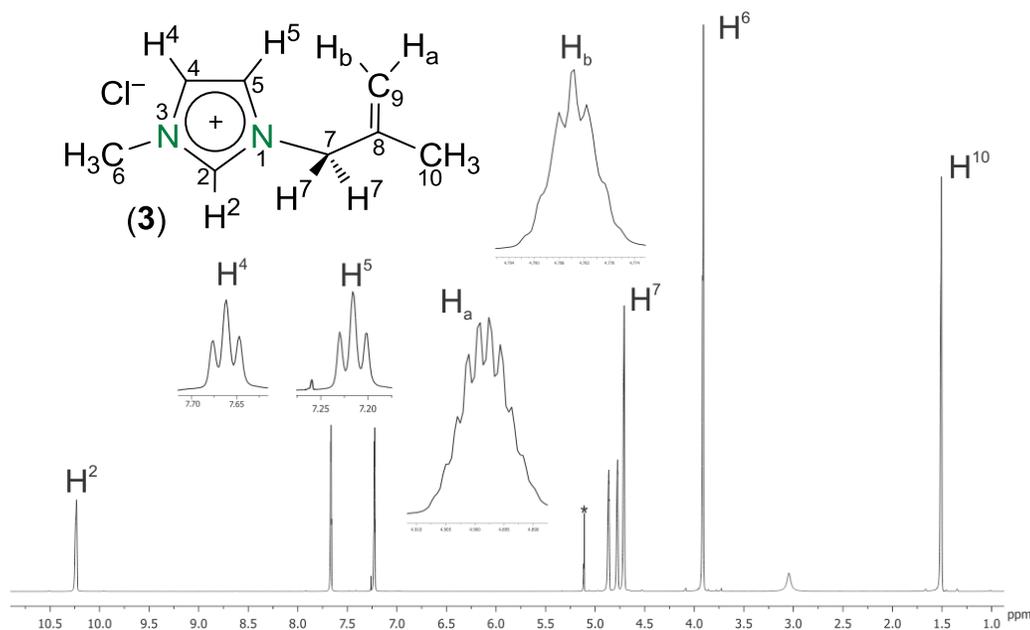


Figura V.10. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del ligante [ProlmMe][Cl] (**3**), en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

Usando el espectro de dos dimensiones gCOSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (figura V.11) se asignaron las señales de RMN de  $^1\text{H}$ . En frecuencias altas se observa la correlación de la señal de  $\text{H}^2$  en 10.23 ppm con las señales asignadas a  $\text{H}^4$  en 7.66 ppm,  $\text{H}^5$  en 7.22 ppm,  $\text{H}^6$  en 3.91 ppm y  $\text{H}^7$  en 4.71 ppm. De igual forma, se observa la correlación de  $\text{H}^4$  en 7.66 ppm con  $\text{H}^5$  en 7.22 ppm y a su vez,  $\text{H}^4$  se correlaciona con  $\text{H}^6$  en 3.91 y  $\text{H}^5$  con  $\text{H}^7$  en 4.71 ppm. A frecuencias bajas, los protones  $\text{H}^{10}$  en 1.51 ppm presentan una correlación con los protones  $\text{H}^7$  en 4.71 ppm y los protones  $\text{H}_a$  y  $\text{H}_b$  en 4.86 ppm y 4.77 ppm respectivamente.

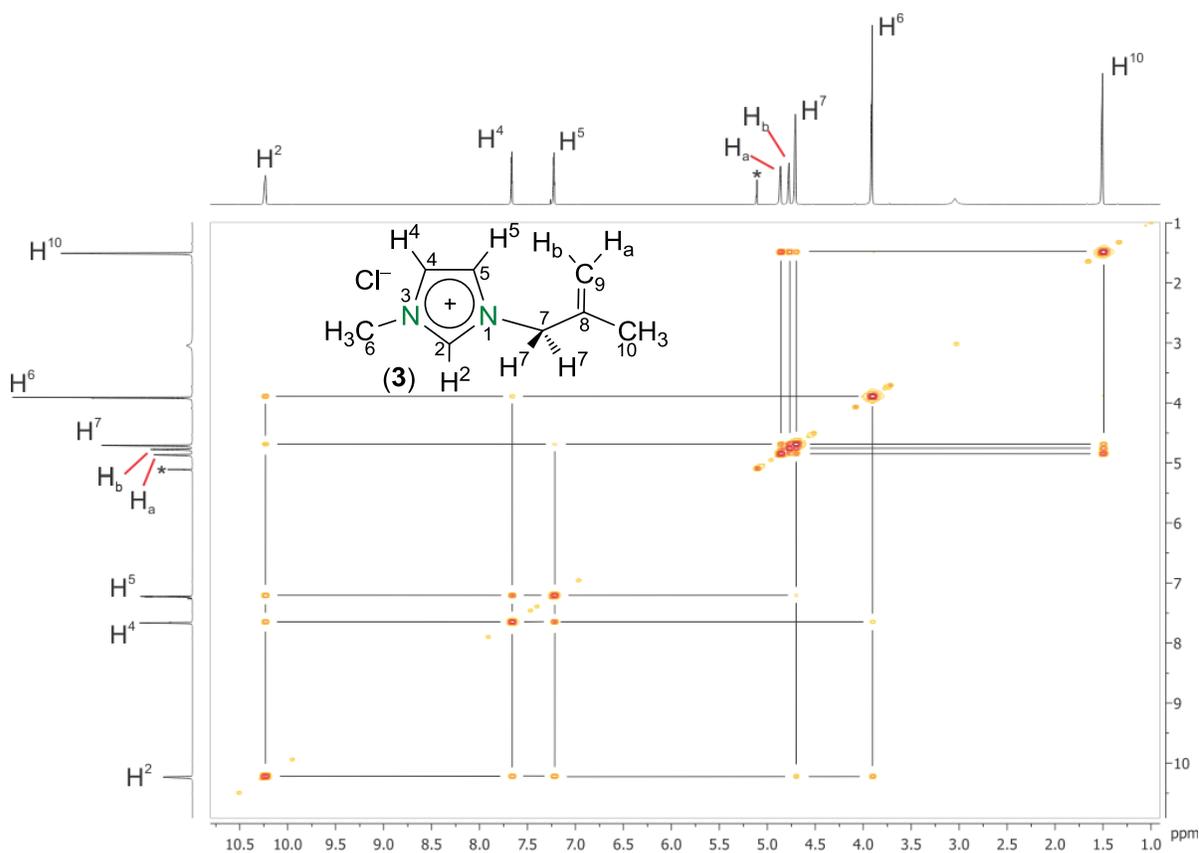


Figura V.11. Espectro gCOSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del ligante  $[\text{ProlmMe}][\text{Cl}]$  (**3**), en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

Se usó un espectro en dos dimensiones NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (figura V.12) para identificar las señales correspondientes a  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^5$ , en el cual, se observa la correlación de la señal de  $\text{H}^4$  en 7.66 ppm con la señal asignada a los protones  $\text{H}^6$  en 3.91 ppm, que a su vez, se correlacionan con la señal de  $\text{H}^2$  en 10.23 ppm. De igual forma, se

observa la correlación de la señal de los protones  $H^7$  en 4.71 ppm con la señal de  $H^2$  y  $H^5$  con desplazamientos de 10.23 ppm y 7.22 ppm respectivamente. A frecuencias menores, se pueden observar las correlaciones de la señal de los protones  $H^{10}$  en 1.51 ppm con las señales de  $H_a$  en 4.86 ppm y  $H^7$  en 4.71 ppm. Y cabe mencionar que también se encuentra una correlación de  $H^{10}$  con la señal de los protones  $H^6$  en 3.91 ppm, la cual podría ser debida a una interacción entre protones de diferentes moléculas del ligante debido a la alta viscosidad que presenta.

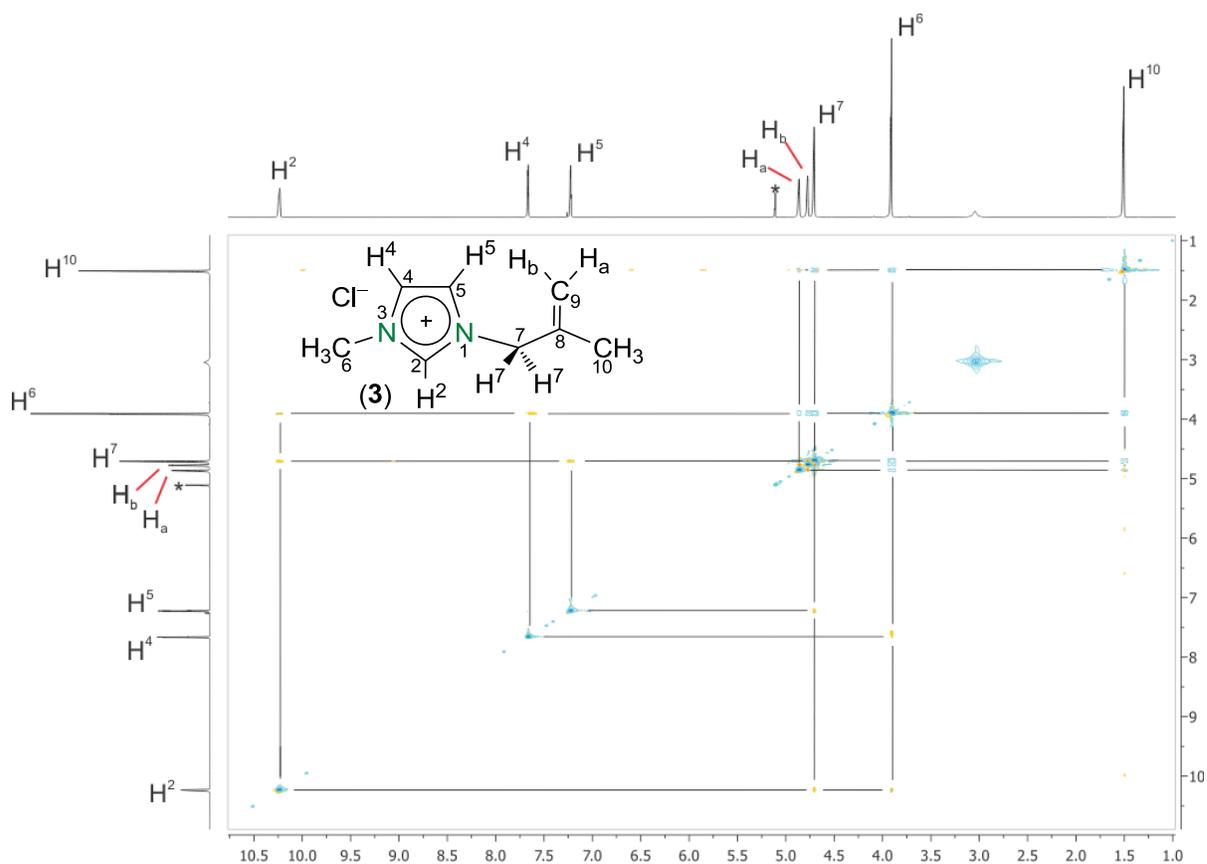


Figura V.12. Espectro NOESY  $^1H$ - $^1H$  del ligante [ProlmMe][Cl] (**3**), en  $CDCl_3$  a t.a.

En el caso del espectro de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  (figura V.13) para el ligante **3**, se observan a frecuencias altas dos señales con desplazamientos muy similares que corresponden al carbono cuaternario  $C^8$  en 137.6 ppm y al carbono  $C^2$  en 137.6 ppm, las señales para  $C^4$  y  $C^5$  se encuentran en 123.9 ppm y 121.7 ppm respectivamente, seguidos por el carbono  $C^9$  en 116.7 ppm. En frecuencias menores, se puede

observar la señal correspondiente a C<sup>7</sup> en 55.0 ppm; con un desplazamiento de 36.3 ppm se localiza la señal de C<sup>6</sup> y por último en 19.4 ppm se encuentra la señal asignada al carbono C<sup>10</sup>.

Espectros de RMN en dos dimensiones permitieron la asignación de las señales de <sup>13</sup>C. En el espectro de gHSQC, que se muestra en la figura V.14, se observa en frecuencias altas la correlación a un enlace de la señal de H<sup>2</sup> en 10.23 ppm con la señal en 137.6 ppm de C<sup>2</sup>, en 7.22 ppm la señal de H<sup>5</sup> se correlaciona con la señal de C<sup>5</sup> con desplazamiento de 121.7 ppm, la señal para H<sub>a</sub> en 4.86 ppm se correlaciona con la señal presente en 116.7 ppm de C<sup>9</sup>, a frecuencias menores se ve la correlación de la señal de los protones H<sup>7</sup> en 4.71 ppm con la señal asignada a C<sup>7</sup> en 55.0 ppm, seguida de la señal con desplazamiento de 3.91 ppm de los protones H<sup>6</sup> que se correlaciona con la señal de C<sup>6</sup> en 36.3 ppm y por último, la señal en 1.51 ppm de H<sup>10</sup> se correlaciona con la señal correspondiente a C<sup>10</sup> en 19.4 ppm. En el espectro gHMBC (figura V.15), a frecuencias altas existen correlaciones a tres enlaces entre la señal de H<sup>2</sup> en 10.23 ppm y las señales asignadas a los carbonos C<sup>4</sup> en 123.9 ppm, C<sup>5</sup> en 121.7 ppm, C<sup>7</sup> en 55.0 ppm y C<sup>6</sup> en 36.3 ppm. Para las señales de H<sup>4</sup> en 7.66 ppm y H<sup>5</sup> en 7.22 ppm se ven correlaciones a un enlace con las señales de C<sup>4</sup> en 123.9 ppm y C<sup>5</sup> en 121.7 ppm, mostradas en el espectro como satélites. También se observan correlaciones a tres enlaces de la señal de los protones H<sup>7</sup> en 4.71 ppm y las señales de C<sup>2</sup> en 137.6 ppm y C<sup>5</sup> en 121.7 ppm, mientras que la señal de los protones H<sup>6</sup> en 3.91 ppm se correlaciona con las señales de C<sup>2</sup> y C<sup>4</sup> en 137.6 ppm y 123.9 ppm respectivamente. A frecuencias menores, se observa una correlación a dos enlaces entre la señal del carbono cuaternario C<sup>8</sup> en 137.6 ppm y la señal asignada al metilo terminal (C<sup>10</sup>) ubicada en 1.51 ppm, que a su vez, se correlaciona a tres enlaces con las señales correspondientes a los carbonos C<sup>9</sup> en 116.7 ppm y C<sup>7</sup> en 55.0 ppm.

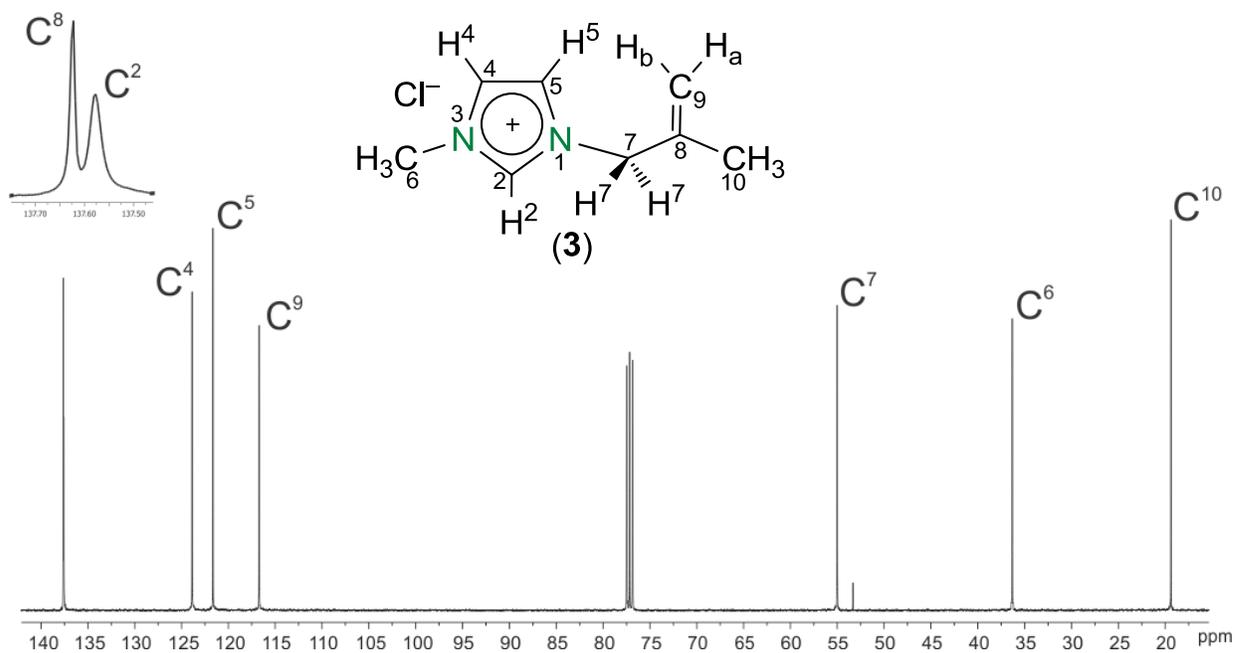


Figura V.13. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el ligante [ProlmMe][Cl] (**3**), en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

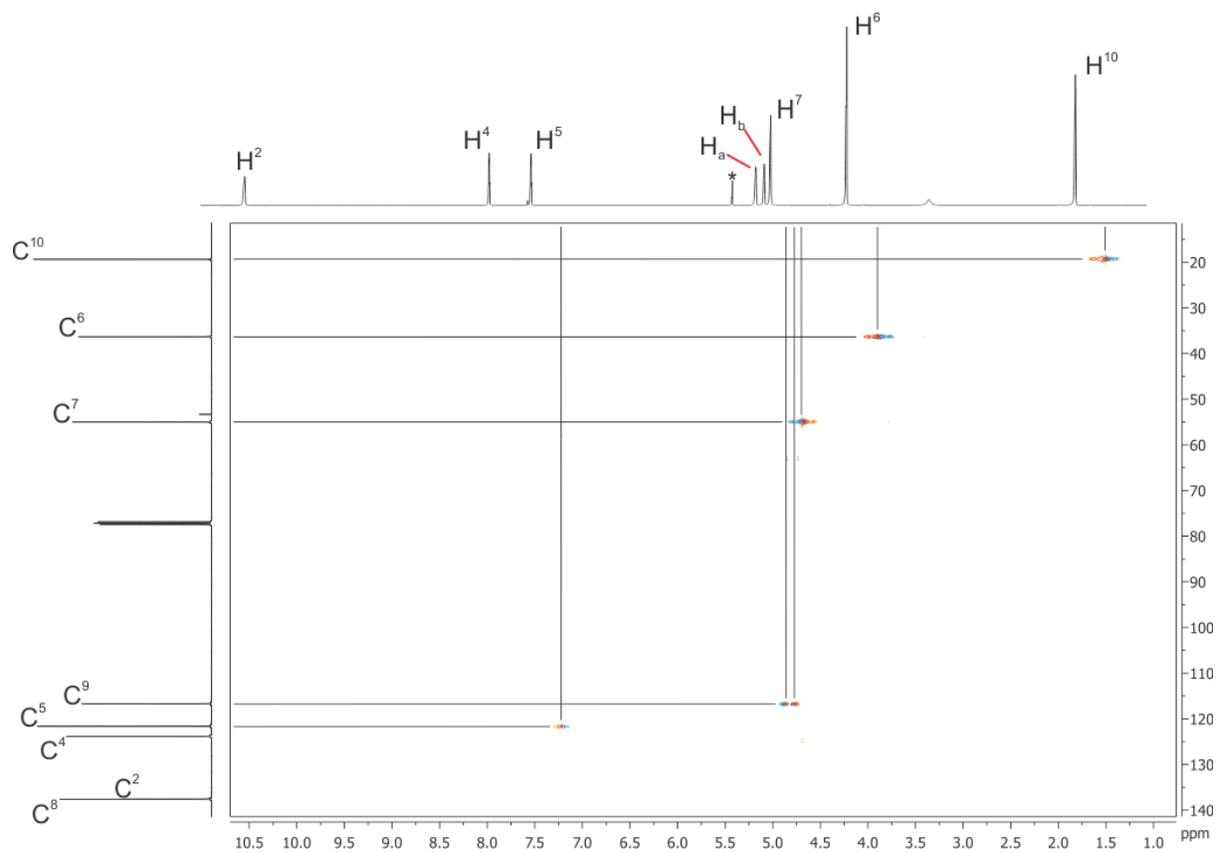


Figura V.14. Espectro gHSQC del ligante [ProlmMe][Cl] (**3**), en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

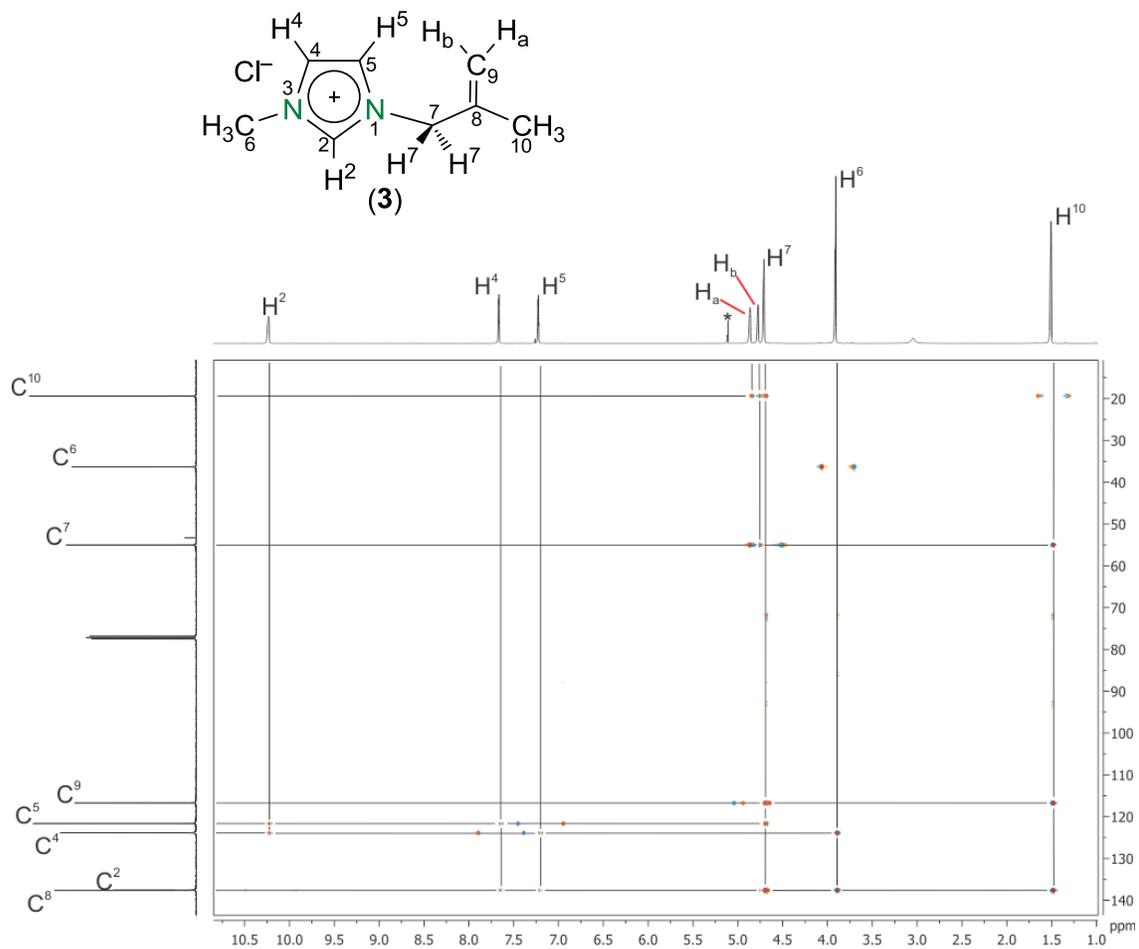
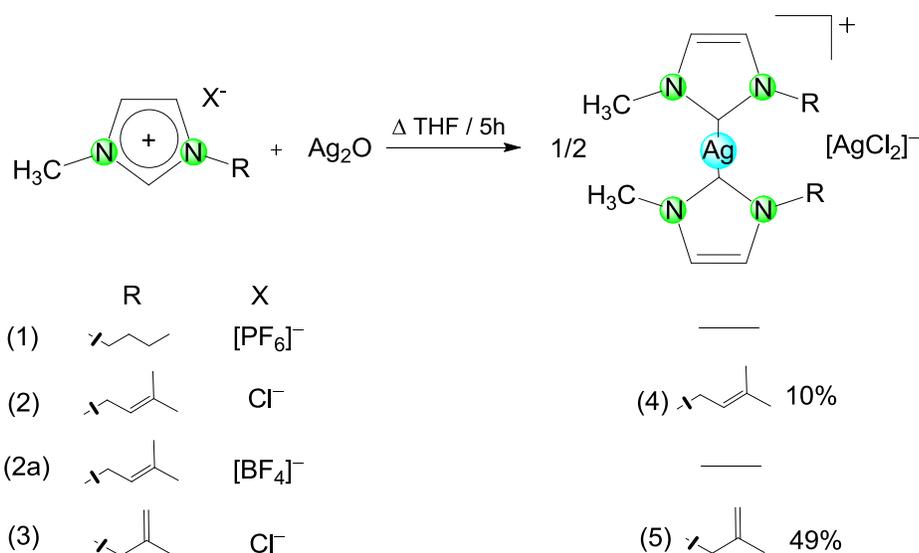


Figura V.15. Espectro gHMBC del ligante [ProlmMe][Cl] (3), en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

## V.2 Síntesis de complejos NHC-Ag(I).

Para la síntesis de estas especies **4** y **5** se hicieron reaccionar dos equivalentes de los ligantes **1** a **3** con un equivalente de óxido de plata (I) por 5 horas a reflujo de THF, el procedimiento se basó en la metodología encontrada en la literatura.<sup>[2,10,23]</sup> (Esquema 3).



Esquema 3. Reacción de formación de complejos NHC-Ag (I).

Las reacciones de los compuestos **1** y **2a** con el óxido de plata no procedieron y por lo mismo no se logró la formación de los correspondientes complejos. Es probable que la razón principal de que la reacción no se lleve a cabo es la presencia de los contraiones  $[\text{PF}_6]^-$  y  $[\text{BF}_4]^-$  que, al ser diferentes que  $\text{Cl}^-$ , no promueve la precipitación del subproducto ( $\text{AgCl}$ ), el cual, es un factor que favorece que el equilibrio se desplace hacia la formación del complejo NHC-Ag(I). Con la finalidad de lograr que la reacción entre las especies **1** y **2a** con  $\text{Ag}_2\text{O}$  diera resultados satisfactorios se hicieron variaciones en la metodología, que incluyen: El uso de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como disolvente y el aumento en el tiempo de reacción a 15 horas, sin obtener resultados favorables.

Por otro lado, las reacciones de los ligantes **2** y **3** con Ag(I) si permitieron la formación de complejos carbeno-plata(I). Como producto de la reacción con el ligante

[BelmMe][Cl] (**2**) se obtuvo un sólido blanco que corresponde al compuesto  $\{[(\text{BelmMe})_2\text{Ag}][\text{AgCl}_2]\}_2$  (**4**) con un rendimiento del 10%, y para la reacción con el ligante [ProlmMe][Cl] (**3**) se observa la formación de un líquido viscoso e incoloro que presenta un rendimiento de 49% correspondiente la especie  $\{[(\text{ProlmMe})_2\text{Ag}][\text{AgCl}_2]\}_2$  (**5**).

### V.2.1 Caracterización por espectroscopía infrarroja de los compuestos NHC-Ag(I).

En la tabla V.4 se muestran los datos de los espectros de IR para los compuestos **4** y **5**. Se puede observar que las bandas se presentan en frecuencias similares que en los espectros de IR de los ligantes libres **2** y **3**.

Tabla V.4. Bandas de vibración para los compuestos **4** y **5**.

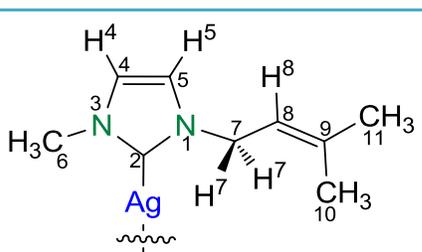
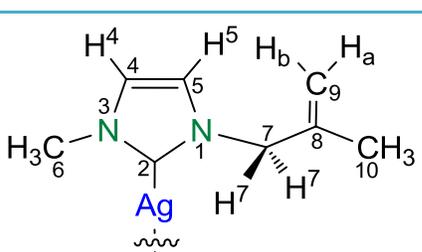
Compuesto	Vibración	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
(BelmMe) <sub>2</sub> Ag][AgCl <sub>2</sub> ] ( <b>4</b> )	C-H aromático (st)	3096 (mf)
	C-H alifático (st)	2962-2852 (mf)
	C=C (st)	1673 (m)
	$\gamma$ C=C (st), C=N (st)	1562-1374 (f)
	C-H aromático ( $\delta$ )	1237-1209 (m)
	$\gamma$ C=C $\delta$ , C=N ( $\delta$ ) fp	850 (m)
	$\gamma$ C=C $\delta$ , C=N ( $\delta$ ) dp	772-739 (f)
[(ProlmMe) <sub>2</sub> Ag][AgCl <sub>2</sub> ] ( <b>5</b> )	C-H aromático (st)	3151-3091 (f)
	C-H alifático (st)	2970-2850 (f)
	C=C (st)	1657 (m)
	$\gamma$ C=C (st), C=N (st)	1566-1335 (m)
	C-H aromático ( $\delta$ )	1236-1193 (f)
	C=CH <sub>2</sub> fp	906 (m)
	$\gamma$ C=C ( $\delta$ ), C=N ( $\delta$ ) fp	781-708 (m)
	$\gamma$ C=C ( $\delta$ ), C=N ( $\delta$ ) dp	677-667 (d)

st, estiramiento;  $\delta$ , deformación;  $\gamma$ , esqueleto del anillo; dp, dentro del plano; fp, fuera del plano; d, débil; m, media; f, fuerte; mf, muy fuerte.

### V.2.2 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos NHC-Ag(I).

Los espectro de RMN para los compuestos **4** y **5** se obtuvieron a temperatura ambiente y en  $\text{CDCl}_3$ . Los datos se muestran en la tabla V.5.

Tabla V.5. Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para los compuestos **4** y **5**.

Compuesto	$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm), J (Hz)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ $\delta$ (ppm)	
 <p>(4)</p>	6.96 (A, 1H, H <sup>4</sup> ) $^3J_{\text{H}^4-\text{H}^5} = 1.77$	179.6 (s, 1C, C <sup>2</sup> ) 139.4 (s, 1C, C <sup>9</sup> )	
	6.94 (B, 1H, H <sup>5</sup> ) $^3J_{\text{H}^4-\text{H}^5} = 1.77$	122.3 (s, 1C, C <sup>4</sup> ) 120.9 (s, 1C, C <sup>5</sup> )	
	5.29 (tcc, 1H, H <sup>8</sup> ) $^3J_{\text{H}^7-\text{H}^8} = 7.20$ , $^4J_{\text{H}^7-\text{H}^8} = 1.43$	118.7 (s, 1C, C <sup>8</sup> ) 49.7 (s, 1C, C <sup>7</sup> )	
	4.64 (da, 2H, H <sup>7</sup> ) $^3J_{\text{H}^7-\text{H}^8} = 7.21$	39.0 (s, 1C, C <sup>6</sup> ) 25.9 (s, 1C, C <sup>11</sup> )	
	3.79 (s, 3H, H <sup>6</sup> )	18.5 (s, 1C, C <sup>10</sup> )	
	1.77 (s, 6H, H <sup>10,11</sup> )		
	 <p>(5)</p>	7.00 (A, 1H, H <sup>4</sup> ) $^3J_{\text{H}^4-\text{H}^5} = 1.74$	180.3 (s, 1C, C <sup>2</sup> ) 140.1 (s, 1C, C <sup>8</sup> )
		6.93 (B, 1H, H <sup>5</sup> ) $^3J_{\text{H}^4-\text{H}^5} = 1.75$	122.4 (s, 1C, C <sup>4</sup> ) 121.4 (s, 1C, C <sup>5</sup> )
		4.90 (sa, 1H, H <sub>a</sub> )	115.0 (s, 1C, C <sup>9</sup> )
4.75 (sa, 1H, H <sub>b</sub> )		57.7 (s, 1C, C <sup>7</sup> )	
4.35 (s, 2H, H <sup>7</sup> )		38.8 (s, 1C, C <sup>6</sup> )	
3.76 (s, 3H, H <sup>6</sup> )		19.8 (s, 1C, C <sup>10</sup> )	
1.58 (s, 3H, H <sup>10</sup> )			

A, primer componente del sistema; B, segundo componente del sistema; tcc, triple de cuádruple de cuádruple; da, doble ancha; s, simple; sa, simple ancha.

#### Caracterización del compuesto 4.

La asignación de las señales del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (figura V.16) para el compuesto **4**, no muestra la señal de  $\text{H}^2$  en 9.71 ppm presente en el compuesto **2**, por lo que se propone la coordinación del ligante a la plata a través del carbono dos del anillo. También se observa la aparición de un sistema AB ( $^3J_{\text{H}^4, \text{H}^5} = 1.77 \text{ Hz}$ ) formado por la señal de  $\text{H}^4$  en 6.96 ppm y  $\text{H}^5$  en 6.94 ppm, una señal triple de cuádruple de cuádruple ( $^3J_{\text{H}^8, \text{H}^7} = 7.20 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H}^8, \text{H}^{10,11}} = 1.43 \text{ Hz}$ ) que corresponde a  $\text{H}^8$  con un desplazamiento de 5.29 ppm y que se produce por el acoplamiento de  $\text{H}^8$  con los protones  $\text{H}^7$ ,  $\text{H}^{10}$  y  $\text{H}^{11}$ , además de una señal doble ancha ( $^3J_{\text{H}^7, \text{H}^8} = 7.21 \text{ Hz}$ ) en 4.64 ppm para los protones  $\text{H}^7$ , una señal simple para los protones  $\text{H}^6$  en 3.79 ppm y por último, a frecuencias bajas, la señal en 1.77 ppm correspondiente a los protones de los metilos terminales de la cadena alifática.

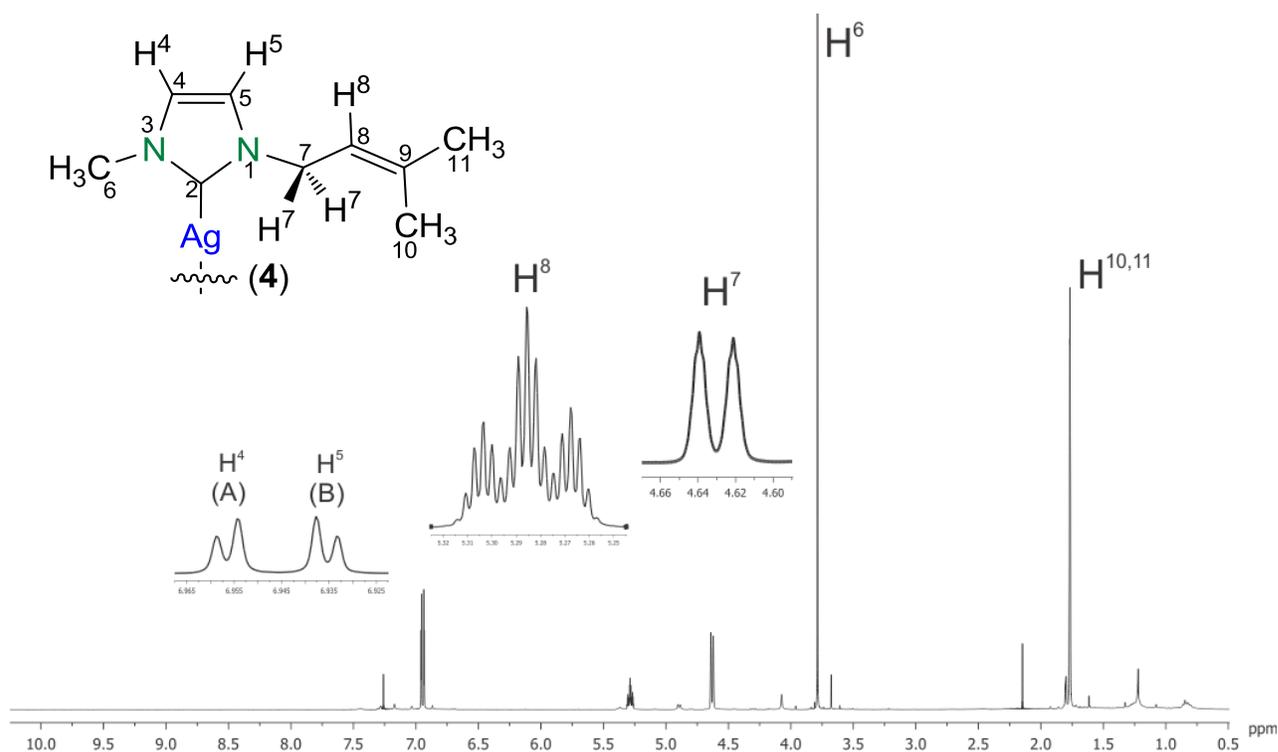


Figura V.16. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto  $[(\text{BelmMe})_2\text{Ag}][\text{AgCl}_2]$  (**4**), en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

En el experimento de dos dimensiones gCOSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  se observó la correlación de la señal de los protones  $\text{H}^7$  en 4.64 ppm con las señales asignadas para  $\text{H}^8$  en 5.29 ppm,  $\text{H}^6$  en 3.79 ppm y los protones de los metilos terminales 10 y 11 en 1.77 ppm. Por último, la señal correspondiente a  $\text{H}^8$  se correlaciona también con la señal para los Me 10 y 11 en 1.77 ppm.

En el espectro de RMN de dos dimensiones NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  se observó la correlación de las señales de  $\text{H}^4$  en 6.96 ppm con  $\text{H}^6$  en 3.79 ppm y la correlación de  $\text{H}^5$  en 6.94 ppm con  $\text{H}^7$  en 4.64 ppm, con lo que se pudieron identificar correctamente los protones en el anillo del ligante. También se observó que los protones 10 y 11, contenidos en una señal en 1.77 ppm, se correlacionan con las señales de los protones  $\text{H}^8$  en 5.29 ppm y  $\text{H}^7$  en 4.64 ppm y de igual forma, estos últimos se correlacionan entre sí.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (figura V.17) para el compuesto **4** se observa una señal con baja intensidad que correspondiente a  $\text{C}^2$  en 179.6 ppm, cabe señalar que aumentó su desplazamiento en comparación con la señal de  $\text{C}^2$  (136.3 ppm) del ligante **2**, debido a la coordinación de este carbono con Ag(I). Se observa también, la señal del carbono cuaternario  $\text{C}^9$  en 139.4 ppm, en 122.3 y 120.9 ppm se presentan las señales de  $\text{C}^4$  y  $\text{C}^5$  respectivamente, al igual que la señal para  $\text{C}^8$  en 118.7 ppm. A frecuencias menores se pueden observar las señales para  $\text{C}^7$  y  $\text{C}^6$  con desplazamientos de 49.7 ppm y 39.0 ppm respectivamente, así como las señales de los carbonos  $\text{C}^{11}$  en 25.9 ppm y  $\text{C}^{10}$  en 18.5 ppm.

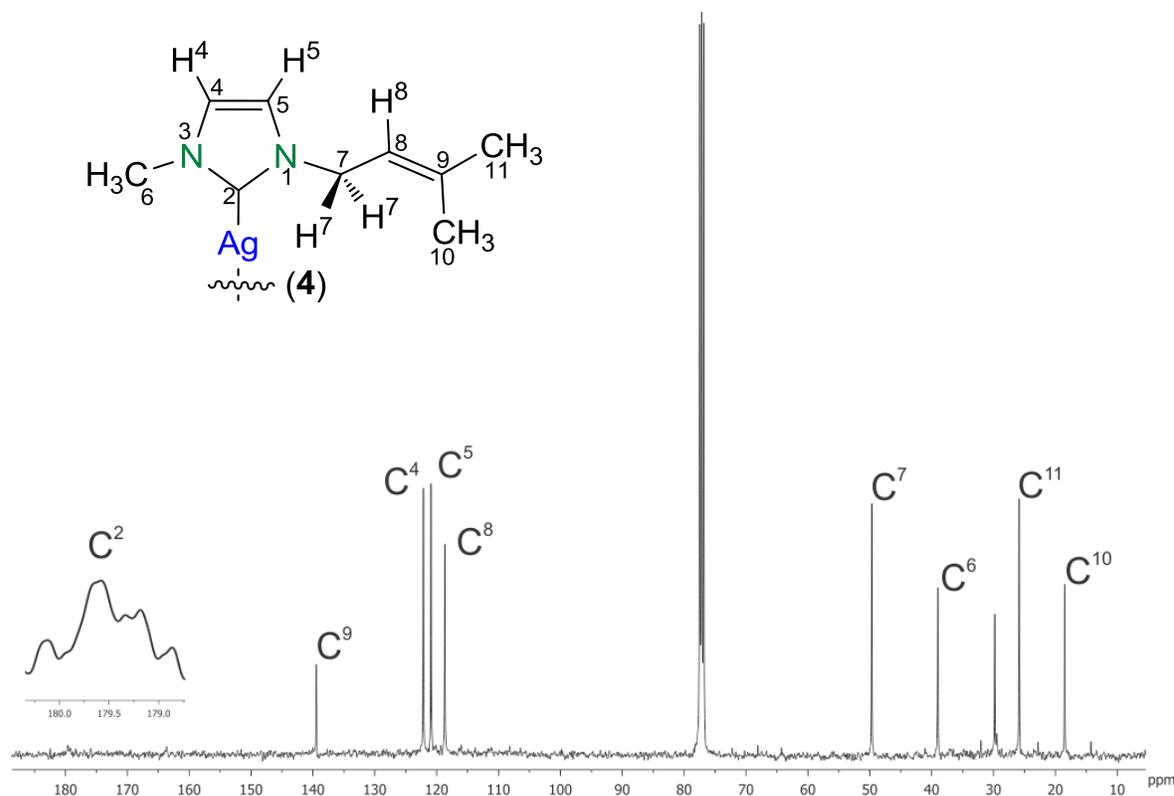


Figura V.17. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el compuesto  $[(\text{BelmMe})_2\text{Ag}][\text{AgCl}_2]$  (**4**), en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

En el espectro de dos dimensiones gHSQC se observó la correlación de la señal de los protones  $\text{H}^7$  en 4.64 ppm con una señal en 49.7 ppm de  $\text{C}^7$ , la señal de  $\text{C}^6$  en 39.0 ppm se correlaciona con la señal de los protones  $\text{H}^6$  en 3.79 ppm y por último, la señal para los Me 10 y 11 ubicada en 1.77 ppm presenta dos correlaciones, la primera con la señal de  $\text{C}^{11}$  en 25.9 ppm y la segunda con la señal en 18.5 ppm asignada a  $\text{C}^{10}$ . En el espectro de dos dimensiones gHMBC se observó la correlación a un enlace de las señales para  $\text{H}^4$  en 6.96 ppm y  $\text{H}^5$  en 6.94 ppm con las señales en 122.3 ppm de  $\text{C}^4$  y 120.9 ppm  $\text{C}^5$  respectivamente, así como la correlación a dos enlaces de las señales de  $\text{H}^4$  en 6.96 ppm con  $\text{C}^5$  en 120.9 ppm y de  $\text{H}^5$  en 6.94 ppm con  $\text{C}^4$  en 120.9 ppm. La señal asignada a  $\text{H}^8$  tiene correlaciones a tres enlaces con las señales de  $\text{C}^{11}$  en 25.9 ppm y de  $\text{C}^{10}$  en 18.5 ppm. En 4.64 ppm la señal de los protones  $\text{H}^7$  se correlaciona a tres enlaces con las señales de  $\text{C}^9$  y  $\text{C}^5$  con desplazamiento de 139.4 ppm y 120.9 ppm respectivamente y a dos enlaces con la señal en 118.7 ppm del carbono  $\text{C}^8$ . La señal de los portones  $\text{H}^6$  se correlaciona a

tres enlaces con la señal para C<sup>2</sup> en 179.6 ppm y con la señal para C<sup>4</sup> en 122.3 ppm. A frecuencias bajas, la señal asignada para los protones 10 y 11 en 1.77 ppm tiene correlación a tres enlaces con las señales de C<sup>8</sup> en 118.7 ppm, C<sup>11</sup> en 25.9 ppm y C<sup>10</sup> en 18.5 ppm.

#### Caracterización del compuesto 5.

En el espectro de RMN de <sup>1</sup>H (figura V.18) del compuesto **5** se observa que la unión del ligante [ProlmMe][Cl] con Ag (I) provoca el mismo efecto que en el compuesto **4** donde desaparece la señal correspondiente a H<sup>2</sup> en 10.23 ppm, debido a la coordinación del ligante **3** con la plata a través del carbono dos, y se forma un sistema AB (<sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>= 1.74, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>= 1.75) entre la señal de H<sup>4</sup> en 7.00 ppm y la señal de H<sup>5</sup> en 6.93 ppm; dos señales simples anchas para H<sub>a</sub> y H<sub>b</sub> se pueden ver en 4.90 ppm y 4.75 ppm respectivamente, seguidas de una señal simple en 4.35 ppm de los protones H<sup>7</sup>; en 3.76 ppm se observa una señal simple asignada los protones H<sup>6</sup> y por último, a frecuencias bajas, una señal simple para los protones H<sup>10</sup> con un desplazamiento de 1.58 ppm.

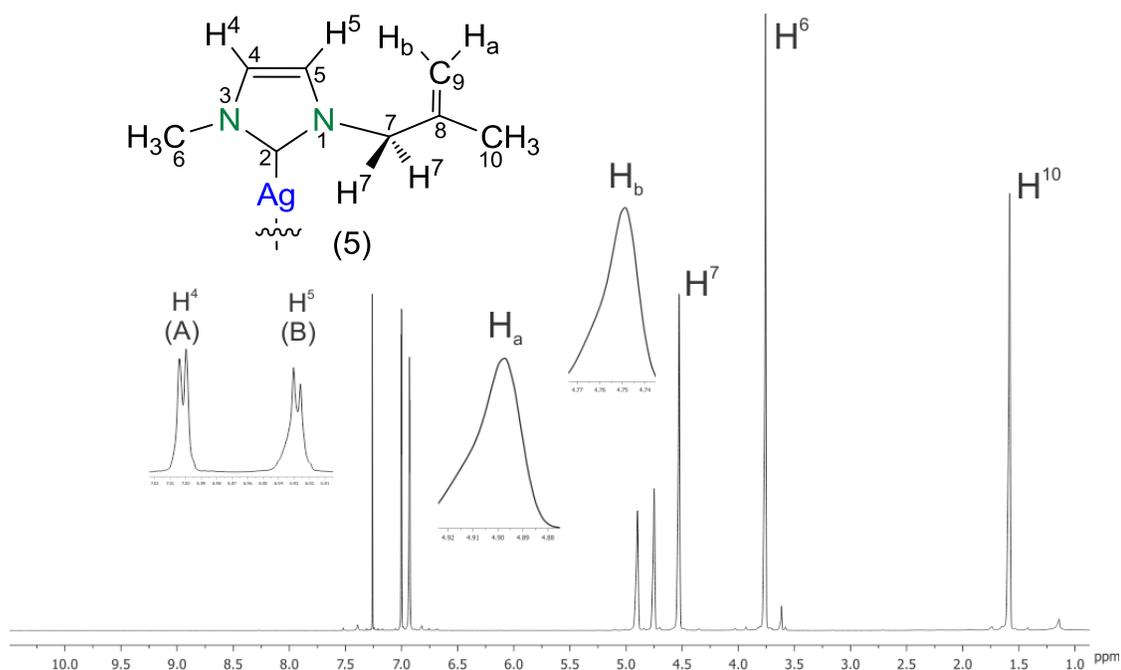


Figura V.18. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para el compuesto [(ProlmMe)<sub>2</sub>Ag][AgCl<sub>2</sub>] (**5**), en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

En el espectro gCOSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  se observó una correlación de la señal de  $\text{H}^4$  en 7.00 ppm con la señal para los protones  $\text{H}^6$  en 3.76 ppm, la señal en 6.93 ppm de  $\text{H}^5$  se correlaciona con la señal de los protones  $\text{H}^7$  en 4.35 ppm, esta última, presenta correlaciones con las señales de  $\text{H}_a$  en 4.90,  $\text{H}_b$  en 4.75 ppm y  $\text{H}^{10}$  en 1.58 ppm. Los protones a y b con desplazamientos de 4.90 ppm y 4.75 ppm respectivamente, también tienen una correlación entre ellos y otra con la señal asignada a los protones  $\text{H}^{10}$  en 1.58 ppm.

En el espectro NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  se observaron las correlaciones de las señales de  $\text{H}^4$  en 7.00 ppm y  $\text{H}^5$  en 6.93 ppm con las señales de los protones  $\text{H}^6$  en 3.76 ppm y  $\text{H}^7$  en 4.35 ppm respectivamente, así como la correlación de los protones  $\text{H}^{10}$  en 1.58 ppm con la señal correspondiente a los protones  $\text{H}^7$  en 4.35 ppm y por último, la señal del protón  $\text{H}_a$  en 4.90 ppm con la señal de los protones  $\text{H}^6$  en 3.76 ppm de una molécula distinta del ligante, como consecuencia de la coordinación de dos anillos de imidazol a un átomo de plata.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (figura V.19) correspondiente al compuesto **5**, muestra a frecuencias altas la señal para  $\text{C}^2$  en 180.3 ppm, con lo que se puede proponer la formación del complejo carbeno-plata(I), ya que hay un aumento en el desplazamiento del  $\text{C}^2$  que se encontraba en 137.6 ppm para el compuesto **3**. En 140.1 ppm se observa la señal asignada al carbono cuaternario  $\text{C}^8$ ; las señales de los carbonos  $\text{C}^4$  en 122.4 ppm, de  $\text{C}^5$  en 121.4 ppm y en 115.0 ppm la señal de  $\text{C}^9$ . A frecuencias menores, se observan las señales de  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^6$  y  $\text{C}^{10}$  con desplazamientos de 57.7 ppm, 38.8 ppm y 18.8 ppm respectivamente.

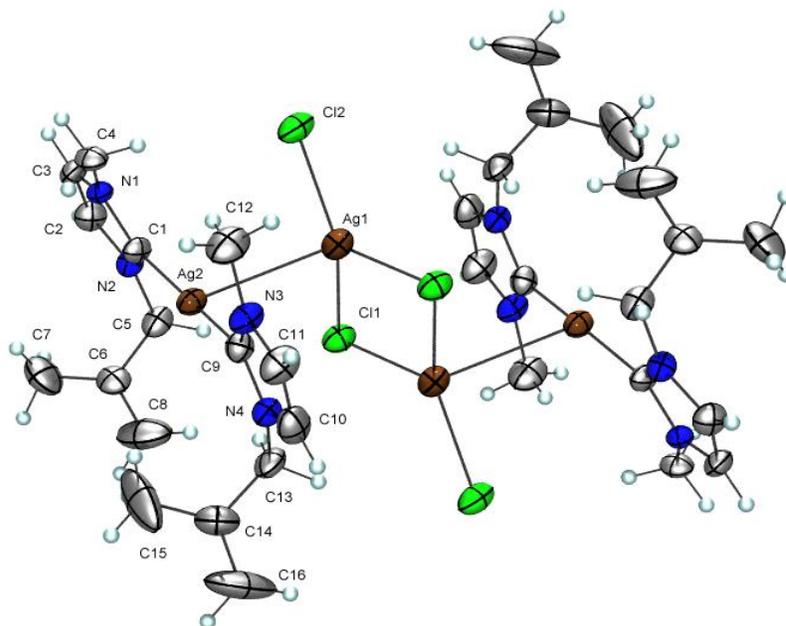


correlaciona a dos enlaces con la señal en 140.1 ppm del carbono cuaternario C<sup>8</sup> y a tres enlaces con los carbonos C<sup>2</sup>, C<sup>5</sup>, C<sup>9</sup> y C<sup>10</sup> con desplazamientos de 180.3 ppm, 121.4 ppm, 115.0 ppm y 19.8 ppm respectivamente. Se observaron correlaciones a tres enlaces entre la señal de los protones H<sup>6</sup> y las señales de C<sup>2</sup> en 180.3 ppm y C<sup>4</sup> en 122.4 ppm. Finalmente, en frecuencias bajas se observó la correlación a dos enlaces de la señal de los protones H<sup>10</sup> con la señal en 140.1 ppm del carbono cuaternario C<sup>8</sup> y a tres enlaces con las señales de los protones C<sup>9</sup> en 115.0 ppm y C<sup>7</sup> en 57.7 ppm.

### V.2.3 Análisis estructural del compuesto $\{[(\text{ProlmMe})_2\text{Ag}][\text{AgCl}_2]\}_2$ (**5**).

Algunos cristales con características apropiadas para llevar a cabo el estudio de difracción de rayos X de monocristal de la especie **5** se obtuvieron por evaporación lenta a baja temperatura en tetrahidrofurano, lo que permitió determinar la estructura molecular del compuesto  $\{[(\text{ProlmMe})_2\text{Ag}][\text{AgCl}_2]\}_2$  (**5**) en estado sólido. En la figura V.20, se observa que la especie tiene una estructura dimérica, que se representa con dos grupos  $[(\text{ProlmMe})_2\text{Ag}]^+$  unidos entre sí por un anión  $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2]^{2-}$ . En la tabla V.6 se muestran las distancias de enlace. El enlace Ag1-Ag2 tiene una distancia de 2.96 Å y la distancia de los enlaces Ag2-C1 y Ag2-C9 es de 2.1 Å, lo cual, concuerda con los datos reportados con anterioridad que indican distancias Ag-Ag de 2.9 Å y Ag-C de 2.1 Å.<sup>[26]</sup>

De acuerdo al análisis de las distancias de enlace entre los átomos del anillo de imidazol del compuesto **5** y tomando en cuenta su desviación estándar, se observa que existe una deslocalización electrónica en el anillo.

Figura V.20. Estructura molecular de rayos X del compuesto **5**.Tabla V.6. Distancias de enlace en la estructura del compuesto **5**.

Enlace	Distancia de enlace (Å)	Enlace	Distancia de enlace (Å)
Ag1- Ag1*	3.250(2)	N3- C9	1.341(14)
Ag1- Ag2	2.9568(14)	N3- C11	1.383(16)
Ag1- Cl1*	2.581(3)	N3- C12	1.441(17)
Ag1- Cl1	2.570(3)	N4- C9	1.350(15)
Ag1- Cl2	2.437(3)	N4- C10	1.359(16)
Ag2- C1	2.097(10)	N4- C13	1.479(15)
Ag2- C9	2.082(11)	C2- C3	1.315(17)
Cl1- Ag1*	2.581(3)	C5- C6	1.496(19)
N1- C1	1.363(13)	C6- C7	1.46(2)
N1- C3	1.369(15)	C6- C8	1.34(2)
N1- C4	1.449(13)	C10- C11	1.35(2)
N2- C1	1.322(13)	C13- C14	1.49(2)
N2- C2	1.391(15)	C14- C15	1.45(3)
N2- C5	1.485(14)	C14- C16	1.31(3)

De acuerdo al análisis de los ángulos C1-Ag2-Ag1 de 105.4°(3), C9-Ag2-Ag1 de 77.1°(3) y C9-Ag2-C1 de 171.7°(4) (tabla V.7), se observa una geometría de “T” distorsionada para Ag2. Para el átomo Ag1, se analizaron los ángulos Cl2-Ag1-Ag2 de 93.91°(10), Cl1-Ag1-Ag2 de 76.31°(8) y Cl1-Ag1-Cl1\* de 101.78°(9) (tabla V.7) y se observa que presenta una geometría tetraédrica distorsionada, en donde los átomos de Cl2 y Ag2 están desviados de la geometría ideal.

Tabla V.7. Ángulos de enlace de la estructura del compuesto 5.

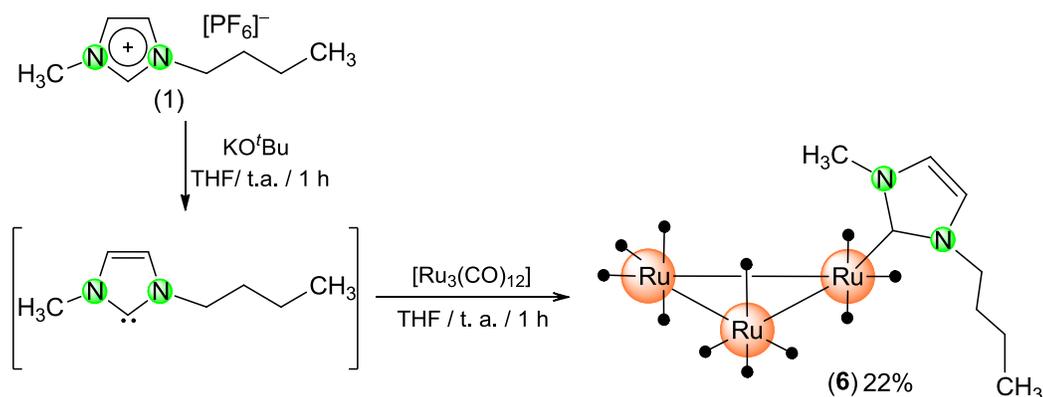
Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
Ag2-Ag1-Ag1*	101.37(5)	C11-N3-C12	121.9(11)
Cl1-Ag1-Ag1*	51.04(7)	C9-N4-C10	112.1(11)
Cl1*-Ag1-Ag1*	50.74(7)	C9-N4-C13	124.2(10)
Cl1*-Ag1-Ag2	118.94(9)	C10-N4-C13	123.7(12)
Cl1-Ag1-Ag2	76.31(8)	N1-C1-Ag2	123.9(7)
Cl1-Ag1-Cl1*	101.78(9)	N2-C1-Ag2	131.6(8)
Cl2-Ag1-Ag1*	163.72(11)	N2-C1-N1	104.5(8)
Cl2-Ag1-Ag2	93.91(10)	C3-C2-N2	106.3(10)
Cl2-Ag1-Cl1	129.27(11)	C2-C3-N1	107.7(10)
Cl2-Ag1-Cl1*	125.33(12)	C6-C5-N2	111.5(10)
C1-Ag2-Ag1	105.4(3)	C7-C6-C5	116.5(14)
C9-Ag2-Ag1	77.1(3)	C8-C6-C5	116.8(16)
C9-Ag2-C1	171.7(4)	C8-C6-C7	126.2(17)
Ag1-Cl1-Ag1*	78.22(9)	N3-C9-Ag2	126.4(9)
C1-N1-C3	110.2(8)	N3-C9-N4	103.6(10)
C1-N1-C4	123.1(9)	N4-C9-Ag2	129.8(8)
C3-N1-C4	126.7(9)	C11-C10-N4	106.7(12)
C1-N2-C2	111.2(9)	C10-C11-N3	105.7(12)
C1-N2-C5	124.4(9)	C14-C13-N4	111.5(11)
C2-N2-C5	124.3(9)	C15-C14-C13	115.2(16)
C9-N3-C11	111.9(11)	C16-C14-C13	119(2)
C9-N3-C12	126.0(11)	C16-C14-C15	125(2)

### V.3 Reactividad de ligantes de tipo carbénico NHC con cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ .

#### V.3.1 Método A.

El primer método utilizado consiste en formar el carbeno *N*-heterocíclico *in situ*, por la desprotonación de la posición dos del anillo de imidazol mediante un ataque nucleofílico, usando  $\text{KO}^t\text{Bu}$  como base. La base se disolvió en THF y se le agregó el ligante, la mezcla se dejó en agitación a temperatura ambiente por una hora. El cúmulo trinuclear  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  se disolvió previamente en tetrahidrofurano y se agregó. Se dejó en agitación por una hora más.

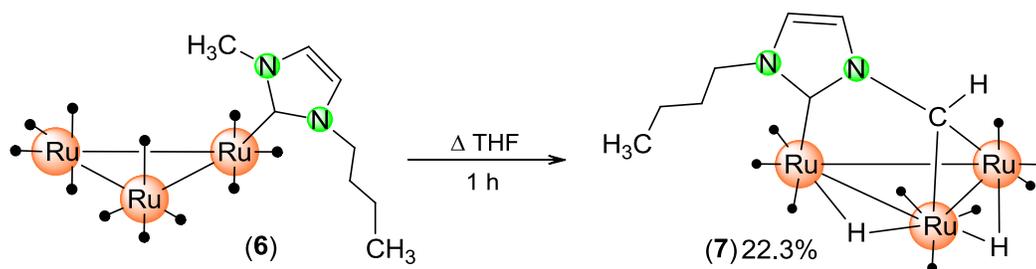
Este método de síntesis fue factible para el ligante **1** donde se observó un cambio en la coloración de naranja a café, la síntesis del compuesto se muestra en el esquema 4. El compuesto se purificó por cromatografía en columna, retirando la materia prima remanente, observada como una fracción amarilla y el producto siendo la segunda fracción de color naranja. La especie aislada presentó poca estabilidad y se determinó que es el cúmulo  $[\text{Ru}_3(\kappa\text{-C-BulmMe})(\text{CO})_{11}]$  (**6**) con un rendimiento del 22%.



Esquema 4. Reacción para la síntesis del compuesto  $[\text{Ru}_3(\kappa\text{-C-BulmMe})(\text{CO})_{11}]$  (**6**).

Se llevó a cabo la termólisis del compuesto **6**, usando THF como disolvente a temperatura de reflujo, la reacción procedió en un lapso de una hora. Se observó un cambio de coloración de la solución de naranja a amarillo (Esquema 5). La mezcla de

reacción se separó y se purificó el producto principal por CCF, observándose cuatro fracciones. La fracción uno de color amarillo se identificó como  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ , la fracción dos de color amarillo también, corresponde al compuesto  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{C}^2\text{-BulmCH})(\text{CO})_9]$  (**7**) con un rendimiento de 22.3%, la fracción tres no se pudo identificar y la última fracción que corre a la misma distancia que la especie **6**, se propone que son residuos del compuesto que no se transformaron; las dos últimas fracciones no se aislaron debido a que presentan muy poca estabilidad. En el compuesto **7** se observa la activación de dos enlaces C-H, formando un enlace puente Ru-C-Ru y dos hidruros que se unen al cúmulo metálico, con un aumento notable en la estabilidad del complejo.



Esquema 5. Síntesis del compuesto  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{C}_2, \text{BulmCH})(\text{CO})_9]$  (**7**).

### V.3.2 Caracterización por espectroscopía infrarroja de los compuestos **6** y **7**.

Los datos correspondientes a las bandas de IR de los compuestos **6** y **7** se muestran en la tabla V.8 y se comparan con los datos para el cúmulo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ , con la finalidad de identificar las diferencias provocadas por la coordinación de los ligantes al cúmulo. Además, se incluyen algunos datos de las bandas características del esqueleto del anillo de imidazol.

Tabla V.8. Bandas de vibración para los compuestos **6** y **7**.

Compuesto	Ligante ( $\gamma$ ) $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	IR $\nu(\text{CO})$ , $\text{cm}^{-1}$
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	—	2051 (mf), 2038 (mf), 2010 (mf), 2001 (mf), 1987 (mf), 1979 (h)
$[\text{Ru}_3(\kappa\text{C-BulmMe})(\text{CO})_{11}]$ <b>(6)</b>	1441-1375 (d), 746 (d)	2044 (f), 1969 (f), 1938 (h)
$[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{C}^2\text{-BulmCH})(\text{CO})_9]$ <b>(7)</b>	1474-1411 (d), 1246 (d), 700-684 (d)	2093 (m), 2061 (mf), 2037 (mf), 2013 (h), 1999 (mf), 1984 (mf)

mf, muy fuerte; d, débil; h, hombro; f, fuerte; m, mediana.

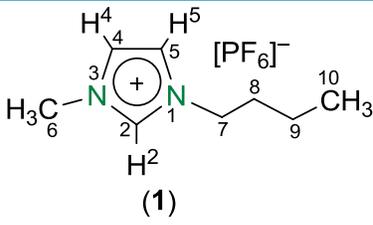
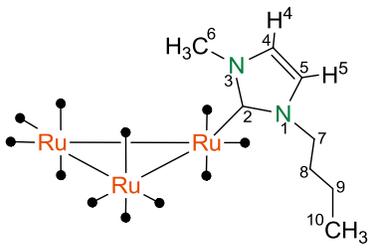
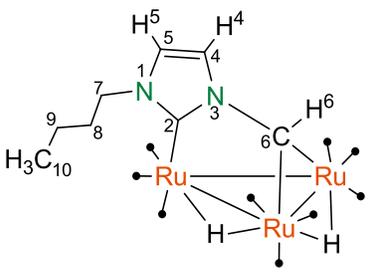
### V.3.3 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **6** y **7**.

#### Caracterización del compuesto **6**.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (figura V.21) obtenido para el compuesto **6** muestra la formación de un sistema AB ( $^3J_{\text{H}^4\text{H}^5} = 1.98$  Hz) entre las señales de  $\text{H}^4$  en 7.04 ppm y  $\text{H}^5$  en 7.03 ppm debido a la coordinación del ligante **1** con el cúmulo de rutenio. Se observa también la señal múltiple para los protones  $\text{H}^7$  en 4.05 ppm y en 3.80 ppm se encuentra la señal simple asignada a los protones  $\text{H}^6$ . A frecuencias menores, se observa una señal múltiple para los protones  $\text{H}^8$ , una señal triple de cuádruple ( $^3J_{\text{H}^8\text{H}^9} = 14.96$  Hz,  $7.39$  Hz) para los protones  $\text{H}^9$ , debido al acoplamiento con los protones  $\text{H}^8$  y  $\text{H}^{10}$ , y una señal triple ( $^3J_{\text{H}^9\text{H}^{10}} = 7.37$  Hz) para el metilo ( $\text{H}^{10}$ ), por su interacción con los protones  $\text{H}^9$ , con desplazamientos de 1.78 ppm, 1.47 ppm y 0.99 ppm respectivamente.

En la tabla V.8 se muestran los datos obtenidos en los espectros de RMN de los compuestos **1**, **6** y **7**, que se realizaron a temperatura ambiente en  $\text{CDCl}_3$ .

Tabla V.8. Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para los compuestos 1, 6 y 7.

Compuesto	$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm), J (Hz)		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ $\delta$ (ppm)
 <p>(1)</p>	8.35 (s, 1H, H <sup>2</sup> ) 7.31 (sa, 1H, H <sup>4</sup> ) 7.28 (sa, 1H, H <sup>5</sup> ) 4.09 (t, 2H, H <sup>7</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^7} = 7.35$ 3.83 (s, 3H, H <sup>6</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^6} = 7.36$	1.79 (q, 2H, H <sup>8</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^8} = 7.51$ 1.28 (se, 2H, H <sup>9</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^9} = .48$ 0.85 (t, 3H, H <sup>10</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^{10}} = 7.36$	—
 <p>(6)</p>	7.04 (A, 1H, H <sup>4</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^4} = 1.98$ 7.03 (B, 1H, H <sup>5</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^5} = 1.98$ 4.05 (m, 2H, H <sup>7</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^7} = 7.37$ 3.80 (s, 3H, H <sup>6</sup> ) 1.78 (m, 2H, H <sup>8</sup> )	1.47 (tc, 2H, H <sup>9</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^9} = 14.96,$ 7.39 0.99 (t, 3H, H <sup>10</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^{10}} = 7.37$	204.8 (s, 11C, CO's) 169.9 (s, 1C, C <sup>2</sup> ) 124.1 (s, 1C, C <sup>4</sup> ) 121.3 (s, 1C, C <sup>5</sup> ) 52.3 (s, 1C, C <sup>7</sup> ) 40.2 (s, 1C, C <sup>6</sup> ) 33.4 (s, 1C, C <sup>8</sup> ) 20.0 (s, 1C, C <sup>9</sup> ) 14.0 (s, 1C, C <sup>10</sup> )
 <p>(7)</p>	6.91 (s, 1H, H <sup>6</sup> ) 6.89 (d, 1H, H <sup>4</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^4} = 1.89$ 6.44 (d, 1H, H <sup>5</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^5} = 1.86$ 3.79 (t, 2H, H <sup>7</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^7} = 7.63$ 1.67 (q, 2H, H <sup>8</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^8} = 15.43,$ 7.67	1.34 (se, 2H, H <sup>9</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^9} = 15.30,$ 7.40 0.94 (t, 3H, H <sup>10</sup> ) $^3J_{\text{H}^1\text{H}^{10}} = 7.36$ -12.70 (d, 1H, Ru-H-Ru) $^2J_{\text{H}^1\text{H}^6} = 2.91$ -16.64 (d, 1H, Ru-H-Ru) $^2J_{\text{H}^1\text{H}^5} = 3.00$	175.1 (s, 1C, C <sup>2</sup> ) 136.4 (s, 1C, C <sup>6</sup> ) 120.3 (s, 1C, C <sup>4</sup> ) 117.6 (s, 1C, C <sup>5</sup> ) 50.8 (s, 1C, C <sup>7</sup> ) 33.0 (s, 1C, C <sup>8</sup> ) 19.8 (s, 1C, C <sup>9</sup> ) 13.8 (s, 1C, C <sup>10</sup> )

A, primer componente del sistema; B, segundo componente del sistema; sa, simple ancha; m, múltiple; s, simple; tc, triple de cuádruple; t, triple; q, quintuple; se, séxtuple; d, doble.

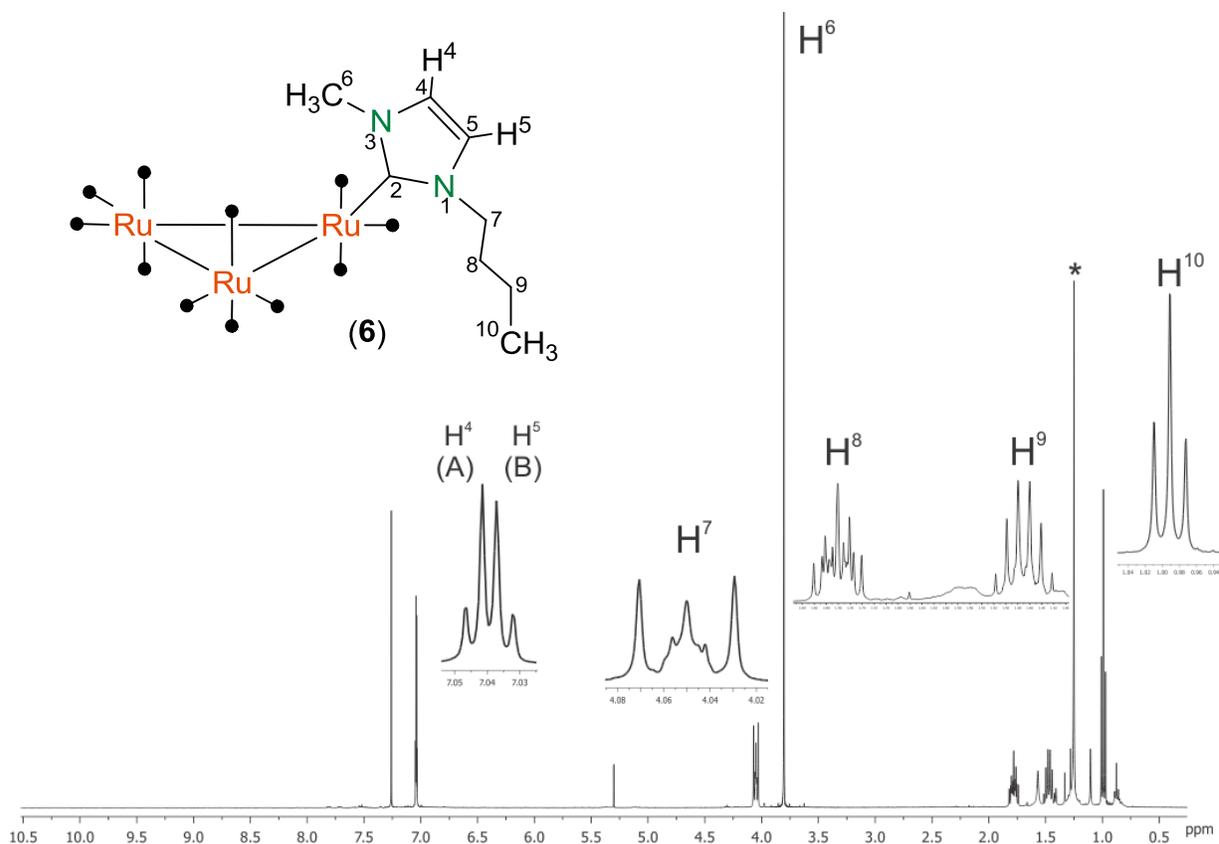


Figura V.21. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto  $[\text{Ru}_3(\kappa\text{C-BulmMe})(\text{CO})_{11}]$  (**6**), en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

En el espectro de dos dimensiones gCOSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H se observaron las correlaciones entre las señales asignadas a los protones H<sup>7</sup> en 4.05 ppm con H<sup>8</sup> en 1.78 ppm, este último con la señal de los protones H<sup>9</sup> en 1.47 ppm y a su vez esta señal se correlaciona con la señal de los protones H<sup>10</sup> en 0.99 ppm.

En el espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} para el compuesto **6**, se observó una señal a 204.8 ppm para once carbonilos que se encuentran unidos al cúmulo metálico, en 169.9 ppm la señal para el carbono C<sup>2</sup>, seguida de las señales asignadas los carbonos C<sup>4</sup> en 124.1 ppm y C<sup>5</sup> en 121.3 ppm. En frecuencia menores, se observaron las señales para los carbonos C<sup>7</sup> en 52.3 ppm, C<sup>6</sup> en 40.2 ppm, C<sup>8</sup> en 33.4 ppm, C<sup>9</sup> en 20.0 ppm y C<sup>10</sup> en 14.0 ppm, figura V.22.

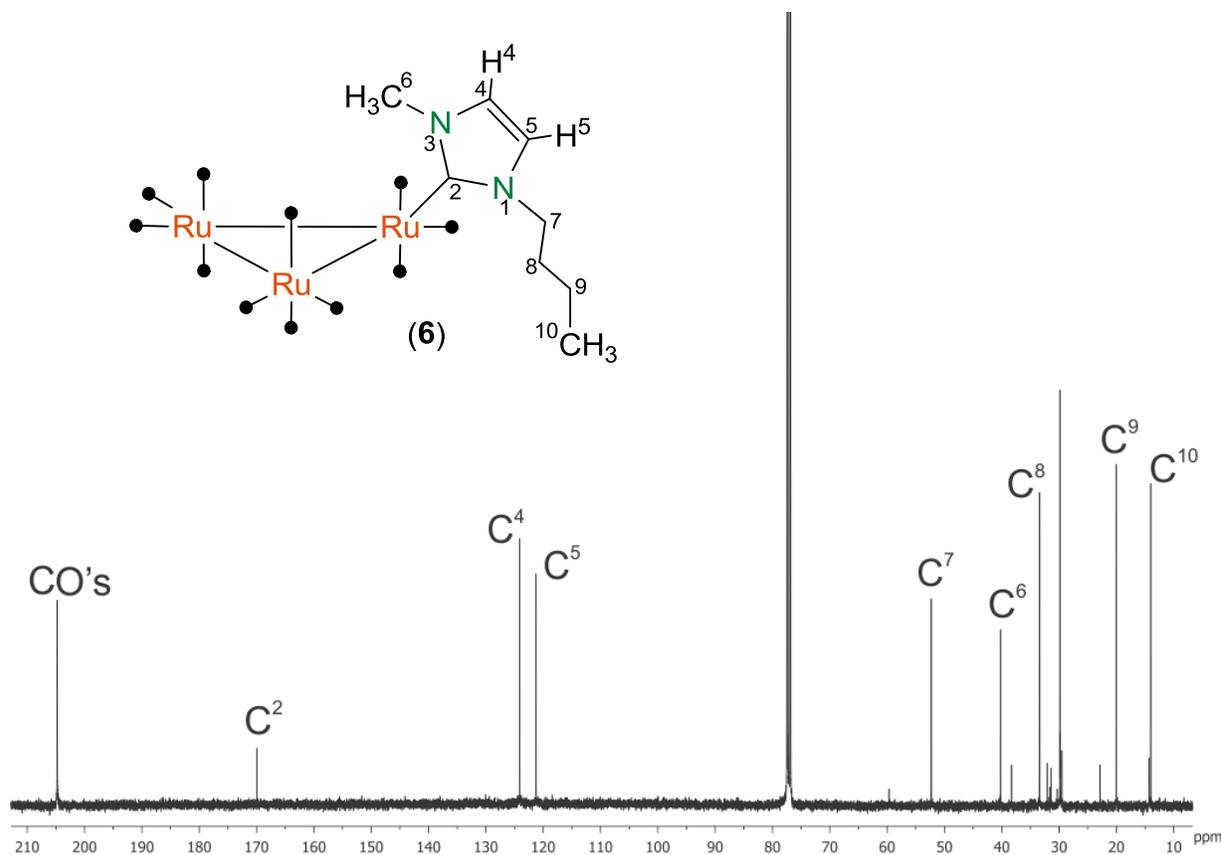


Figura V.22. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{Ru}_3(\kappa\text{C-BulmMe})(\text{CO})_{11}]$  (**6**), en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

En el experimento gHSQC del compuesto **6** se observó la correlación de las señales de  $\text{H}^4$  en 7.04 ppm y  $\text{H}^5$  en 7.03 ppm con las señales para los carbonos  $\text{C}^4$  en 124.1 ppm y  $\text{C}^5$  en 121.3 ppm respectivamente, la señal en 4.05 ppm de los protones  $\text{H}^7$  mostró una correlación con la señal de  $\text{C}^7$  en 52.3 ppm, la señal de los protones  $\text{H}^6$  en 3.80 se correlaciona con la señal en 40.2 ppm de  $\text{C}^6$  y por último la señal de  $\text{H}^{10}$  en 0.99 ppm se correlaciona con la señal de  $\text{C}^{10}$  en 14.0 ppm. En el experimento gHMBC se observó a frecuencias altas la correlación a dos enlaces de la señal de  $\text{H}^4$  en 7.04 ppm con  $\text{C}^5$  en 121.3 ppm y  $\text{H}^5$  en 7.03 ppm con  $\text{C}^4$  en 124.1 ppm, la señal de los protones  $\text{H}^7$  en 4.05 ppm mostró correlación a dos enlaces con la señal de  $\text{C}^8$  en 33.4 ppm y a dos enlaces con las señales de los carbonos  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^5$ , y  $\text{C}^9$  con desplazamientos de 169.9 ppm, 121.3 ppm y 20.0 ppm respectivamente. La señal ubicada en 3.80 ppm asignada a los protones  $\text{H}^6$  se correlaciona a tres enlaces con las señales de  $\text{C}^2$  en 169.9 ppm y  $\text{C}^4$  en 124.1 ppm. La señal de  $\text{H}^8$  en 1.78 ppm

presentó correlaciones a dos enlaces con las señales de C<sup>7</sup> en 52.3 ppm y C<sup>9</sup> en 20.0 ppm, así como una correlación a tres enlaces con C<sup>10</sup> en 14.0 ppm. El protón H<sup>9</sup> con desplazamiento de 1.47 ppm mostró correlación a dos enlaces con los carbonos C<sup>8</sup> en 33.4 ppm y C<sup>10</sup> en 14.0 ppm, al igual que una correlación a tres enlaces con el C<sup>7</sup> en 52.3 ppm. Por último, la señal de H<sup>10</sup> mostró dos correlaciones, la primera a dos enlaces con la señal de C<sup>9</sup> en 20.0 ppm y la segunda a tres enlaces con la señal de C<sup>8</sup> en 33.4 ppm.

#### *Caracterización del compuesto 7.*

En el espectro de RMN de <sup>1</sup>H (figura V.23) para el compuesto **7** se puede observar que la señal más desplazada es la señal simple que corresponde al protón H<sup>6</sup> en 6.91 ppm, debido a la formación de un enlace puente RU-C<sup>6</sup>-Ru. Así mismo, se observan dos señales dobles (<sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>= 1.89 Hz, 1.86 Hz), la primera es la señal de H<sup>4</sup> en 6.89 ppm y la segunda es la señal de H<sup>5</sup> en 6.44 ppm que, en comparación con el espectro de <sup>1</sup>H del compuesto **6**, disminuye sus desplazamientos, existe una mayor separación entre las señales y no se observan como un sistema AB. A 3.79 ppm se observa la señal triple (<sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>= 7.63 Hz) de los protones H<sup>7</sup> y a frecuencias menores, se observa una señal quintuple (<sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>= 15.43 Hz, 7.67 Hz) para H<sup>8</sup>, una señal séxtuple (<sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>= 15.30 Hz, 7.40 Hz) para H<sup>9</sup> y una señal triple (<sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>= 7.36 Hz) para H<sup>10</sup> con desplazamientos de 1.67 ppm, 1.34 ppm y 0.94 ppm respectivamente. Finalmente, a frecuencias bajas se observa la aparición de dos señales dobles (<sup>2</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>= 2.91 Hz, 3.00 Hz) en -12.70 ppm y -16.64 ppm correspondientes a dos hidruros metálicos que forman un enlace puente con dos átomos de rutenio (Ru-H-Ru).

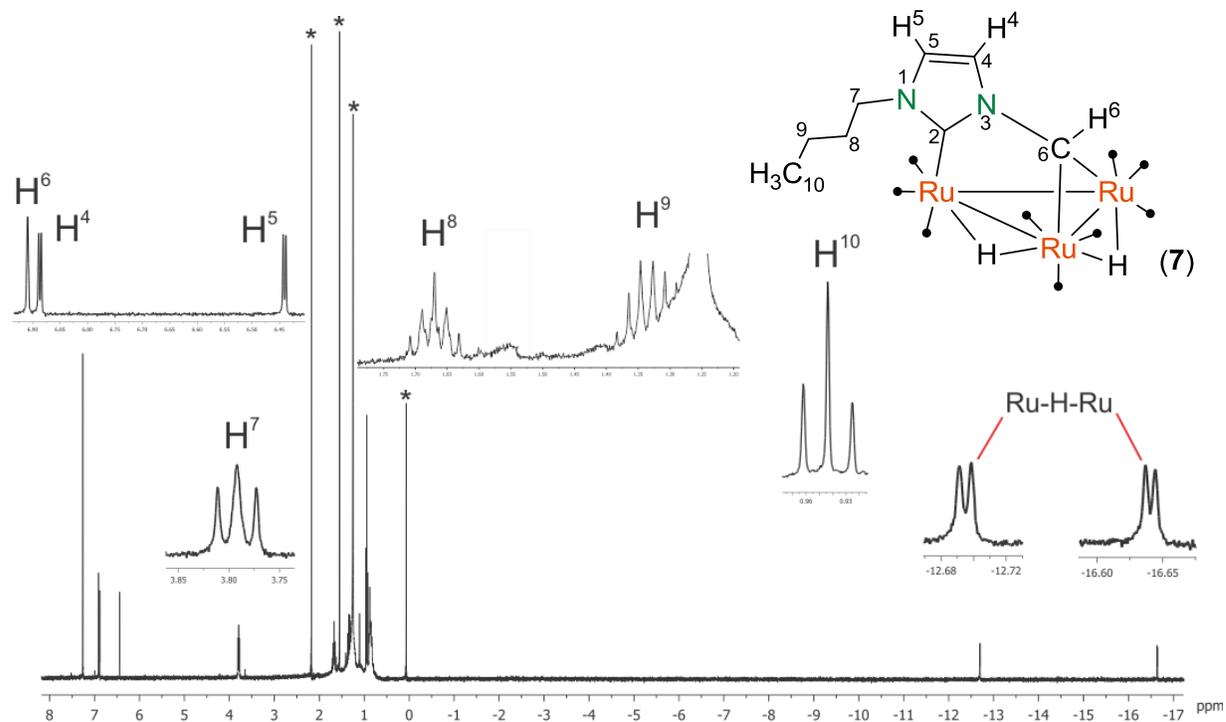
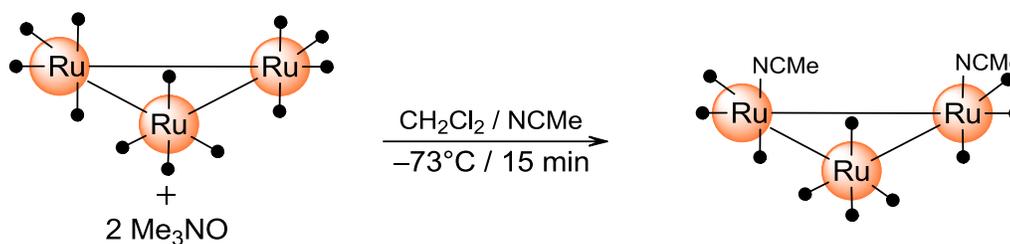


Figura V.23. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{C}_2\text{BulmCH})(\text{CO})_9]$  (**7**),  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , mostró una señal en 175.1 ppm para  $\text{C}^2$ , una señal para  $\text{C}^6$  en 136.4 ppm, seguida de las señales correspondientes a los carbonos  $\text{C}^4$  en 120.3 ppm y  $\text{C}^5$  117.6 ppm. A frecuencias menores, se encontró la señal para  $\text{C}^7$  en 50.8 ppm y por último, las señales para los carbonos  $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^9$  y  $\text{C}^{10}$  con desplazamientos de 33.0 ppm, 19.8 ppm y 13.8 ppm respectivamente.

### V.3.4 Método B.

Este método consiste en la formación de complejos NHC-Ru por medio de una reacción de transmetalación entre los compuestos de plata-carbeno y cúmulos de rutenio, partiendo de los compuestos **4** y **5** sintetizados previamente. En esta reacción se activó el cúmulo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ , disolviéndolo una mezcla en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{NCMe}$  y agregando a la solución óxido de trimetilamina se logró la sustitución de dos ligantes carbonilo por grupos NCMe, obteniendo como compuesto intermediario  $[\text{Ru}_3(\text{NCMe})_2(\text{CO})_{10}]$  (Esquema 6), al cual, se le agregó el complejo de NHC-Ag(I) correspondiente, disuelto previamente en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

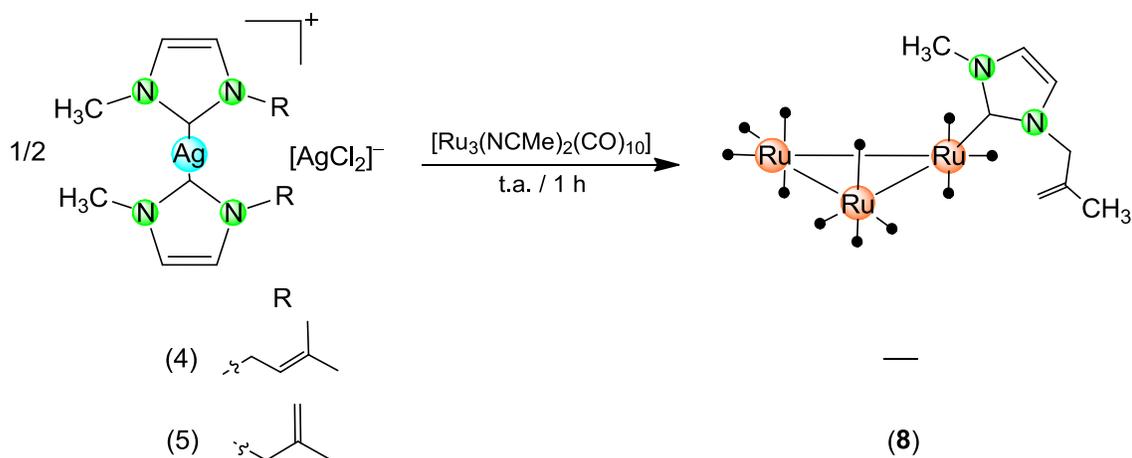


Esquema 6. Reacción para la síntesis del cúmulo activado  $[\text{Ru}_3(\text{NCMe})_2(\text{CO})_{10}]$ .

La reacción del compuesto **4** con el cúmulo activado de rutenio (Esquema 7), mostró un cambio de coloración que está relacionado a una transformación del compuesto. La reacción fue monitoreada mediante placas cromatográficas, lo que permitió observar la presencia de al menos otros dos compuestos diferentes a la materia prima. Al término de la reacción, se obtuvo una mezcla de compuestos, y mediante un espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , se observó la presencia del ligante libre  $[\text{BelmMe}][\text{Cl}]$  (**2**), además de las señales correspondientes al compuesto **4** y una serie de señales producidas por varios productos diferentes formados por carbenos unidos a centros metálicos y no se observó la formación de hidruros metálicos. Sin embargo no fue posible llevar a cabo una separación cromatográfica, ya que los productos obtenidos se descomponen con facilidad.

En la reacción entre el cúmulo  $[\text{Ru}_3(\text{NCMe})_2(\text{CO})_{10}]$  y la especie **5**, que se observa en el esquema 7, se observó un cambio de coloración de naranja a café al agregar el

ligante. Después de unos minutos de agitación se observó la formación de un precipitado blanco y la mezcla se oscurece. Transcurrida una hora de reacción la solución se filtró y se evaporó. Tomando una placa cromatográfica se observó la formación de un nuevo compuesto y la presencia de materia prima. La mezcla de reacción se separó por CC, la primera fracción de color amarillo correspondió al cúmulo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  y la fracción dos de color naranja correspondió al compuesto  $[\text{Ru}_3(\kappa\text{C-ProImMe})(\text{CO})_{11}]$  (**8**), en el cual, el carbono dos del anillo de imidazol se coordina a un átomo de rutenio de forma  $\kappa 1$ .



Esquema 7. Reacción de complejos NCH-Ag (I) con el cúmulo activado de Ru.

Cabe mencionar que no se tiene una explicación por la cual la reacción del compuesto **4** con el cúmulo activado de rutenio no procede de la forma esperada, similar a la del compuesto **5**, siendo que solo difieren en la posición del enlace doble y en que tiene un átomo más de carbono en la cadena alifática.

### V.3.5 Caracterización por espectrometría infrarroja del compuestos **8**.

Los datos correspondientes a las bandas de IR del compuesto **8** se muestran en la tabla V.9.

Tabla V.9. Bandas de vibración para el compuestos **8**.

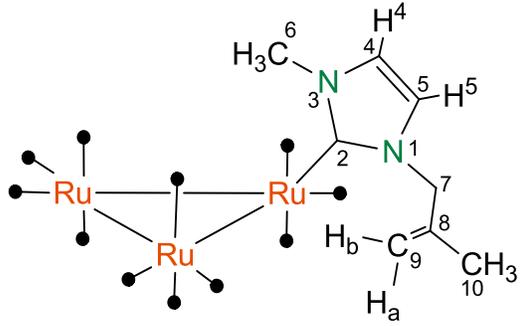
Compuesto	Ligante ( $\gamma$ ) $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	IR $\nu(\text{CO})$ , $\text{cm}^{-1}$
[Ru <sub>3</sub> ( $\kappa$ -C-ProImMe)(CO) <sub>11</sub> ] <b>(8)</b>	1472-1278 (d), 1278 (d), 729- 719 (d)	2060 (m), 2029 (m), 2009 (h), 1956 (m), 1935 (m), 1730 (d)

m, mediana; h, hombro; d, débil.

### V.3.6 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **8**

Los datos obtenidos en los espectros de RMN del compuestos **8** se muestran en la tabla V.10. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente en  $\text{CDCl}_3$ .

Tabla V.10. Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para los compuestos **8**.

Compuesto	$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm), J (Hz)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ $\delta$ (ppm), J (Hz)
 <p style="text-align: center;"><b>(8)</b></p>	7.04 (A, 1H, H <sup>4</sup> ) $^3J_{\text{H}^4\text{H}^5} = 2.02$	199.0 (s, 11C, CO's) 163.8 (s, 1C, C <sup>2</sup> )
	7.00 (B, 1H, H <sup>5</sup> ) $^3J_{\text{H}^4\text{H}^5} = 2.00$	140.4 (s, 1C, C <sup>8</sup> ) 124.3 (s, 1C, C <sup>4</sup> )
	5.05 (dt, 1H, H <sub>a</sub> ) $^2J_{\text{H}^8\text{H}^9} = 2.40$ $^3J_{\text{H}^8\text{H}^7} = 1.20$	122.7 (s, 1C, C <sup>5</sup> ) 120.0 (s, 1C, C <sup>9</sup> ) 58.3 (s, 1C, C <sup>7</sup> )
	4.67 (a, 1H, H <sub>b</sub> )	31.6 (s, 1C, C <sup>6</sup> )
	4.64 (s, 2H, H <sup>7</sup> )	22.6 (s, 1C, C <sup>10</sup> )
	3.82 (s, 3H, H <sup>6</sup> )	
	1.75 (s, 3H, H <sup>10</sup> )	

A, primer componente del sistema; B, Segundo componente del sistema; s, simple; dt, doble de triple; a, ancha.

#### Caracterización del compuesto **8**.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **8** (figura V.23), se observa la formación de un sistema AB ( $^3J_{\text{H}^4\text{H}^5} = 2.02, 2.00$  Hz) entre las señales de los protones H<sup>4</sup> en 7.04 ppm y H<sup>5</sup> en 7.00 ppm, una señal doble de triple ( $^2J_{\text{H}^8\text{H}^9} = 2.40$  Hz,  $^3J_{\text{H}^8\text{H}^7} = 1.20$

Hz) para el protón  $H_a$  en 5.05 ppm y una señal ancha para  $H_b$  en 4.67 ppm, seguida de dos señales simples en 4.64 ppm para los protones  $H^7$  y en 3.82 ppm para los protones  $H^6$ . Por último, se puede observar la señal en 1.75 ppm para los protones  $H^{10}$ .

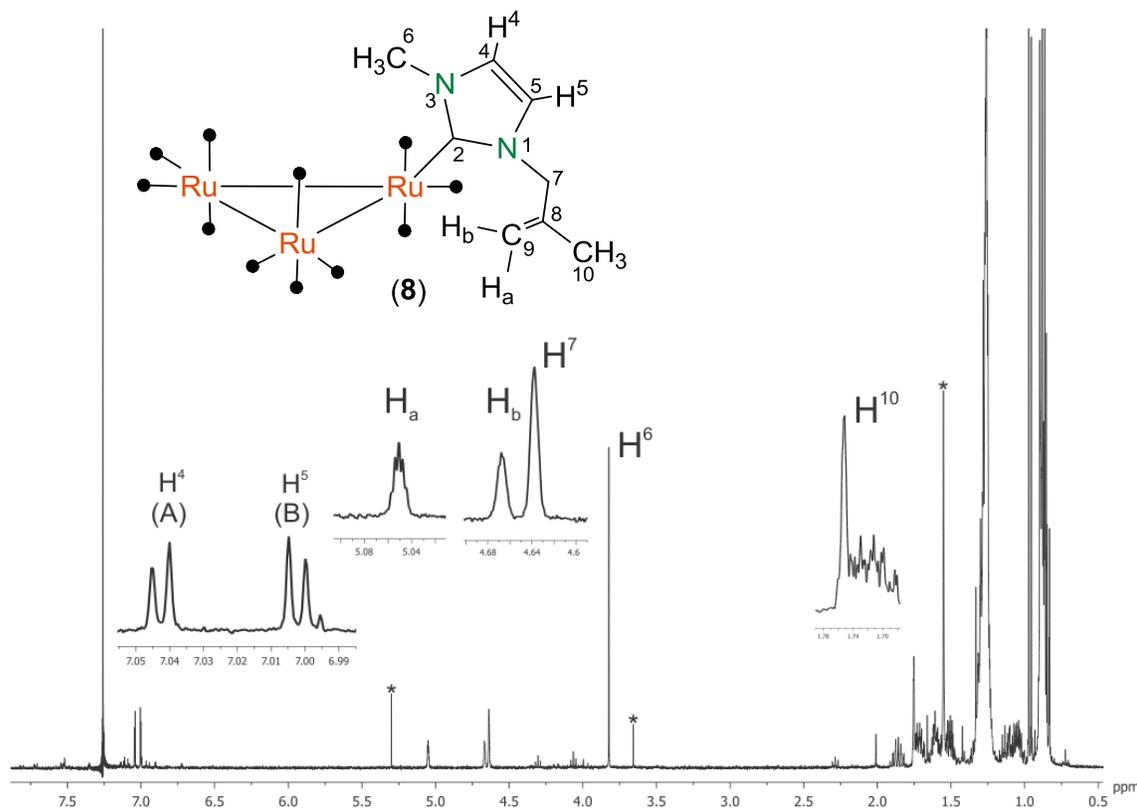


Figura V.23. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Ru}_3(\kappa\text{C-ProlmMe})(\text{CO})_{11}]$  (**8**), en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  del compuesto **8** se observó una señal intensa para los grupos carbonilo en 199 ppm, una señal en 163.8 ppm para  $\text{C}^2$ , que presenta un cambio significativo en comparación con el espectro del compuesto **5**, donde la señal de  $\text{C}^2$  se encuentra en 180.3 ppm, lo que indica que el carbono está coordinado al cúmulo de rutenio. En 140.4 ppm se observó la señal del carbono cuaternario  $\text{C}^8$ , seguida de dos señales correspondientes a los carbonos  $\text{C}^4$  en 124.3 ppm y  $\text{C}^5$  en 122.7 ppm y en 120.0 ppm la señal para el carbono  $\text{C}^9$ . A frecuencias menores, el espectro mostró las señales para los carbonos  $\text{C}^7$  en 58.3 ppm,  $\text{C}^6$  en 31.6 ppm y  $\text{C}^{10}$  en 22.6 ppm.

#### V.4 Análisis comparativo de los datos de RMN de $^1\text{H}$ de los compuestos 1 a 8.

En la tabla V.11 se muestra la comparación de los desplazamientos de los protones  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^5$  para los compuestos 1 a 8, además de la diferencia entre los desplazamientos de ambos protones. Se observa que los compuestos 2 y 3, con contraiones  $\text{Cl}^-$ , tienen una mayor  $\Delta\delta$  en comparación con los ligantes con contraiones poliatómicos de mayor tamaño como en 1 con  $[\text{PF}_6]^-$  y en 2a con  $[\text{BF}_4]^-$ , lo cual está relacionado con el efecto de desprotección que ejerce el ión cloruro. También es importante mencionar que la  $\Delta\delta$  disminuye cuando los ligantes se coordinan a la Ag o Ru, como en el caso de los compuestos 4 a 8, debido a un efecto de protección paramagnética por parte de los centros metálicos, que provoca un corrimiento de los desplazamientos químicos de las señales.

Tabla V.11. Análisis comparativo de los datos de RMN de  $^1\text{H}$ .

Compuesto	$\delta\text{H}^4$ (ppm)	$\delta\text{H}^5$ (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)
[BulmMe][ $\text{PF}_6$ ] (1)	7.31	7.28	0.03
[BelmMe][Cl] (2)	7.35	7.02	0.33
[BelmMe][ $\text{BF}_4$ ] (2a)	7.37	7.27	0.10
[ProlmMe][Cl] (3)	7.66	7.22	0.44
(BelmMe) $_2$ Ag[AgCl $_2$ ] (4)	6.96	6.94	0.02
{[(ProlmMe) $_2$ Ag][AgCl $_2$ ]} $_2$ (5)	7.00	6.93	0.07
[Ru $_3$ ( $\kappa\text{C}$ -BulmMe)(CO) $_{11}$ ] (6)	7.04	7.03	0.01
[Ru $_3$ ( $\mu\text{-H}$ ) $_2$ ( $\mu_3\text{-}\kappa^2\text{C}^2$ -BulmCH)(CO) $_9$ ] (7)	6.91	6.89	0.02
[Ru $_3$ ( $\kappa\text{C}$ -ProlmMe)(CO) $_{11}$ ] (8)	7.04	7.00	0.04

Con la finalidad de distinguir mejor la diferencia en los desplazamientos químicos de los diferentes compuestos descritos, en la figura V.24, se muestran los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos **1** a **8** para los protones  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^5$ , recordemos que las señales para  $\text{H}^4$  aparecen a frecuencias mayores en todos los casos. Es importante mencionar que la multiplicidad de las señales también se ve afectada por el ambiente químico de la molécula.

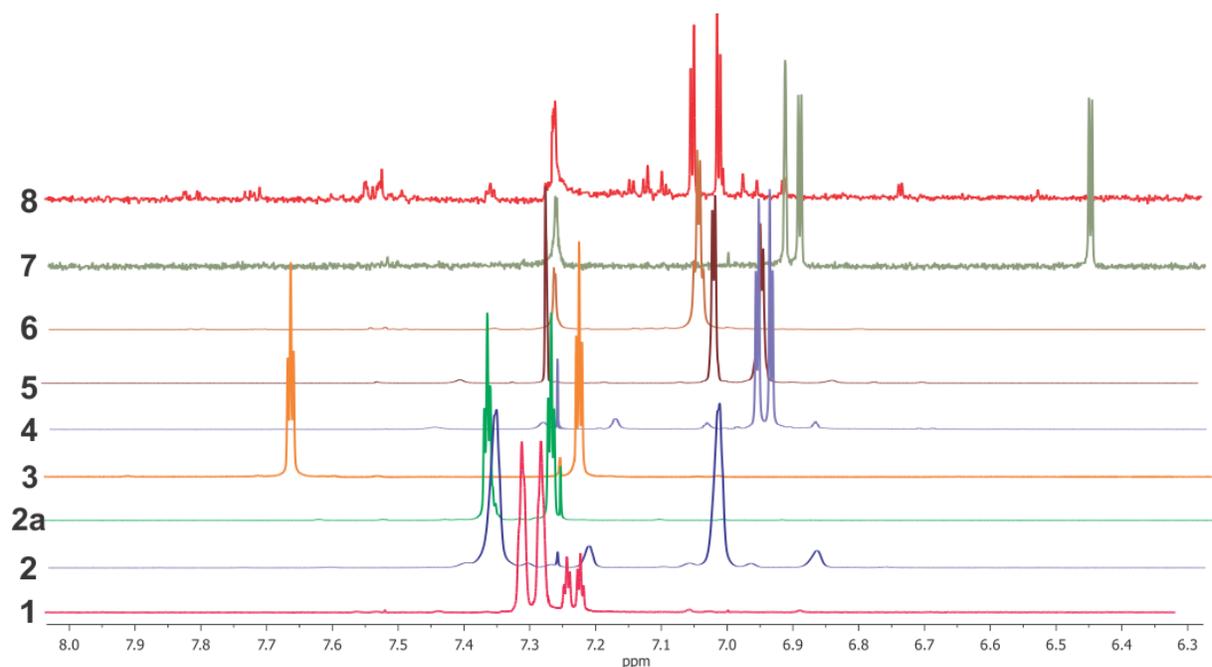


Figura V.24. Comparación de desplazamientos químicos de los protones  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^5$ .

## VI. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron a los líquidos iónicos cloruro de 1-(3-metil-2-buteno)-3-metilimidazolio [BelmMe][Cl] (**2**) y cloruro de 1-(2-metil-1-propeno)-3-metilimidazolio [ProlmMe][Cl] (**3**) con buenos rendimientos.
- Se realizó un cambio de contraión de **2** para obtener al tetrafluoroborato de 1-(3-metil-2-buteno)-3-metilimidazolio [BelmMe][BF<sub>4</sub>] (**2a**), el cual presentó una menor viscosidad, mejor manejo y mayor solubilidad que el ligante **2**.
- Se obtuvieron los complejos  $\{[(\text{BelmMe})_2\text{Ag}][\text{AgCl}_2]\}_2$  (**4**) y  $\{[(\text{ProlmMe})_2\text{Ag}][\text{AgCl}_2]\}_2$  (**5**) a partir de los ligantes **2** y **3** con Ag<sub>2</sub>O para usarlos como fuente de carbenos NHC.
- Se determinó la estructura molecular en el estado sólido del compuesto **5**, mediante un estudio por difracción de Rayos X de monocristal, con lo cual se corroboró la formación del complejo de plata(I) que presenta una estructura dimérica.
- El estudio de la reactividad de los ligantes **1**, **2**, **2a** y **3** con cúmulos de rutenio, en el que se emplea una base para desprotonar *in situ* la posición dos del anillo, arrojó buenos resultados para el ligante hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio [BulmMe][PF<sub>6</sub>] (**1**), a partir del cual se obtuvo el compuesto [Ru<sub>3</sub>(κC-BulmMe)(CO)<sub>11</sub>] (**6**), que se forma por la unión del ligante al cúmulo a través del carbono dos del anillo del imidazol.
- Se realizó la termólisis del compuesto **6**, de donde se logró sintetizar al compuesto [Ru<sub>3</sub>(μ-H)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-κ<sup>2</sup>C<sup>2</sup>-BulmCH)(CO)<sub>9</sub>] (**7**), en el cual, se mantiene la coordinación del C<sup>2</sup> del ligante, y la activación de dos enlaces C-H del grupo metilo del imidazol, para generar un átomo de carbono puente a dos átomos de rutenio y la formación de dos hidruros metálicos.
- Se llevaron a cabo reacciones de transmetalación entre los complejos NHC-Ag(I), **4** ó **5** y el cúmulo activado [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Fue posible obtener a [Ru<sub>3</sub>(κC-ProlmMe)(CO)<sub>11</sub>] (**8**) a partir de **5**; sin embargo, no se obtuvieron resultados favorables para la reacción del compuesto **4**.

## VII. PARTE EXPERIMENTAL

### VII.1 Instrumentación y reactivos.

Todas las reacciones descritas se realizaron en atmósfera de nitrógeno. Todo el material de vidrio y cánulas se usaron en condiciones anhidras, secándose previamente en una estufa con una temperatura de 100°C por doce horas. Los disolventes se evaporaron a presión reducida usando una línea doble de vacío con nitrógeno.

Los disolventes que se utilizaron durante el proyecto, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, NCCH<sub>3</sub>, THF, DMF, benceno y hexano, se secaron y purificaron previamente utilizando la técnica descrita en la literatura.<sup>[29]</sup> El CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y el hexano se secaron con CaH<sub>2</sub>, el CHCl<sub>3</sub> y NCCH<sub>3</sub> se secaron con P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. El secado del tetrahidrofurano (THF) y benceno se llevó a cabo con sodio metálico y para la dimetilformamida (DMF) se realizó una destilación azeotrópica con benceno seco, 10% v/v a presión atmosférica.

Todos los reactivos usados incluyendo al [BulmMe][PF<sub>6</sub>] (**1**), Ag<sub>2</sub>O, [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] se utilizaron grado reactivo, adquiridos de la casa Aldrich y sin previa purificación, con excepción del (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NO que si fue purificado. La purificación y secado del óxido de trimetilamina se realizó disolviendo 4.9 g (0.065mmol) del compuesto en 100 mL de DMF seco, la mezcla se destila a presión atmosférica hasta disminuir el volumen a 20 mL aproximadamente; una vez que llegó a temperatura ambiente se lavó con DMF seco. El sólido cristalino obtenido se filtro y se trasvaso a un matraz Schlenk, se secó en una línea de vacío dentro de un baño de aceite a 100° C.<sup>[30]</sup>

Los productos obtenidos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas convencionales como espectroscopía infrarroja (IR), resonancia magnética nuclear (RMN), espectrometría de masas (EM), análisis elemental y difracción de rayos X de monocristal.

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro GX Perkin Elmer FT-IR system en película de CsI para los compuestos **2** a **5** y en ventana de NaCl para los compuestos **6** a **8**.

Los experimentos de RMN para los núcleos  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}$  se obtuvieron en un equipo Varian 400 MHz y utilizando como disolvente  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente para todos los compuestos. Para los espectros de los compuestos **6** a **8** se usó un tubo tipo J-Young para mantener en condiciones anhidras y atmosfera inerte los compuestos.

Los espectros de masas de alta resolución HR-MS (ESI-TOF) se obtuvieron en un espectrómetro HR-LC 1100/MSD TOF Agilent Technology equipment.

El análisis de la estructura del compuesto **5** se realizó por difracción de rayos X de monocristal empleando un difractómetro Gemin Oxford CCD con doble fuente de irradiación (Cu y Mo), usando una radiación de Mo- $K\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , con monocromador de grafito).

## VII.2 Método general de síntesis de ligantes NHC.

El método general para la síntesis de las especies **2** y **3** se realizó en base a la metodología descrita,<sup>[27]</sup> con lo cual, se hizo reaccionar 1-metilimidazol y el respectivo halogenuro de alquilo en una estequiometría 1:2 respectivamente, a reflujo en 8 mL de THF durante 15 hrs. Se observó la formación de dos fases, la solución resultante se filtró y al aceite obtenido se le hicieron cuatro lavados con 3 mL de THF (4X).

### VII.2.1 Síntesis del compuesto [BelmMe][Cl] (**2**).

Para esta síntesis se usó 1-metil-imidazol (1.2 mL, 14.34 mmol) y 1-cloro-3-metil-2-buteno (3.24 mL, 28.7 mmol), obteniendo un líquido color miel con alta viscosidad y que correspondió al ligante cloruro de 1-(3-metil-2-buteno)-3-metilimidazolio [BelmMe][Cl] (**2**) (1.84 g, 84%).

HR-MS (ESI-TOF) [M]	Peso calculado (uma)	Peso experimental (uma)	Error (ppm)
$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_2$	151.2336	151.1230	0.0863

### VII.2.2 Síntesis del compuesto [BelmMe][BF<sub>4</sub>] (2a).

Siguiendo la metodología descrita en la literatura,<sup>[10,28]</sup> se preparó una solución acuosa saturada de Na[BF<sub>4</sub>] (1.84g, 16.8 mmol) que fue adicionada a una solución de [BelmMe][Cl] (2) (1.04g, 5.57 mmol) en 10 mL de H<sub>2</sub>O. Se dejó agitar por 6 horas a t. a. Al producto obtenido se le añadieron 20 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se filtró y la disolución obtenida se secó con 2.5 g de MgSO<sub>4</sub>, se filtró y se llevó a sequedad, lo que permitió obtener al compuesto tetrafluoroborato de 1-(3-metil-2-buteno)-3-metilimidazolio [BelmMe][BF<sub>4</sub>] (2a), con un rendimiento cuantitativo.

Análisis elemental. Calculado para C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> (238.036): C, 45.41; H, 6.35; N, 11.77. **Experimental: C, 45.03; H, 6.66; N, 11.41 %.**

HR-MS (ESI-TOF) [M]	Peso calculado (uma)	Peso experimental (uma)	Error (ppm)
C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub>	151.2325	151.1230	0.1586

### VII.2.3 Síntesis del compuesto [ProlmMe][Cl] (3).

En esta reacción se colocó 1-metil-imidazol (0.61 mL, 7.7 mmol) y 3-cloro-2-metil-1-propeno (1.5 mL, 15.3 mmol), obteniendo como producto el cloruro de 1-(2-metil-1-propeno)-3-metilimidazolio [ProlmMe][Cl] (3) (0.892g, 85%), con características similares al compuesto 2, pero con una menor viscosidad y un color menos intenso.

HR-MS (ESI-TOF) [M]	Peso calculado (uma)	Peso experimental (uma)	Error (ppm)
C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub>	137.2038	137.1074	0.4379

### VII.3 Método general de síntesis de complejos NHC-Ag(I).

Basado en la metodología descrita en la literatura,<sup>[2,10,23]</sup> se colocó en un matraz bola de 100 mL dos equivalentes del líquido iónico correspondiente con un equivalente de óxido de plata (I) en 8 mL de THF, haciéndose reaccionar por 5 horas a temperatura de reflujo y cubierto de la luz. La mezcla de reacción se filtró con cánula y la solución resultante se evaporó en una línea de vacío. En el matraz donde se realizó la reacción quedó un residuo sólido color negro en las paredes del mismo.

### VII.3.1 Síntesis del ligante $\{[(\text{BelmMe})_2\text{Ag}][\text{AgCl}_2]\}_2$ (4).

Se colocaron dos equivalentes del ligante  $[\text{BelmMe}][\text{Cl}]$  (2) (5.33 mg, 0.286 mmol) con un equivalente de óxido de plata (I) (3.57 mg, 0.154 mmol). Al término de la reacción la solución es transparente, después de filtrar y evaporar se observó la formación de un sólido blanco correspondiente a la especie  $\{[(\text{BelmMe})_2\text{Ag}][\text{AgCl}_2]\}_2$  (4) (18.3 mg, 10%).

HR-MS (ESI-TOF) [M-(AgCl <sub>2</sub> )]	Peso calculado (uma)	Peso experimental (uma)	Error (ppm)
C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> Ag	408.314	407.1359	0.1509

### VII.3.2 Síntesis del ligante $\{[(\text{ProlmMe})_2\text{Ag}][\text{AgCl}_2]\}_2$ (5).

Se hizo reaccionar el ligante 1-(2-metil-1-propeno)-3-metilimidazol  $[\text{ProlmMe}]$  (3) (55.8 mg, 0.32 mmol) y Ag<sub>2</sub>O (34.7 mg, 0.15 mmol) La solución resultante presentó una coloración azul traslúcida. Después de la evaporación el producto se observó como un líquido viscoso incoloro correspondiente al compuesto  $\{[(\text{ProlmMe})_2\text{Ag}][\text{AgCl}_2]\}_2$  (5) (82.1 mg, 49%).

HR-MS (ESI-TOF) [M-(AgCl <sub>2</sub> )]	Peso calculado (uma)	Peso experimental (uma)	Error (ppm)
C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> Ag	380.2604	379.1046	0.0301

### VII.4 Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\kappa\text{C-BulmMe})(\text{CO})_{11}]$ (6).

Usando tercbutóxido de potasio (21 mg, 0.187 mmol) se desprotonó *in situ* la posición 2 del anillo de imidazol del ligante hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazol  $[\text{BulmMe}][\text{PF}_6]$  (1) (13.7 mg, 0.048 mmol) en 8 mL de THF a temperatura ambiente durante 1 h, por último se adicionó el cúmulo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (30 mg, 0.046 mmol) previamente disuelto en 5 mL de THF. La reacción tiene una duración de 1 hora. La mezcla de reacción se separó en una columna cromatográfica, eluyendo con una mezcla de hexano:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8:2) y observando dos fracciones, la primera que corresponde a la materia prima y la segunda de color naranja que corresponde al compuesto  $[\text{Ru}_3(\kappa\text{C-BulmMe})(\text{CO})_{11}]$  (6) (15.5 mg, 22%).

**VII.5 Síntesis del compuesto  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{C}^2\text{-BulmCH})(\text{CO})_9]$  (7).**

La especie  $[\text{Ru}_3(\kappa\text{C-BulmMe})(\text{CO})_{11}]$  (6) (16.6 mg, 0.019 mmol) se disolvió en 5 mL de THF y se calentó a temperatura de reflujo durante 1 hora. Se observó un cambio en la coloración de la solución de naranja a amarillo. El producto se aisló por cromatografía de capa fina usando para la elución una mezcla 7:3 hexano:diclorometano. Se observaron cuatro fracciones. La fracción uno de color amarillo es materia prima y se identificó como  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ , la fracción dos de color amarillo corresponde al compuesto  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{C}^2\text{-BulmCH})(\text{CO})_9]$  (7) (3.7 mg, 22%), las dos últimas fracciones no se lograron aislar por su baja estabilidad, pero la fracción cuatro se propone que es residuo del compuesto 6 que no se transformó.

**VII.6 Síntesis del compuesto  $[\text{Ru}_3(\kappa\text{C-ProlmMe})(\text{CO})_{11}]$  (8).****VII.6.1 Síntesis de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ .**

El cúmulo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (20 mg, 0.0313 mmol) se disolvió en 12 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y 3.5 mL de  $\text{NCCH}_3$ . Dentro de un embudo de adición se disolvió  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  (2.8 mg, 0.063 mmol) en 2 mL de  $\text{NCCH}_3$ , que se adicionó lentamente al cúmulo a  $-73\text{ }^\circ\text{C}$ . El compuesto obtenido corresponde a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ .

**VII.6.2 Síntesis de  $[\text{Ru}_3(\kappa\text{C-ProlmMe})(\text{CO})_{11}]$  (8).**

El compuesto  $[\text{ProlmMe}][\text{AgCl}]$  (5) disuelto en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se adicionó al Schlenk que contenía  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$  y se hizo reaccionar por una hora a temperatura ambiente con agitación. Se observó un cambio en la coloración de la mezcla de naranja a café y la precipitación de un sólido blanco, que es el cloruro de plata. El producto se separó por CC, usando una mezcla 7:3 hexano:diclorometano. Con ayuda de experimentos de RMN Se propone la formación del compuesto  $[\text{Ru}_3(\kappa\text{C-ProlmMe})(\text{CO})_{11}]$  (8).

---

---

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Melaimi, M., Soleihavoup, M., Bertrand, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8810. (b) Díez-González, S., Marion, N., Nolan, S. P., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 3216.
- [2] Kishore, R., Das, S., *J. Mol. Struct.*, **2013**, 1053, 38.
- [3] Dyson, P. J., Geldbach, T. J., *Electrochem. Soc. Interf.*, **2007**, 50-53.
- [4] Cabeza, J. A., García-Álvarez, P., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 5389.
- [5] Cabeza, J. A., del Río, I., Miguel, D., Pérez-Carreño, E., Sánchez-Vega, M. G., *Dalton Trans*, **2008**, 1937.
- [6] Zhang, C., Li, B.; Song, H., Xu, S., Wang, B., *Organometallics*, **2011**, 30, 3029.
- [7] Bierenstiel, M., Cross, E. D. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 574.
- [8] (a) Corberán, R., Mas-Marzá, E., Peris, E., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 1700. (b) Poyatos, M., Mata, J. A., Peris, E., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 3677.
- [9] Cabeza, J. A., Damonte, M., García-Álvarez, P., Kennedy, A.R., Pérez-Carreño, E., *Organometallics*, **2011**, 30, 826.
- [10] Cabeza, J. A., Damonte, M., García-Álvarez, P., *Organometallics*, **2011**, 30, 2371.
- [11] Cabeza, J. A., Da Silva, I., del Río, I., Sánchez-Vega, M. G., *Dalton Trans.*, **2006**, 3966-3968.
- [12] Zhang, C., Luo, F., Cheng, B., Li, B., Song, H., Xu, S., Wang, B., *Dalton Trans.*, **2009**, 7230.
- [13] Dyson, P. J., McIndoe, J. S., *Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry*, University of Cambridge, UK, **2000**, vol. 2, págs. 1,2, 8-15, 26-28, 43-47, 61.
- [14] Castarlenas, R., *Rev. Real Academ. Cs. Zar.*, **2011**, 66, 7-29.
- [15] Romero Vargas, J. A., *Conocimientos Básicos de Carbenos Metálicos*, Mineral de la Reforma, Hidalgo, **2009**.
- [16] (a) Glorius, F., *N-Heterocyclic Carbenes in Catalysis—An Introduction*. En F. Glorius, *N-Heterocyclic Carbenes in Catalysis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2007**, págs. 1-20. (b) Cavallo L., Correa A., Costabile C., Jacobsen H., *J. Organomet. Chem.*, **2005**, págs. 5407-5413.

- 
- [17] Tekavec, T. N., Transition Metal-Catalyzed Reactions. En F. Glorius, *N-Heterocyclic Carbenes in Catalysis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2007**, págs. 159-186.
- [18] Welton, T., *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2071-2083.
- [19] Dyson, P. J., *Trans. Met. Chem.*, **2002**, 355-356.
- [20] Hernández, M. G., Sánchez Cabrera, G., Hernández Sandoval, M., Leyva, M. A., Rosales Hoz, M. J., Ordoñez Flores, B. A., Salazar, V., Guevara Lara, A., Zuno Cruz, F. J., *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 2177-2185.
- [21] Peris, E., Routes to N-Heterocyclic Carbene Complexes. En F. Glorius, *N-Heterocyclic Carbenes in Catalysis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2007**, págs. 83-112.
- [22] Cabeza, J. A., del Río, I., Miguel, D., Sánchez-Vega, M. G., *Chem. Commun.*, 2005, 3956-3958.
- [23] Ramnial, T., Abemethy, C. D., Spicer, M. D., Mckenzie, I. D., Gay, I. D., Clyburne, J. A. C., *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 1391-1393.
- [24] Wang, H. M. J., Lin, I. J. B., *Organometallics*, **1998**, 17, 972-975.
- [25] McGuinness, D. S., Cavell, K. J., *Organometallics*, **2000**, 19, 741-748.
- [26] Ramírez, J., Corberán, R., Sanaú, M., Peris, E., Fernandez, E., *Chem. Commun.*, **2005**, 3056–3058.
- [27] Tressia A. P., Paulose, J. A., Olson, J., Wilson Q., Stephen R. F., *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693 3405.
- [28] Handy, S.T. *Ionic liquids – Classes and properties*. **2011**, cap. 7, págs, 153-170. [Versión Adobe Digital editions]. DOI: 10.5772/853.
- [29] Perrin, D. D., Armarengo, L. F, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3 ed., Pergamon, **1988**.
- [30] G. Sanchez Cabrera, Tesis doctoral, “Síntesis, caracterización y reactividad de cúmulos metálicos de rutenio y osmio con fosfinas polidentadas”, **2001**, Química, CINVESTAV-IPN, México, págs. 268-269.
-

## ANEXOS

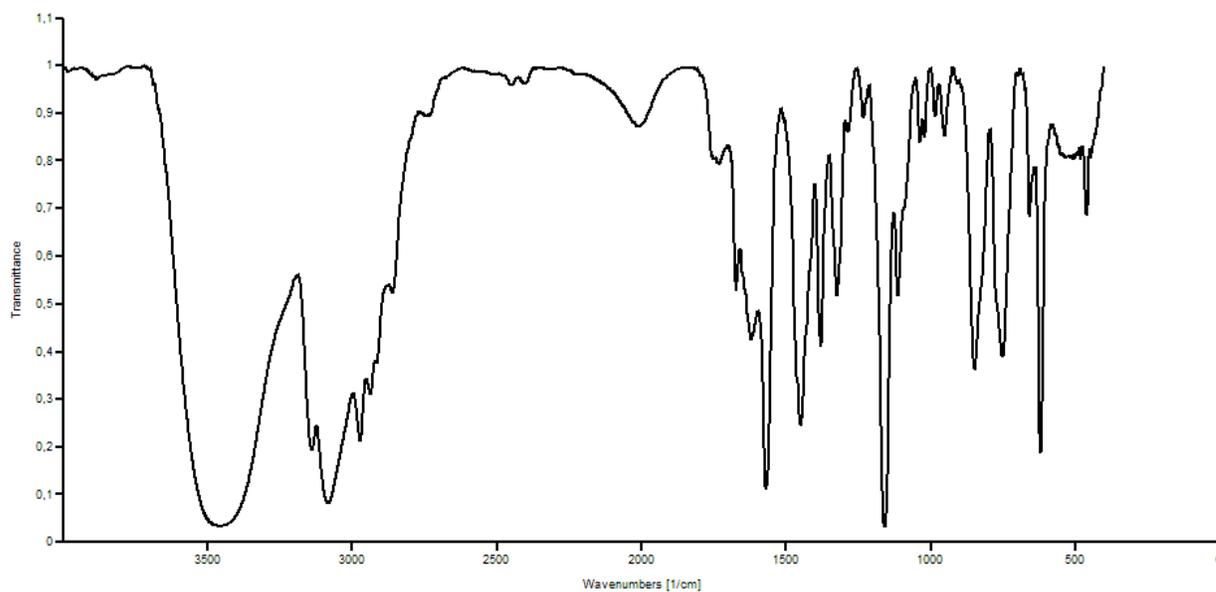
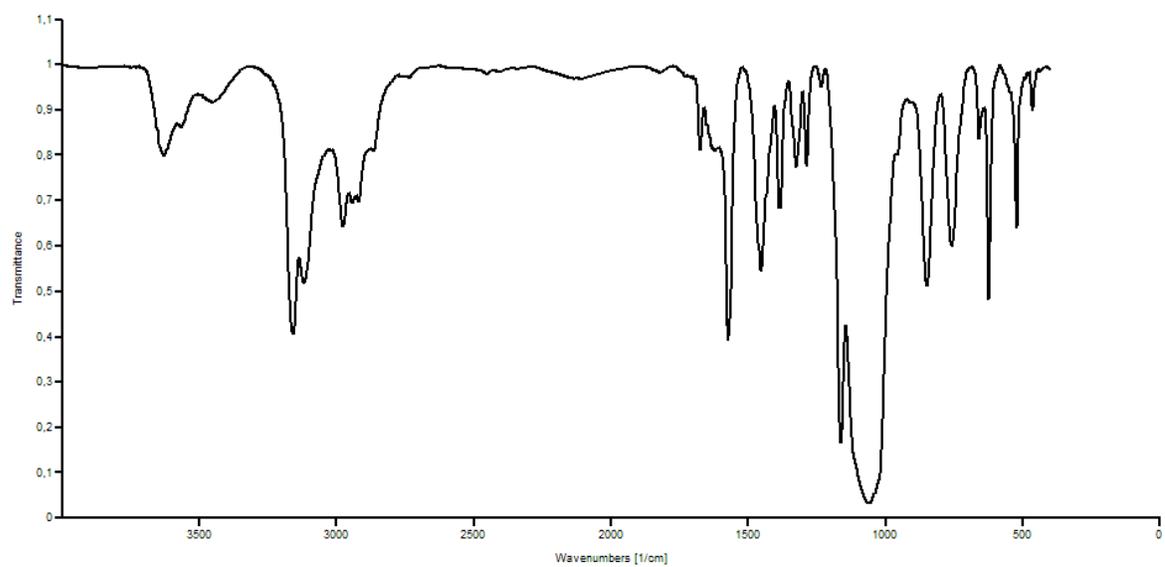


## ANEXO 1.

Tabla A1. Datos del cristal y parámetros de colección del compuesto 5.

Compuesto	5
Fórmula química	$C_{16}H_{24}N_4Cl_2Ag_2$
Peso molecular	559.03
Tamaño del cristal [mm]	0.40 x 0.38 x 0.1
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a, [Å]	8.4421(6)
b, [Å]	11.1812 (9)
c, [Å]	12.6363 (10)
a, [°]	65.165 (7)
$\beta$ , [°]	78.150 (6)
$\gamma$ , [°]	86.383 (6)
V, [Å <sup>3</sup> ]	1059.04 (15)
Z	2
$\rho$ (calcd.), [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.753
$\rho$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.106
F(000)	552.0
Intervalo de índices	$-10 \leq h \leq 10, -13 \leq k \leq 13, -15 \leq l \leq 15$
Intervalo $2\theta$ [°]	5.952 a 52.672
Temp, [K]	293(2)
Radiación MoK $\alpha$	( $\lambda$ =0.71073 Å)
Refl. colectadas	21388
Refl. independientes	4306 ( $R_{int} = 0.0935$ )
Datos/restricciones/parámetros	4306/0/221
GOOF en F <sup>2</sup>	1.080
Final R (2 $\theta$ )	0.0769
Final wR2	0.2394
Pico residual más largo[e/Å <sup>3</sup> ]	1.16

## ANEXO 2.

Figura A.1. Espectro de infrarrojo del compuesto **2**. En película de CsI a t.a.Figura A.2. Espectro de infrarrojo del compuesto **2a**. En película de CsI a t.a.

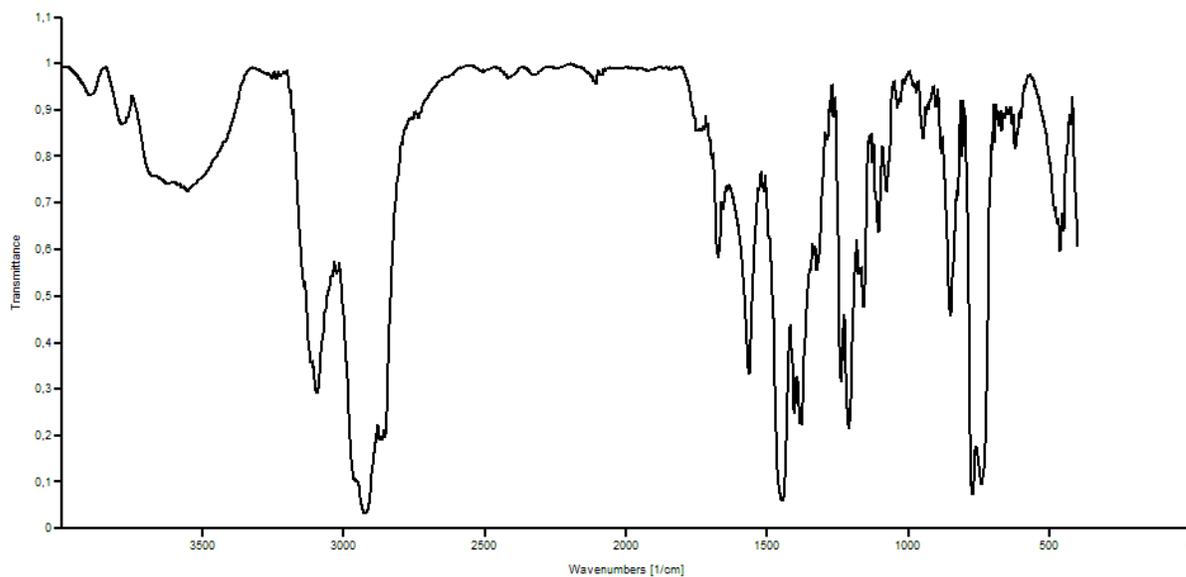


Figura A.3. Espectro de infrarrojo del compuesto **4**. En película de CsI a t.a.

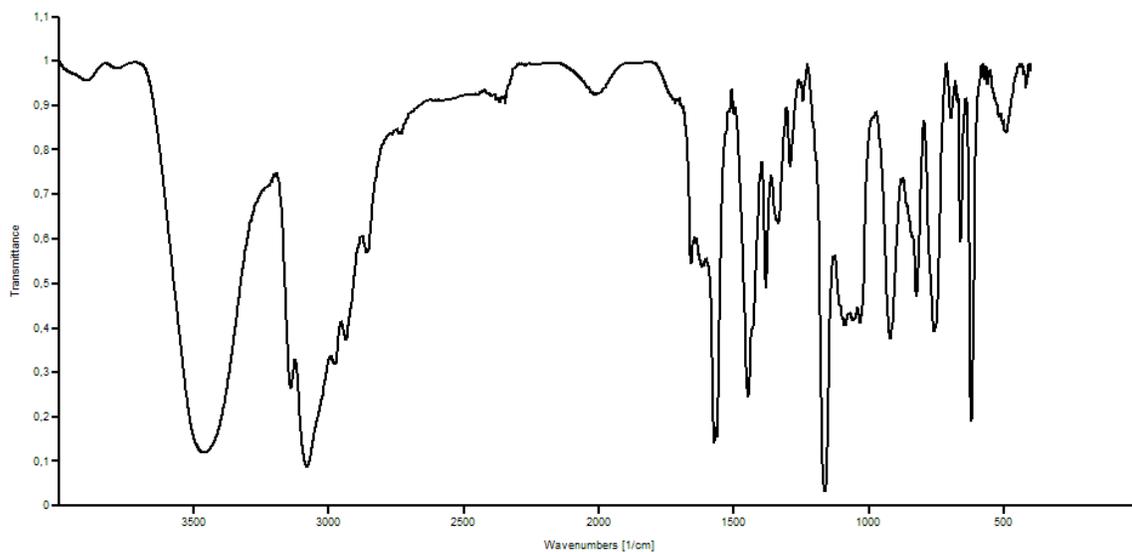


Figura A.4. Espectro de infrarrojo del compuesto **3**. En película de CsI a t.a.

## ANEXO 3.

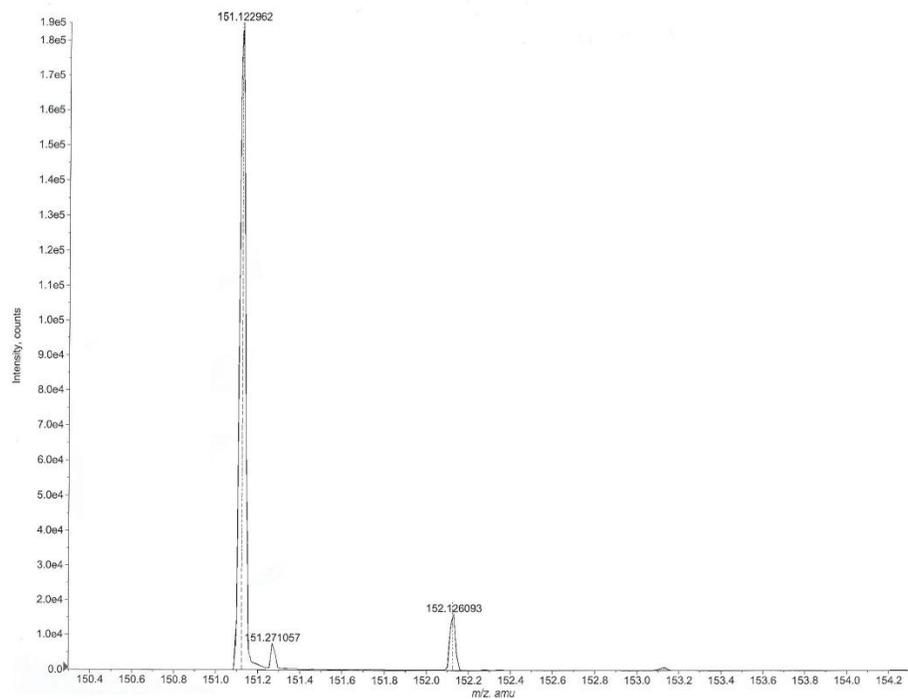


Figura A.5. Espectro de masas del compuesto 2.

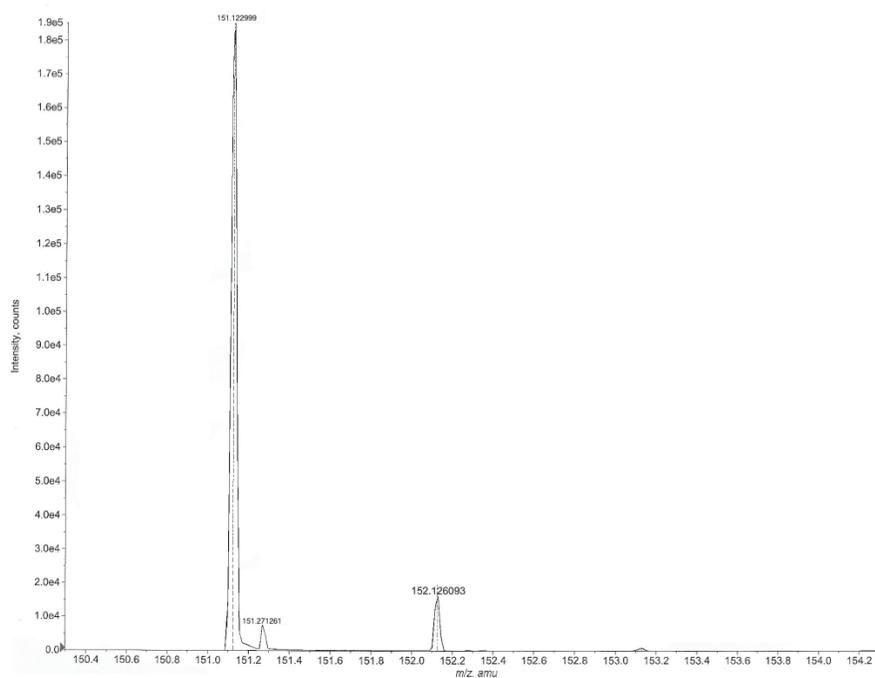


Figura A.6. Espectro de masas del compuesto 2a.

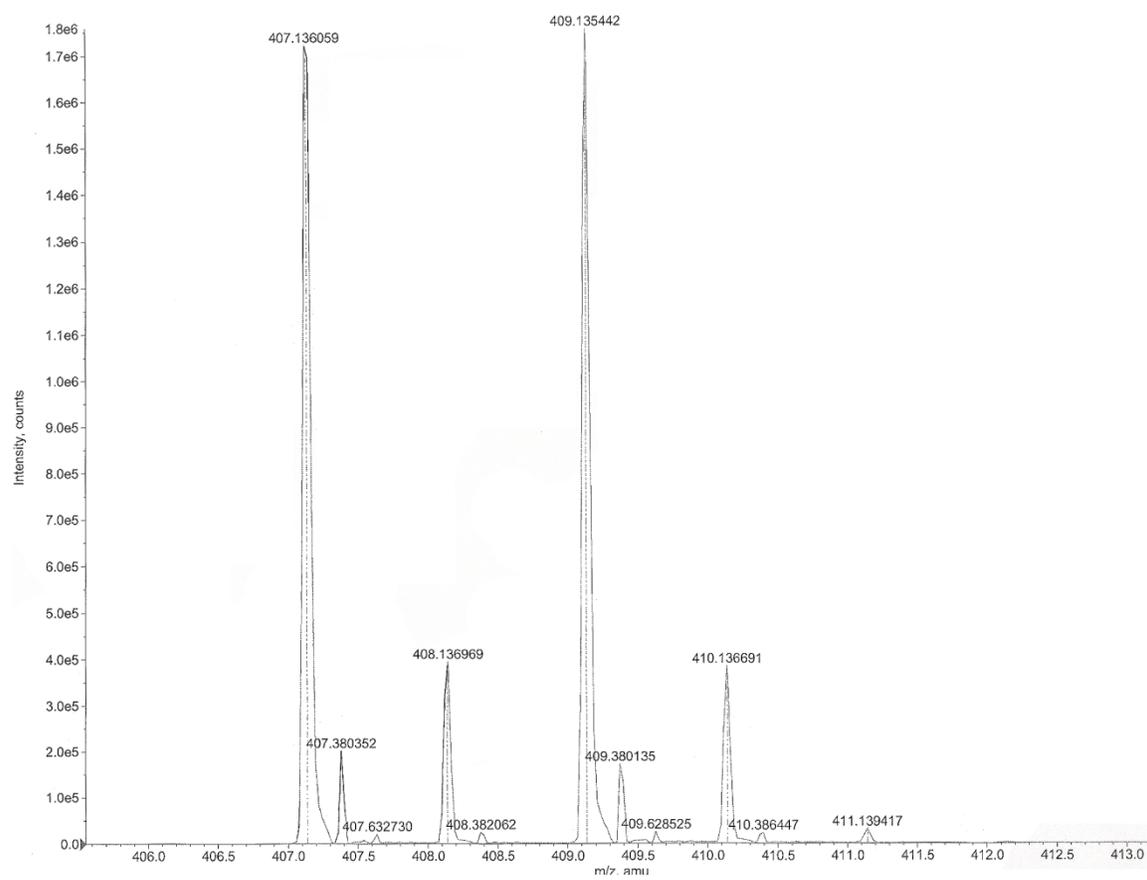


Figura A.7. Espectro de masas del compuesto 4.