

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
“Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería”
Área académica de química
Licenciatura química

Síntesis de carbenos NHC de Ag(I) derivados de sales de imidazolio con propiedades fluorescentes.

Tesis

Que para obtener el título de:
Licenciado en química

Presenta:

Fernando Ortiz Hernández

Directora:

Dra. Gloria Sánchez Cabrera

Codirector:

Dr. Francisco Javier Zuno Cruz



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

Mineral de la Reforma, Hgo., a 15 de mayo de 2023

Número de control: ICBI-D/493/2023
Asunto: Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de la Licenciatura en Química **Fernando Ortiz Hernández**, quien presenta el trabajo de titulación "**Síntesis de carbenos NHC de Ag(I) derivados de sales de imidazolio con propiedades fluorescentes**", 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 Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Secretario: Dra. Susana Rojas Lima

Vocal: Dra. Gloria Sánchez Cabrera (Directora)

Suplente: Dr. Francisco Javier Zuno Cruz

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI



OAAS/AEM

Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx

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

Con la asesoría experimental de la M. en C. Mariana Carpio Granillo

Y como parte de los siguientes proyectos:

- 1. Desarrollo de nuevos complejos organometálicos de metales de transición derivados de ligantes N-heterocíclicos con potencial actividad biológica. UAEH-DIDI-DI-ICBI-Quí-21-019.*
- 2. Estudio de compuestos metálicos macromoleculares de los grupos 8, 10, 11 y su potencial aplicación catalítica. UAEH-DIDI-DI-ICBI-Quí-21-013.*
- 3. Red Temática de Colaboración Académica (PRODEP-2015): “Química Organometálica y Catálisis”.*
- 4. Proyecto PAO-2022-1389. UAEH.*

Agradecimientos

Quisiera iniciar esta dedicatoria a mi familia, a mis padres José Luis Luna y Alejandra Hernández quienes siempre han mostrado paciencia con mis proyectos, no han dejado de apoyarme y ayudarme, a ustedes y a mis abuelos, mi hermana y mis tíos es a quienes pienso al momento de escribir este trabajo pues ustedes han formado este carácter que nunca se da por vencido y siempre busca más, que no se conforma, es lo que caracteriza a esta familia y siempre voy a estar feliz de pertenecer a ella.

Doctora Gloria, doctor Zuno, los agradecimientos se extenderían mucho si llegara a mencionar todo lo que han hecho por mí, si no fuera por las palabras de la doctora Gloria durante mi segundo semestre probablemente ya estaría estudiando enfermería o derecho, quiero agradecerles por creer en mí a pesar de no ser mejor estudiante o el más hábil, quiero prometerles que hare lo mejor para nunca fallarles y demostrarles que merezco estar en el laboratorio 4.

También quiero agradecer a mi comité, al doctor Guadalupe y a la doctora Susana, por apoyar esta tesis y ayudar a mejorarla de una u otra forma, espero poder desarrollar este proyecto e investigación más con sus opiniones y observaciones para que cada vez pueda ser mejor.

Esta tesis nunca habría concluido si no hubiera tenido la ayuda de los todos los chicos de posgrado, a quienes considero mi segunda familia, quienes nunca dejaron de animarme y motivarme a mejorar, gracias Milton por decirme que todo siempre estará bien, gracias Molina eres la imagen misma de perseverancia y de que todo es posible, gracias Pao sin ti nunca habría llegado a este lugar y conocido a todas estas personas, tal vez nunca te lo he dicho, pero eres una gran amiga, te has preocupado mucho por mí y eso siempre lo voy a valorar. Gracias a Erick quien a pesar de no ser mi asesor me apoyabas siempre que podías, sin ti el laboratorio y mis días serían muy aburridos y también quiero mencionar a la doctora, maestra, digo Mari, a quien nunca podría olvidar, fuiste la mejor persona, le enseñaste a este pobre chico de licenciatura como moverse y como trabajar en el laboratorio, además de siempre escuchar mis problemas y entenderlos, espero poder algún día ser tan buen químico y persona como tú y tu señor F, también gracias a Betty y Mariana por ser las mejores vecinas de mesa y siempre responder a mis buenos días.

Amigos y compañeros de la carrera, ustedes han hecho que estudiar química siempre fuera más divertido y nada tedioso, Vero, Wendy, Alan, Ale, Vane, Cris, Luis y David quiero que sepan que fue grandioso el tiempo que pase con ustedes, la persona que soy ahora se formó con el tiempo y ustedes formaron una parte de ella, por sus aportes a mi vida quiero mencionarlos en este pequeño trabajo. Hay personas que en poco tiempo se vuelven muy importantes Benjamín, Nora, Jharet, Andy ustedes son esas personas espero tener más oportunidades para conocerlos mejor y crear una buena amistad.

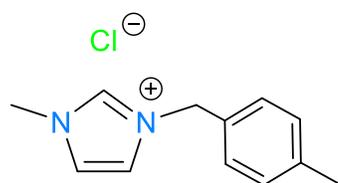
Migue, Julio a pesar de tantos años su amistad y ustedes siguen aquí conmigo, no los merezco, pero sé que siempre puedo contar con ustedes y ustedes conmigo, Ale, Gabriel, Ricardo gracias por jugar conmigo todas las noches ustedes me sacan el estrés con risas y buenos momentos.

Índice

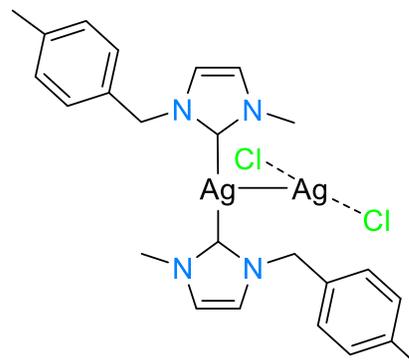
| | |
|--|-----------|
| Índice de compuestos | 3 |
| Resumen..... | 4 |
| Abreviaturas y símbolos..... | 5 |
| 1. Introducción..... | 6 |
| Generalidades | 7 |
| 1.1. Clasificación de los carbenos | 8 |
| 1.2. Síntesis de complejos metálicos NHCs..... | 9 |
| 1.3. Aplicaciones de los carbenos NHC..... | 11 |
| 1.4. Fluorescencia..... | 13 |
| 1.5. NHC-M y la fluorescencia | 14 |
| 2. Antecedentes..... | 16 |
| 2.1. Carbenos de tipo NHC de Ag(I). | 16 |
| 3. Objetivos..... | 19 |
| 3.1. Objetivo general | 19 |
| 3.2. Objetivos específicos | 19 |
| 4. Parte experimental | 20 |
| 4.1. Materiales y reactivos | 20 |
| 4.2. Equipos | 20 |
| 5. Metodología | 22 |
| 5.1. Síntesis de {MBzMeIm}Cl (1). | 22 |
| 5.2. Síntesis de {MBz ₂ Im}Cl (2)..... | 23 |
| 5.3. Síntesis de [Ag(MBzMeIm) ₂][AgCl ₂] (1a). | 24 |
| 5.4. Síntesis de [AgCl(MBz ₂ Im)] ₂ (2a)..... | 25 |
| 6. Discusión de resultados..... | 26 |
| 6.1. Síntesis de [MBzMeIm]Cl (1). | 26 |
| 6.1.1. Caracterización espectroscópica por IR de [MBzMeIm]Cl (1)..... | 26 |
| 6.1.2. Caracterización espectroscópica de RMN de {MBzMeIm}Cl (1) en CDCl ₃ | 27 |
| 6.1.3. Caracterización espectroscópica de RMN de {MBzMeIm}Cl (1) en D ₂ O. | 30 |
| 6.1.4. Caracterización de las propiedades fluorescentes de 1..... | 32 |
| 6.2. Síntesis de [Ag(MBzMeIm) ₂][AgCl ₂] (1a). | 34 |
| 6.2.1. Caracterización por espectroscopia de IR de [Ag(MBzMeIm) ₂][AgCl ₂] (1a). | 34 |

| | | |
|-----------|--|----|
| 6.2.2. | <i>Caracterización por RMN ¹H y ¹³C{¹H} del compuesto [Ag(MBzMelm)₂][AgCl₂] (1a) en CDCl₃.</i> | 35 |
| 6.2.3. | <i>Caracterización por difracción de rayos X de monocristal de Ag(MBzMelm)₂[AgCl₂] (1a).</i> | 38 |
| 6.3. | Síntesis de {MBz ₂ Im}Cl (2). | 39 |
| 6.3.1. | <i>Caracterización espectroscópica por IR de [MBz₂Im]Cl (2).</i> | 40 |
| 6.3.2. | <i>Caracterización por RMN ¹H y ¹³C{¹H} de [MBz₂Im]Cl (2) en CDCl₃.</i> | 40 |
| 6.3.3. | <i>Caracterización por difracción de rayos X de monocristal de [MBz₂Im]Cl·H₂O (2).</i> | 44 |
| 6.3.4. | <i>Caracterización de las propiedades fluorescentes.</i> | 45 |
| 6.4. | Síntesis de [AgCl(MBz ₂ Im)] ₂ (2a). | 46 |
| 6.4.1. | <i>Caracterización por espectroscopía de IR de [AgCl(MBz₂Im)]₂ (2a).</i> | 47 |
| 6.4.2. | <i>Caracterización por RMN ¹H y ¹³C{¹H} de [AgCl(MBz₂Im)]₂ (2a) en CDCl₃.</i> | 48 |
| 7. | Conclusión | 52 |
| 8. | Bibliografía | 53 |
| 9. | Anexos | 59 |
| 9.1. | Datos cristalográficos de los compuestos obtenidos 1a y 2a. | 59 |
| 9.2. | Distancias y ángulos de enlace de 1a | 61 |
| 9.3. | Espectros de RMN en 2D del compuesto {MBzMelm}Cl (1) en D ₂ O. | 62 |
| 9.4. | Espectros de absorción y emisión normalizados del compuesto [MBz ₂ Im]Cl (2) | 63 |

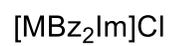
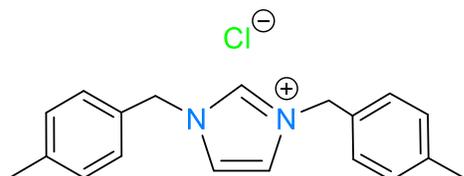
Índice de compuestos



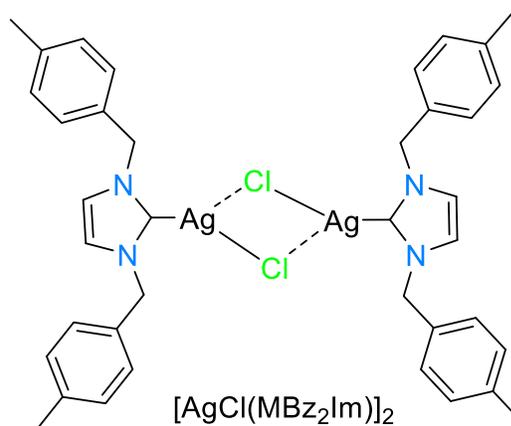
(1)



(1a)



(2)



(2a)

Resumen

En este trabajo se describe la síntesis y caracterización en solución y en estado sólido de las sales de imidazolio {MBzMelm}Cl (**1**) y {MBz₂Im}Cl (**2**), sintetizadas a partir de 1-metilimidazol y 1*H*-imidazol respectivamente, en presencia de 1-(clorometil)-4-metilbenceno.

También, se describe la síntesis y caracterización en solución y en estado sólido de los carbenos *N*-heterocíclicos de plata (I) [Ag(MBzMelm)₂][AgCl₂] (**1a**) y [AgCl(MBz₂Im)]₂ (**2a**) partiendo de las sales de imidazolio **1** y **2** en presencia de óxido de plata (I).

Los compuestos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas convencionales de IR, RMN de ¹H y ¹³C{¹H} y por DRX de monocristal.

Se llevó a cabo el estudio de actividad fluorescente de los compuestos obtenidos mediante pruebas de UV-vis, fluorescencia y cálculos de rendimiento cuántico.

Abreviaturas y símbolos

| | |
|-----------------------------------|---|
| Δ | Calor |
| ° | Grados |
| °C | Grados centígrados |
| A | Absorbancia |
| Å | Angstrom |
| d | Señal doble (RMN) o banda débil (IR) |
| DRX | Difracción de rayos X de monocristal |
| f | Banda fuerte (IR) |
| gCOSY | Gradient Correlation Spectroscopy (por sus siglas en inglés) |
| gHMBC | Gradient Heteronuclear Multiple Bond Correlation (por sus siglas en inglés) |
| gHSQC | Heteronuclear Simple Quantum Coherence (por sus siglas en inglés) |
| gr | Gramos |
| Hz | Hertz |
| IR | Infrarrojo |
| j | Constante de acoplamiento |
| m | Señal múltiple (RMN) o banda media (IR) |
| MHz | Mega Hertz |
| mL | Mililitros |
| NHC | Carbeno- <i>N</i> heterocíclico |
| nm | Nanómetros |
| π | Enlace pi |
| ppm | Partes por millón |
| RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ | Resonancia magnética nuclear de ^{13}C |
| RMN ^1H | Resonancia magnética nuclear de ^1H |
| s | Señal simple (RMN) |
| st | Banda de estiramiento (IR) |
| THF | Tetrahidrofurano |
| UV-vis | Ultravioleta visible |
| X | Halógeno o PF_6 |
| σ | Enlace sigma |

1. Introducción

Durante las últimas décadas, el estudio de la química de los carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) se ha tornado interesante debido a la estabilidad de los compuestos organometálicos que pueden formar con una gran variedad de metales de transición. Por lo anterior se han estudiado ampliamente como ligantes por su fácil modificación, lo que le otorga propiedades químicas y físicas únicas y diferentes al material de partida¹, lo que ha propiciado un área de investigación de gran crecimiento en los últimos años.

Los derivados imidazólicos son una familia importante de compuestos heterocíclicos con aplicaciones biológicas debido a que presentan propiedades bioactivas de sus complejos organometálicos o para las ciencias de los materiales por sus propiedades fluorescentes observadas en sus compuestos con metales como el Fe, Cu, Zr, entre otros², lo que ha permitido el estudio de una gran diversidad de NHC unidos con centros metálicos.

En la literatura se propone la síntesis de sales cuaternarias derivadas de imidazol con sustituyentes aromáticos para llevar a cabo la formación de sales simétricas o asimétricas de imidazolio las cuales en presencia de un centro metálico forman complejos carbénicos de tipo *N*-heterocíclico (NHC)³. Los complejos NHC-Ag(I) son de gran interés por su relativa estabilidad y porque se han empleado en reacciones de transmetalación con otros centros metálicos para llevar a cabo la formación de complejos de tipo NHC-M⁴, donde M puede ser oro o algún centro metálico.

Además, se han descrito estudios en donde las sales de imidazolio y sus correspondientes complejos de NHC-Ag(I) pueden llegar a presentar propiedades fluorescentes, lo cual vuelve de interés el estudio de este tipo de compuestos.

Generalidades

En la química organometálica los carbenos se consideran como ligantes neutros divalentes en los que el átomo de carbono tiene solo seis electrones en su capa de valencia, puede presentar una geometría lineal (I) o angular (II), ver figura 1. En la geometría lineal, el carbono carbenico, posee una hibridación de tipo sp con dos orbitales p degenerados, mientras que en la angular el átomo de carbono posee una hibridación sp^2 que hace que estos dos orbitales, ahora denominados $p\pi$ y σ , y dejen de estar degenerados⁵.

En particular el que se conoce como orbital σ adquiere un mayor carácter s y se estabiliza, mientras que el $p\pi$ se mantiene inalterado⁵ Gran parte de los carbenos tienen una estructura tipo angular y su multiplicidad depende de la diferencia energética entre el estado singulete y el triplete, que a su vez será determinada por factores electrónicos y estéricos de los sustituyentes del carbeno.

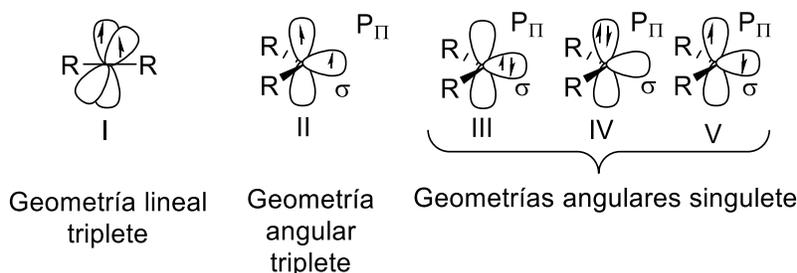


Figura 1. Representación de los orbitales σ y p .

En años recientes una familia importante de carbenos metálicos que ha sido estudiada y que muestra gran estabilidad en la formación de sus complejos, son los carbenos N-heterocíclicos (NHC), los cuales pueden tener anillos de 5 y 6 miembros en donde se encuentran varios heteroátomos; particularmente con nitrógeno los derivados sustituidos de imidazol son de los ligantes precursores de carbenos que más se han estudiado.

Una ventaja de los carbenos frente a otros ligantes como son las fosfinas es que pueden formar complejos con metales de transición en estados de oxidación altos y bajos, incluso con metales alcalino-térreos y algunos lantánidos. Debido a la estabilidad que presentan los carbenos otorgada por sus sustituyentes, y por la asociación con metales de transición; estas especies químicas son importantes a nivel de la química sintética⁶.

ser grupos alquílicos o átomos de hidrógeno. Ambos forman un enlace de naturaleza covalente, y se encuentran en estado triplete, figura 3.

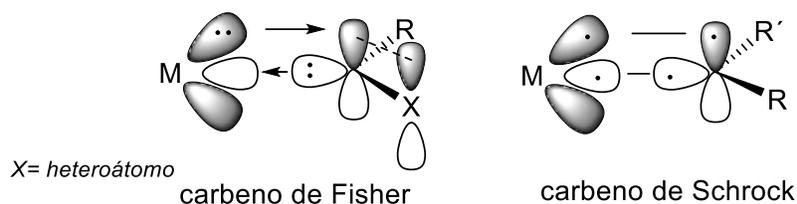


Figura 3. Estructuras de los carbenos tipo Fisher y tipo Schrock.

Los carbenos *N*-heterocíclicos, son similares a los de tipo Fischer y químicamente se comportan como carbenos nucleofílicos o de Schrock. Estos carbenos actúan como donadores de electrones, presentan estabilidad térmica, efecto estérico mayor a las fosfinas y enlaces fuertes formados con metales. El uso de carbenos de tipo *N*-heterocíclicos como ligantes para formar complejos con metales de transición fue descrito por Öfele y Wanzlick en 1968⁸, pero fue hasta 1991, que se aisló un carbeno *N*-heterocíclico de tipo imidazólico estable por Arduengo y colaboradores⁹, aumentando de manera exponencial el desarrollo y aplicaciones de este tipo de compuestos⁷.

Los carbenos *N*-heterocíclicos derivados de imidazolio están conformados por anillos de 5 miembros, como imidazol-2-ilideno y el imidazolidin-2-ilideno como se muestra en la figura 4, que han tenido un amplio desarrollo en sus métodos de síntesis, debido a la elevada estabilidad y de la facilidad con que pueden funcionar como catalizadores, lo que permite introducir quiralidad en su estructura o preparar carbenos NHC con diferentes grupos funcionales que les permitan comportarse como ligantes polidentados.

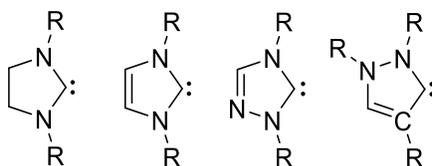


Figura 4. Carbenos *N*-heterocíclicos.

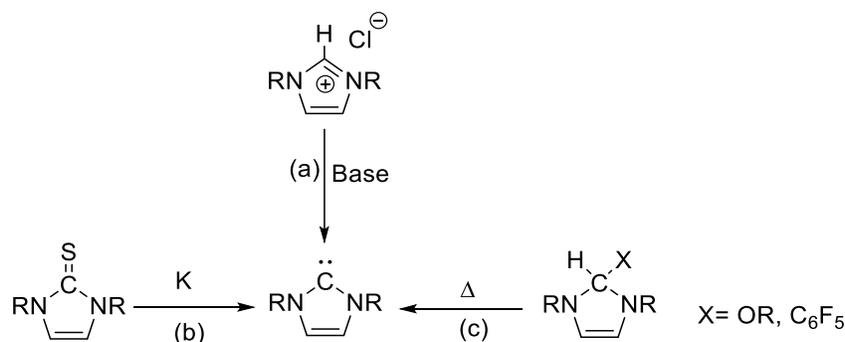
1.2. Síntesis de complejos metálicos NHCs

Desprotonación in-situ de sales de imidazolio con una base: La desprotonación *in-situ* permite tener la ruta más simple al no tener que aislar el carbeno libre. Así, en el medio de

reacción se tiene un complejo metálico en presencia de una base como trietilamina, *tert*-butóxido, hidruro o carbonato. A su vez el metal debe poseer un ligante fácilmente reemplazable para coordinarse³.

Uso de carbenos libres aislados: La formación de NHCs libres puede realizarse por diversos métodos como se muestra en la esquema 1, en ocasiones el uso de métodos menos comunes puede aportar algún tipo de ventaja:

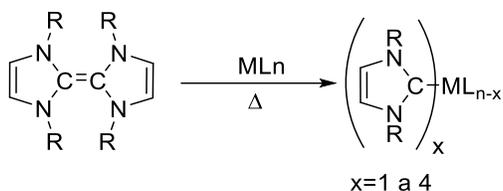
- La desprotonación de una sal de imidazolio precursora (ruta a) es la forma más común y requiere de una base fuerte y condiciones anhidras, la primera síntesis con esta metodología fue propuesta por Arduengo en 1993¹⁰.
- La desulfuración reductiva de tioureas con potasio fundido (ruta b) a reflujo en THF, tienen la ventaja de que los subproductos son insolubles en el medio de reacción¹¹.
- La termólisis que propicia la alfa eliminación de fluoroarilos y alcoholes (ruta c) son útiles cuando se requiere evitar bases para proteger grupos funcionales^{12,13}.



Esquema 1. Síntesis de complejos NHC con el uso de carbenos libres.

El enlace del metal al carbeno libre se ve facilitado por su basicidad, intercambiándose por un ligante desplazable formando el complejo metal-NHC por intercambio de ligantes.

Método de Lappert: Lappert y colaboradores^{14,15} estudiaron y desarrollaron la síntesis de complejos NHC a partir del tratamiento de olefinas con complejos que tengan metales de transición, la reacción ocurre por calentamiento, lo que ocasiona la ruptura del enlace débil C=C de la olefina y conduce a la formación del carbeno libre que se une al complejo metálico presente en el medio de reacción como se muestra en el esquema 2, todos los grupos NHC obtenidos por este método son saturados.

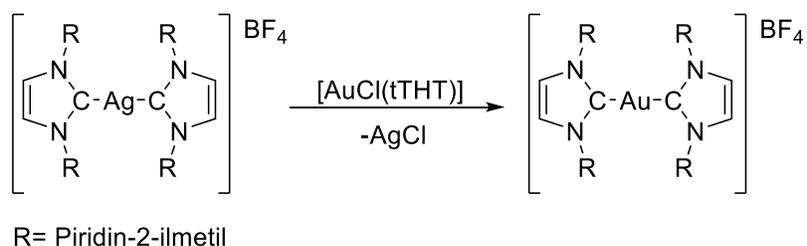


Esquema 2. Síntesis de complejos de tipo NHC por el método de Lappert.

Adición oxidativa de sales de imidazolio: los metales del grupo 10 que tienen estados de oxidación cero, pueden reaccionar con sales de imidazolio a través de calentamiento, basándose en la adición oxidativa del enlace C-H al centro metálico, Cabe destacar que también esto se observa en enlaces C-halógeno, C-S y C-C.

Transferencia de NHC por transmetalación

Las reacciones de transmetalación se pueden llevar a cabo a partir de un complejo metálico con ligantes NHC que reaccionan con fragmentos organometálicos que posean un metal más electronegativo que el que se encuentra en el NHC-M, esto con el fin de favorecer el intercambio metálico, la precipitación del halogenuro correspondiente debido a la termodinámica de la reacción. Por estas razones es que los mejores complejos como agentes de transmetalación son los de plata¹⁶ y puede interactuar con diferentes iones metálicos como Au(I), Cu(I), Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Rh(III), Ir(I), Ir(III), Ru(II), Ru(III) y Ru(IV)¹⁷ un ejemplo de esta síntesis se muestra en el esquema 3.

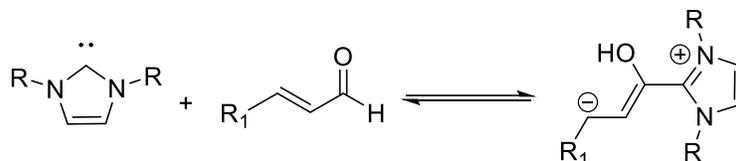


Esquema 3. Síntesis de complejo de Au(I) por transmetalación.

1.3. Aplicaciones de los carbenos NHC

Los carbenos *N*-heterocíclicos tienen una gran importancia en muchos campos de la química, como compuestos organometálicos, en catálisis y como agentes bioinorgánicos. Los NHC se han utilizado ampliamente en catálisis orgánica¹⁸, especialmente en reacciones de condensación, debido a su naturaleza nucleófila que permite que estos NHC reaccionen

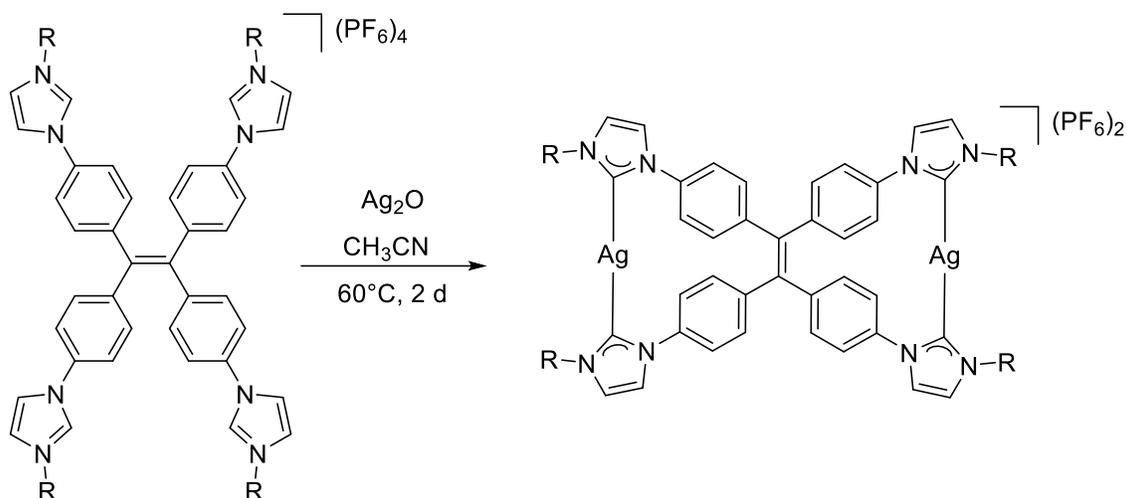
con diferentes tipos de electrófilos. Las reacciones de condensación más estudiadas con NHC son la condensación de benzoína, la reacción de Stetter y reacciones que utilizan homoenolatos¹⁹ (esquema 4).



Esquema 4. Síntesis de un homoenolato.

Los complejos de plata(I) de carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) han sido ampliamente investigados debido a sus aplicaciones exitosas en química bioorganometálica y su efectividad como agentes de transferencia de carbeno²⁰. Han recibido mucha atención debido a su notable actividad anticancerígena y antibacteriana contra numerosos patógenos²¹. Diversos estudios biológicos con complejos de NHC-Ag(I) se basan en los antecedentes históricos de que la plata elemental y sus sales se han usado por su potencial para proteger de infecciones los ojos de los recién nacidos, así como por sus propiedades antimicrobianas, predominantemente contra las úlceras crónicas, quemaduras extensas y heridas en general²². Una notable actividad de complejos de NHC de plata(I) contra bacterias, hongos y levaduras de ha observado debido a que se propone existe una liberación lenta de cationes de plata a través de la membrana celular, que interfiere con el sistema de transporte de electrones de la célula y también interactúa con grupos tiol de las enzimas vitales de las bacterias provocando su muerte²³.

Otro ejemplo de las aplicaciones de los NHC es en la ciencia de los materiales, más específicamente en materiales emisores de luz organometálicos que derivan de ligantes NHC sustituidos con grupos funcionales como lo es el tetrafeniletileno (TPE), que es un cromóforo utilizado por su alta fluorescencia y estudiado por sus aplicaciones potenciales como sensores y sondas fluorescentes en diodos emisores de luz (LED)²⁴. Originalmente el complejo se encontraba funcionalizado con oligoureas²⁵, pero este grupo funcional mostraba una débil fluorescencia o incluso ausencia de ella²⁶, hasta que el estudio de complejos con plata, preparados con sales de tetraimidazolio con puentes de TPE formaron compuestos NHC dinucleares de tetracarbeno que exhibieron valores de fluorescencia de 47%²⁷ (esquema 5).



Esquema 5. Diagrama de reacción de NHC dinuclear de tetracarbeno.

1.4. Fluorescencia

La luminiscencia es un fenómeno que combina la absorción con la emisión, ya que el átomo, ion o molécula pasa al estado excitado absorbiendo fotones, y regresa al estado basal emitiéndolos. Según la energía de los fotones emitidos, se pueden producir fenómenos de fluorescencia resonante, fluorescencia normal y fosforescencia²⁸.

Existen dos tipos principales de fluorescencias y cada una presenta características energéticas que diferencian y que la energía de la fluorescencia normal es menor que la fluorescencia resonante. La fluorescencia en ambos casos parte de la idea que la molécula tiene todos sus electrones con espines apareados; por lo que se dice que se encuentra en estado singulete, que para la mayoría de los compuestos también se le conoce como el estado basal. Cuando la molécula tiene dos electrones con espines no apareados la molécula se encuentra en estado triplete, de menor energía que el estado singulete, debido a que dos electrones con espines apareados tienen mayor energía que dos no apareados²⁹.

Fluorescencia resonante: Se produce cuando una molécula absorbe energía pasando a un estado excitado y vuelve a su estado basal mediante la emisión de un fotón de la misma energía que el fotón absorbido²⁸.

Fluorescencia normal: Si la molécula excitada se encuentra en solución rodeada de gran número de moléculas cercanas, pierde fácilmente energía vibracional por colisiones, y cae

al nivel más bajo de energía vibracional en el estado excitado. A este proceso se le conoce como relajación vibracional³⁰.

Cuando parte de la energía se eliminó por relajación la molécula sufre una transición del estado excitado de mayor energía a un estado excitado de menor energía. Dicha transición se conoce como conversión interna. Otra parte de la energía se pierde rápidamente por relajación vibracional hasta llegar al nivel más bajo de energía vibracional en el estado excitado. Cuando la molécula vuelve desde este estado excitado de menor energía al estado basal, emite un fotón y se produce lo que se conoce como fluorescencia normal²⁷.

1.5. NHC-M y la fluorescencia

De acuerdo con Halter y colaboradores³¹, existen en el caso de los complejos metal-NHC tres tipos de complejos luminiscentes: complejos bioactivos que muestran luminiscencia nativa y complejos bioactivos que se vuelven luminiscentes después de la adición de cromóforos orgánicos u organometálicos.

Los complejos bioactivos NHC-metal que muestran luminiscencia nativa están relacionados con estudios de luminiscencia de la distribución intracelular de complejos NHC-metal biológicamente activos que fue informado por Barnard y colaboradores³². Explicando el diseño de ligantes biscarbano cíclicos para la estabilización de complejos dinucleares de oro (figura 5), donde la luminiscencia nativa de estos complejos probablemente se deba a interacciones aurofílicas.

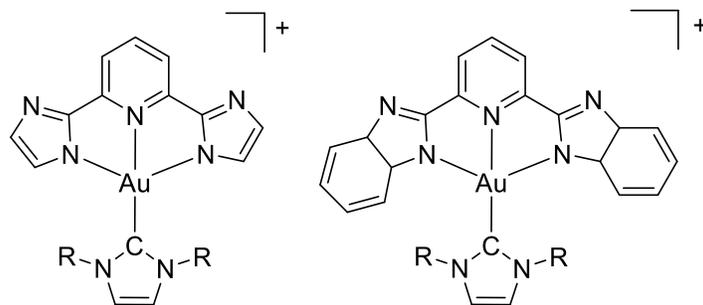


Figura 5. Complejos catiónicos NHC-Au que muestran luminiscencia.

Los NHC-complejos metálicos con cromóforos orgánicos, son diseñados con cambios en las reacciones de intercambio de metales o ligantes en la esfera de coordinación que dan como resultado una emisión de fluorescencia modulada como se muestra en la figura 6, lo que permite la observación de reacciones químicas que involucran complejos metálicos

marcados con fluoróforos. Un ejemplo de esto es el grupo antracénilo fluorescente en la posición N(1) de un ligante NHC^{33,32}.

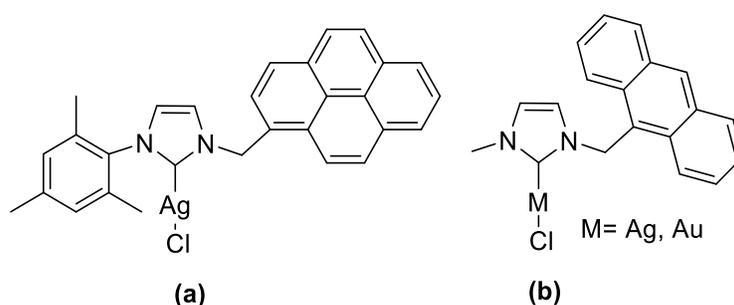
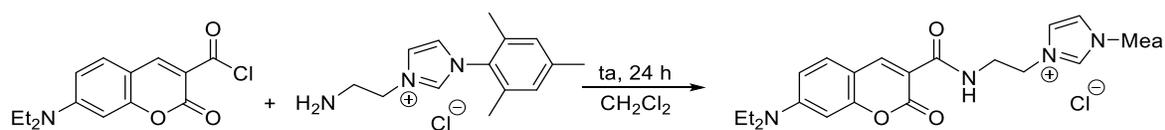


Figura 6. NHC sustituido con pireno(a) y un NHC con un grupo antracénilo (b).

Los NHC-complejos metálicos con cromóforos organometálicos, son una forma de hacer luminiscente una molécula bioactiva por la unión de un colorante de tipo organometálico.

Con respecto al origen de la de la fluorescencia para el caso de fluoróforos, se ha establecido que la densidad de electrones en el centro metálico o más precisamente: las energías relativas HOMO-LUMO de un fluoróforo unido a un metal, son la principal causa de los cambios en la emisión de complejos con fluoróforos³¹. Un caso muy interesante de este tipo de reacciones es el de la cumarina que es un fluoróforo lipófilico conocido cuyas propiedades de fluorescencia pueden modificarse fácilmente para permitir la excitación de la fluorescencia con luz ultravioleta³⁴. Para esto Halter y colaboradores llevaron a cabo la síntesis de la sal de imidazolio sustituida con cumarina (esquema 6), haciendo reaccionar la sal con cloruro de ácido cumarínico en CH_2Cl_2 como disolvente a temperatura ambiente durante 24 h, el producto de reacción funciona como fuente para varios NHC con diferentes metales, como AuCl , $\text{IrCl}(\text{CO})_2$, $\text{PdCl}(\text{alil})$ etc.

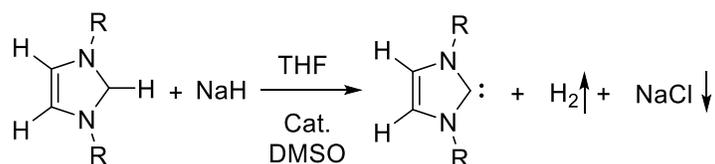


Esquema 6. Síntesis de una sal de imidazolio con cumarina.

2. Antecedentes

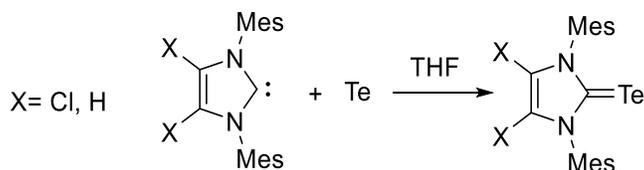
2.1. Carbenos de tipo NHC de Ag(I).

Arduengo y colaboradores fueron los primeros en aislar el primer carbeno *N*-Heterocíclico cristalino y estable en 1991. El proceso que llevó a cabo para obtenerlo fue a partir de la desprotonación del cloruro de 1,3-di-1-adamantilimidazolio en THF a temperatura ambiente con DMSO como catalizador en forma de anión en presencia de hidruro de sodio (esquema 7), también indica que se puede lograr con terc-butóxido de potasio en THF para obtener un rendimiento del 96 %⁹.



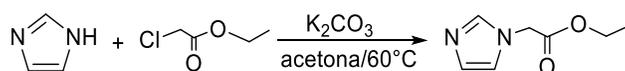
Esquema 7. Esquema de reacción del primer carbeno libre por Arduengo y colaboradores.

Debido a que sus primeros NHC resultaron ser bastante sensibles al aire y a la humedad, en 1997 sintetizó carbenos más estables³⁵ demostrando que se pueden usar sustituyentes distintos en los nitrógenos para estabilizar el centro carbénico como se muestra en el esquema 8.



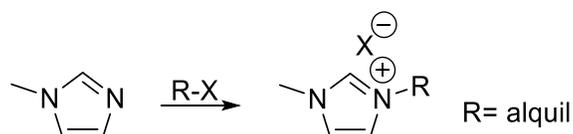
Esquema 8. Síntesis de carbenos libres estables al medio por Arduengo y colaboradores.

Pathak y colaboradores¹, propusieron la síntesis de compuestos *N*-sustituidos derivados de imidazol, en el esquema 9, se describe la reacción de 1*H*-imidazol-1-il y cloroacetato de etilo en acetona a reflujo, en presencia de K₂CO₃ anhidro para la formación de derivados de *N*-alquil-imidazol.



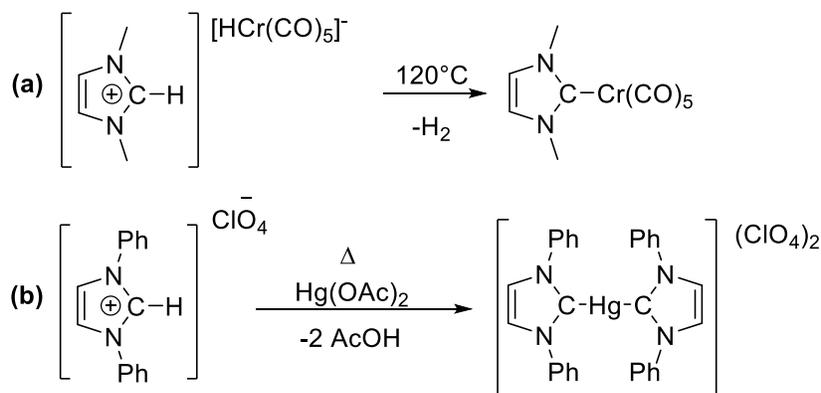
Esquema 9. Síntesis de imidazoles *N*-sustituidos.

Una vez obtenido el compuesto *N*-sustituido se puede llevar a cabo la cuaternización del nitrógeno para la síntesis de sales de azolio simétricas o asimétricas, siguiendo la metodología descrita por González-Abrego³⁶, quien llevo a cabo la síntesis de sales de imidazolio asimétricas a partir de *N*-metilimidazol y un halogenuro de alquilo (R-X), a través de una sustitución nucleofílica de tipo S_N2 y bajo condiciones suaves de reacción, ver esquema 10.



Esquema 10. Síntesis de sales de imidazolio asimétricas a partir de *N*-metilimidazol.

A pesar de que los carbenos fueron aislados en 1991, 23 años antes, en 1968 fue sintetizado el primer M-NHC por Wanzlick y Öfele siendo hoy en día su metodología una de las principales rutas sintéticas, y se basa en la desprotonación de la sal de imidazoles correspondiente para después ser estabilizado por coordinación a un centro metálico. Fue así como el grupo de Wanzlick a partir del perclorato de 1,3-difenilimidazolio y acetato de mercurio en DMSO como disolvente, sintetizó el NHC de mercurio sin necesitar una base externa para producir el carbeno de forma *in situ*³⁷, ver el esquema 11(b). Mientras que Öfele a partir de la metodología de Wanzlick propuso la síntesis de un NHC de cromo³⁸ utilizando 1,3-dimetilimidazolio y [CrH(CO)₅]⁻, como se muestra en el esquema 11(a).

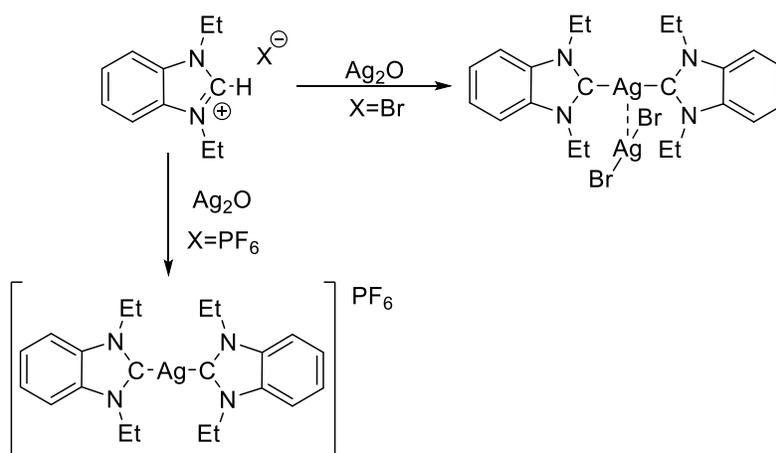


Esquema 11. Síntesis de NHC de Hg de Wanzlick (a) y de Cr de Öfele (b).

Los complejos *N*-heterocíclicos de plata son un caso particular de complejos carbénicos y se consideran relativamente nuevos, durante varios años se ha despreciado este metal por su baja actividad catalítica, pero se ha encontrado que los carbenos NHC-Ag(I), pueden

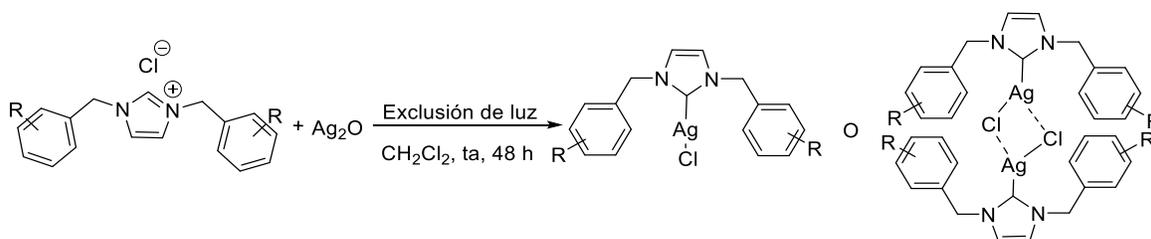
servir como potenciales agentes antibacterianos y también anticancerígenos, por su estabilidad comparable a enlaces de hidrógeno, dando lugar a su uso en área de la medicina³⁹.

Una de las rutas de síntesis más interesantes que proporcionan complejos de plata es la vía del Ag_2O , que es utilizado como fuente de plata y base al mismo tiempo en presencia de una sal de imidazolio teniendo como posibles contraiones halogenuros o PF_6^- , a partir de que Wang & Lin los describieron como agentes de transferencia de carbenos que se muestra en el esquema 12, se transformaron en un método eficiente de síntesis que no necesita del uso de bases fuertes o atmósferas inertes además de dar la posibilidad de obtener carbenos de plata bis o mono según el tipo de contraión⁴⁰, en complejos carbénicos derivados de bencimidazolio se pueden tener como posibles contraiones bromuro o PF_6^- .



Esquema 12. síntesis de complejos NHC utilizando Ag_2O .

También se ha descrito la síntesis de complejos Ag-NHC por Li y colaboradores⁴¹ derivados de la reacción entre una sal de imidazolio con Ag_2O en CH_2Cl_2 con exclusión de la luz a temperatura ambiente durante 48 h, lo que produce complejos monoméricos o diméricos (esquema 13).



Esquema 13. Síntesis de carbenos imidazólicos de Ag.

3. Objetivos

3.1. *Objetivo general*

Sintetizar sales cuaternarias derivadas de imidazol simétricas y asimétricas y estudiar su reactividad hacia derivados de plata (I) para la obtención de carbenos metálicos *N*-heterocíclicos con potenciales propiedades fluorescentes.

3.2. *Objetivos específicos*

1. Sintetizar la sal asimétrica de imidazolio {MBzMelm}Cl (**1**), a partir de 1-metilimidazol y cloruro de 4-metilbencilo, ver figura 7.
2. Sintetizar la sal simétrica de imidazolio {MBz₂Im} (**2**), a partir de 1H-imidazol y cloruro de 4-metilbencilo, ver figura 7.
3. Sintetizar los carbenos *N*-heterocíclicos de Ag(I) a partir de las sales de imidazol **1** y **2** en presencia de Ag₂O.
4. Caracterizar los compuestos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas convencionales como: espectroscopía de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) y difracción de rayos X de monocristal (DRX) cuando sea posible.
5. Analizar las propiedades fluorescentes de los compuestos obtenidos.

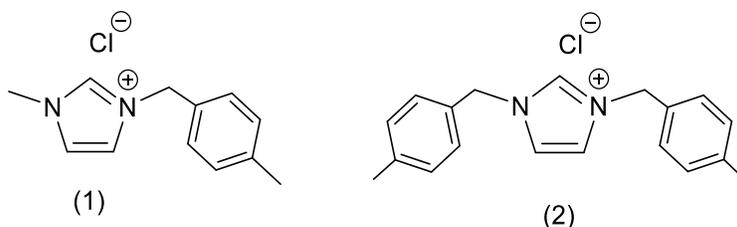


Figura 7. Sal asimétrica **1** y sal simétrica **2**, obtenidas a partir 1-metilimidazol, 1H-imidazol y cloruro de 4-metilbencilo.

4. Parte experimental

4.1. Materiales y reactivos

Las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte empleando técnicas de Schlenk. El material utilizado se secó previamente a una temperatura de 110°C aproximadamente durante 12 h para favorecer condiciones anhidras.

Los disolventes utilizados fueron: CH₂Cl₂, hexano, THF y acetona, se secaron y purificaron a partir de la metodología establecida⁴². Tanto el CH₂Cl₂ como el THF se secaron con hojuelas de sodio metálico, y la acetona se secó con carbonato de potasio. Algunos disolventes como tolueno, benceno y acetato de etilo anhidrido son grado reactivo marca Aldrich.

4.2. Equipos

Todos los productos de reacción se caracterizaron a partir de técnicas convencionales de espectroscopía como infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) y difracción de rayos X de monocristal (DRX).

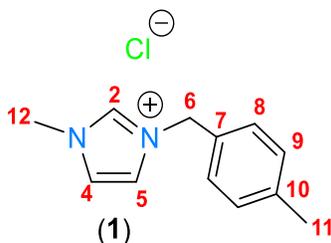
El equipo utilizado para los espectros de infrarrojo de los compuestos **1**, **1a**, **2** y **2a** en un espectrómetro GX Perkin Elmer FT-IR system. Los estudios de resonancia magnética nuclear se realizaron en un equipo Bruker 400 MHz, para los núcleos ¹H (400 MHz) y ¹³C (100 MHz) y se utilizó CDCl₃ y D₂O.

Los datos de difracción de rayos X de monocristal para el compuesto **1a** fueron colectados en un difractómetro Bruker D8 Venture utilizando una radiación MoK α ($\lambda=0.71073$ Å). Los datos se analizaron mediante el software Bruker APEX3⁴³. Se aplicó un método de corrección de absorción semiempírico (SADABS)⁴⁴. La estructura se resolvió mediante métodos directos, y se refinó mediante procedimientos de mínimos cuadrados en procedimientos F² utilizando el paquete SHELX-2014-7^{45,46}. Los programas cristalográficos se utilizaron bajo el paquete WINGX⁴⁷. Para **2** los datos fueron recolectados en un difractómetro Oxford Diffraction CCD Gemini con radiación de Mo-K α monocromática con grafito, los datos se integraron, escalaron, ordenaron y promediaron mediante el paquete de software CrysAlis. La estructura de resolución con el programa de soluciones de estructura SHELXT⁴⁶ utilizando métodos directos y se refinó con el paquete de refinamiento SHELXL⁴⁸ mediante la minimización de mínimos cuadrados con Olex⁴⁹.

Los espectros de UV-Vis de los compuestos **1** y **2** se obtuvieron en un espectrofotómetro Lambda XLS, los datos se analizaron en el software Lambda XLS PVC. La colección de datos de fluorescencia se realizó en un espectro de fluorescencia LS-55 con un software PerkinElmer, FL WinLab™, y como fuente de luz una lámpara de pulso de xenón.

5. Metodología

5.1. Síntesis de {MBzMelm}Cl (1).



La síntesis de cloruro de 3-(4-metilbencil)-1-metil-1H-imidazolio (1) se llevó a cabo en un matraz Schlenk a partir de 1 g (0.012 mol) de 1-metilimidazol y 2.38 mL (0.018 mol) de 1-(clorometil)-4-metilbenceno con una estequiometría 1:1.5, a reflujo en 4 mL de THF con agitación durante 24 h. Al término del tiempo de reacción se evaporó a vacío, obteniendo un líquido viscoso color amarillo con un rendimiento del 97%.

Peso molecular: 222.632 g/mol

Punto de fusión: 37 °C

Datos espectroscópicos

RMN ^1H (D_2O , 400 MHz) δ (ppm): 8.73 (1H, H², s), 7.38 (1H, H⁴, s), 7.27 (2H, H_A^B, AB), 7.20 (2H, H_B⁹, AB), 5.25 (2H, H⁶, s), 3.82 (1H, H¹², s), 2.24 (1H, H¹¹, s).

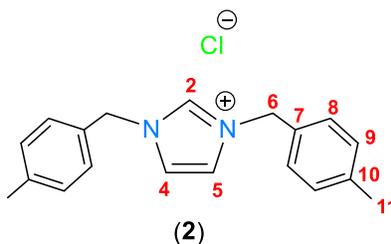
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (D_2O , 100 MHz) δ (ppm): 139.5 (C¹⁰), 135.7 (C²), 130.6 (C⁷), 129.8 (C⁹), 128.7 (8), 123.8 (C⁴), 122.0 (C⁵), 52.5 (C⁶), 35.7 (C¹²), 20.3 (C¹¹).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 10.49 (1H, H², s), 7.43 (1H, H⁴, s), 7.30 (2H, H⁸, d, $^3J_{\text{H-H}}=7.7$ Hz), 7.26 (1H, H⁵, s), 7.12 (2H, H⁹, d, $^3J_{\text{H-H}}=7.7$ Hz), 5.46 (2H, H⁶, s), 4.01 (1H, H¹², s), 2.27 (1H, H¹¹, s).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 139.5 (C¹⁰), 137.9 (C²), 130.2 (C⁷), 130.1 (C⁹), 129.0 (C⁸), 123.6 (C⁴), 121.7 (C⁵), 52.9 (C⁶), 36.6 (C¹²), 21.1 (C¹¹).

IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3080-3030 (m, st, C-H_{ar}), 2963 (m, st, C-H), 1558 (m, st, C=N), 1449 (m, st, C=C y C=N), 1147 (f, st, C-N), 759 (f, δ , C=C y C=N).

5.2. Síntesis de {MBz₂Im}Cl (2).



La síntesis de cloruro de 1,3-bis(4-metilbencil)-1H-imidazolio compuesto (2) se llevó a cabo en un matraz balón de 100 mL a partir de 0.19 g (0.0029 mol) de 1H-imidazol y 0.36 g (0.0026 mol) de K₂CO₃ en una estequiometría 1:0.9, con 15 mL de acetona y se dejó en agitación durante 20 min a temperatura ambiente. Posteriormente se adicionó a la mezcla de reacción 0.23 mL (0.0032 mol) del 1-(clorometil)-4-metilbenceno y se dejó a reflujo durante 72 h. Terminado el tiempo de reacción se filtró con cánula y se evaporó a vacío, obteniendo un líquido viscoso blanco al cual se le realizaron lavados con THF (6×2 mL), obteniendo un líquido viscoso de color amarillo claro con un rendimiento del 64%.

Peso molecular: 312.84 g/mol

Punto de fusión: 49°C

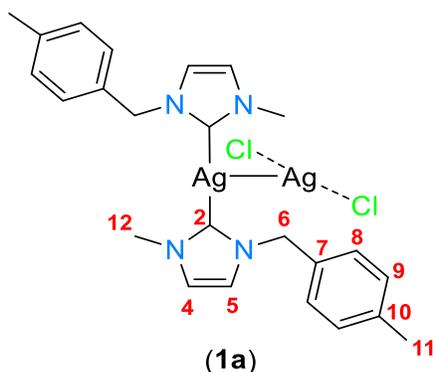
Datos espectroscópicos:

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 10.83 (1H, H², s), 7.31 (4H, H⁸, d, ³J_{H-¹H}=8.0 Hz), 7.17 (4H, H⁹, d, ³J_{H-¹H}=7.8 Hz), 7.10 (2H, H⁴⁻⁵, d, ³J_{H-¹H}=1.3 Hz), 5.48 (4H, H⁶, s), 2.31 (6H, H¹¹, s).

RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm): 139.6 (C¹⁰), 137.6 (C²), 130.2 (C⁹), 129.8 (C⁷), 129.1 (C⁸), 121.5 (C⁴), 53.5 (C⁶), 21.4 (C¹¹).

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3080-3030 (m, st, C-H_{ar}), 2945 (m, st, C-H), 1560 (m, st, C=N), 1446 (m, st, C=C y C=N), 1149 (f, st, C-H), 756 (f, δ, C=C y C=N).

5.3. Síntesis de $[Ag(MBzMelm)_2][AgCl_2]$ (**1a**).



La síntesis del cloro(3-(4-metilbencil)-1-metil-1H-imidazol) de plata(I) (**1a**) se llevó a cabo en un matraz balón de 100 mL a partir de 0.09 g (0.00043 mol) de **1** y 0.05 g (0.00022 mol) de Ag_2O , con una estequiometría 2:1, a reflujo en 8 mL de CH_2Cl_2 con agitación durante 5 h. Una vez finalizado el tiempo de reacción, la solución se percoló con celita y se evaporó a vacío obteniendo un sólido incoloro cristalino con un rendimiento del 18%.

Peso molecular: 659.15 g/mol

Punto de fusión: 144°C

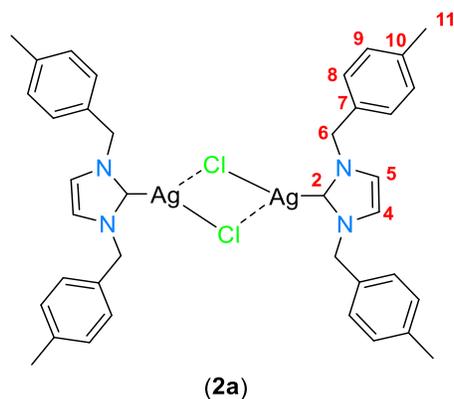
Datos espectroscópicos

RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ (ppm): 7.15 (1H, H_A^4 , AB), 7.13 (1H, H_B^5 , AB), 6.95 (2H, H^8 , d, $^3J_{H-H}=1.8$ Hz), 6.90 (2H, H^9 , d, $^3J_{H-H}=1.8$ Hz), 5.20 (4H, H^6 , s), 3.82 (3H, H^{12} , s), 2.33 (3H, H^{11} , s).

RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 100 MHz) δ (ppm): 180.3 (C^2), 138.5 (C^{10}), 132.1 (C^7), 129.9 (C^4), 128.0 (C^5), 122.6 (C^8), 121.2 (C^9), 55.6 (C^6), 38.9 (C^{12}), 21.2 (C^{11}).

IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3080-3030 (m, st, C- H_{ar}), 1561 (m, st, C=N), 1456 (m, st, C=C y C=N), 1227 (f, st, C-N), 750 (f, δ , C=C y C=N).

5.4. Síntesis de $[AgCl(MBz_2Im)]_2$ (**2a**).



La síntesis del cloruro de 1,3-bis(4-metilbencil)imidazol-2-iliden plata(I) (**2a**) se llevó a cabo en un matraz balón de 100 mL a partir de 0.037 g (0.0001 mol) de **2** y 0.012 g (0.00005 mol) de Ag_2O , con una estequiometría 2:1 a reflujo en 8 mL de CH_2Cl_2 durante 5 h. Una vez finalizado el tiempo de reacción, la solución se percoló con celita y se evaporó a vacío. Se obtuvo un sólido amarillo cristalino, el cual se lavó con tolueno (6×2 mL). Obteniendo un sólido incoloro con un rendimiento del 36%.

Peso molecular: 839.402 g/mol

Punto de fusión: 142°C

Datos espectroscópicos

RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ (ppm): 7.16 (4H, H_A^8 , AB), 7.13 (4H, H_B^9 , AB), 6.88 (2H, H^{4-5} , s), 5.22 (4H, H^6 , s), 2.34 (6H, H^{11} , s).

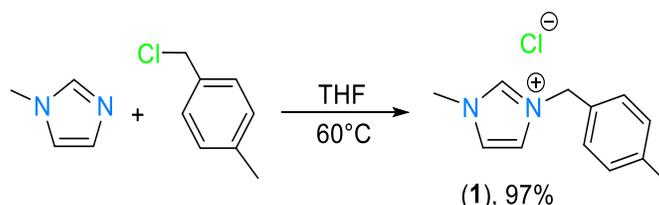
RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 100 MHz) δ (ppm): 180.6 (C^2), 138.8 (C^{10}), 132.3 (C^7), 129.9 (C^8), 128.0 (C^9), 121.5 (C^{4-5}), 55.8 (C^6), 21.3 (C^{11}).

IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3080-3030 (m, st, C- H_{ar}), 2942 (m, st, C-H), 1515 (m, st, C=N), 1444 (m, st, C=C y C=N), 1216 (f, st, C-H), 759-736 (f, δ , C=C y C=N).

6. Discusión de resultados

6.1. Síntesis de [MBzMelm]Cl (1).

Se llevó a cabo la síntesis del compuesto 3-(4-metilbencil)-1-metil-1H-imidazol-3-io **1**, bajo las condiciones de reacción descritas en el esquema 14. Este compuesto pudo caracterizarse mediante IR, RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y 2D (COSY, HMBC y HSQC).



Esquema 14. Síntesis de [MBzMelm]Cl (1).

6.1.1. Caracterización espectroscópica por IR de [MBzMelm]Cl (1).

En la figura 8 se muestra el espectro de IR correspondiente al compuesto **1**, donde se puede observar una banda de vibración en el rango de 3080-3030 cm^{-1} característica para los enlaces C–H de los anillos aromáticos, en 2963 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C–H de grupos unidos a nitrógeno. En 1558 y 1147 cm^{-1} se observan las bandas de estiramiento característica para las interacciones C=N y C=N⁺ del anillo de imidazolio; en 1449 cm^{-1} se observa la banda de deformación y en 759 cm^{-1} la banda de flexión para los enlaces C=C y C=N.

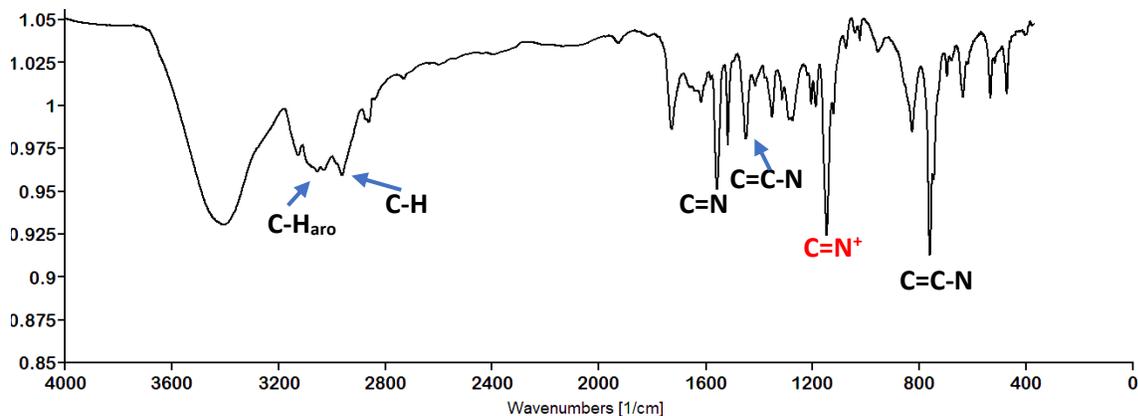


Figura 8. Espectro de infrarrojo de [MBzMelm]Cl (1).

6.1.2. Caracterización espectroscópica de RMN de {MBzMelm}Cl (1) en CDCl₃.

El espectro de resonancia de ¹H del compuesto **1** (figura 9) presenta ocho señales, una señal simple en 10.49 ppm correspondiente al H², en 7.43 ppm y 7.26 ppm se observa una señal simple correspondiente a H⁴ y H⁵ respectivamente, la señal para H⁵ se encuentra traslapada con la señal del disolvente (CDCl₃), lo cual se confirmó mediante el espectro gCOSY, en donde se observa la correlación entre la señal 7.26 y 7.43 ppm, como se muestra adelante. Además, en 7.30 ppm y 7.12 ppm se observan dos señales dobles (d) con una constante de acoplamiento de ³J_{H¹H²}=7.7 Hz correspondientes a H⁸ y H⁹ respectivamente, en 5.46 ppm, 4.01 ppm y 2.27 ppm se observan señales simples que se asignaron para H⁶, H¹² y H¹¹ respectivamente. La completa asignación de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} se muestra en la tabla 1.

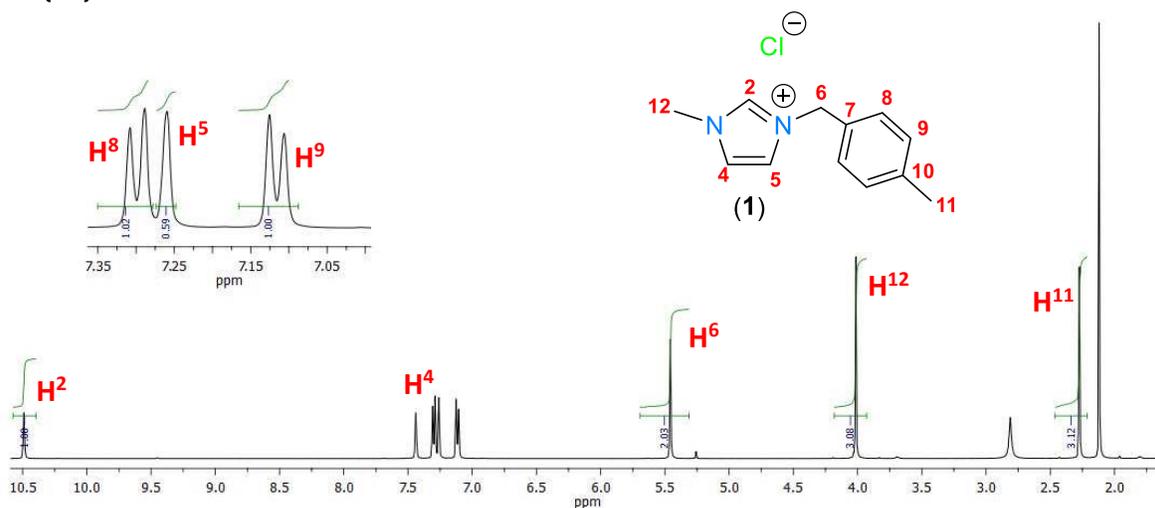


Figura 9. Espectro de RMN de ¹H de {MBzMelm}Cl (**1**) en CDCl₃ a t.a.

En el espectro de RMN de 2D gCOSY (figura 10) se corroboró la asignación del espectro de protón. Es posible observar que H⁴, H⁵ se presentan como dos señales distintas, donde H⁵ se encuentra traslapado con la señal de CDCl₃ esto se corrobora al observar la correlación que tiene a tres enlaces con H¹², H⁴, H⁵, H⁶ y H²; además de encontrar que el H⁸ presenta correlación con H⁹.

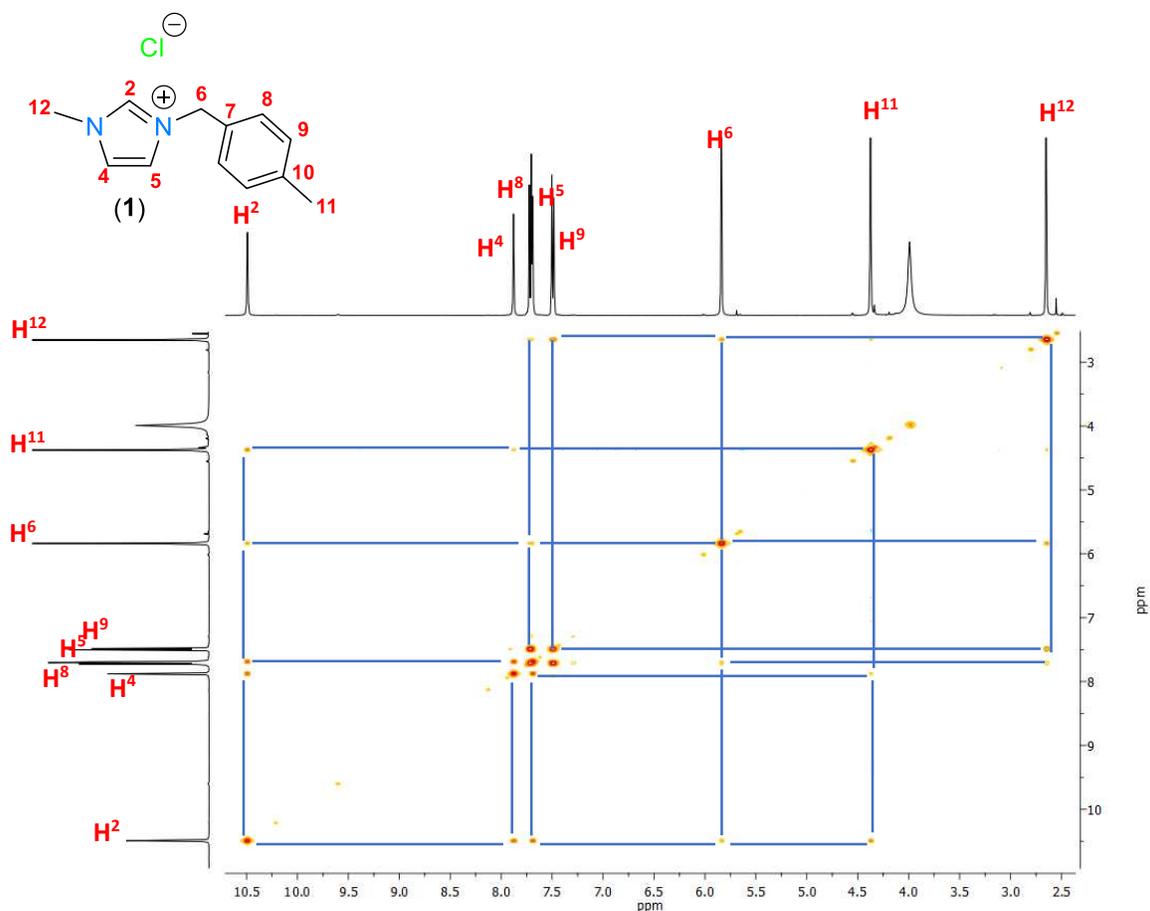


Figura 10. Espectro RMN de gCOSY de {MBzMelm}Cl (**1**) en CDCl₃ a t.a.

El espectro de resonancia de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **1** (figura 11) presenta diez señales de carbono, las cuales se asignaron de la siguiente forma: en 139.5 ppm C¹⁰, en 137.9 ppm C², en 130.2 ppm C⁷, 130.1 ppm C⁹, 129.0 ppm C⁸, 123.6 ppm C⁴ y 121.7 ppm para C⁵. Dentro de las señales que se encuentran a desplazamientos bajos se observan tres señales en 52.9 ppm para C⁶, en 36.6 ppm de C¹² y en 21.1 ppm para C¹¹. La asignación se realizó de acuerdo con los espectros de dos dimensiones que se muestran a continuación.

Por otra parte, se llevó a cabo la caracterización en 2D; con ayuda del espectro gHSQC se pudieron asignar las correlaciones protón-carbono a un enlace, en donde se observa la correlación del C⁵ con la señal del H⁵ que se encuentra traslapada con la señal del disolvente CDCl₃, lo que confirma su desplazamiento químico, (figura 12).

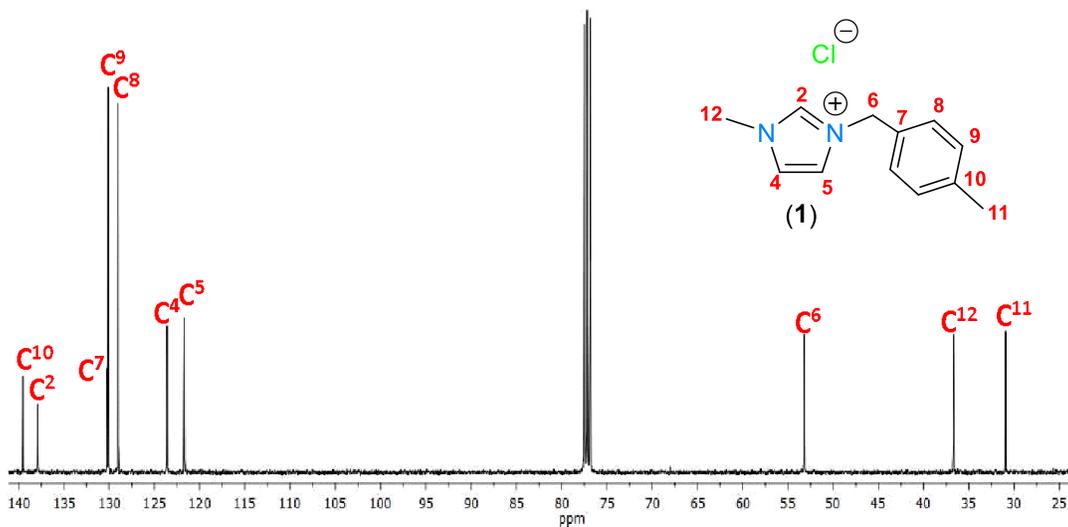


Figura 11. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $\{\text{MBzMelm}\}\text{Cl}$ (**1**) en CDCl_3 a t.a.

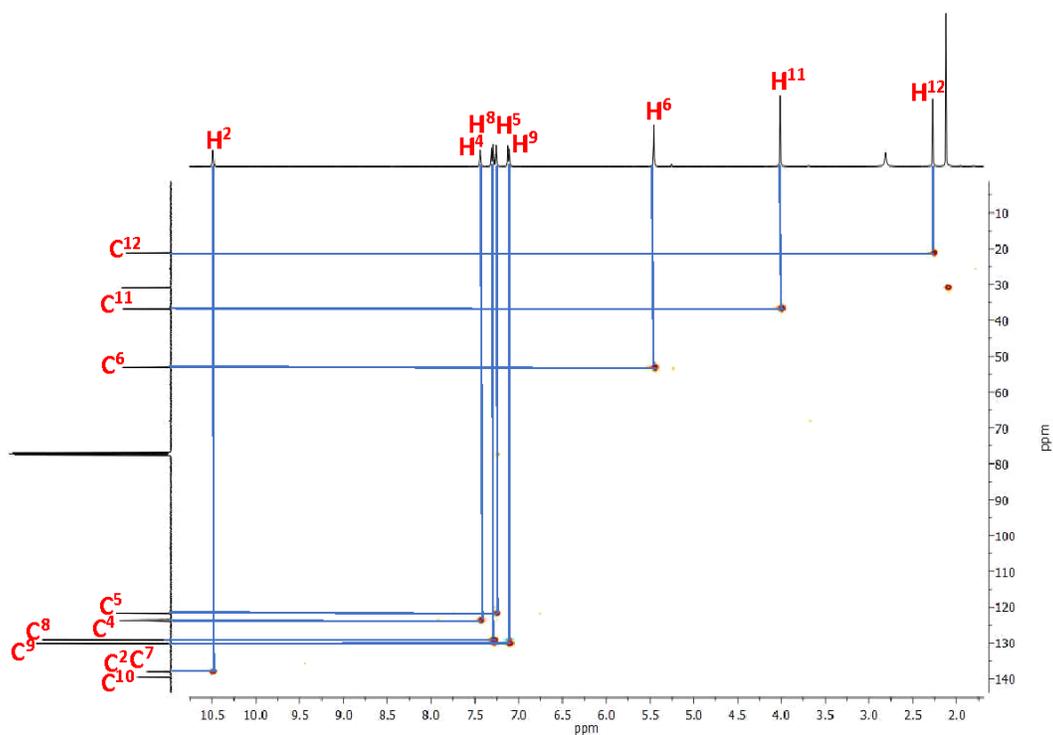


Figura 12. Espectro gHSQC de $\{\text{MBzMelm}\}\text{Cl}$ (**1**) en CDCl_3 a t.a.

En el espectro gHMBC (figura 13) se pueden observar las correlaciones a dos y tres enlaces protón-carbono. Este espectro ayudó a corroborar las asignaciones antes mencionadas. El H^{12} presenta correlación con C^2 y C^4 , H^{11} con C^{10} y C^9 , H^6 con C^2 y C^5 .

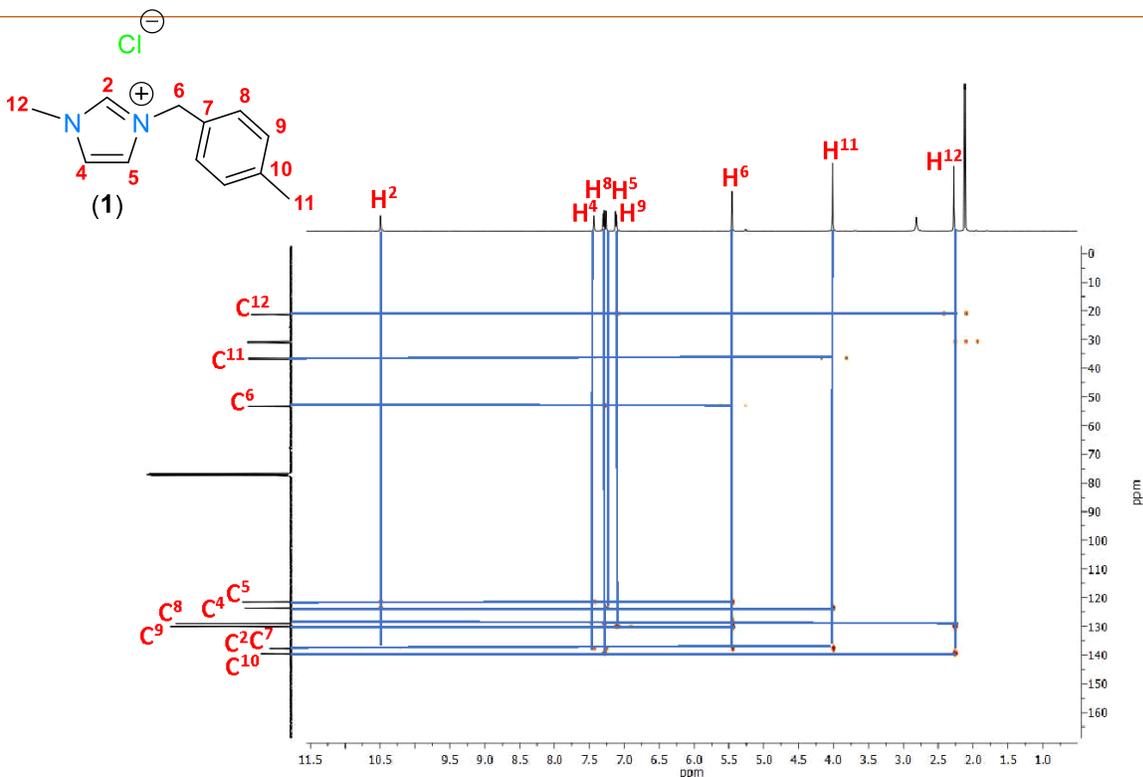


Figura 13. Espectro gHMBC de {MBzMelm}Cl (1) en CDCl_3 , a t.a.

6.1.3. Caracterización espectroscópica de RMN de {MBzMelm}Cl (1) en D_2O .

Debido a que la señal del protón H^5 se encuentra traslapada con el disolvente se realizó el espectro de resonancia de ^1H en D_2O (figura 14), en él, se pueden observar siete señales, una señal simple en 8.73 ppm correspondiente a H^2 , en 7.38 ppm se observa una señal simple correspondiente para H^4 y H^5 , que se traslapan por efecto del disolvente, en 7.27 ppm y 7.20 ppm se observa un sistema de tipo AB el cual se asignó para H^8 y H^9 respectivamente, en 5.25 ppm, 3.82 ppm y 2.24 ppm se observan señales simples y se asignaron para H^6 , H^{12} y H^{11} respectivamente.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 1 (figura 15) obtenido en D_2O , se observan 10 señales de carbono, las cuales se asignaron de la siguiente forma: en 139.5 ppm C^{10} , en 135.7 ppm C^2 , en 130.6 ppm C^7 , 129.8 ppm C^9 , 128.7 ppm C^8 , 123.8 ppm C^4 y 122.0 ppm para C^5 . Dentro de las señales que se encuentran a desplazamientos bajos se observan tres señales en 52.5 ppm para C^6 , en 35.7 ppm de C^{12} y en 20.3 ppm para C^{11} . La completa asignación de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se muestra en la tabla 1.

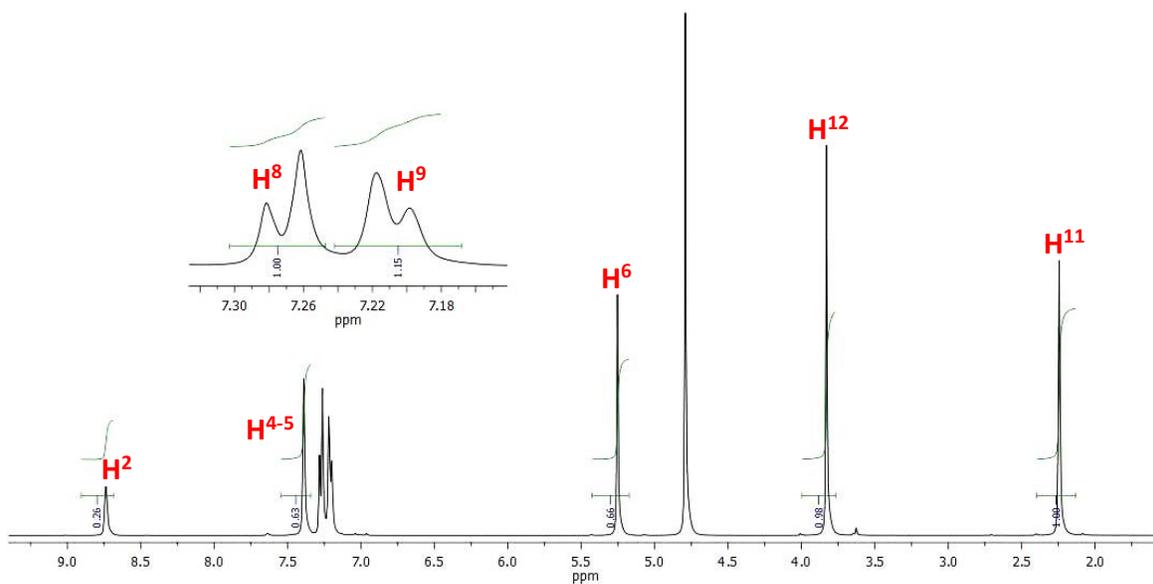


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H de $\{\text{MBzMelm}\}\text{Cl}$ (**1**) en D_2O a t. a..

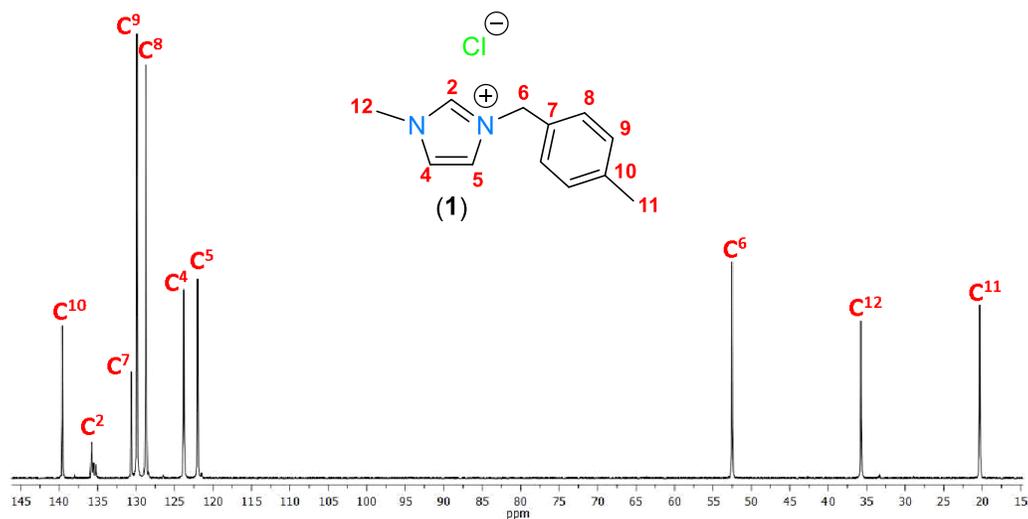
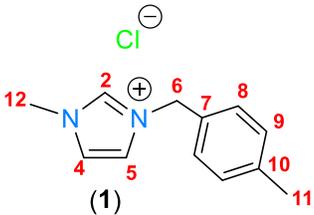


Figura 15. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $\{\text{MBzMelm}\}\text{Cl}$ (**1**) en D_2O a t. a..

Los espectros de RMN en 2D, gCOSY, g HMBC y gHSQC se encuentran en los anexos (figura 54, 55 y 56).

Tabla 1. Desplazamientos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $\{\text{MBzMelm}\}\text{Cl}$ (**1**).

| | ^1H (ppm) | | | $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ppm) | | |
|---|--------------------|----------------------|------|-------------------------------------|----------------------|-------|
| | CDCl_3 | D_2O | | CDCl_3 | D_2O | |
|  | H^2 | 10.49 | 8.74 | C^2 | 137.9 | 135.7 |
| | H^4 | 7.43 | 7.39 | C^4 | 123.6 | 123.8 |
| | H^5 | 7.26 | 7.39 | C^5 | 121.7 | 122.0 |
| | H^8 | 7.30 | 7.27 | C^8 | 129.0 | 128.7 |
| | H^9 | 7.12 | 7.20 | C^9 | 130.1 | 129.8 |
| | H^6 | 5.46 | 5.25 | C^6 | 52.9 | 52.5 |
| | H^{12} | 4.01 | 3.82 | C^{12} | 36.6 | 35.7 |
| | H^{11} | 2.27 | 2.24 | C^{11} | 21.1 | 20.3 |
| | | | | C^7 | 130.2 | 130.6 |
| | | | | C^{10} | 139.5 | 139.5 |

6.1.4. Caracterización de las propiedades fluorescentes de **1**.

Por otra parte, el compuesto $\{\text{MBzMelm}\}\text{Cl}$ (**1**) presentó propiedades fluorescentes, lo que permitió realizar un análisis de UV-VIS, para cuantificar la absorción del compuesto. La prueba se realizó en un intervalo de 200 a 800 nm. En la figura 16 se observa el espectro de absorción del compuesto **1**, el cual presentó una banda de absorción en 262 nm.

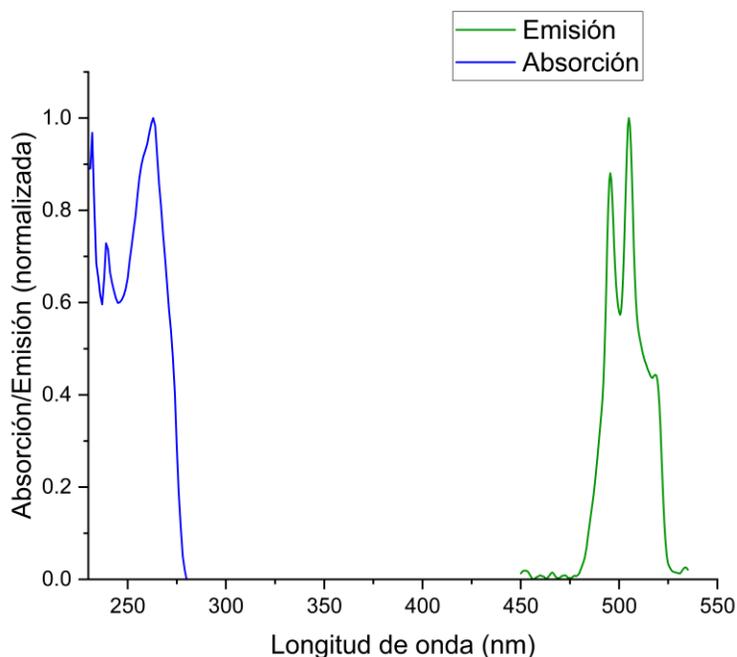


Figura 16. Espectros de absorción y emisión normalizados del compuesto $\{\text{MBzMelm}\}\text{Cl}$ (**1**) en CHCl_3 .

También se realizó el análisis de emisión de luz (fluorescencia) para este compuesto. En la figura 16 se observa el espectro de fluorescencia, en donde el compuesto **1** emite a una longitud de onda de 505 nm.

El rendimiento cuántico del compuesto **1** se determinó por el método indirecto, el cual consiste en hacer una comparación de la emisión de fluorescencia de la muestra con un material patrón en este caso una solución 0.1 M de sulfato de quinina disuelto en ácido sulfúrico 0.1 M cuyo rendimiento cuántico es conocido (54%). El compuesto **1** presenta un rendimiento cuántico de 0.21%. Con lo que se puede decir que el compuesto tiene propiedades fluorescentes, pero en un proceso muy ineficiente.

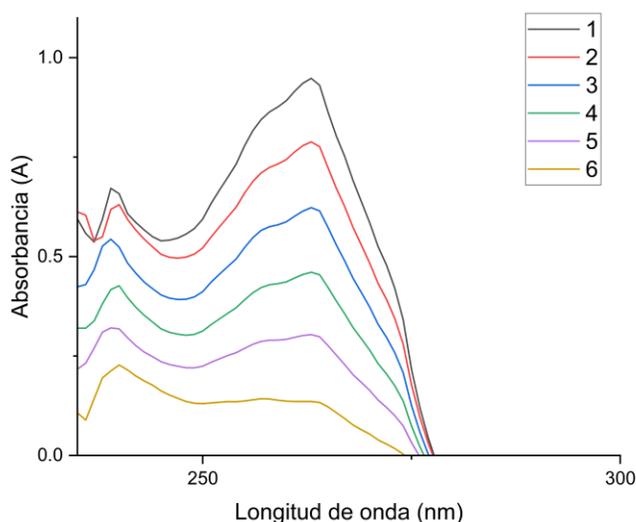
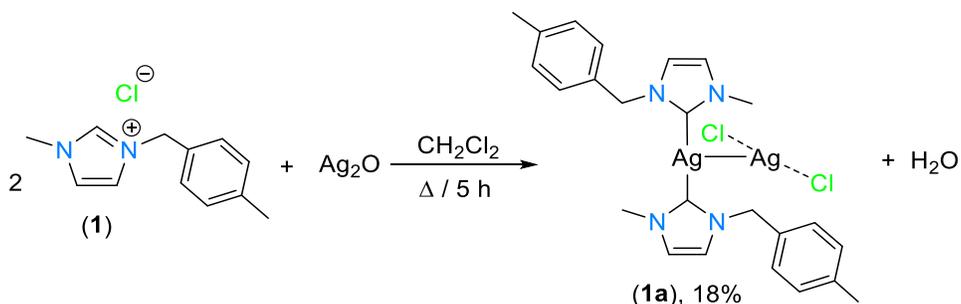


Figura 17. Espectros de absorción a diferentes concentraciones del compuesto {MBzMelm}Cl (**1**) en CHCl₃.

El coeficiente de extinción molar ϵ indican la absorción de la luz a una longitud dada por la concentración, para esto se realizó un estudio de UV-Vis en el que se obtuvieron los valores de absorción a diferentes concentraciones, los espectros de absorción para el compuesto **1** se presentan en las figuras 17. El gráfico se realizó a partir de la absorbancia vs concentración para los datos obtenidos dentro de un rango de 0 a 1 de absorbancia (tabla 12 anexos), a partir de la gráfica se calcula la ecuación de la recta en la que el valor de la pendiente corresponde al valor del coeficiente de extinción molar que para el compuesto **1** es de $205.92 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

6.2. Síntesis de $[\text{Ag}(\text{MBzMelm})_2][\text{AgCl}_2]$ (**1a**).

Se llevó a cabo la síntesis del compuesto cloroargentato de bis{3-(4-metilbencil)-1-metil-1*H*-imidazol-3-ilo}plata(I) (**1a**), bajo las condiciones de reacción descritas en el esquema 15 aunque en bajo rendimiento. Este compuesto pudo caracterizarse mediante IR, RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y 2D (COSY, HMBC y HSQC).



Esquema 15. Síntesis del compuesto $[\text{Ag}(\text{MBzMelm})_2][\text{AgCl}_2]$ (**1a**).

6.2.1. Caracterización por espectroscopia de IR de $[\text{Ag}(\text{MBzMelm})_2][\text{AgCl}_2]$ (**1a**).

En la figura 18 se muestra el espectro de IR del compuesto **1a**, en donde se observan bandas de vibración en el intervalo de $3080\text{-}3030 \text{ cm}^{-1}$, característica para los enlaces C-H de anillos aromáticos. En 1561 y 1227 cm^{-1} se observan las bandas de estiramiento característica para las interacciones C=N y C-N; en 1456 cm^{-1} se observa la banda de deformación y en 750 cm^{-1} la banda de flexión para los enlaces C=C y C=N y la banda de estiramiento en 1147 cm^{-1} característica del anillo de imidazolio cuaternario ya no se observa.

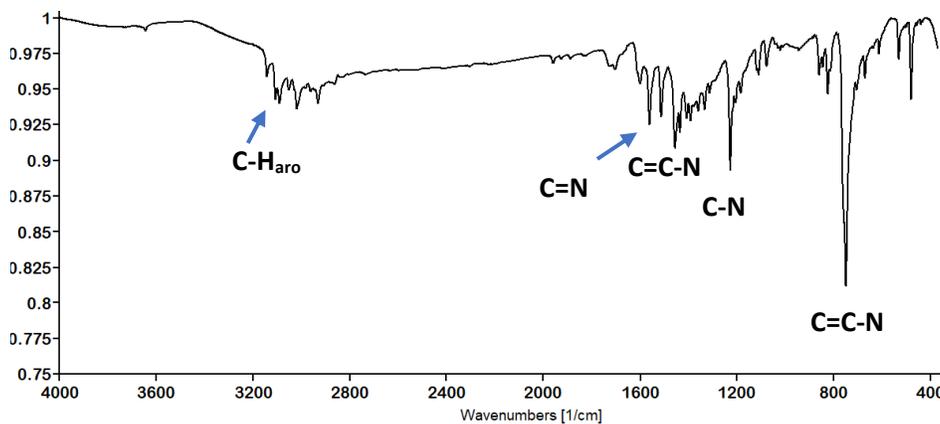


Figura18. Espectro de infrarrojo de $[\text{Ag}(\text{MBzMelm})_2][\text{AgCl}_2]$ (**1a**).

6.2.2. Caracterización por RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Ag}(\text{MBzMelm})_2][\text{AgCl}_2]$ (**1a**) en CDCl_3 .

El espectro de resonancia de ^1H del compuesto **1a** (figura 19) presenta siete señales, una señal doble de dobles en 7.15 ppm y 7.13 ppm correspondiente a H^4 y H^5 respectivamente, ambas señales forman un sistema de tipo AB, en 6.95 ppm para H^8 y 6.90 ppm para H^9 se observan dos señales dobles con una constante de acoplamiento de $^3J^{1\text{H},1\text{H}}=1.80$ Hz, en 5.20 ppm, 3.38 ppm y 2.33 ppm se observan señales simples y se asignaron para H^6 , H^{12} y H^{11} respectivamente en la tabla 2 se pueden consultar el desplazamiento del ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

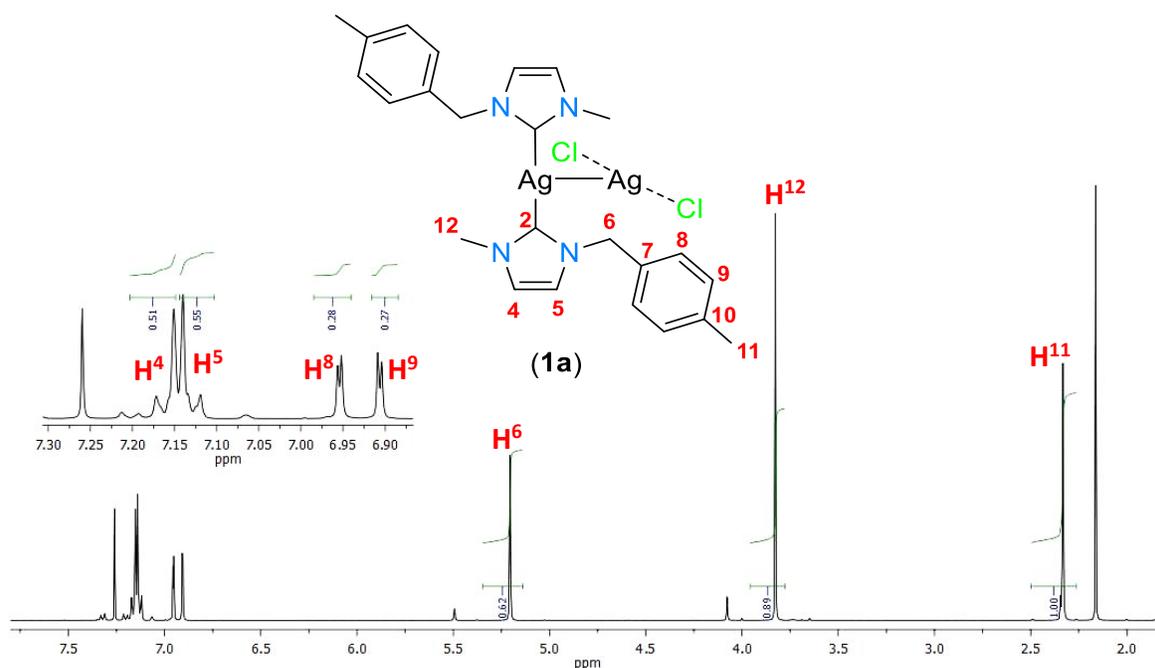


Figura 19. Espectro de RMN de ^1H de $[\text{Ag}(\text{MBzMelm})_2][\text{AgCl}_2]$ (**1a**) en CDCl_3 a t.a.

Se llevó a cabo un espectro de RMN de 2D gCOSY para corroborar la correcta asignación de los protones de compuesto **1a** (figura 20) en donde se observa la correlación de H^{13} con H^6 , H^8 y H^9 , H^{14} no presenta correlación con otros protones.

El espectro de resonancia de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2a** (figura 21) presenta 10 señales de carbono, las cuales se asignaron de la siguiente forma: en 138.5 ppm C^{10} , en 180.3 ppm C^2 , en 132.1 ppm C^7 , 121.1 ppm C^9 , 122.6 ppm C^8 , 129.9 ppm C^4 y 128.0 ppm para C^5 . Dentro de las señales que se encuentran a desplazamientos bajos se observan tres señales en 38.9 ppm para C^6 y en 21.2 ppm para C^{11} . Nuevamente las asignaciones se hicieron de acuerdo con la información obtenida en los espectros de 2D.

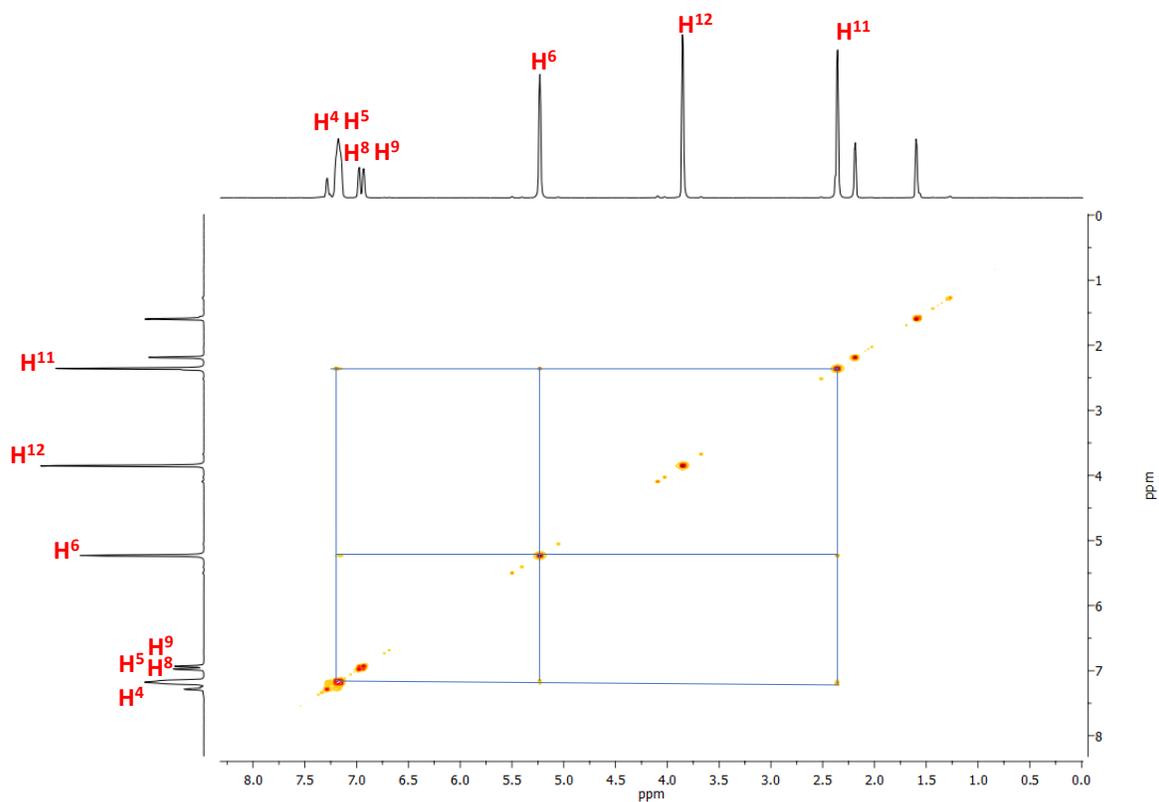


Figura 20. Espectro RMN de gCOSY de $[\text{Ag}(\text{MBzMelm})_2][\text{AgCl}_2]$ (**1a**) en CDCl_3 a t.a.

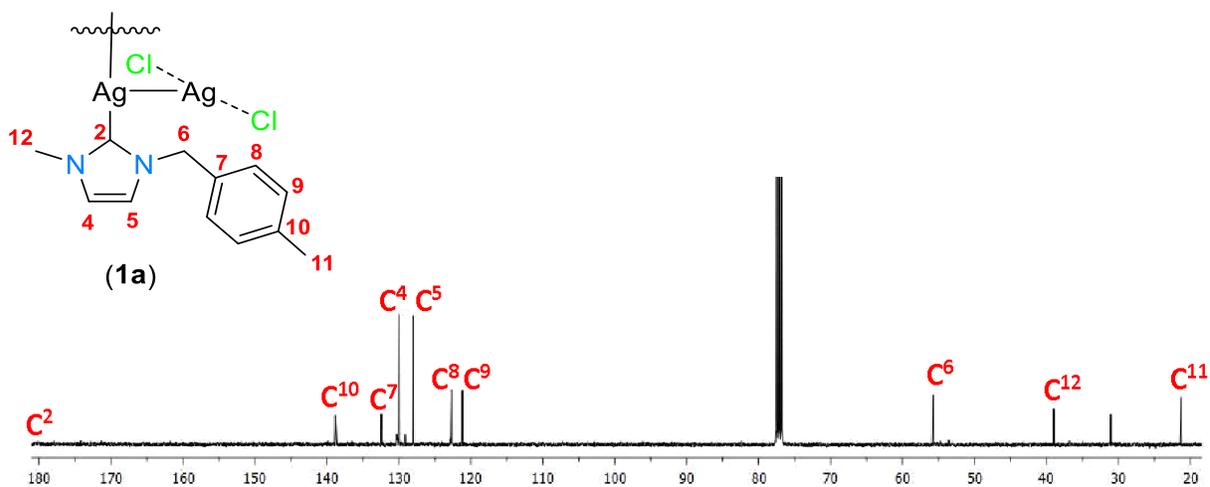


Figura 21. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Ag}(\text{MBzMelm})_2][\text{AgCl}_2]$ (**1a**) en CDCl_3 a t.a.

Por otra parte, se llevó a cabo la caracterización en 2D; con ayuda del espectro gHSQC se pudieron asignar las correlaciones protón-carbono a un enlace. Y donde es posible observar el traslape de la señal de H^5 con la señal del disolvente CDCl_3 (figura 22).

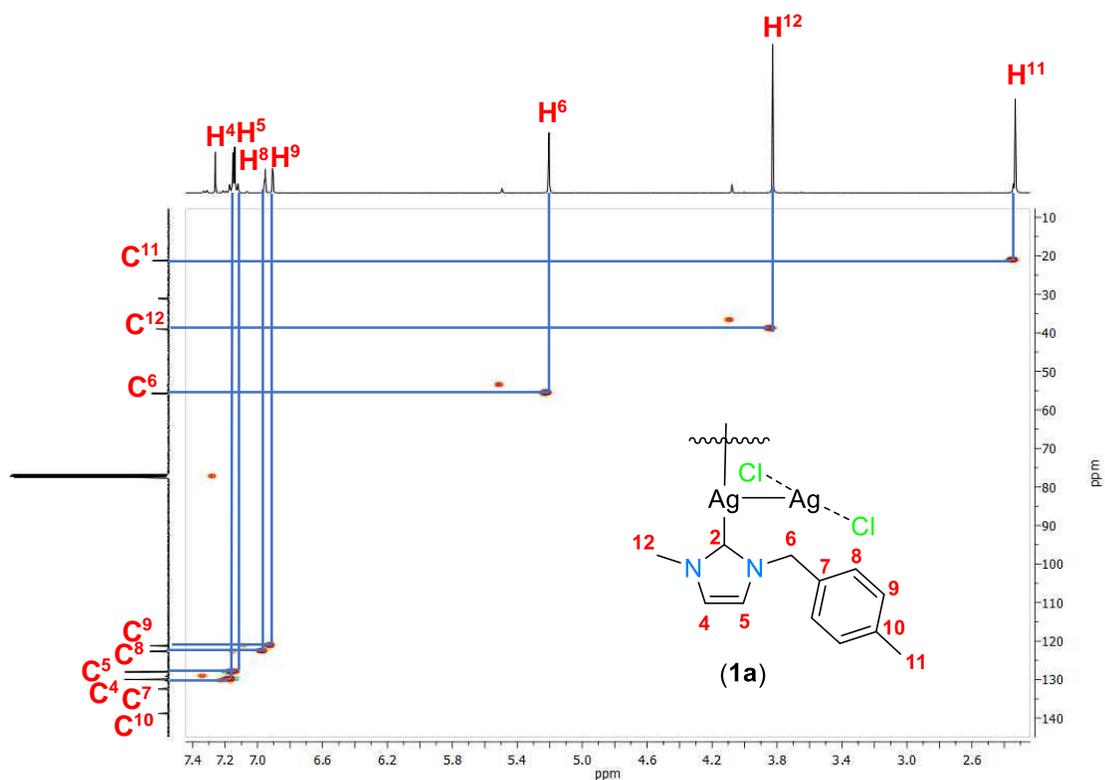
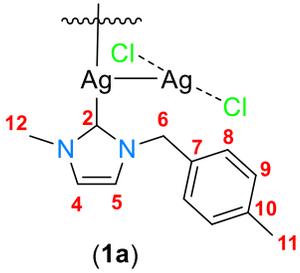
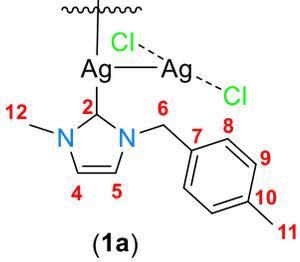
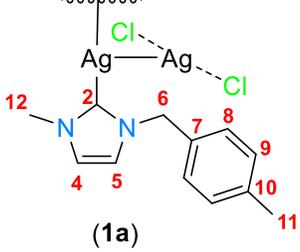
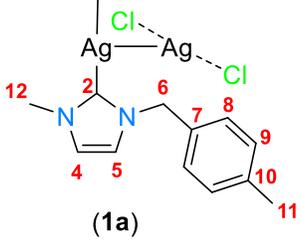
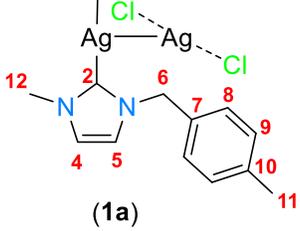
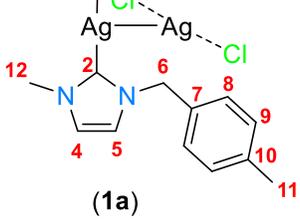
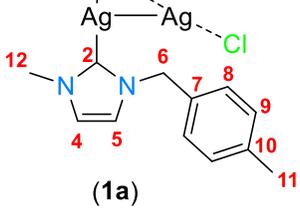
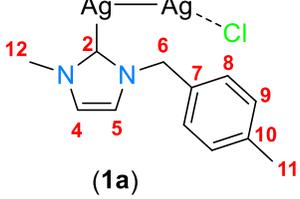


Figura 22. Espectro gHSQC de $[\text{Ag}(\text{MBzMelm})_2][\text{AgCl}_2]$ (**1a**) en CDCl_3 a t.a.

En el espectro gHMBC (figura 23) se pueden observar las correlaciones a dos y tres enlaces protón-carbono, por lo cual, este espectro ayudó a corroborar las asignaciones antes mencionadas. El H^{11} presenta correlación con C^{11} y C^{10} . H^{12} ve a tres enlaces a C^8 y C^2 , H^6 ve a tres enlaces a C^2 , C^5 , C^7 y C^8 , mientras que H^9 como H^8 muestra correlación con C^{10} , C^6 y C^{13} .

Tabla 2. Desplazamientos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Ag}(\text{MBzMelm})_2][\text{AgCl}_2]$ (**1a**).

| | ^1H (ppm) | | $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ppm) |
|---|--------------------|-----------------|-------------------------------------|
|  | --- | C^2 | 180.3 |
|  | 6.90 | C^8 | 122.6 |
|  | 7.13 | C^9 | 121.2 |
|  | 6.95 | C^5 | 128.0 |
|  | 7.15 | C^4 | 129.9 |
|  | 5.20 | C^6 | 55.6 |
|  | 3.82 | C^{12} | 38.9 |
|  | 2.33 | C^{11} | 21.2 |
| | | C^7 | 132.1 |
| | | C^{10} | 138.5 |

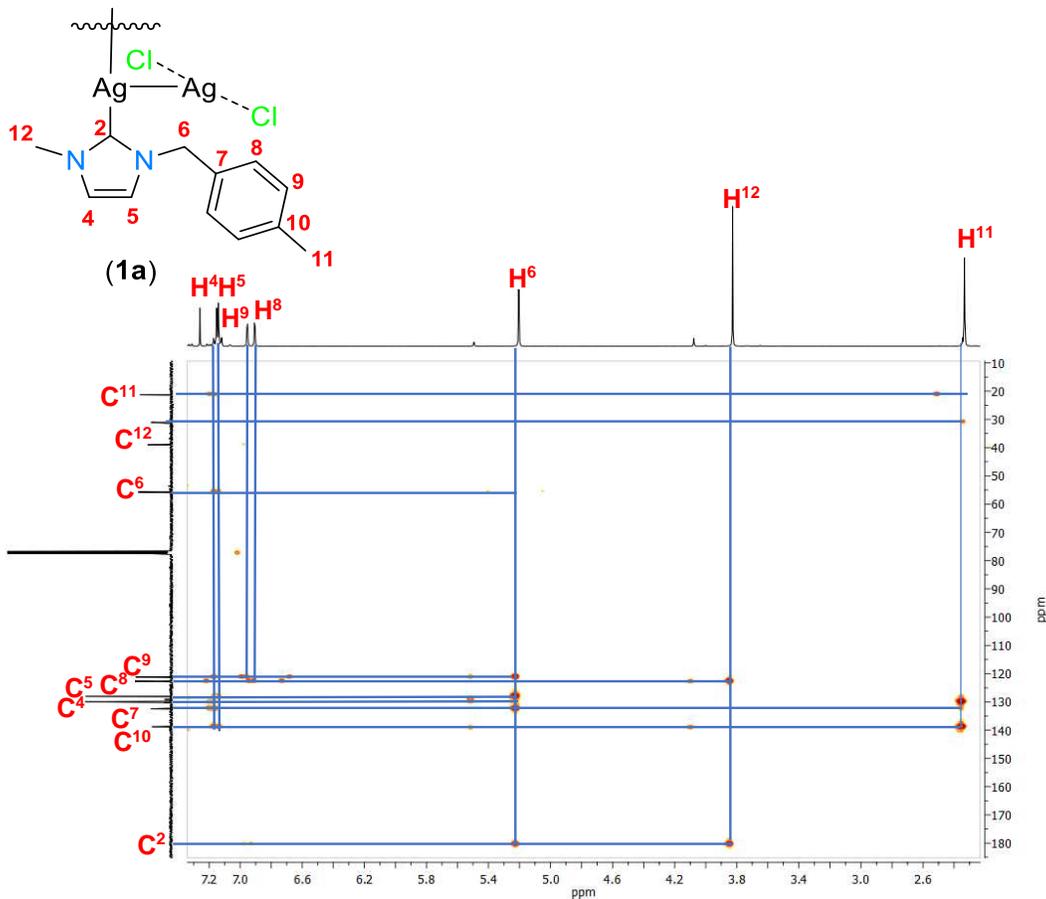


Figura 23. Espectro gHMBC de $[\text{Ag}(\text{MBzMelm})_2][\text{AgCl}_2]$ (**1a**) en CDCl_3 a t.a.

6.2.3. Caracterización por difracción de rayos X de monocristal de $\text{Ag}(\text{MBzMelm})_2[\text{AgCl}_2]$ (**1a**).

Los cristales del compuesto **1a** fueron adecuados para su análisis por difracción de rayos X de monocristal obtenidos de una mezcla 2:1 de tolueno/ CH_2Cl_2 , cristalizaron en un sistema monoclinico con grupo espacial $C2/c$. La unidad asimétrica consiste solo en la mitad; la otra mitad está relacionada por un eje de orden dos que pasa por el enlace $\text{Ag}(1)\text{--}\text{Ag}(2)$.

En la figura 24 se observa la estructura molecular de **1a** que coincide con la propuesta de su análisis en solución, mostrando una especie de tipo biscarbénica, con distancias de enlace $\text{C}(1)\text{--}\text{Ag}(1)$ de 2.092 Å, lo cual es común en este tipo de estructuras para las cuales se han reportado distancias $\text{C}(1)\text{--}\text{Ag}\text{--}\text{C}(1')$ de 2.10 Å²⁹, $\text{C}(1)\text{--}\text{Ag}\text{--}\text{C}(1')$ de 2.07 Å³⁶. El catión de plata central se encuentra interactuando con el anión dicloroargentato con una distancia $\text{Ag}(1)\text{--}\text{Ag}(2)$ 3.077 Å, este valor se encuentra dentro del rango de la suma de los radios

covalentes (Ag...Ag 2.90 Å) y la suma de los radios de van der Waals (Ag...Ag 3.44) y por lo tanto se considera que existe una interacción metal-metal. La tabla 3 muestra las distancias de enlace de Ag–Cl y Ag–Ag más importantes, así como ángulos de enlace que se forman dentro del dicloroargentato, ver anexos para consultar todas las distancias y ángulos de enlace (tabla 10).

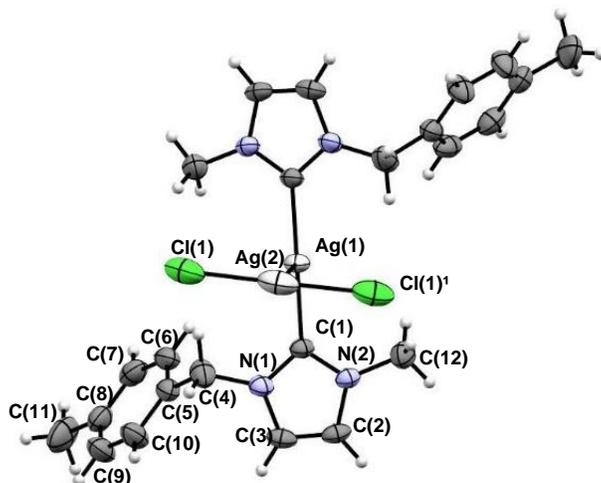


Figura 24. Estructura molecular de [Ag(MBz₂Im)₂][AgCl₂] (**1a**).

Tabla 3. Distancias y ángulos de enlace de la estructura de [Ag(MBz₂Im)₂][AgCl₂] (**1a**).

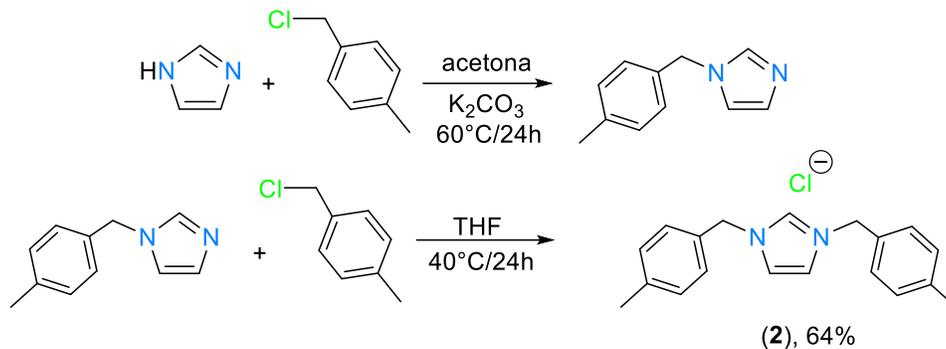
| | Distancia (Å) | | Ángulos (°) |
|-------------|---------------|---------------------------------|-------------|
| C(1)-Ag(1) | 2.092 (17) | C(1)-Ag(1)-Ag(2) | 89.80(5) |
| Cl(1)-Ag(2) | 2.330 (10) | C(1) ¹ -Ag(1)-Ag(2) | 89.80(5) |
| Ag(1)-Ag(2) | 3.077 (5) | Cl(1) ¹ -Ag(2)-Cl(1) | 175.63(4) |
| | | Cl(1) ¹ -Ag(2)-Ag(1) | 87.81(2) |

6.3. Síntesis de {MBz₂Im}Cl (**2**).

Se llevó a cabo la síntesis del compuesto cloruro de 1,3-bis(4-metilbencil)-1H-imidazol-3-ilo (**2**), bajo las condiciones de reacción descritas en el esquema 16 en rendimientos moderados. Este compuesto se pudo caracterizar mediante IR, RMN ¹H, ¹³C{¹H} y 2D (COSY, HMBC y HSQC).

En la figura 25 se muestra el espectro de IR correspondiente al compuesto **2**, donde se puede observar una banda de vibración en el rango de 3080-3030 cm⁻¹, característica para los enlaces C–H de los anillos aromáticos, en 2945 cm⁻¹ correspondiente a los enlaces C–H de grupos unidos a nitrógeno. En 1560 y 1149 cm⁻¹ se observan las bandas de

estiramiento característica para las interacciones C=N y C=N⁺ del anillo de imidazolio; asimismo en 1446 cm⁻¹ se observa la banda de deformación y la banda de flexión en 756 cm⁻¹ de los enlaces C=C y C=N.



Esquema 16. Síntesis de {MBz₂Im}Cl (2).

6.3.1. Caracterización espectroscópica por IR de [MBz₂Im]Cl (2).

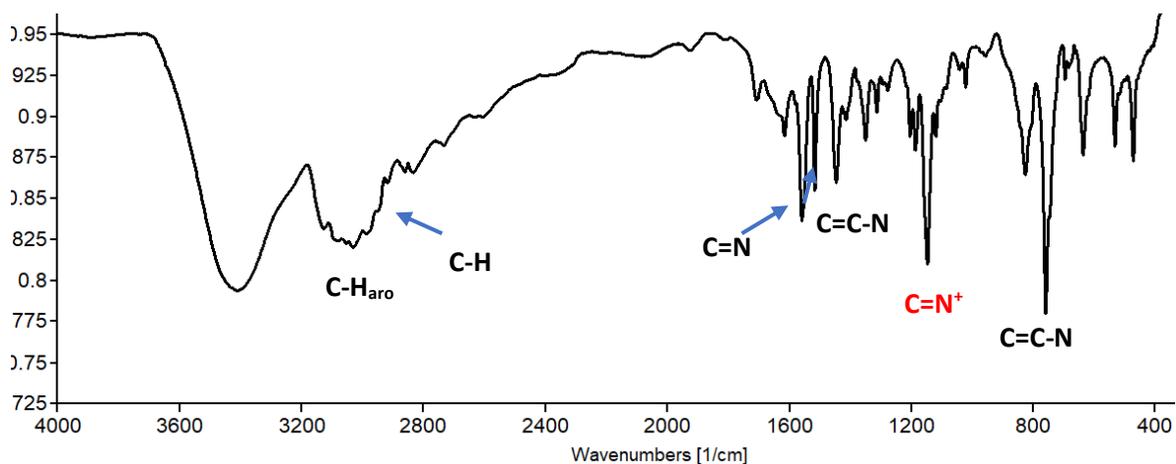


Figura 25. Espectro de infrarrojo de {MBz₂Im}Cl (2).

6.3.2. Caracterización por RMN ¹H y ¹³C{¹H} de [MBz₂Im]Cl (2) en CDCl₃.

El espectro de resonancia de ¹H del compuesto **2** (figura 26) presenta siete señales; se puede encontrar una señal simple en 10.49 ppm correspondiente a H², En 7.31 ppm y 7.16 ppm se observan dos señales dobles con una constante de acoplamiento de ³J_{H-¹H}=7.16 Hz correspondientes a H⁸ y H⁹ respectivamente, en 7.10 ppm se observa una señal simple

correspondiente a H⁴ y H⁵, en 5.48 ppm y 2.31 ppm se observan señales simples y se asignaron para H⁶ y H¹¹ respectivamente, ver tabla 4.

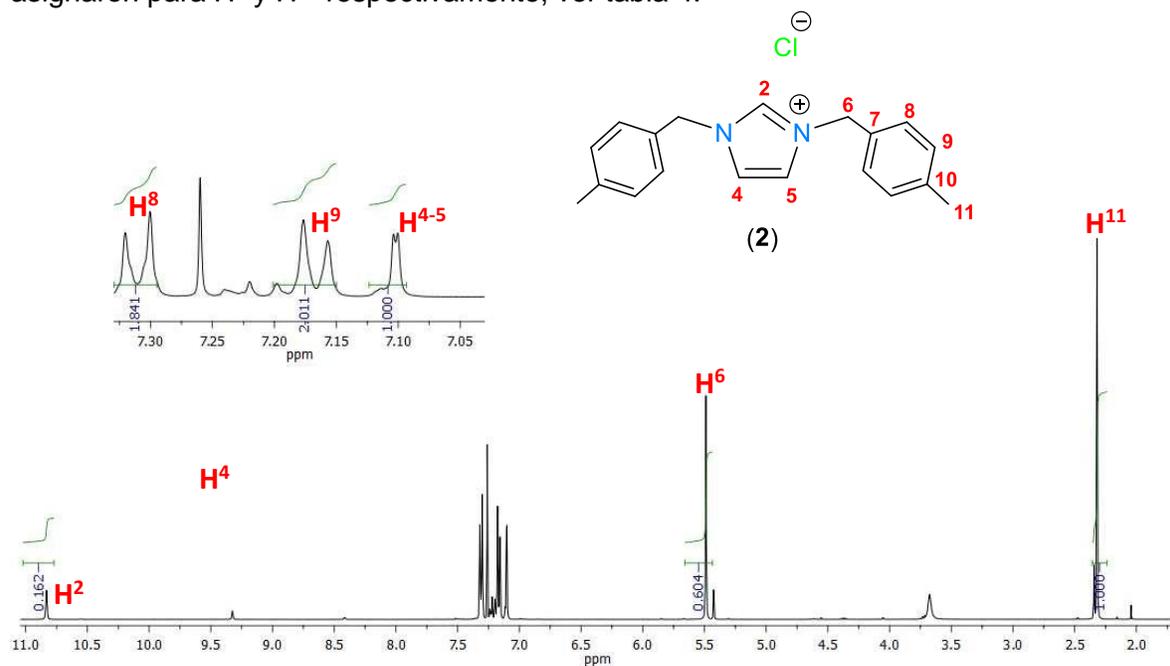


Figura 26. Espectro de RMN de ¹H de {MBz₂Im}Cl (**2**) en CDCl₃ a t.a.

Mediante un espectro de RMN de 2D gCOSY se realizó la asignación de los protones del compuesto **2**. En el espectro de la figura 27 se observan la correlación de H² con H⁴ y H⁶; y de H¹³ con H⁶, H⁸ y H⁹.

El espectro de resonancia de ¹³C{¹H} del compuesto **2** (figura 28) presenta ocho señales de carbono, las cuales se asignaron de la siguiente forma: C¹⁰ se encuentra en 139.6 ppm, en 137.6 ppm C², en 132.8 ppm C⁷, 130.2 ppm C⁹, 129.1 ppm C⁸ y 121.5 ppm es una señal que corresponde a los C⁴ y C⁵. Dentro de las señales que se encuentran a desplazamientos bajos se observan tres señales que se asignaron como: en 52.9 ppm para C⁶, en 53.5 ppm de C¹² y en 21.4 ppm para C¹¹, ver tabla 4.

Se llevó a cabo la caracterización en 2D, con ayuda de un espectro de gHSQC para verificar la correcta asignación protón-carbono a un enlace del compuesto **2** (figura 29), donde es posible observar que las señales en la zona aromática en 139.8 ppm y 139.6 ppm pertenecen a C⁷ y C¹⁰ pues son los únicos que no tienen protones enlazados, por lo que las señales en 130.2 ppm y 129.1 pertenecen a C⁹ y C⁸ ya que no se tiene correlación con H⁹ y H⁸ y la señal simple a 137.6 pertenece a C².

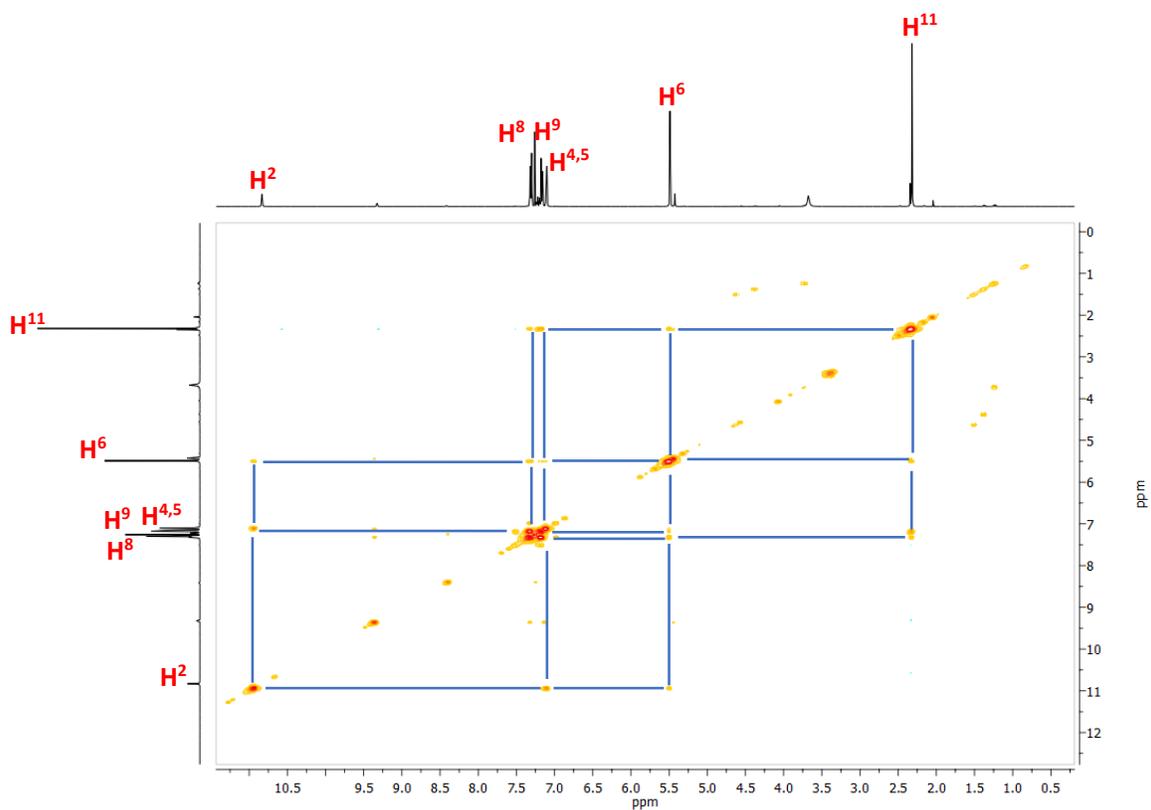


Figura 27. Espectro RMN de gCOSY de $\{MBz_2Im\}Cl$ (2) en $CDCl_3$ a t.a.

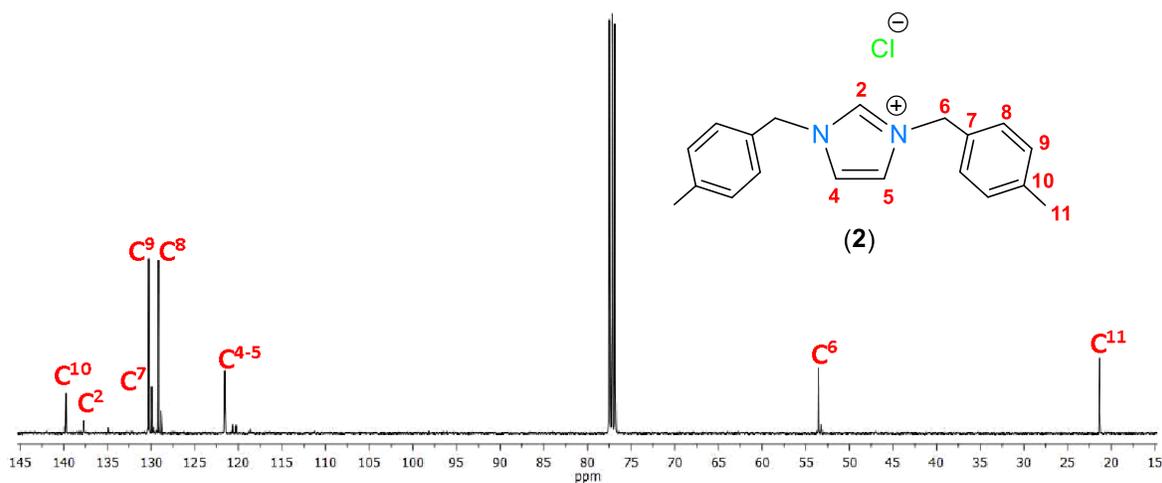
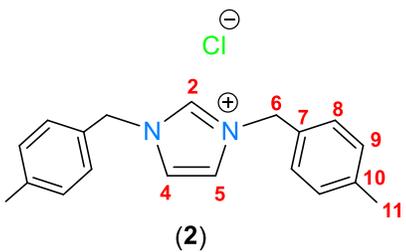


Figura 28. Espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ de $\{MBz_2Im\}Cl$ (2) en $CDCl_3$ a t.a.

Tabla 4. Desplazamientos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{MBz}_2\text{Im}]\text{Cl}$ (**2**).

|  (2) | ^1H (ppm) | | $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ppm) | |
|---|--------------------|-----------------|-------------------------------------|-------|
| | H^2 | 10.83 | C^2 | 137.7 |
| H^8 | 7.31 | C^8 | 129.1 | |
| H^9 | 7.17 | C^9 | 130.2 | |
| H^{4-5} | 7.10 | C^4 | 121.5 | |
| H^6 | 5.48 | C^6 | 53.5 | |
| H^{11} | 2.31 | C^{11} | 21.3 | |
| | | C^7 | 129.8 | |
| | | C^{10} | 139.7 | |

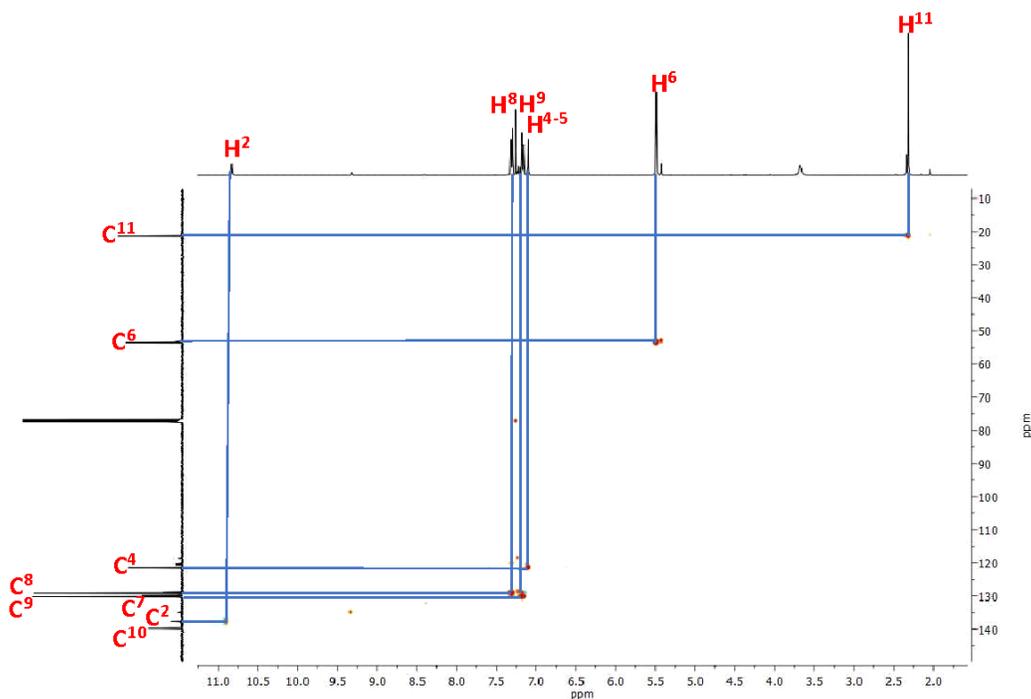


Figura 29. Espectro gHSQC de $[\text{MBz}_2\text{Im}]\text{Cl}$ (**2**) en CDCl_3 a t.a.

En el espectro gHMBC (figura 30) se pueden observar las correlaciones a dos y tres enlaces protón-carbono, por lo cual, este espectro ayudó a corroborar las asignaciones antes mencionadas. El H^{11} presenta correlación con C^{13} , C^{10} y C^9 , H^{11} a dos enlaces con C^{10} y C^9 , H^6 a tres enlaces con C^2 , C^4 , C^6 y C^8 y H^2 con C^2 , C^4 y C^6 .

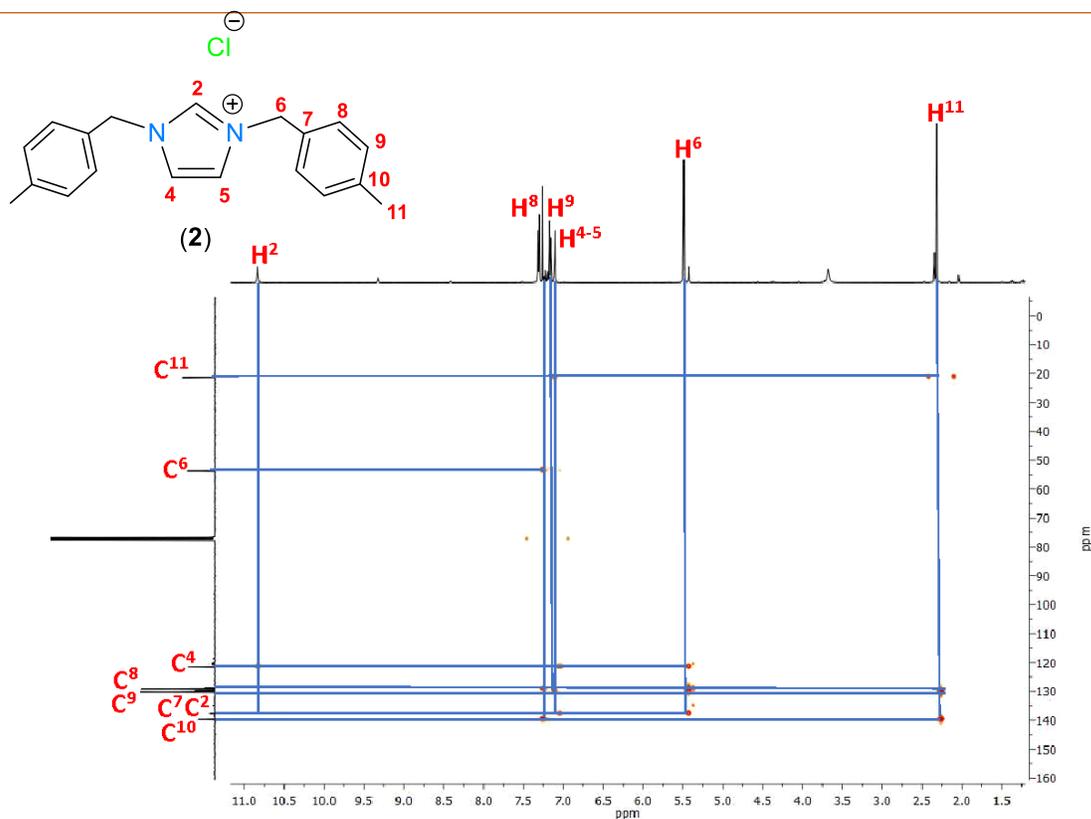


Figura 30. Espectro gHMBC de $\{MBz_2Im\}Cl$ (2) en $CDCl_3$ a t.a.

6.3.3. Caracterización por difracción de rayos X de monocristal de $[MBz_2Im]Cl \cdot H_2O$ (2).

Para el compuesto **2** se obtuvieron cristales utilizando una mezcla 2:1 de tolueno/ CH_2Cl_2 . los cuales fueron analizados por difracción de rayos X de monocristal; sin embargo, el modelo estructural obtenido por difracción de rayos-X de monocristal no pudo ser refinado anisotrópicamente debido a que no fue monocristal y solo se quedó como un modelo de conectividad que corrobora la estructura (figura 31).

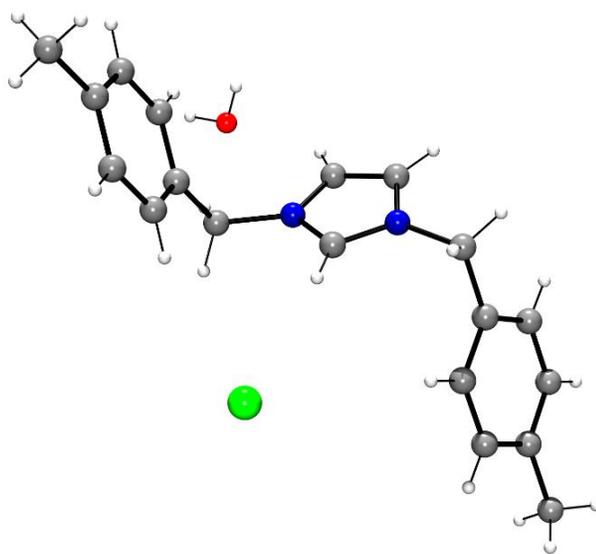


Figura 31. Estructura molecular de $\{MBz_2Im\}Cl$ (2).

6.3.4. Caracterización de las propiedades fluorescentes.

Por otra parte, el compuesto **2** también presentó actividad fluorescente, por lo que se realizó un análisis de UV-VIS, para cuantificar la absorción del compuesto. El espectro se realizó en un intervalo de 200 a 600 nm. En la figura 32 se observa el espectro de absorción del compuesto **2**, el cual presenta una banda de absorción a una longitud de onda de 262.68 nm.

El espectro de emisión de fluorescencia del compuesto **2** se analizó en un intervalo de 200 a 600 nm como se muestra en la figura 32 en el espectro se puede observar la banda de emisión máxima en 505.42 nm, mientras que el compuesto asimétrico **1** mostró dicha banda en 505 nm, lo que indica procesos de fluorescencia similares.

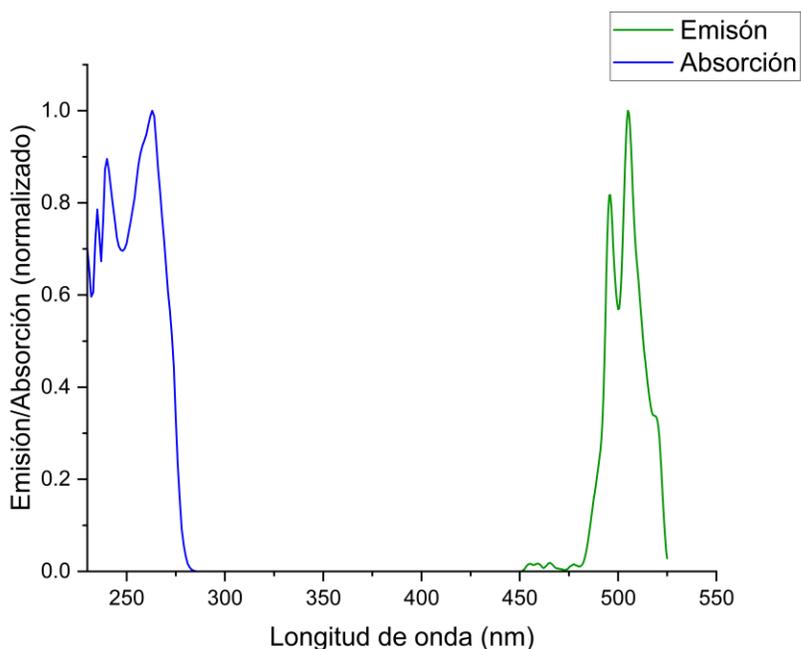


Figura 32. Espectros de absorción a diferentes concentraciones del compuesto $\{\text{MBz}_2\text{Im}\}\text{Cl}$ (**2**) en CHCl_3 .

El rendimiento cuántico del compuesto **2** se determinó por el método indirecto, el cual consiste en hacer una comparación de la emisión de fluorescencia de la muestra con un material patrón en este caso una solución 0.1 M de sulfato de quinina disuelto en ácido sulfúrico 0.1 M cuyo rendimiento cuántico es conocido (54%). El compuesto **2** presenta un rendimiento cuántico de 0.27% que es ligeramente mayor en comparación con el valor de 0.21% obtenido para el compuesto **1**. A pesar de tener un incremento en el rendimiento

cuántico en **2**, se puede decir que el compuesto tiene propiedades fluorescentes, pero nuevamente en un proceso muy ineficiente.

El coeficiente de extinción molar ϵ para el compuesto **2** se presentan en las figuras 33. El gráfico se realizó a partir de la absorbancia vs concentración de los datos obtenidos dentro de un rango de 0 a 1 de absorbancia (tabla 13 anexos); a partir de la gráfica se calculó el valor del coeficiente de extinción molar que para el compuesto **2** que es de $346.51 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

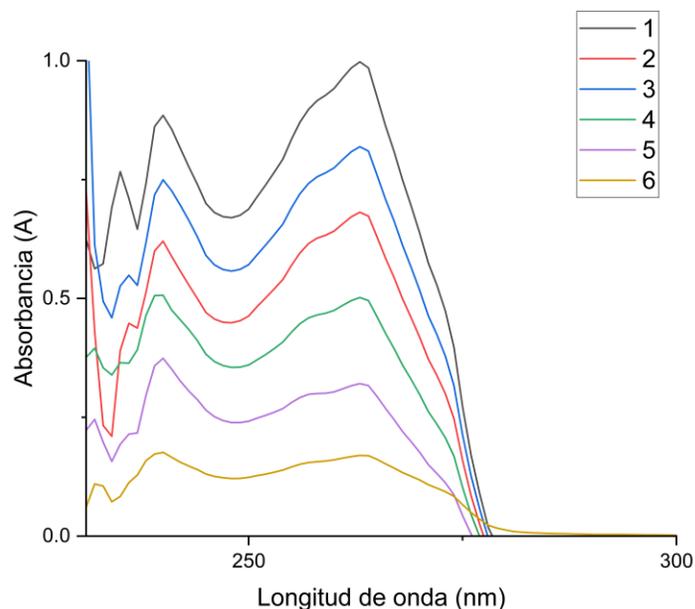


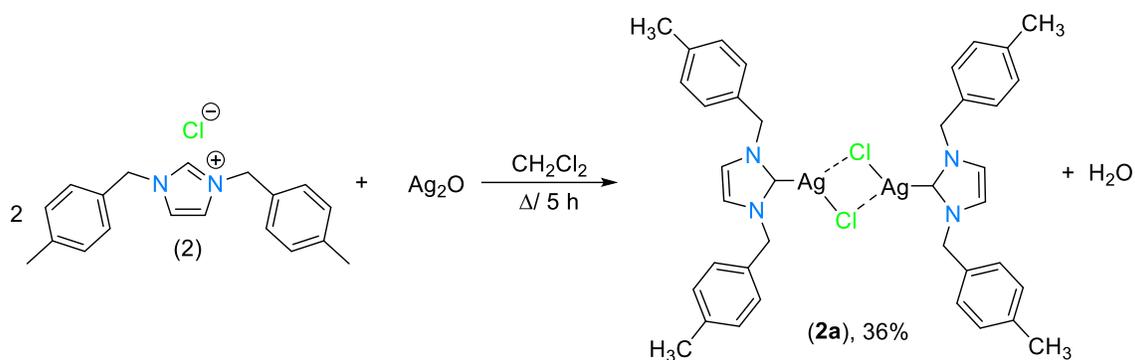
Figura 33. Espectros de absorción y emisión normalizados del compuesto $[\text{MBz}_2\text{Im}]\text{Cl}$ (**2**) en CHCl_3 .

6.4. Síntesis de $[\text{AgCl}(\text{MBz}_2\text{Im})]_2$ (**2a**).

Se llevó a cabo la síntesis del compuesto bis{cloro(1,3-(4-metilbencil)-1-metil-1*H*-imidazol-3-io)plata(I)} (**2a**) bajo las condiciones de reacción descritas en el esquema 17, con un rendimiento moderado del 36%; este compuesto se caracterizó mediante IR, RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y 2D (COSY, HMBC y HSQC).

Cabe mencionar que dicho compuesto ya fue reportado en la literatura con una ruta de síntesis diferente a la empleada en este trabajo⁵⁰. Dicha ruta se llevó a cabo a partir de la mezcla de imidazol con 0.55 equivalentes y Ag_2O sin luz a temperatura ambiente con un

75% de rendimiento según el artículo. Fue posible determinar la estructura por difracción de rayos X, la cual coincide con la descrita previamente, ver tabla 9 en anexos.



6.4.1. Caracterización por espectroscopía de IR de $[\text{AgCl}(\text{MBz}_2\text{Im})]_2$ (**2a**).

En la figura 34 se muestra el espectro de IR correspondiente al compuesto **2a**, donde se puede observar una banda de vibración en el rango de $3080\text{-}3030\text{ cm}^{-1}$, característica para los enlaces C-H de los anillos aromáticos, en 2942 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C-H de grupos unidos a nitrógeno. En 1515 y 1216 cm^{-1} se observan las bandas de estiramiento característica para las interacciones C=N y C-N; en 1444 cm^{-1} se observa la banda de deformación y en $759\text{-}736\text{ cm}^{-1}$ la banda de flexión para los enlaces C=C y C=N. y la banda de estiramiento en 1149 cm^{-1} característica C=N⁺ ya no se observa.

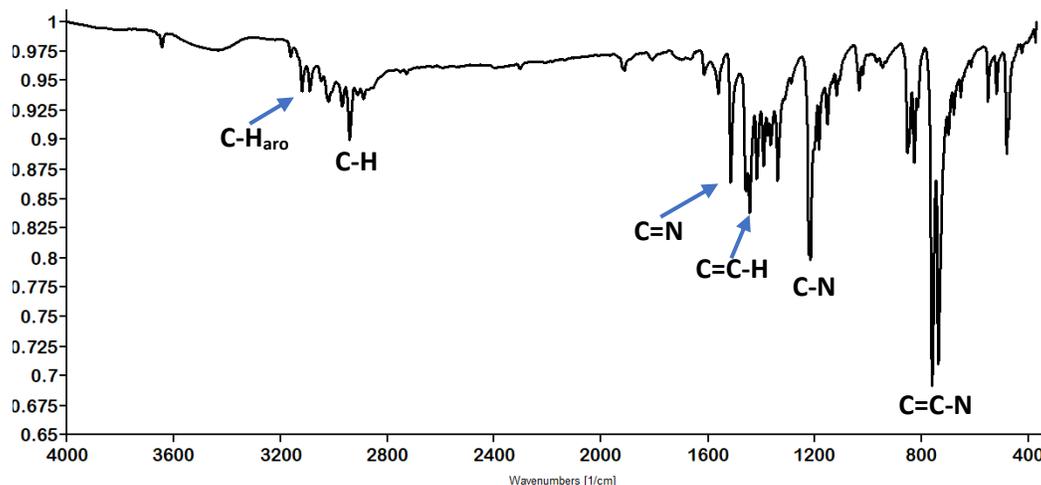


Figura 34. Espectro de infrarrojo de $[\text{AgCl}(\text{MBz}_2\text{Im})]_2$ (**2a**).

6.4.2. Caracterización por RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{AgCl}(\text{MBz}_2\text{Im})]_2$ (**2a**) en CDCl_3 .

El espectro de resonancia de ^1H del compuesto **2a** (figura 35) muestra cinco señales. Se observa una señal doble de dobles en 7.16 y 7.14 ppm correspondiente a H^8 y H^9 respectivamente ambas señales forman un sistema de tipo AB, en 6.88 ppm se observa una señal simple correspondiente a H^4 y H^5 , en 5.22 y 2.31 ppm se observan señales simples y se asignaron para H^6 y H^{11} respectivamente, ver la tabla 5 para consultar los desplazamientos de RMN de ^1H .

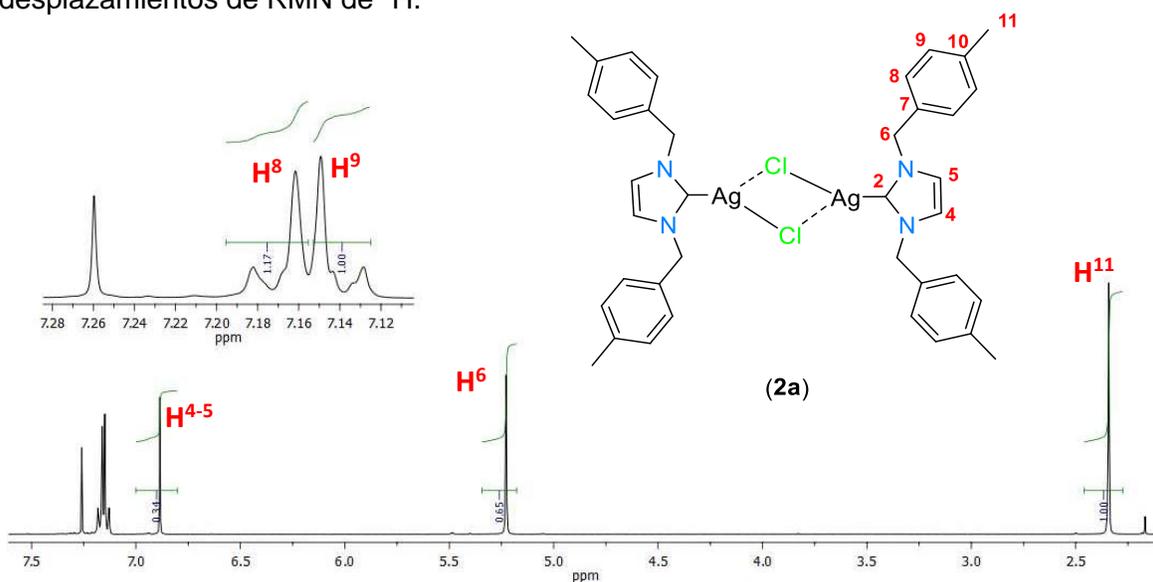


Figura 35. Espectro de RMN de ^1H de $[\text{AgCl}(\text{MBz}_2\text{Im})]_2$ (**2a**) en CDCl_3 a t.a.

Se llevó a cabo un espectro de RMN de 2D gCOSY para corroborar la correcta asignación de los protones de compuesto **2a** (figura 36) en donde se observa la correlación de H^{11} con H^6 , H^8 y H^9 ; mientras que H^8 y H^9 son los únicos que tienen correlación con H^{4-5} .

El espectro de resonancia de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2a** (figura 37) presenta 8 señales, de carbono, las cuales se asignaron de la siguiente forma: en 138.8 ppm para C^{10} , en 180.6 ppm C^2 , en 132.3 ppm C^7 , 129.9 ppm C^9 , 128.0 ppm C^8 y 121.5 ppm una señal que corresponde a C^4 y C^5 . Dentro de las señales que se encuentran a desplazamientos bajos se observan tres señales en 55.8 ppm para C^6 , en 53.5 ppm de C^{12} y en 21.4 ppm para C^{11} , ver la tabla 6 para consultar los desplazamientos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

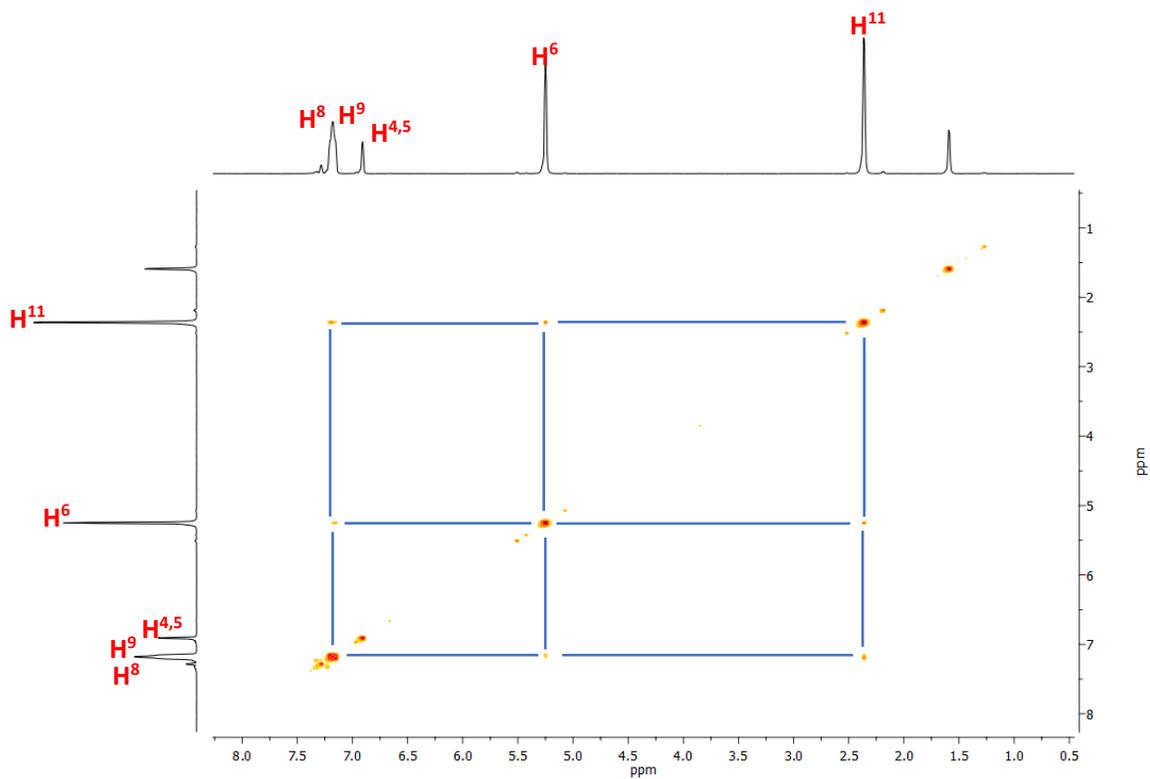


Figura 36. Espectro RMN de gCOSY de $[\text{AgCl}(\text{MB}_2\text{Im})]_2$ (**2a**) en CDCl_3 a t.a.

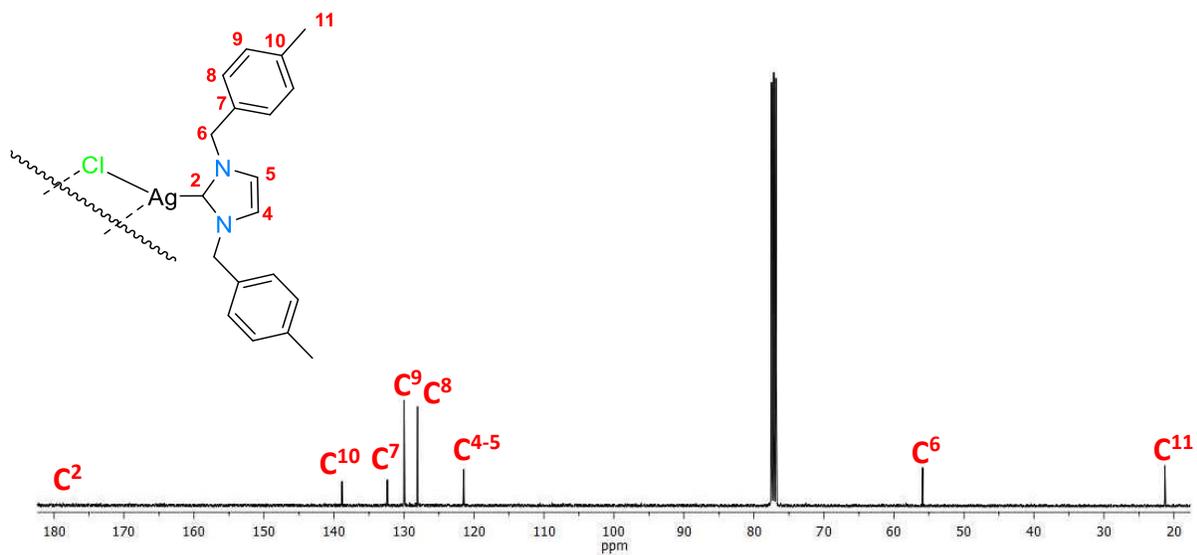


Figura 37. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{AgCl}(\text{MB}_2\text{Im})]_2$ (**2a**).

Se llevó a cabo la caracterización en 2D; con ayuda de un espectro de gHSQC se verificó la correcta asignación protón-carbono a un enlace del compuesto **2a** (figura 38), donde es posible observar que las señales en 138.8 y 132.3 ppm pertenecen a C⁷ y C¹⁰ ya que no presentan correlación con protón, las señales en 129.9 y 128.0 ppm pertenecen a C⁹ y C⁸, la señal simple en 55.8 ppm pertenece a H⁴⁻⁵ y a 180.6 ppm C².

En el espectro gHSQC (figura 39) se pueden observar las correlaciones a dos y tres enlaces protón-carbono, por lo cual, este espectro ayudó a corroborar las asignaciones antes mencionadas. El H¹¹ presenta correlación con C¹³, C¹⁰ y C⁹, H⁴ con C⁴ y C⁶, H⁶ con C², C⁴ y C⁸, C⁷ a dos enlaces; H⁹ como H⁸ muestra correlación con C¹⁰, C⁶, C⁹, C⁸ y C¹¹.

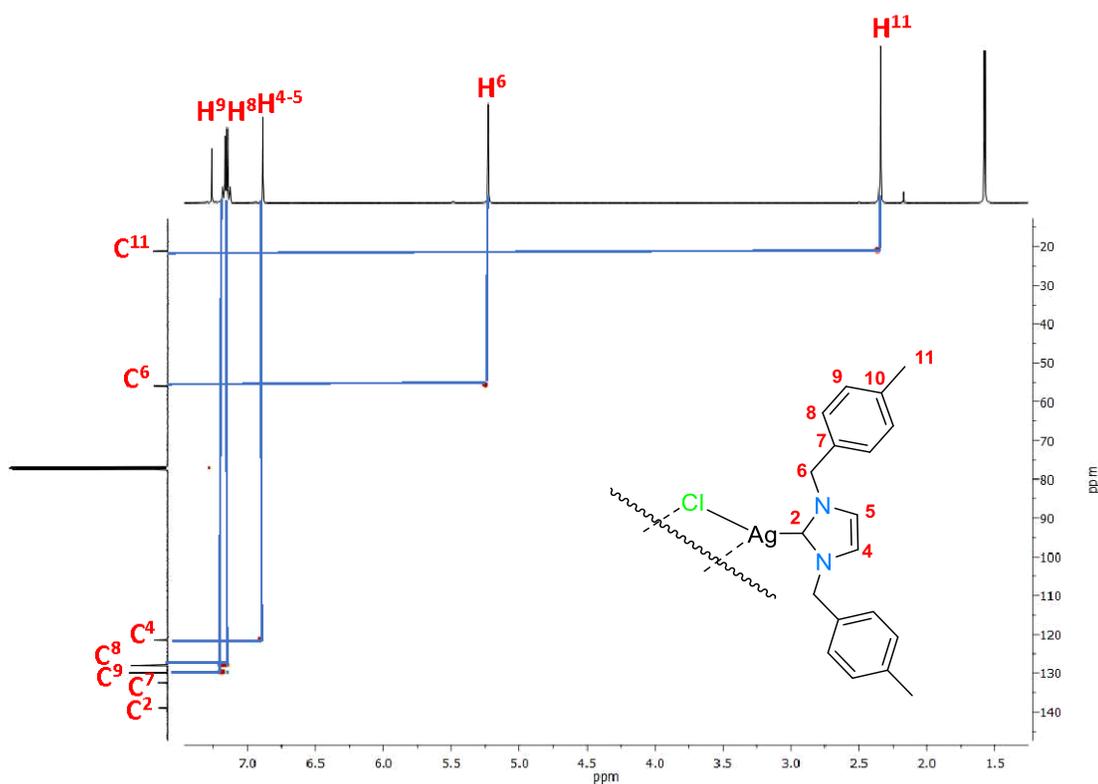


Figura 38. Espectro gHSQC de [AgCl(MBz₂Im)]₂ (**2a**) en CDCl₃ a t.a.

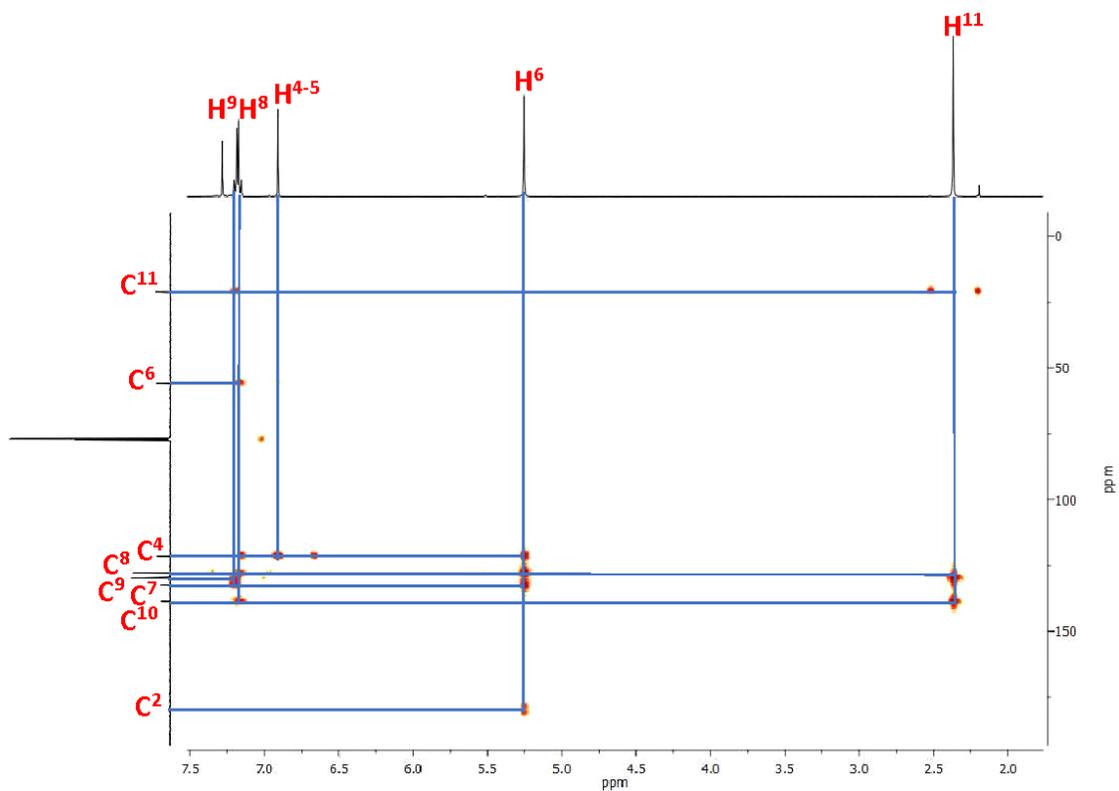


Figura 39. Espectro gHMBC de $[\text{AgCl}(\text{MBz}_2\text{Im})]_2$ (**2a**) en CDCl_3 a t.a.

Tabla 5. Desplazamientos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{AgC}_3\text{H}_3\text{N}_2(\text{C}_8\text{H}_9)_2]_2\text{Cl}_2$ (**2a**).

| | ^1H (ppm) | | $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ppm) |
|------------------|--------------------|------------------|-------------------------------------|
| | - | C^2 | 180.6 |
| H^9 | 7.13 | C^9 | 128.0 |
| H^8 | 7.16 | C^8 | 129.9 |
| H^{4-5} | 6.88 | C^{4-5} | 121.5 |
| H^6 | 5.22 | C^6 | 55.8 |
| H^{11} | 2.34 | C^{11} | 21.3 |
| | | C^7 | 132.3 |
| | | C^{10} | 138.8 |

7. Conclusión

Se realizó la síntesis de la sal de imidazol asimétrica [MBzMeIm]Cl (**1**), la cual se obtuvo a partir de 1-metilimidazol y cloruro de 4-metilbencilo en un excelente rendimiento del 98%; y la sal simétrica de imidazolio [MBz₂Im] (**2**) a partir de imidazol con un exceso de cloruro de 4-metilbencilo en un buen rendimiento del 64%.

Se obtuvieron los NHC-Ag(I) **1a** y **2a** a partir de las sales de imidazol [MBzMeIm]Cl (**1**) y [(BzMe)₂Im] (**2**) respectivamente usando la misma metodología en ambas rutas de síntesis, empleando Ag₂O, obteniéndose ambos complejos metálicos en bajos rendimientos.

Los compuestos **1a** y **2a** se cristalizaron mediante técnicas de difusión lenta, obteniendo cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos X de monocristal (DRX). De igual forma se logró el análisis por espectroscopía de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) de todos los compuestos obtenidos.

Del análisis de fluorescencia realizado para los compuestos **1** y **2** se puede concluir que ambos compuestos si presentan actividad, pero es mínima, esto debido a que su rendimiento cuantico es menor al 1%, comparado con el sulfato de quinina (54%) como estándar.

8. Bibliografía

1. Gupta, N., & Pathak, D. (2011). Synthesis and evaluation of n-substituted imidazole derivatives for antimicrobial activity. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 73(6), 674. doi.org/10.4103/0250-474x.100246.
2. Karunakaran, C., Jayabharathi, J., Jayamoorthy, K., & Brindha Devi, K. (2012). Sensing rutile TiO₂ through fluorescence of imidazole derivative. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 168, 263–270. doi:10.1016/j.snb.2012.04.021.
3. Díez-González, S., Stevens, E. D., Scott, N. M., Petersen, J. L., & Nolan, S. P. (2007). Synthesis and Characterization of [Cu(NHC)₂]X Complexes: Catalytic and Mechanistic Studies of Hydrosilylation Reactions. *Chemistry - A European Journal*, 14(1), 158–168. doi:10.1002/chem.200701013.
4. Patil, S., Deally, A., Gleeson, B., Hackenberg, F., Müller-Bunz, H., Paradisi, F., & Tacke, M. (2011). Synthesis, Cytotoxicity and Antibacterial Studies of Novel Symmetrically and Non-Symmetrically p-Nitrobenzyl-Substituted N-Heterocyclic Carbene-Silver(I) Acetate Complexes. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 637(3–4), 386–396. doi.org/10.1002/zaac.201000395.
5. Conejero, S. (2009). Carbenos estables con estructura electrónica de tipo singlete: una nueva y excepcional familia de ligandos. *Real Sociedad Española de Química*, 105, 25–j32. dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2931269.
6. Javier, F. (2009). Diseño y aplicaciones de nuevas familias de carbenos N-heterociclicos quirales [Tesis de doctorado, Universidad de Sevilla]. https://idus.us.es/bitstream/handle/11441/49009/I_T-1384.pdf?sequence=4&isAllowed=y.
7. Astruc, D. (2007). *Organometallic Chemistry and Catalysis*. En Springer eBooks. doi.org/10.1007/978-3-540-46129-6.
8. Öfele, K. (1968). 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylliden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer Übergangsmetall-carben-komplex. *Journal of Organometallic Chemistry*, 12(3), 42–43. doi.org/10.1016/s0022-328x(00)88691-x.
9. Arduengo, A. J., Harlow, R. L., & Kline, M. (1991). A stable crystalline carbene. *Journal of the American Chemical Society*, 113(1), 361–363. doi.org/10.1021/ja00001a054.

-
10. Arduengo, A. J., Dias, H., Davidson, F., & Harlow, R. (1993). Carbene adducts of magnesium and zinc. *Journal of Organometallic Chemistry*, 462(1-2), 13-18. doi.org/10.1016/0022-328x(93)83336-t.
 11. Denk, M. K., Hezarkhani, A., & Zheng, F.-L. (2007). Steric and Electronic Effects in the Dimerization of Wanzlick Carbenes: The Alkyl Effect. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007(22), 3527–3534. doi:10.1002/ejic.200700217.
 12. Bedford, R. B., Betham, M., Bruce, D. W., Danopoulos, A. A., Frost, R., & Hird, M. (2006). Iron–Phosphine, –Phosphite, –Arsine, and –Carbene Catalysts for the Coupling of Primary and Secondary Alkyl Halides with Aryl Grignard Reagents. *Journal of Organic Chemistry*, 71(3), 1104-1110. doi.org/10.1021/jo052250.
 13. Scholl, M., Ding, S., Lee, C. W., & Grubbs, R. H. (1999). Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands. *Organic Letters*, 1(6), 953–956. doi:10.1021/ol990909q.
 14. Lakowicz, J. R. (1999). Introduction to Fluorescence. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 1-23. doi.org/10.1007/978-1-4757-3061-6_1.
 15. Lappert, M. F. (1988). The coordination chemistry of electron-rich alkenes (enetetramines). *Journal of Organometallic Chemistry*, 358(1-3), 185–213. doi:10.1016/0022-328x(88)87079-7.
 16. Lin, I. J. B., & Vasam, C. S. (2007). Preparation and application of N-heterocyclic carbene complexes of Ag(I). *Coordination Chemistry Reviews*, 251(5-6), 642–670. doi:10.1016/j.ccr.2006.09.004.
 17. Garrison, J. C., & Youngs, W. J. (2005). Ag(I) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Structure, and Application. *Chemical Reviews*, 105(11), 3978–4008. doi:10.1021/cr050004s.
 18. Jalal, M., Hammouti, B., Touzani, R., Aouniti, A., & Ozdemir, I. (2020). Metal-NHC heterocycle complexes in catalysis and biological applications: Systematic review. *Materials Today: Proceedings*. doi:10.1016/j.matpr.2020.06.398.
 19. Enders, D., Niemeier, O., & Henseler, A. (2007). Organocatalysis by N-Heterocyclic Carbenes. *Chemical Reviews*, 107(12), 5606–5655. doi:10.1021/cr068372z.

-
20. Gaillat, J. (2010). Imidazoles. *EMC - Tratado de Medicina*, 14(1), 1–9. doi.org/10.1016/s1636-5410(10)70520-1.
21. Budagumpi, S., Haque, R. A., Endud, S., Rehman, G. U., & Salman, A. W. (2013). Biologically Relevant Silver(I)-N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Structure, Intramolecular Interactions, and Applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013(25), 4367–4388. doi:10.1002/ejic.201300483.
22. Melaiye, A., Sun, Z., Hindi, K., Milsted, A., Ely, D., Reneker, D. H., ... Youngs, W. J. (2005). Silver(I)-Imidazole Cyclophanegem-Diol Complexes Encapsulated by Electrospun Tecophilic Nanofibers: Formation of Nanosilver Particles and Antimicrobial Activity. *Journal of the American Chemical Society*, 127(7), 2285–2291. doi:10.1021/ja040226s.
23. Kasuga, N. C., Sugie, A., & Nomiya, K. (2004). Syntheses, structures and antimicrobial activities of water-soluble silver(i)-oxygen bonding complexes with chiral and racemic camphanic acid (Hca) ligands. *Dalton Trans.*, (21), 3732–3740. doi:10.1039/b411859f.
24. Dai, X., Zhang, Z., Jin, Y., Niu, Y., Cao, H., Liang, X., ... Peng, X. (2014). Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots. *Nature*, 515(7525), 96–99. doi:10.1038/nature13829.
25. Zhao, J., Yang, D., Zhao, Y., Yang, X.-J., Wang, Y.-Y., & Wu, B. (2014). Anion-Coordination-Induced Turn-On Fluorescence of an Oligourea-Functionalized Tetraphenylethene in a Wide Concentration Range. *Angewandte Chemie*, 126(26), 6750–6754. doi:10.1002/ange.201402169.
26. Yan, X., Cook, T. R., Wang, P., Huang, F., & Stang, P. J. (2015). Highly emissive platinum(II) metallacages. *Nature Chemistry*, 7(4), 342–348. doi:10.1038/nchem.2201.
27. Sinha, N., Stegemann, L., Tan, T. T. Y., Doltsinis, N. L., Strassert, C. A., & Hahn, F. E. (2017). Turn-On Fluorescence in Tetra-NHC Ligands by Rigidification through Metal Complexation: An Alternative to Aggregation-Induced Emission. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(10), 2785–2789. doi:10.1002/anie.201610971.
28. Jameson, D. M. (2014). *Introduction to fluorescence*. Taylor & Francis.

-
29. Fremont, P., Scott, N.M., Stevens, E.D., Ramnial, T., Lightbody, O.C., Macdonald, C.L.B., Clyburne, J.A.C., Abernethy, C.D., & Nolan, S. P. (2005). Synthesis of well-defined N-heterocyclic carbene silver(I) complexes. *Organometallics*, 24(26), 6301-6309. doi.org/10.1021/om050735i.
30. Sharma, A., & Schulman, S. G. (1999). Introduction to fluorescence spectroscopy (Vol. 13). New York: Wiley.
31. Halter, O., & Plenio, H. (2018). Fluorescent Dyes in Organometallic Chemistry: Coumarin-Tagged NHC-Metal Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2018(25), 2935–2943. doi:10.1002/ejic.201800395.
32. Barnard, P. J., Wedlock, L. E., Baker, M. V., Berners-Price, S. J., Joyce, D. A., Skelton, B. W., & Steer, J. H. (2006). Luminescence Studies of the Intracellular Distribution of a Dinuclear Gold(I) N-Heterocyclic Carbene Complex. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(36), 5966–5970. doi:10.1002/anie.200601526.
33. Citta, A., Schuh, E., Mohr, F., Folda, A., Massimino, M. L., Bindoli, A., ... Rigobello, M. P. (2013). Fluorescent silver(i) and gold(i)-N-heterocyclic carbene complexes with cytotoxic properties: mechanistic insights. *Metallomics*, 5(8), 1006. doi:10.1039/c3mt20260g.
34. Getty, K., Delgado-Jaime, M. U., & Kennepohl, P. (2008). Assignment of pre-edge features in the Ru K-edge X-ray absorption spectra of organometallic ruthenium complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 361(4), 1059–1065. doi:10.1016/j.ica.2007.07.029.
35. Arduengo, A. J., Davidson, F., Dias, H. V. R., Goerlich, J. R., Khasnis, D., Marshall, W. J., & Prakasha, T. K. (1997). An Air Stable Carbene and Mixed Carbene 13“Dimers”. *Journal of the American Chemical Society*, 119(52), 12742-12749. doi.org/10.1021/ja973241o.
36. González-Abrego, D. O., Zuno-Cruz, F. J., Carpio-Granillo, M., Andrade-López, N., Cruz-Borbolla, J., Martínez-Macias, C., Mendoza-Espinosa, D., Rosales-Hoz, M. J., Leyva, M. A., Torres-Lubián, J. R., López-Jiménez, J. A., Jancik, V., & Sánchez-Cabrera, G. (2017). Synthetic, spectroscopic and structural behavior of unsaturated functionalized N-heterocyclic carbene complexes of group 11. *Polyhedron*, 137, 97–111. doi.org/10.1016/j.poly.2017.08.012.

-
37. Wanzlick, H.-W., & Schönherr, H.-J. (1968). Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 7(2), 141–142. doi:10.1002/anie.196801412.
38. Öfele, K. (1968). Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenyldiene)-chromium(0). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 7(12), 950–950. doi:10.1002/anie.196809501.
39. Herrera, A., Herrera, A., & Correa, S. (2017, octubre). Evaluación de la propiedad antimicrobial de las nanopartículas de oro sintetizadas con extractos de tamarindus indica L y mangifera indica L. *Revista Ingeniería Investigación y Tecnología | Facultad de Ingeniería-UNAM*, 18(4). <https://www.revistaingenieria.unam.mx/numeros/2017/v18n4-04.pdf>.
40. Wang, H. M. J., & Lin, I. J. B. (1998). Facile Synthesis of Silver(I)-Carbene Complexes. Useful Carbene Transfer Agents. *Organometallics*, 17(5), 972-975. doi.org/10.1021/om9709704.
41. Li, S., Sun, J., Zhang, Z., Xie, R., Fang, X., & Zhou, M. (2016). Carboxylation of terminal alkynes with CO₂ using novel silver N-heterocyclic carbene complexes. *Dalton Trans.*, 45(26), 10577-10584. doi.org/10.1039/c6dt01746k.
42. Perrin, D. R., Armarego, W. L. F. & Perrin, D. R. (1980). *Purification of Laboratory Chemicals*. Elsevier Gezondheidszorg.
43. Bruker, (2015a). APEX3 (Version 2016.1). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
44. Bruker, (2015b). SAINT (version 8.27B). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
45. Bruker; (2015c). SADABS (version 2012/1). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
46. Sheldrick, G. M. (2008). A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, 64(1), 112-122. doi: 10.1107/s0108767307043930.
47. Farrugia, L.J. (1999). WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography *Journal of Applied Crystallography*, 32, 837. doi.org/10.1107/S0021889899006020.
48. Kim H., Kim H., Kim K., Lee E. (2019). *Inorg. Chem.* 58, 6619-6627.

-
49. Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K. and Puschmann, H. (2009) OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *Journal of Applied Crystallography*, 42, 339-341.
50. Li, S., Sun, J., Zhang, Z., Xie, R., Fang, X., Zhou, M. (2016). *Dalton Trans.*, Carboxylation of terminal alkynes with CO₂ catalyzed by novel silver N-heterocyclic carbene complexes. doi: 10.1039/C6DT01746K.

9. Anexos

9.1. Datos cristalográficos de los compuestos obtenidos 1a y 2a.

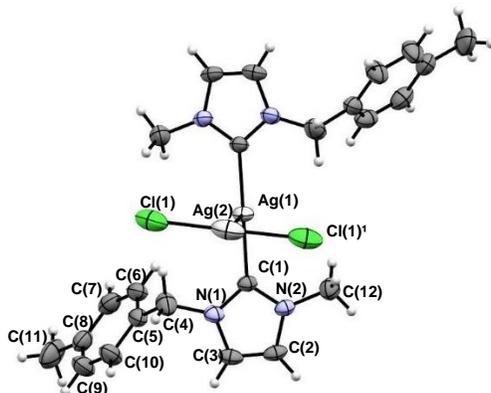


Tabla 7. Datos cristalográficos y de refinamiento estructural de **1a**.

| | |
|---|--|
| Formula empírica | C ₂₄ H ₂₈ Ag ₂ Cl ₂ N ₄ |
| Peso molecular | 659.14 |
| Temperatura/K | 298 |
| Sistema cristalino | Monoclínico |
| Grupo espacial | C2/c |
| a/Å | 25.104(3) |
| b/Å | 6.5468(7) |
| c/Å | 16.1276(18) |
| β/° | 106.745 |
| Volumen/Å ³ | 2538.2(5) |
| Z | 4 |
| ρ _{calc} Mg/m ³ | 1.725 |
| μ/mm ⁻¹ | 1.77 |
| F (000) | 1312 |
| Radiación | MoKα (λ = 0.71073) |
| 2θ rango para los datos de recolección/° | 2.7 a 31.3 |
| Intervalo de índices | -36 ≤ h ≤ 36, -9 ≤ k ≤ 9, -23 ≤ l ≤ 23 |
| Reflexiones colectadas | 45076 |
| Reflexiones independientes | 4181 [R _{int} = 0.048, R _{sigma} = 0.1510] |
| Datos/restricciones/parámetros | 4181/0/141 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.036 |
| Índice R final [I ≥ 2σ (I)] | R ₁ = 0.0308, wR ₂ = 0.0724 |
| Índice R final [todos los datos] | R ₁ = 0.0499, wR ₂ = 0.0810 |
| Pico diferencial más largo /e Å ⁻³ | 0.386/-0.453 |

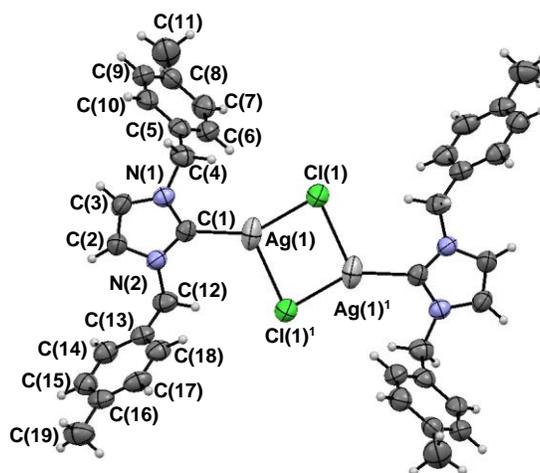


Tabla 9. Datos cristalográficos y de refinamiento estructural de **2a**.

| | |
|---|---|
| Formula empírica | $C_{19}H_{21}N_2ClAg$ |
| Peso molecular | 420.70 |
| Temperatura/K | 298 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | $P2_1/c$ |
| $a/\text{Å}$ | 10.0242(6) |
| $b/\text{Å}$ | 9.0533(4) |
| $c/\text{Å}$ | 19.7368(9) |
| $\alpha/^\circ$ | 90 |
| $\beta/^\circ$ | 92.497(5) |
| $\gamma/^\circ$ | 90 |
| Volumen/ Å^3 | 1789.46(16) |
| Z | 4 |
| $\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$ | 1.562 |
| μ/mm^{-1} | 1.276 |
| F (000) | 852.0 |
| Radiación | MoK α ($\lambda = 0.71073$) |
| 2θ rango para los datos de recolección/ $^\circ$ | 6.11 to 59.25 |
| Intervalo de índices | $-13 \leq h \leq 13, -12 \leq k \leq 12, -27 \leq l \leq 27$ |
| Reflexiones colectadas | 33273 |
| Reflexiones independientes | 4720 [$R_{\text{int}} = 0.0301, R_{\text{sigma}} = 0.0167$] |
| Datos/restricciones/parámetros | 4720/0/210 |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.045 |
| Índice R final [$I \geq 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0610, wR_2 = 0.1540$ |
| Índice R final [todos los datos] | $R_1 = 0.0800, wR_2 = 0.1707$ |
| Pico diferencial más largo /e Å^{-3} | 2.93/-2.06 |

9.2. Distancias y ángulos de enlace de 1a

Tabla 10. distancias y ángulos de enlace de las estructuras de rayos x del compuesto [Ag(MBzMelm)₂][AgCl₂] (**1a**)

| | Distancia (Å) | | Ángulos (°) |
|-------------|---------------|----------------------------------|-------------|
| N(1)-C(1) | 1.351(2) | C(1)-N(1)-C(2) | 111.23(17) |
| N(2)-C(1) | 1.339(2) | C(1)-N(1)-C(3) | 111.16(17) |
| N(1)-C(2) | 1.379(3) | C(1)-Ag(1)-C(1) ¹ | 179.59(10) |
| C(2)-C(3) | 1.329(3) | N(1)-C(1)-Ag(1) | 126.37(13) |
| C(3)-N(2) | 1.383(2) | N(2)-C(1)-Ag(1) | 129.43(14) |
| C(4)-N(2) | 1.457(3) | N(1)-C(2)-C(3) | 106.50(17) |
| C(1)-Ag(1) | 2.092 (17) | C(1)-N(1)-C(5) | 124.45(15) |
| Cl(1)-Ag(2) | 2.330 (10) | C(1)-N(1)-C(4) | 123.88(16) |
| Ag(1)-Ag(2) | 3.077 (5) | C(1)-Ag(1)-Ag(2) | 89.80(5) |
| | | C(1) ¹ Ag(1)-Ag(2) | 89.80(5) |
| | | Cl(1) ¹ -Ag(2)-Cl(1) | 175.63(4) |
| | | Cl((1) ¹ -Ag(2)-Ag(1) | 87.81(2) |
| | | Cl(1)-Ag(2)-Ag(1) | 87.81(2) |

9.3. Espectros de RMN en 2D del compuesto {MBzMelm}Cl (1) en D₂O.

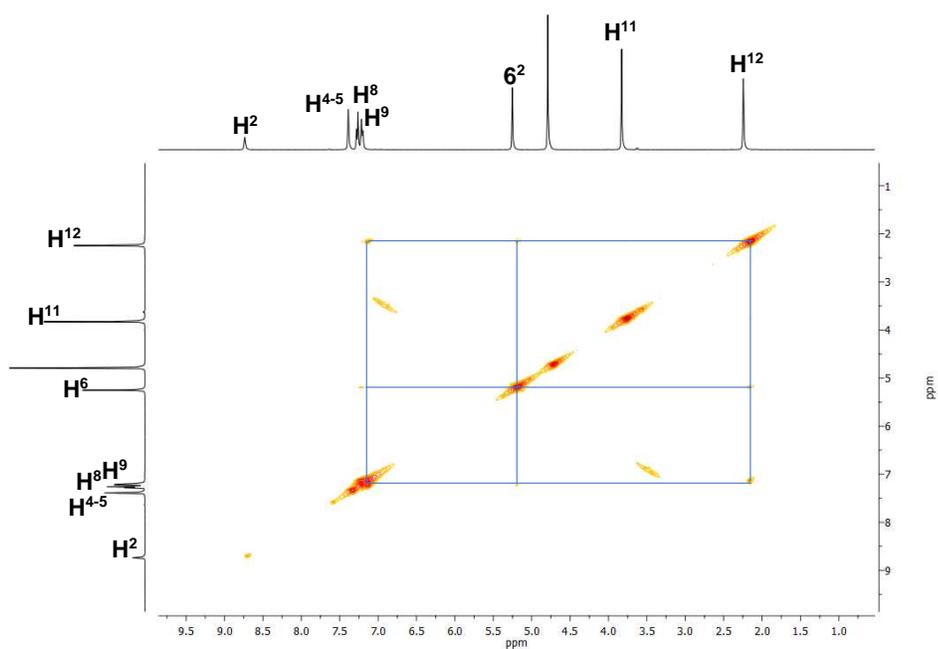


Figura 42. Espectro RMN de gCOSY del compuesto {MBzMelm}Cl (1) en D₂O a t.a.

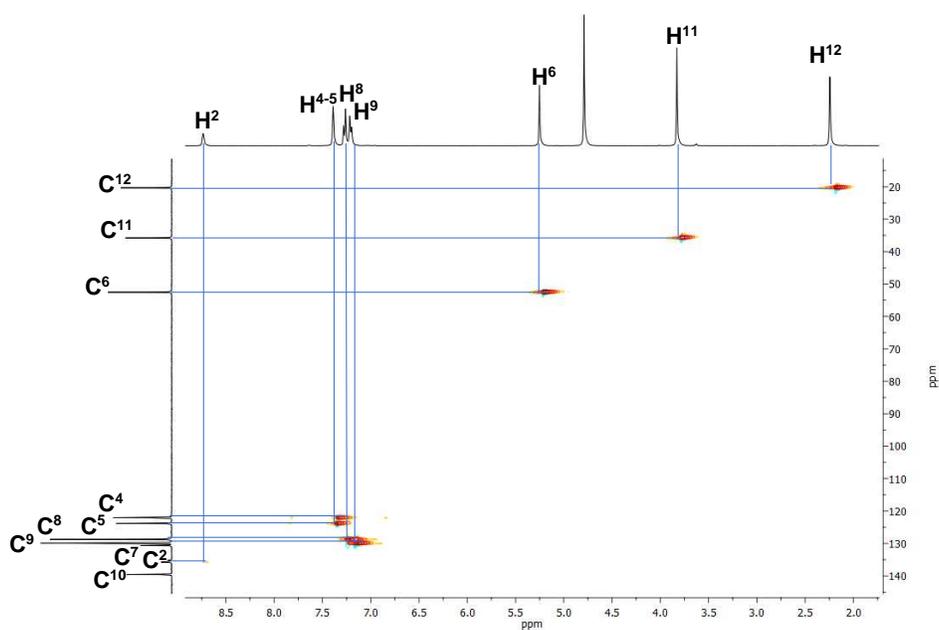


Figura 43. Espectro gHSQC del compuesto {MBzMelm}Cl (1) en D₂O a t.a.

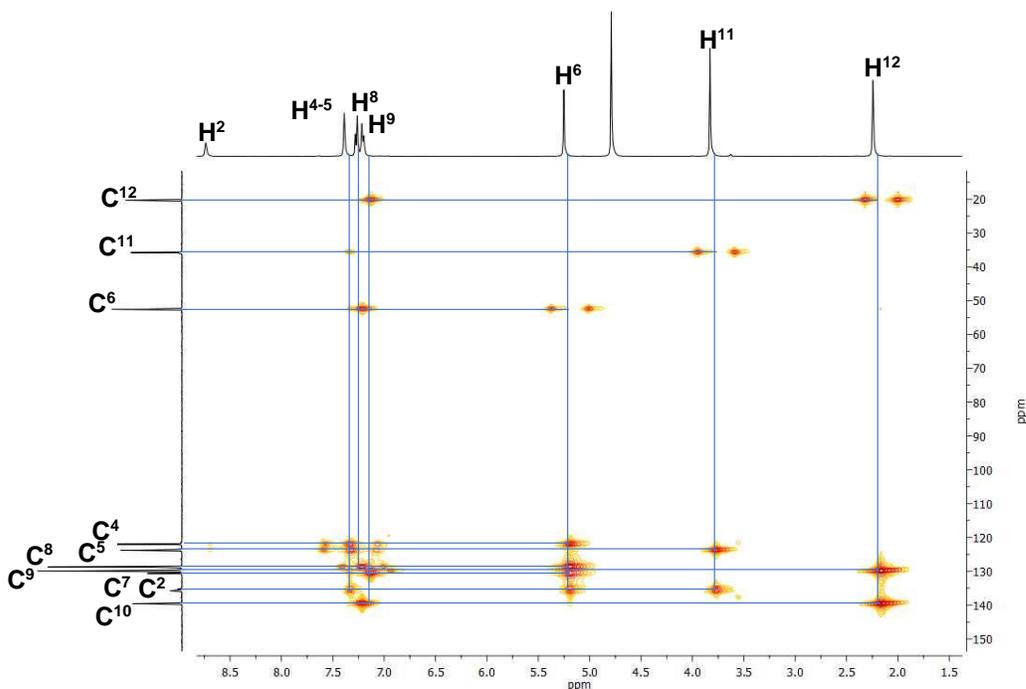


Figura 44. Espectro gHMBC del compuesto {MBzMelm}Cl (1) en D₂O a t.a.

9.4. Espectros de absorción y emisión normalizados del compuesto [MB₂Im]Cl (2)

Tabla 12. Absorbancias a diferentes concentraciones del compuesto {MBzMelm}Cl (1).

| Muestra | Volumen(μL) | A | A (Estimada) | [M] |
|---------|-------------|-------|--------------|-------|
| 1 | 2000 | 0.948 | 0.948 | 0.005 |
| 2 | 1670 | 0.788 | 0.79 | 0.004 |
| 3 | 1340 | 0.623 | 0.632 | 0.003 |
| 4 | 1010 | 0.461 | 0.474 | 0.002 |
| 5 | 680 | 0.304 | 0.316 | 0.002 |
| 6 | 350 | 0.136 | 0.158 | 0.001 |

Tabla 13. Absorbancias a diferentes concentraciones del compuesto {MBzMelm}Cl (2).

| Muestra | Volumen(μL) | A | A (Estimada) | [M] |
|---------|-------------|-------|--------------|-------|
| 1 | 1800 | 0.998 | 0.998 | 0.003 |
| 2 | 1500 | 0.819 | 0.832 | 0.002 |
| 3 | 1200 | 0.681 | 0.666 | 0.002 |
| 4 | 900 | 0.502 | 0.5 | 0.001 |
| 5 | 600 | 0.321 | 0.334 | 0.001 |
| 6 | 300 | 0.17 | 0.168 | 0.000 |