

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS
E INGENIERÍA**

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA



Formación de carbenos *N*-heterocíclicos de plata y cobre a partir de sales cuaternarias de imidazolio simétricas

TESIS

que para obtener el título de:

LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA:

Erik Gerardo Rojo Gómez

Asesores:

Dra. Gloria Sánchez Cabrera

Dr. Francisco J. Zuno Cruz



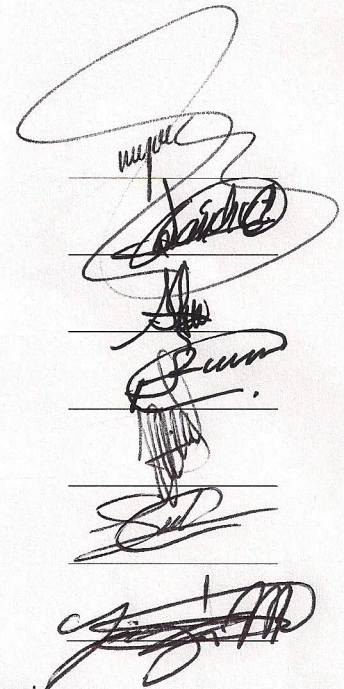
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Institute of Basic Sciences and Engineering
Área Académica de Química
Chemistry Department

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

Por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de Licenciatura en Química **Erik Gerardo Rojo Gómez**, quien presenta el trabajo de titulación **“Formación de carbenos N-heterocíclicos de plata y cobre a partir de sales cuaternarias de imidazolio simétricas”** después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

- PRESIDENTE: Dra. María Elena Páez Hernández
- PRIMER VOCAL: Dra. Gloria Sánchez Cabrera
- SEGUNDO VOCAL: Dra. Susana Rojas Lima
- TERCER VOCAL: Dr. Francisco Javier Zuno Cruz
- SECRETARIO: Dra. Verónica Salazar Pereda
- PRIMER SUPLENTE: Dr. Julián Cruz Borbolla
- SEGUNDO SUPLENTE: Dr. Simplicio González Montiel



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

ATENTAMENTE
 “Amor, Orden y Progreso” **UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**
 Mineral de la Reforma, Hidalgo a 10 de diciembre de 2015.


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



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
 Tel. +52 771 7172000 exts. 2200 y 2201, Fax 6502
 aaq_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx

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

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

Y con la beca de licenciatura de CONACyT, número de becario 23179 del proyecto mencionado.

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

“Simposio de Química Heterocíclica en honor a la Dra. Angelina Flores Parra” con el trabajo titulado “Síntesis de sales cuaternarias de imidazolío y su aplicación como precursores de carbenos de plata”. Erik Gerardo Rojo Gómez, Gloria Sánchez Cabrera, Francisco Javier Zuno Cruz. CINVESTAV unidad Zacatenco, México, D.F, los días 28 y 29 de mayo de 2015.

“Encuentro de Química Inorgánica 2015” con el trabajo titulado “Estudio de la reactividad de carbenos N-Heterocíclicos simétricos y su aplicación como precursores en reacciones de transmetalación” Erik Gerardo Rojo Gómez, Gloria Sánchez Cabrera, Francisco Javier Zuno Cruz. Hotel Camino Real, Saltillo, Coahuila. Del 22 al 25 de septiembre de 2015.



Agradecimientos

En primer lugar doy gracias a Dios por permitirme llegar hasta donde hoy me encuentro, por ponerme en mi camino a todas esas personas que de una u otra manera contribuyeron a que concluyera mi licenciatura.

Gracias a mi padre, porque sin importar todos los obstáculos que la vida nos ha puesto, siempre has estado presente y haces el esfuerzo para que a mis hermanos y a mí no nos falte nada; sé que sin la confianza y el apoyo que siempre me has brindado hoy no podría estar donde estoy, mil gracias por todo, te quiero.

A mi madre, que por causas del destino hoy no te encuentras conmigo, pero sé que durante todo el tiempo que estuviste a mi lado, jamás perdiste la confianza y fe en mí, gracias mamá, y Dios te bendiga estés donde estés.

A mis hermanos Brayan y Alex, porque siempre han sido mi mayor motivación, porque siempre han confiado en mí, y porque en ciertas ocasiones inclusive realizaron sacrificios para que yo continuara con mis estudios, en verdad mil gracias, este logro también es de ustedes.

A mis abuelos y tíos, porque parte de su esfuerzo también se ve reflejado en este trabajo, por los consejos que me dan y por todo el tiempo que comparten conmigo.

Un agradecimiento especial a mis asesores, Dra. Gloria Sánchez Cabrera y Dr. Francisco Javier Zuno Cruz, porque sin su apoyo brindado tanto en el aspecto académico como personal este trabajo y mi estancia en la universidad no hubiese sido posible, en verdad muchas gracias por confiar siempre en mí, por darme las palabras de aliento cuando las necesite y por todos los buenos momentos y experiencias que me regalaron durante todo este tiempo que hemos trabajados juntos, jamás olvidare todo lo que por mi han hecho.

Agradezco también a la Dra. María Elena Páez porque nunca olvidaré las palabras de aliento que me dio en uno de los momentos más difíciles de mi vida, y porque jamás dejo de confiar en mí, además agradezco que forme parte de este trabajo.



A cada uno de mis sinodales, por tomarse el tiempo para mejorar este trabajo, gracias por la experiencia y los consejos compartidos.

A Daniel, por todo el apoyo que me has brindado, por estar presente en momentos difíciles, por ser un ejemplo a seguir tanto en el aspecto personal como en el profesional, en verdad he aprendido mucho de ti, este trabajo también es tuyo, por jamás dejar de confiar en mí.

A la señora Ilda González Abrego, porque sin tener porque hacerlo, directa o indirectamente estos últimos años me ha apoyado, todo lo hecho por mi estará siempre en mi memoria, en verdad muchas gracias.

A mi amiga y hermana Abril Munguía Lara, porque sus risas, bromas y necesidades han hecho de mi estancia en la universidad una experiencia única, gracias por siempre apoyarme y por permitirme ser tu amigo, de igual manera extendiendo el agradecimiento a tu mami, porque sin conocerme siempre estuvo para apoyarme.

A mis compañeros de laboratorio, Meli, Ale, Mariana y Alfonso por la gran familia que hemos formado, mis horas de trabajo fueron siempre muy agradables, sin olvidar todo lo que he aprendido de ustedes.

A mis amigos Miguel, Emmanuel, Toto, Lewis, Edgar, Jair, Jess y Dany Lechuga por todos los buenos momentos que pasamos juntos, por la ayuda mutua que recibí de cada uno de ustedes, por todo lo que me brindan, en verdad que siempre los llevaré en mi corazón.

“La suerte, es solo la atención que le ponemos a los detalles de la vida”

0712121300



Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de los compuestos de tipo 1,4-diazabutadieno [(DIPF)₂(CH)₂N₂] (**1a**) y [(DMeF)₂(CH)₂N₂] (**1b**), utilizados como materia prima para la síntesis de las sales cuaternarias de imidazolio simétricas [(DIPF)₂Im]Cl (**2a**) y [(DMeF)₂Im]Cl (**2b**), de las cuales se presenta su caracterización en solución y sus estudios de reactividad frente Ag(I) y Cu(I) para la formación de los carbenos *N*-heterocíclicos **3a**, **3b**, **4a** y **4b**, mediante los siguientes dos métodos:

- El primer método para la síntesis de los compuestos NHC-Ag(I) **3a** y **3b** a partir de **2a** y **2b**, emplea Ag₂O, el cual funge como agente desprotonador y a su vez como portador del centro metálico.
- El segundo método para la síntesis de los compuestos NHC-Cu(I) **4a** y **4b** a partir de **2a** y **2b** se emplea al compuesto [Cu(NCMe)][BF₄] y una base fuerte, que por medio de un ataque nucleofílico desprotona la posición dos del anillo de imidazol y permite la coordinación del centro metálico.



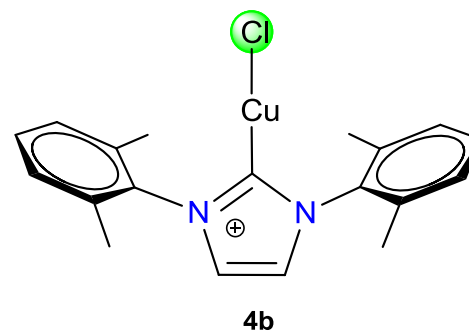
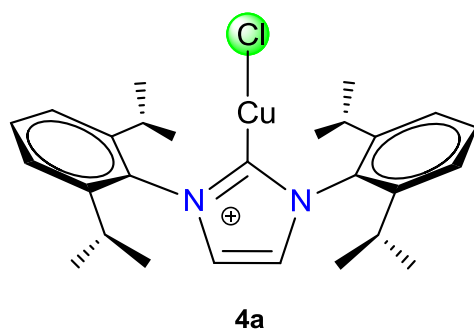
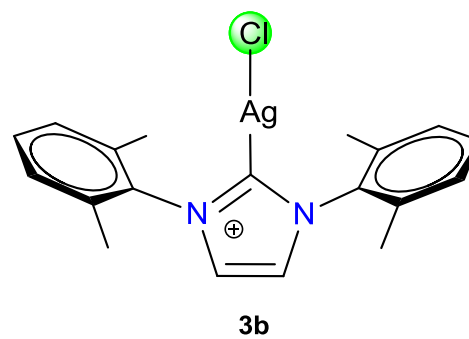
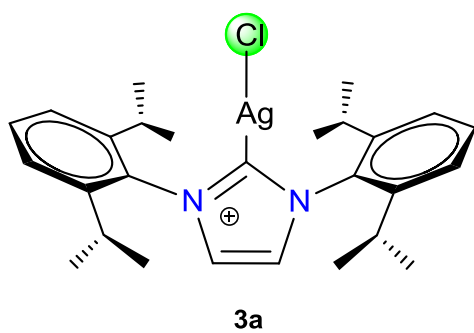
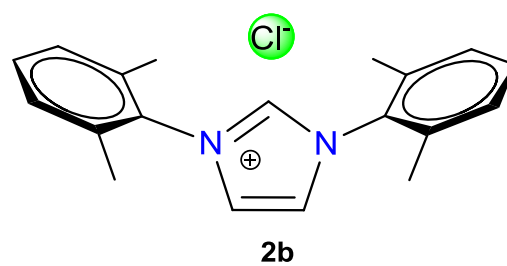
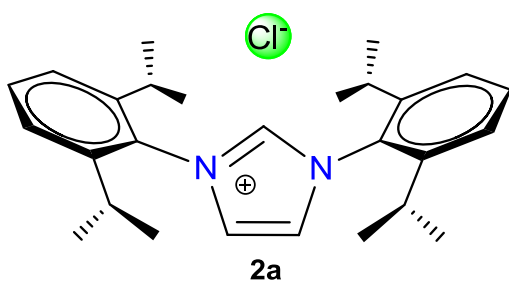
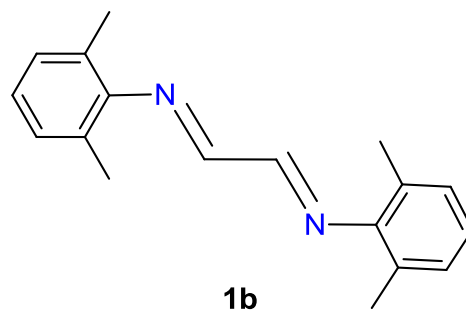
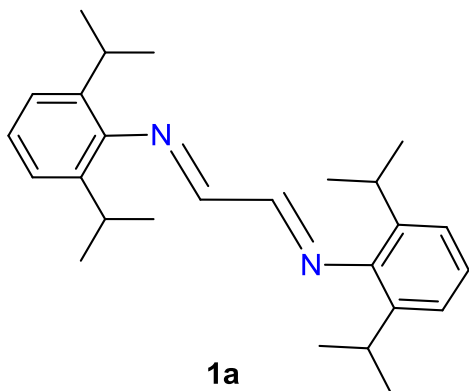
Índice

Resumen	
Índice	i
Índice de compuestos	iii
Abreviaturas y símbolos	iv
I.1 Introducción	1
I.2 Generalidades	2
1.2.1 Compuestos β -imido	2
1.2.2 Carbeno	2
• Clasificación de carbenos	3
1.2.3 Carbenos <i>N</i> -heterocíclicos (NHC)	4
• Propiedades de carbenos NHC	5
• Síntesis de NHC	7
• Síntesis de sales de imidazolio	8
• Importancia de los carbenos <i>N</i> -heterocíclicos	9
Química organometálica de NHC	10
1.2.4 Desprotonación de sales de azolio	11
1.2.5 Reacciones de transmetalación	12
I.3 Antecedentes	13
1.3.1 Síntesis de sales cuaternarias de imidazolio	13
1.3.2 Desprotonación de una sal de azolio	14
1.3.3 Síntesis de carbeno NHC de plata	15
1.3.4 Reacciones de transmetalación a partir de NHC-Ag	16
1.3.5 Complejos de Cu	17
I.4 Objetivos	20
1.4.1 Objetivo general	20
1.4.2 Objetivos particulares	20
II. Discusión de resultados	21
II.1 Síntesis de los compuestos [(DIPF) ₂ (CH) ₂ N ₂] (1a) y [(DMeF) ₂ (CH) ₂ N ₂] (1b)	21
II.1.1 Caracterización de los compuestos [(DIPF) ₂ (CH) ₂ N ₂] (1a) y [(DMeF) ₂ (CH) ₂ N ₂] (1b) por RMN de ¹ H y ¹³ C{ ¹ H}.	22



II.1.2 Caracterización de los compuestos [(DIPF) ₂ (CH) ₂ N ₂] (1a) y [(DMeF) ₂ (CH) ₂ N ₂] (1b) por IR.	31
II.2 Síntesis de los compuestos [(DIPF) ₂ Im]Cl (2a) y [(DMeF) ₂ Im]Cl (2b)	34
II.2.1 Caracterización de los compuestos [(DIPF) ₂ Im]Cl (2a) y [(DMeF) ₂ Im]Cl (2b) por RMN de ¹ H y ¹³ C{ ¹ H}.	35
II.2.2 Caracterización de los compuestos [(DIPF) ₂ Im]Cl (2a) y [(DMeF) ₂ Im]Cl (2b) por IR.	45
II.3 Síntesis de los compuestos carbénicos NHC-Ag(I) (3a) y (3b)	46
II.3.1 Caracterización de los compuestos NHC-Ag(I) (3a) y (3b) por RMN de ¹ H y ¹³ C{ ¹ H}.	49
II.4 Síntesis de los compuestos carbénicos NHC-Cu(I) (4a) y (4b)	60
II.4.1 Caracterización de los compuestos NHC-Cu(I) 4a y 4b por RMN de ¹ H y ¹³ C{ ¹ H}.	61
II.5 Análisis comparativo de los datos de RMN de ¹ H de los compuestos 2a , 3a , 4a y 2b , 3b , 4b .	70
III.1 Conclusiones	72
III.2 Parte Experimental	73
III.2.1 Instrumentación y reactivos	73
III.2.2 Método general de síntesis de los ligantes diazabutadieno	74
• Síntesis del compuesto [(DIPF) ₂ (CH) ₂ N ₂] (1a)	74
• Síntesis del compuesto [(DMeF) ₂ (CH) ₂ N ₂] (1b)	74
III.2.3 Síntesis de las sales cuaternarias de imidazolio	75
• Síntesis del compuesto [(DIPF) ₂ Im]Cl (2a)	75
• Síntesis del compuesto [(DMeF) ₂ Im]Cl (2b)	75
III.2.4 Síntesis general de los carbenos NHC-Ag	76
• Síntesis del compuesto [(DIPF) ₂ Im-Ag] (3a)	76
• Síntesis del compuesto [(DMeF) ₂ Im-Ag] (3b)	76
III.2.5 Síntesis general de los carbenos NHC-Cu	77
• Síntesis del compuesto [(DIPF) ₂ Im-Cu] (4a)	77
• Síntesis del compuesto [(DMeF) ₂ Im-Cu] (4b)	77
IV.1 Bibliografía	78
IV.2 Anexos	80

Índice de compuestos



Abreviaturas y símbolos

[(DIPF) ₂ (CH) ₂ N ₂]	Bis(diisopropilfenil)-1,4-diazadieno
[(DIPF) ₂ Im]Cl	Bis(dimetilfenil)-1,4-diazadieno
[(DMeF) ₂ (CH) ₂ N ₂]	Cloruro de 1,3-bis(diisopropilfenil) imidazolio
[(DMeF) ₂ Im]Cl	Cloruro de 1,3-bis (dimetilfenil) imidazolio
°C	Grados celcius
Å	Angstrom
acac	Acetil acetonato
Ad	Adamantil
Agit.	Agitación
Ar	Arilo
d	Señal doble (RMN), señal débil (IR)
dc	Señal doble de cuadruple (RMN)
dd	Señal doble de doble (RMN)
dp	Vibración dentro del plano
EtOH	Etanol
f	Señal fuerte (IR)
g	Gramo
gCOSY	Gradient Correlation Spectroscopy (siglas en inglés)
gHMBC	Gradient Heteronuclear Multiple Bond Correlation (siglas en inglés)
gHSQC	Gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence (siglas en inglés)
h	Hora (s)
Hz	Hertz
ⁱ Pr	2,6-diisopropilfenil
IR	Espectroscopía Infrarroja
J	Constante de acoplamiento
KHMDS	Hexametildisilazida de potasio
L	Ligante
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (siglas en inglés)
M	Metal
m	Señal media (IR)
MeOH	Metanol
Mes	2,4,6-trimetilfenil
mf	Señal muy fuerte (IR)
mg	Miligramo
MHz	Mega Hertz
min.	Minuto
mL	Mililitro
mmol	Milimol
NacNac	Compuesto 1,4-diazadieno

Abreviaturas y símbolos

NaOEt	Etóxido de sodio
ⁿ BuLi	Butil litio
NHC	Carbeno <i>N</i> -heterocíclico
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy (siglas en inglés)
ppm	Partes por millón
PR ₃	Fosfina
R	Grupo alquilo
RMN ¹³ C{ ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C desacoplado de protón
RMN de ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H
s	Señal simple (RMN)
sep	Señal séptuple (RMN)
si	Simétrico (IR)
st	Vibración de estiramiento (IR)
t	Señal triple (RMN)
t.a	Temperatura ambiente
^t Bu	terbutil
^t BuLi	Terbutil litio
^t BuOK	Terbutóxido de potasio
THF	Tetrahidrofurano
Tol	4-metilfenil
δ	Desplazamiento químico (RMN), vibración de deformación (IR)
σ	Enlace sigma



I.1 Introducción

Los compuestos imidazol-2-ilidenos conocidos como carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) se han estudiado ampliamente en los últimos años debido a las características que tienen como ligantes, así como la facilidad de síntesis y las reacciones en las que pueden verse involucrados. Estos ligantes proporcionan estabilidad al complejo metálico que se forma cuando se encuentra coordinado a un metal de transición, lo que ha permitido que sean usados como catalizadores.

Las sales cuaternarias de imidazolio simétricas se pueden sintetizar a partir de un compuesto intermediario como el 1,4-diazabutadieno que posteriormente es ciclado. Estas especies pueden ser desprotonadas *in situ* dando como resultado un carbeno *N*-heterocíclico, que por sus características le permiten la facilidad en la formación de complejos metálicos NHC-M.

Actualmente con el desarrollo de la química verde se ha impulsado una gran cantidad de aplicaciones, tanto para los compuestos imidazol-2-ilidenos como para los complejos metálicos que forman. Así se conoce su uso como agentes complejantes para la extracción de Hg y Cd de aguas contaminadas con dichos metales, en absorción de gases, y reacciones de desulfuración, en procesos de hidrogenación, isomerización, oxidación de olefinas, así como en el desarrollo de nuevos materiales con propiedades únicas que obtienen al contener en su estructura central este tipo de compuestos.

I.2 Generalidades

I.2.1 Compuestos β -diimido

Los ligantes de tipo β -diimido, son ligantes bidentados cuya estructura base es una imida, la cual a su vez tiene como sustituyentes cadenas alifáticas y/o anillos aromáticos que puede o no estar sustituidos. Estos ligantes son mejor conocidos como ligantes de tipo *NacNac*, por su semejanza estructural con el *acac*, (ión acetilacetato), y son considerados bases de Lewis ya que pueden donar pares de electrones, los cuales se coordina a los centros metálicos a través de los átomos de nitrógeno; ocupando los orbitales “*d*” vacíos del centro metálico [1]. En la figura I.1 se muestra la estructura general de la diimina y el efecto de resonancia que presenta.

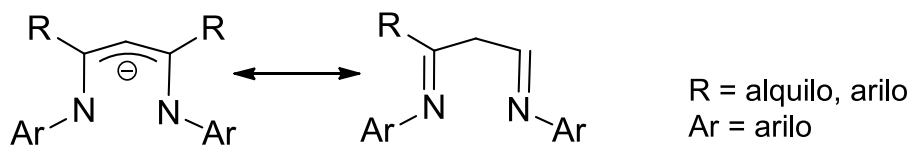


Figura I.1. Estructura general de los ligantes diimino

I.2.2 Carbenos

Los carbenos son compuestos no cargados con un átomo de carbono divalente y dos electrones no compartidos, que pueden ser distribuidos en dos orbitales no enlazantes de diferentes formas [2]. Es debido a esta característica que durante mucho tiempo fueron considerados como especies intermediarias muy reactivas [3], hasta que se lograron aislar y caracterizar como compuestos estables [4].

Los carbenos pueden presentar dos configuraciones electrónicas de sus orbitales no enlazantes, la primera con configuración de capa abierta con un electrón en cada orbital con espines paralelos o estado triplete (figura I.2) y la configuración de

capa cerrada con dos electrones en el nivel de más baja energía (orbital sp^2) dejando un orbital p vacío, denominado como estado singulete.

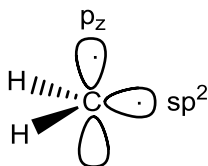


Figura I.2. Configuración electrónica del carbeno triplete

En la figura I.3 se muestra que el par de electrones en el estado singulete puede ubicarse en el orbital p_z o en el orbital híbrido sp^2 , esta última configuración es la más estable dejando el orbital p_z vacío [5].

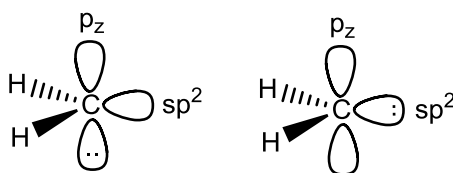


Figura I.3. Configuración electrónica del carbeno singulete

La multiplicidad que presenta su espín en el estado fundamental, determinará la reactividad del carbeno; los de tipo singulete presentan un orbital lleno y otro vacío, mientras que los carbenos de tipo triplete presentan dos orbitales ocupados por un electrón. Además se observa que si existe una mayor diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO se prefiere un estado singulete, y por lo tanto si esta diferencia de energía disminuye se presenta un estado triplete [5].

- **Clasificación de Carbenos**

La clasificación de los carbenos se da en base a las características que presentan, por lo cual se pueden encontrar los compuestos carbénicos de tipo Fischer y los de tipo Schrock.

- Carbenos tipo Fischer

Este tipo de carbenos son de naturaleza electrofílica y suelen coordinarse a metales con bajo estado de oxidación y que contienen

como sustituyentes heteroátomos (O, N, S). Este tipo de compuestos presentan un enlace cooperativo donador σ y aceptor π que se estabiliza por la conjugación del orbital p_z del heteroátomo. Se describe que la coordinación al metal es de la forma $L_nM=CR_2$ y que el carbono presenta carga parcial positiva.

- Carbenos tipo Schrock

Este tipo de carbenos son de naturaleza nucleofílica y se coordinan a metales con alto estado de oxidación. El carbono carbénico presenta carga parcial negativa; sus ligantes presentan poco carácter aceptor π y los sustituyentes R sobre el carbono tienen poco carácter donador π . En la figura I.4 se muestra la interacción con de cada uno de estos carbenos con un centro metálico [5].

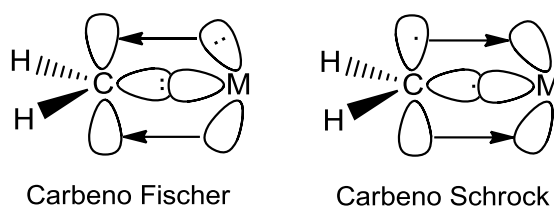


Figura I.4. Descripción enlace carbono-metal

I.2.3 Carbenos *N*-heterocíclicos (NHC)

Los ligantes tipo carbeno *N*-heterocíclico (NHC) han surgido como una nueva clase de ligantes versátiles en la química organometálica, debido a que a menudo son una alternativa interesante en comparación con las fosfinas, ya que los complejos metálicos con NHC se utilizan con eficacia en catálisis de metátesis de olefinas, reacciones de acoplamiento C-C, hidrogenaciones entre otras reacciones [6].

Los carbenos *N*-heterocíclicos son especies cíclicas que contienen un átomo de carbono carbénico y al menos un átomo de nitrógeno dentro de la estructura del anillo (figura I.5) [7]. En estas especies el átomo de carbono tiene configuración sp^2 y se encuentra en estado singulete debido a la estabilización mesomérica de los átomos de nitrógeno [8].

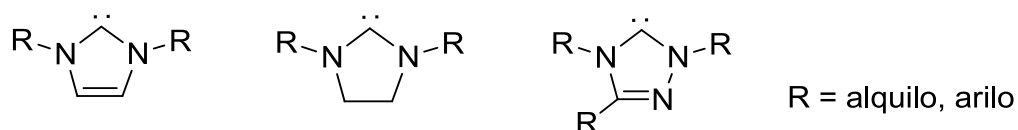


Figura I.5. Ejemplos de carbenos *N*-heterocíclicos

Una de las principales ventajas de este tipo de carbenos, es su estabilización tanto estérica como electrónica, debido a que el orbital p del carbono carbénico interacciona con los pares de electrones libres del átomo de nitrógeno brindándole estabilidad electrónica, mientras que el impedimento estérico logra un aumento en su tiempo de vida media [9].

A diferencia de los carbenos convencionales que pueden tener un comportamiento nucleofílico y electrofílico, en los carbenos *N*-heterocíclicos el carácter electrofílico es anulado debido a que su orbital LUMO es un orbital π de antienlace, por lo tanto estos compuestos reaccionan como nucleófilos [5].

- **Propiedades de carbenos NHC**

Los carbenos *N*-heterocíclicos son ligantes neutros, donadores σ muy ricos en electrones, esta propiedad donadora se puede cuantificar y corroborar por medio de espectroscopia infrarroja, basándose en la comparación de las bandas de estiramiento para ligantes CO unidos a los centros metálicos en complejos que tienen ligantes de tipo NHC coordinados. Se ha observado que los complejos que tienen coordinados NHC muestran bandas vibracionales a menor frecuencia a causa de la mayor donación de densidad electrónica al metal ocasionando un efecto mayor de la retrodonación con los ligantes CO [9].

Una de las ventajas del uso de NHCs es que forman enlaces más estables que las fosfinas con la mayoría de los metales, debido a esto, el equilibrio entre el carbeno libre y el complejo formado se desplaza hacia la formación del complejo. Lo anterior minimiza la cantidad de NHC libre en solución, aumentando el tiempo de vida del complejo carbénico y su resistencia ante la presencia de aire, calor y humedad. Mientras que en el caso de las fosfinas, la reacción se encuentran en equilibrio (figura I.6) [9].

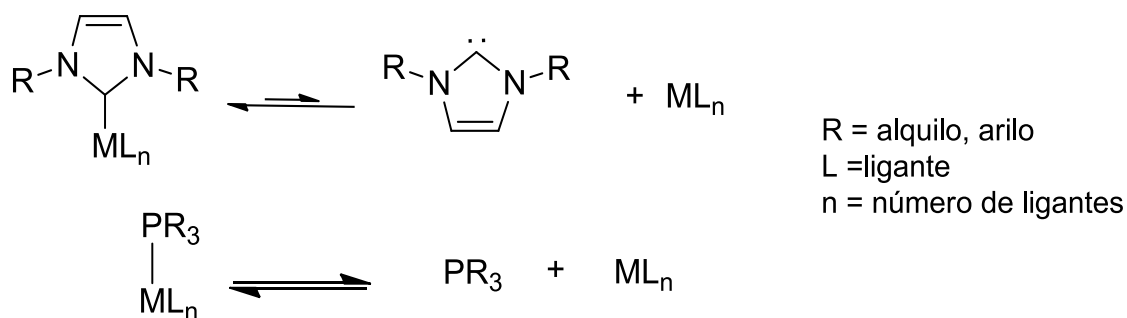


Figura I.6. Equilibrio carbeno-complejo y fosfina-complejo

En cuanto a la parte estérica los sustituyentes R en los átomos de nitrógeno tienen un fuerte impacto en la forma que adopta el NHC; la estructura del ligante en estos compuestos se han descrito en forma de abanico o valla, a causa de que al coordinarse al centro metálico los sustituyentes se dirigen hacia el metal “envolviéndolo” y evitando la existencia de una rotación del enlace metal-carbeno como se muestra en la figura I.7 [9].

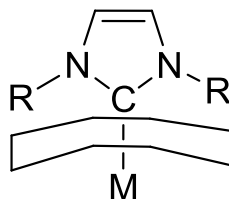


Figura I.7. Efecto abanico en M-NHC

Con el fin de cuantificar los factores estéricos característicos de estos ligantes, se determina el %V_{Bur}, el cual es una medida del espacio ocupado por el ligante NHC

en la esfera de coordinación del centro metálico. Este mide el volumen de una esfera centrada en el metal, el cual por efecto de los sustituyentes en la esfera de coordinación protegen o “entierran” al centro metálico (figura I.8). El volumen de esta esfera representaría el espacio alrededor del átomo metálico que comparte con los diferentes ligantes enlazados.

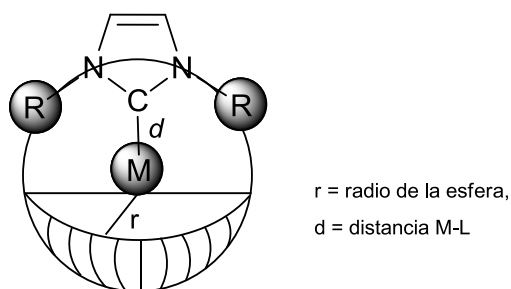


Figura I.8. Representación de la esfera para determinación %V_{Bur}.

Dado que el valor de %V_{Bur} depende de la distancia del enlace metal-carbeno en la tabla I.1 se muestra la variación del %V_{Bur} a distancias de enlace M-L en comparación con las fosfinas [6].

Tabla I.1. Parámetro estérico %V_{Bur} calculado para NHC seleccionados

Sustituyente (R)	%V _{Bur}	
	(L = NHC)	L = PR ₃
	M-L (2.00 Å)	M-L (2.28 Å)
Tol	23	19
Mes	26	20
iPr	29	22
Ad	37	32
tBu	37	32

Bur = Buried (por sus siglas en inglés, enterrado). $\%V_{Bur} = \frac{V_{Bur}}{V_{esfera}} \times 100$

- **Síntesis de NHC** ^[9]

La forma más común para preparar carbenos *N*-heterocíclicos es a partir de la desprotonación de las sales de azolio correspondientes utilizando una base adecuada, siendo las sales de imidazolio las más usadas por la utilidad, versatilidad y facilidad con la que se sintetizan.

- **Síntesis de sales de imidazolio** ^[9,14]

Se pueden seguir diversas rutas de síntesis para la sales de imidazolio, una de ellas, implica partir del imidazol el cual puede ser alquilado usando un electrófilo adecuado resultando como producto una sal de imidazolio *N*-alquil sustituida.

Otra ruta es sintetizar el anillo de imidazolio a partir de una reacción de condensación, haciendo reaccionar glicoxal con formaldehído y una amina primaria en presencia de un ácido fuerte; alternativamente se puede aislar la diimina y tratarse con fragmentos electrofílicos como XCH_2OEt ($X = Cl, Br$) (figura I.9), estas rutas de síntesis son las más utilizadas para la síntesis de sales simétricas.

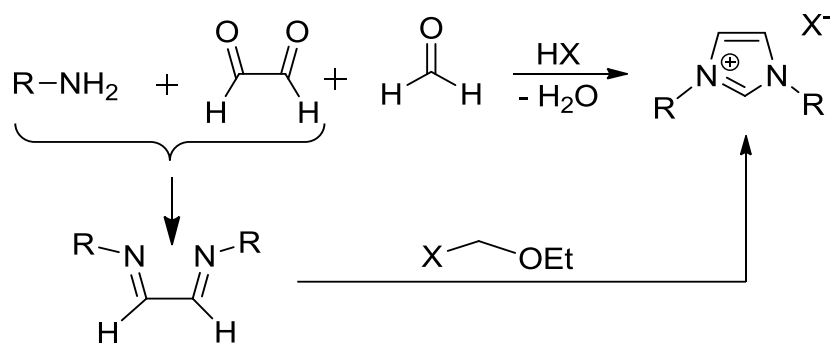


Figura I.9. Ruta de síntesis de sales de imidazolio simétricas

En cuanto a la síntesis de sales asimétricas se puede formar a partir de la alquilación de imidazoles monosustituídos (figura I.10), finalmente cabe resaltar que es importante la elección del contraión debido a que este influye en gran medida de la solubilidad de la sal de imidazolio.

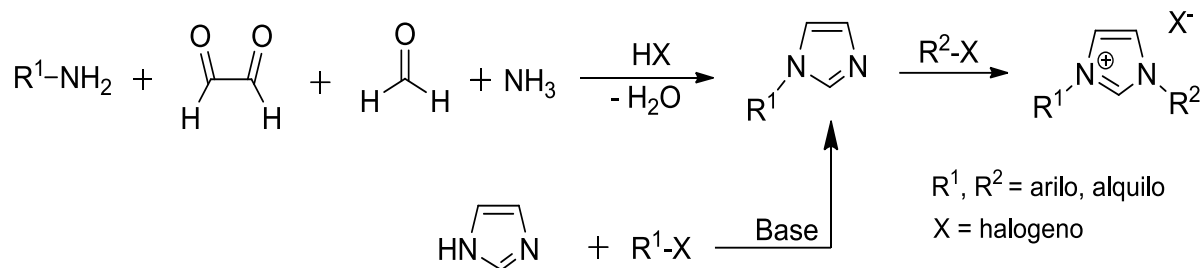


Figura I.10. Ruta de síntesis de sales de imidazolio asimétricas

- **Importancia de los carbenos N-heterocíclicos**

Los carbenos N-heterocíclicos coordinados a metales son mucho más inertes que los complejos metal-carbeno tipo Fischer o Schrock por lo que han sido utilizados ampliamente en reacciones catalíticas tales como: metátesis, hidrogenación, ciclopropanación y diversas reacciones de acoplamiento [10,11]. Desde un punto de vista práctico las sales precursoras de carbenos son relativamente estables y muestran una versatilidad estructural amplia, que le permiten un rango mayor de aplicabilidad debido a los diversos grupos funcionales que pueden presentar en su estructura y las características que estos les confieren (figura I.11) [12].

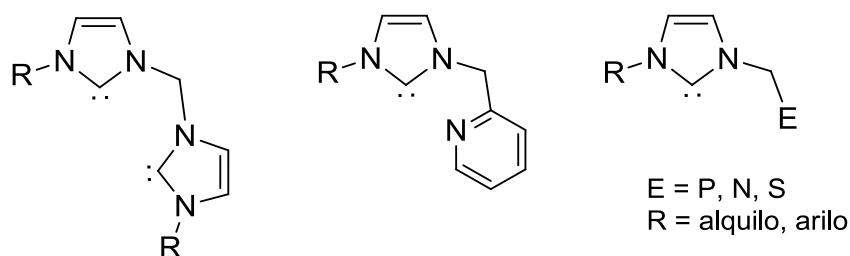


Figura I.11. Ejemplos de carbenos N-heterocíclicos funcionalizados

- **Química organometálica de NHC** ^[13]

La reactividad de los NHC ha sido muy estudiada dadas las características que le confieren al complejo que se forma y las posibles aplicaciones en catálisis y síntesis orgánica.

Las distancias de enlace entre el carbono carbénico y el centro metálico en complejos organometálicos muestran un carácter de enlace doble debido a la capacidad de la especie carbénica para aceptar cualquier transferencia de densidad electrónica del metal (retrodonación π).

Es bien sabido que los NHC forman enlaces fuertes con los metales a través de enlaces σ y que la retrodonación π puede llegar a ser despreciable; sin embargo, la unión entre un centro metálico y un NHC presenta siempre un componente de retrodonación π que llega a ser significativo por ejemplo, para metales del grupo 11.

Los NHC reaccionan con una amplia gama de precursores organometálicos por adición directa o sustitución de ligandos donantes de dos electrones; los nitrilos, fosfinas, tetrahidrofuranos, carbonilos y piridinas se encuentran entre los ligantes más comunes desplazados por los NHCs. Asimismo, algunos precursores dinucleares que tienen halo- o acetopuentes llegan a ser fragmentados por estas especies formando el complejo mononuclear correspondiente. Dependiendo del metal y la estequiometría del reactivo empleado, se han sintetizado complejos en cuya estructura contienen coordinados más de un ligante NHC (figura I.12).

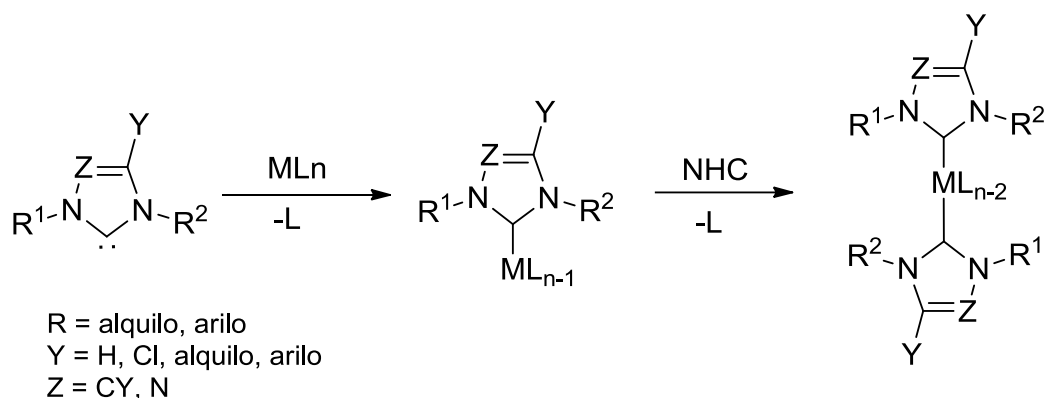


Figura I.12. Complejos metálicos con ligantes NHC

I.2.4 Desprotonación de las sales de imidazolio

La desprotonación *in situ* de sales de imidazolio es una alternativa para la formación del NHC y por consecuencia una ruta para la formación del complejo metálico; para esto es necesaria la presencia de una base fuerte tales como trietilamina o *ter*butóxido de potasio la cual se añade directamente al medio de reacción, de igual manera el óxido de plata (I) es una alternativa de base y a la vez de fuente del metal (figura I.13) [9,13].

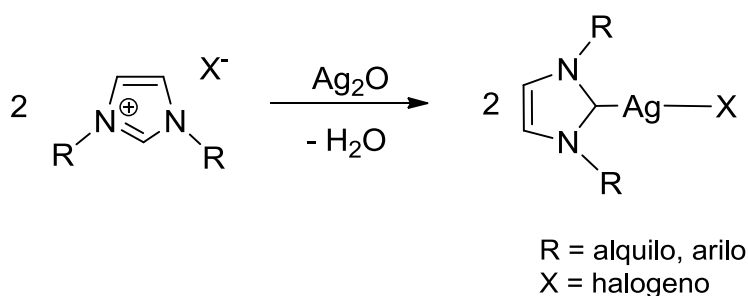


Figura I.13. Formación del carbeno metálico a partir de Ag₂O

I.2.5 Reacciones de transmetalación

Dentro de las reacciones de transmetalación de los NHCs los complejos de plata (I) son uno de los principales medios de transferencia de ligantes carbénicos, por su estabilidad al aire, su facilidad sintética y la labilidad del enlace M-C. En presencia de un fragmento organometálico que lleve un metal más electronegativo que la plata, el enlace C-Ag se rompe y el carbeno es transferido al otro centro metálico dando como producto el nuevo complejo y la sal de plata correspondiente. A la fecha se han sintetizado complejos de Ru (IV), Rh (I), Ir (I), Pd (II), Pt (II) y Au (I) con este procedimiento, obteniendo muy buenos resultados (figura I.14) [13].



Figura I.14. Reacción de transmetalación a partir de complejos Ag-NHC

I.3 Antecedentes

I.3.1 Síntesis de sales cuaternarias de imidazolio

Las sales cuaternarias de imidazolio son uno de los principales precursores de carbenos *N*-heterocíclicos, por la utilidad, versatilidad y facilidad de su síntesis [9,14]. Entre las rutas más usadas se encuentra la formación de un compuesto intermediario el 1,4-diazabutadieno para posteriormente ciclarlo y obtener la sal cuaternaria cíclica. Mediante esta ruta se han sintetizado sales de imidazolio simétricas que contienen grupos voluminosos unidos a los átomos de nitrógeno.

En la figura III.1 se muestra la síntesis del *N,N'*-bis(bis(1-etilpropil))diazabutadieno (**A**) a partir de glicoxal y 2,6-diisopentilanilina. Esta reacción se llevó a cabo en metanol agregando ácido fórmico en cantidades catalíticas, la agitación se realizó a temperatura ambiente, el compuesto obtenido (**A**) se hizo reaccionar con $(\text{CHO})_n$ en presencia de ZnCl_2 y HCl para la síntesis del compuesto 1,3-bis(2,6-bis(1-etilpropil)fenil)imidazol-2-ilideno (**B**) con un rendimiento favorable (figura I.15) [15].

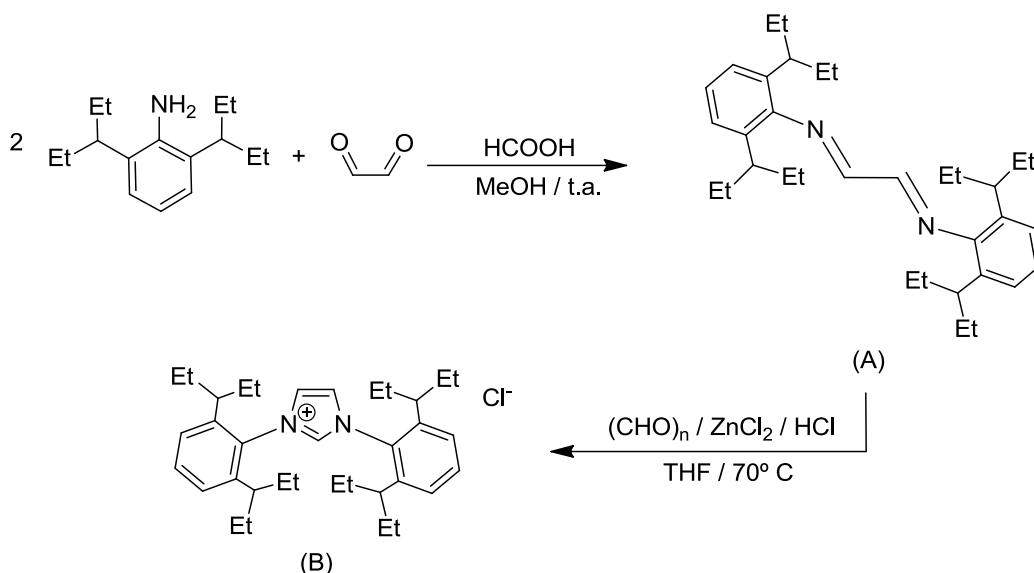


Figura I.15. Síntesis de los compuestos *N,N'*-bis(bis(1-etilpropil))diazabutadieno y 1,3-bis(2,6-bis(1-etilpropil)fenil)imidazol-2-ilideno

Diversas sales de imidazolio conteniendo grupos voluminosos como sustituyentes en los nitrógenos del anillo han sido sintetizadas bajo esta metodología, como se muestran en la figura I.16 [14,16].

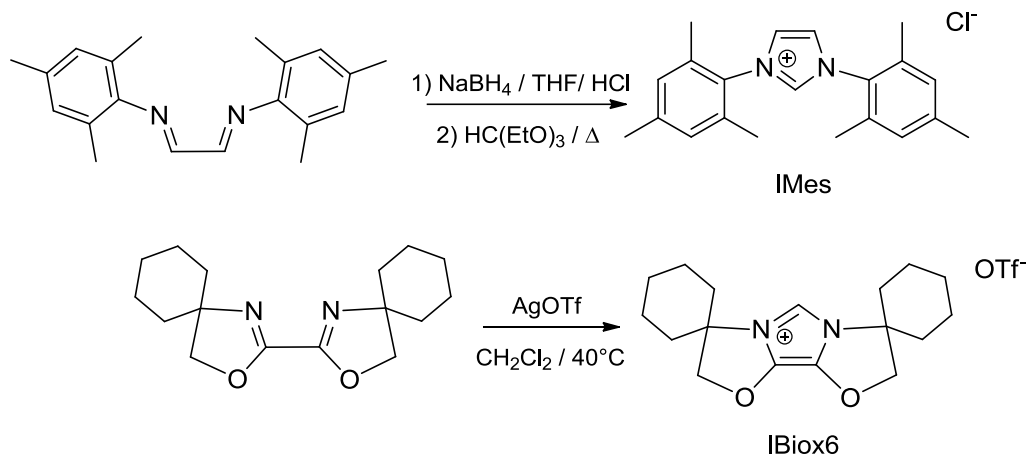


Figura I.16. Síntesis de los compuestos IMes e IBiox6

I.3.2 Desprotonación de una sal de azolio

La desprotonación *in situ* de una sal de azolio para producir el NHC, se lleva a cabo utilizando una base fuerte este procedimiento tiene la ventaja de que el carbeno no necesita ser aislado, lo que simplifica la preparación del complejo metálico.

Diversas bases fuertes, antes de la adición del precursor metálico, han sido utilizadas en la desprotonación de sales de azolio para producir el complejo NHC, bases como KH, ⁿBuLi, ^tBuLi, ^tBuOLi o ^tBuOK, NaOEt, y K[N(SiMe₃)₂] son las más utilizadas [12]. Es importante tomar en cuenta el tipo de base a usar para evitar cambios no deseados durante el desarrollo de la reacción; algunas reacciones que han empleado a diferentes bases se muestran en la figura I.17 [17,18]. El uso de estas bases permiten una síntesis rápida de la especie carbénica; sin embargo, se debe de tomar en cuenta sus características debido a que llegan a ser sensibles a la humedad y por lo tanto su manipulación exige condiciones anhidras.

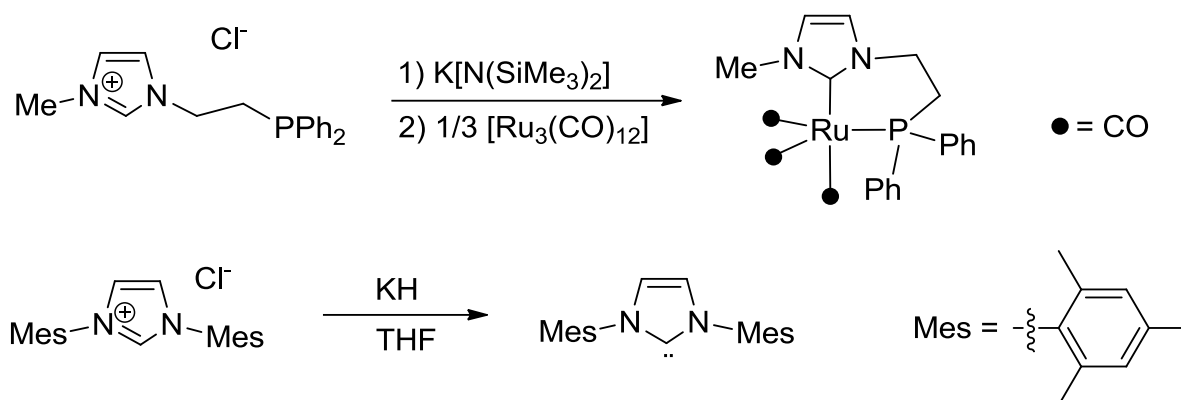


Figura I.17. Formación carbeno *N*-heterocíclico usando una base fuerte

I.3.3 Síntesis de carbenos NHC de plata

El estudio de los compuestos carbénicos de plata es ampliamente estudiado debido a que tienen la habilidad de actuar como un agente de transferencia de carbenos para la síntesis de complejos de otros metales de transición, siendo uno de los mejores métodos para la síntesis de complejos M-carbeno debido a la labilidad del enlace Ag-C y la estabilidad termodinámica y baja solubilidad de los halogenuros de plata que se obtienen como subproducto [19].

Ventajas del uso de Ag₂O como precursor [20]:

- Es relativamente estable y muy accesible.
- La reacción puede llevarse a cabo sin condiciones anhidras y a temperatura ambiente.
- No se requiere de disolventes secos y bases fuertes.
- La quiralidad de los ligantes puede ser retenida.

Ravada y colaboradores [21] han sintetizado diversos compuestos carbénicos utilizando Ag₂O a partir de sales de derivados de benzimidazoles e imidazoles en los que en la posición 1 y 3, correspondientes a los átomos de nitrógeno, contienen sustituyentes voluminosos (figura I.18). La relación estequiométrica empleada es 2 equivalentes del ligante por 1 equivalente de óxido de plata para

dar como producto el complejo metálico dicoordinado, observándose que el número de oxidación del metal no cambia.

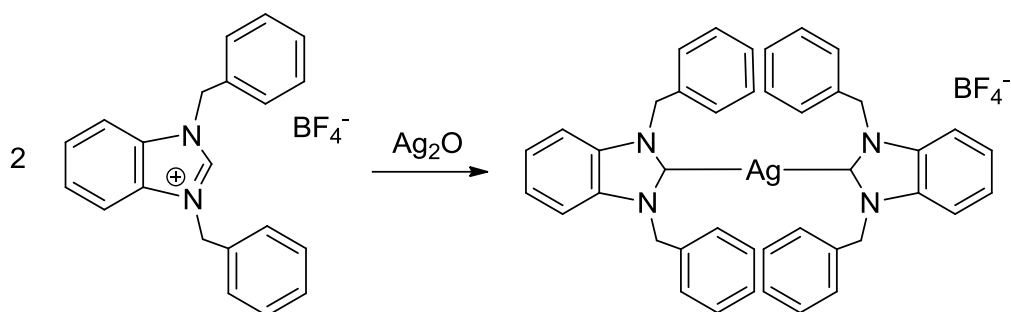


Figura I.18 Síntesis de NHC de Ag

Asimismo, se han descrito complejos de plata (I), en los cual solo se encuentra coordinado una especie imidazólica como los mostrados en la figura I.18 [21].

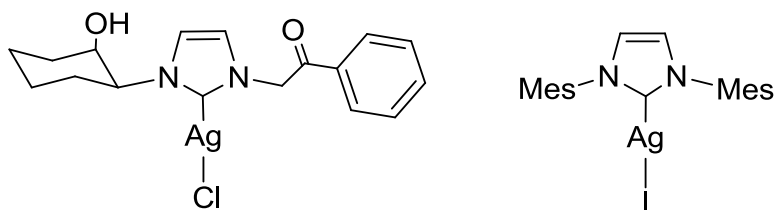


Figura I.19 Complejos de plata con un solo anillo imidazólico coordinado

I.3.4 Reacciones de transmetalación a partir de NHC-Ag

Los compuestos carbénicos de plata son utilizados en reacciones de transmetalación para la síntesis de carbenos de metales de transición, como son Ni, Pd, Pt, Au, Ru, entre otros [17,22].

Catalano y colaboradores han sintetizado compuestos carbénicos de Au (I) mediante reacciones de transmetalación a partir de compuestos carbénicos de Ag (I), como el compuesto mostrado en la figura I.19 [23]. Por otro lado, si al compuesto de Au (I) obtenido se le adiciona AgBF_4 en propionitrilo caliente da como producto una estructura polimérica, la cual presenta la formación de enlaces

Au-Ag y la coordinación del nitrógeno de la piridina a la plata. Cabe mencionar que tanto la síntesis del complejo de plata como el de oro fueron realizadas en ausencia de luz, debido que ambas son inestables en estas condiciones.

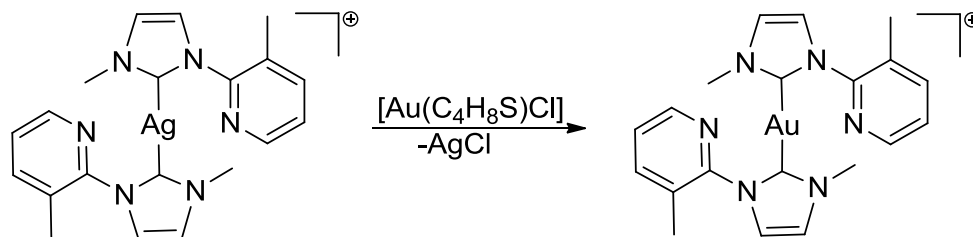


Figura I.19 Síntesis de complejo carbénico de oro a partir de reacción de transmetalación

I.3.5 Complejos de Cu

La química de los complejos de Cu (I) y Cu (II) con NHC ha sido relativamente poco estudiada en comparación con otros carbenos metálicos como en el caso de los compuestos carbénicos de plata, por ejemplo el primer complejo reportado de Cu(I)-NHC fue descrito en 1993 por Arduengo ^[20].

Las rutas descritas para la síntesis de estos compuestos se enlistan a continuación y se muestran en la figura I.20:

1. La reacción del precursor de la especie de cobre con el carbeno libre, que involucra una desprotonación *in situ*.
2. Reacciones de transmetalación a partir de complejos metálicos con NHC coordinados.
3. Alquilación de azolilcupratos.
4. La reacción directa de la sal de imidazolio con compuestos de cobre (I).

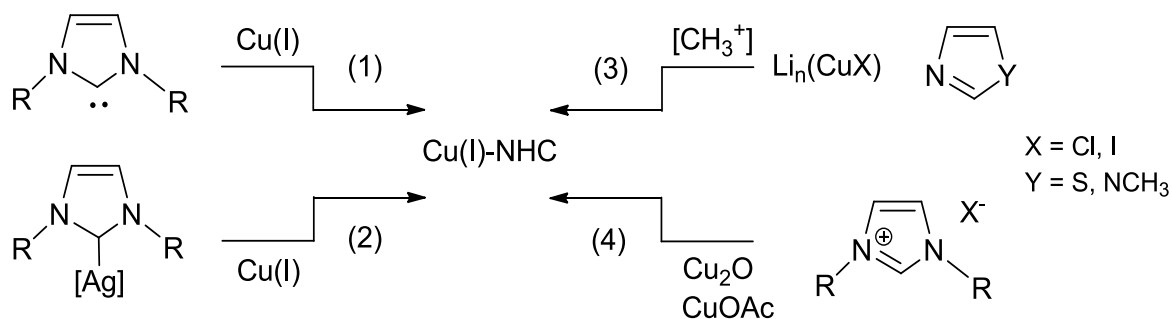


Figura I.20 Esquema general de la síntesis de complejos de Cu-NHC

De los cuatro métodos mencionados la desprotonación *in situ* (reacción 1) es la más utilizada, seguida de la transmetalación vía plata (reacción 2), demostrando que la ruta de la transmetalación ha presentado mejores rendimientos de reacción [20].

Sin embargo, Danopoulos y colaboradores han mostrado que el óxido de cobre (I) puede ser usado de una manera similar al óxido de plata, obteniendo mejores resultados que con la desprotonación *in situ* debido en que en esta última existe una mayor posibilidad de que se obtenga como producto de reacción una mezcla de compuestos, a diferencia de las realizadas con Cu₂O que son más selectivas en cuanto al producto formado (figura I.21) [24]. Esta reacción se llevó a cabo en relación estequiométrica 2:1 ligante-metal usando diclorometano como disolvente, obteniendo como producto un compuesto dimérico de cobre, presentando una interacción Cu-Cu con una distancia de 2.655 Å.

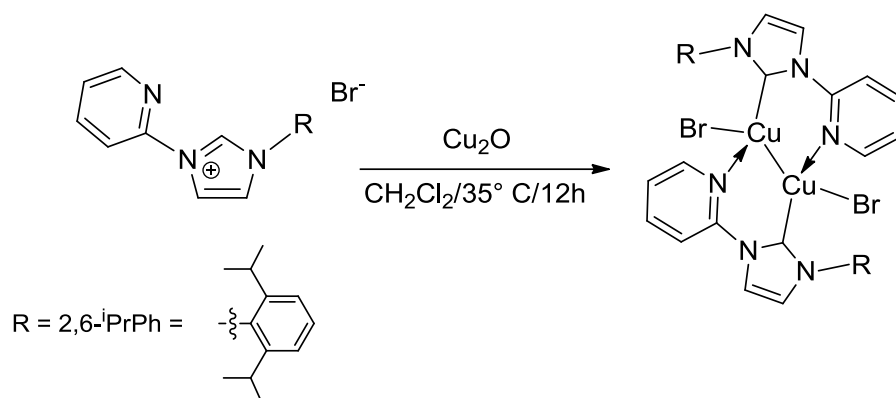


Figura I.21 Síntesis de complejo NHC-Cu(I) a partir de Cu_2O

Otros ejemplos de complejos de Cu(I) con NHC fueron aislados por Arduengo y Raubenheimer, los cuales marcan el inicio del estudio de este tipo de compuestos (figura I.22) [25].

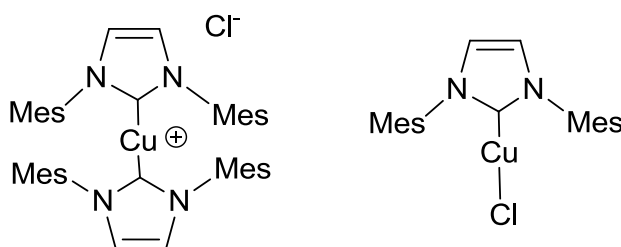


Figura I.22 Complejos NHC-Cu(I) (Arduengo izquierda, Raubenheimer derecha)

Es así que el interés por estudiar a los carbenos *N*-heterocíclicos se destaca por las características que tienen como ligantes, las propiedades y estabilidad que le brindan al complejo metálico al que se encuentra coordinado, así como la facilidad de síntesis y las reacciones en las que se pueden ver involucrados; es por eso que en este trabajo se aborda la síntesis, caracterización y la reactividad de sales cuaternarias simétricas de imidazolio.

I.4 Objetivos

I.4.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar carbenos *N*-heterocíclicos de plata (I) y cobre (I) a partir de sales cuaternarias de imidazolio simétricas que permita sistematizar la información obtenida de estos compuestos.

I.4.2 Objetivos particulares

1. Sintetizar al ligante bis(2,6-diisopropilfenil)-1,4-diazadieno [(DIPF)₂(CH)₂N₂] (**1a**).
2. Sintetizar al ligante bis(2,6-dimetilfenil)-1,4-diazadieno [(DMeF)₂(CH)₂N₂] (**1b**).
3. Sintetizar el cloruro de 1,3-(2,6-diisopropilfenil)imidazolio [(DIPF)₂Im]Cl (**2a**) y al cloruro de 1,3-(2,6-dimetilfenil)imidazolio [(DMeF)₂Im]Cl (**2b**).
4. Estudiar la reactividad de los compuesto **2a** y **2b** con Ag₂O para la obtención de compuestos NHC-Ag(I).
5. Estudiar la reactividad de los compuesto **2a** y **2b** con [Cu(NCMe)₄][BF₄] para la obtención de compuestos NHC-Cu(I).
6. Purificar y caracterizar a todos los compuestos obtenidos mediante técnicas analíticas y métodos espectroscópicos convencionales.

II. Discusión de resultados

II.1 Síntesis de los compuestos [(DIPF)₂(CH)₂N₂] (1a) y [(DMeF)₂(CH)₂N₂] (1b)

La reacción de glicoxal con la 2,6-diisopropil anilina o la 2,6-dimetil anilina en una relación estequiométrica 1:2 en etanol, en presencia de ácido fórmico en cantidades catalíticas, y en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente (figura II.1), de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura ^[19], permitió sintetizar a los compuestos bis(2,6-diisopropilfenil)-1,4-diazadieno [(DIPF)₂(CH)₂N₂] (1a) y bis(2,6-dimetilfenil)-1,4-diazadieno [(DMeF)₂(CH)₂N₂] (1b) respectivamente en rendimientos moderados. En la tabla II.1 se muestra sus características principales.

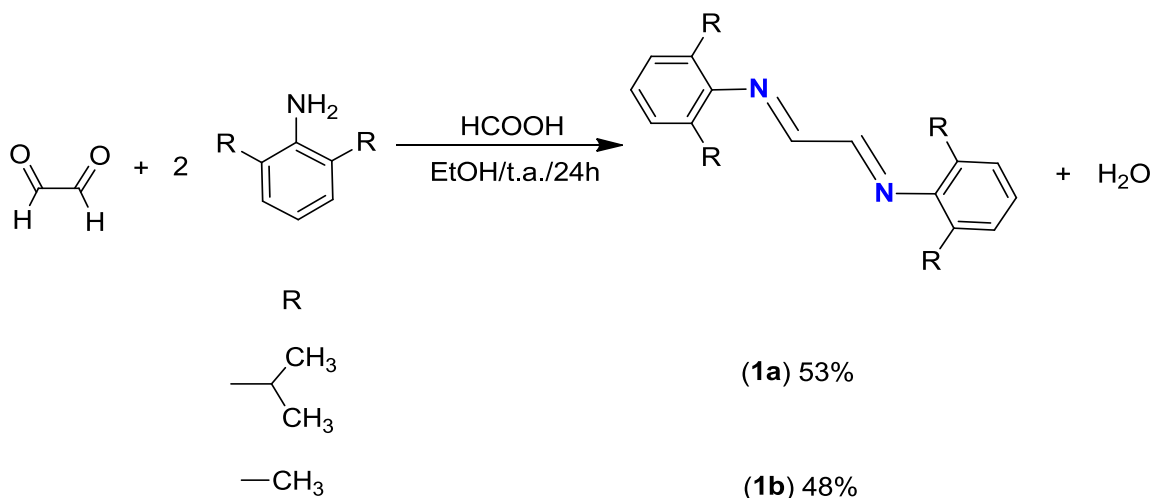


Figura I.1 Esquema general de síntesis de los compuestos [(DIPF)₂(CH)₂N₂] (1a) y [(DMeF)₂(CH)₂N₂] (1b).

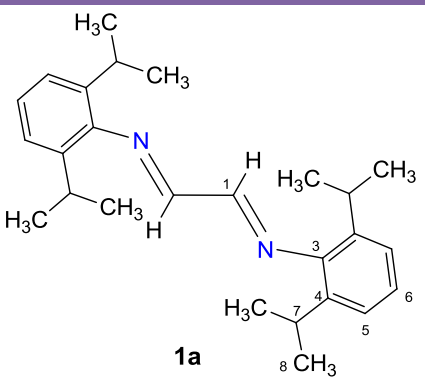
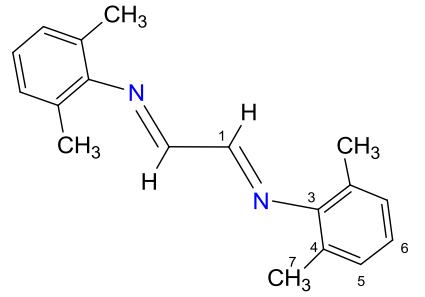
Tabla II.1 Características de los compuestos 1a y 1b.

Compuesto	Estado físico	Color	Solubilidad
[(DIPF) ₂ (CH) ₂ N ₂] (1a)	Sólido	Amarillo claro	Soluble en CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ y tolueno
[(DMeF) ₂ (CH) ₂ N ₂] (1b)	Sólido	Amarillo oscuro	

II.1.1 Caracterización de los compuestos [(DIPF)₂(CH)₂N₂] (1a) y [(DMeF)₂(CH)₂N₂] (1b) por RMN de ¹H y ¹³C{¹H}.

Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} de los compuestos **1a** y **1b** se obtuvieron a temperatura ambiente en CDCl₃, y los datos se muestran en la tabla II.2.

Tabla II.2 Datos de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} para los compuestos 1a y 1b.

Compuesto	¹ H δ (ppm), J (Hz)	¹³ C{ ¹ H} δ (ppm)
 <p>1a</p>	8.10 (s, 2H, H ¹)	163.5 (s, 1C, C ¹)
	7.19 (t, 2H, H ⁶)	148.2 (s, 1C, C ³)
	³ J _{H-¹H} = 5.5	136.9 (s, 2C, C ⁴)
	7.18 (d, 4H, H ⁵)	125.4 (s, 1C, C ⁶)
	³ J _{H-¹H} = 5.5	123.4 (s, 2C, C ⁵)
	2.94 (sep, 4H, H ⁷)	28.3 (s, 2C, C ⁷)
	³ J _{H-¹H} = 6.8	23.6 (s, 4C, C ⁸)
1.21 (d, 24H, H ⁸)		
³ J _{H-¹H} = 6.8		
 <p>1b</p>	8.12 (s, 2H, H ¹)	163.6 (s, 1C, C ¹)
	7.10 (d, 4H, H ⁵)	150.0 (s, 1C, C ³)
	³ J _{H-¹H} = 7.5	128.4 (s, 2C, C ⁴)
	7.00 (t, 2H, H ⁶)	126.6 (s, 2C, C ⁵)
	³ J _{H-¹H} = 7.5	124.9 (s, 1C, C ⁶)
	2.18 (s, 12H, H ⁷)	18.4 (s, 2C, C ⁷)

s, simple; d, doble; t, triple; sep, séptuple.

Caracterización del compuesto **1a**

El espectro de RMN de ¹H del compuesto **1a** (figura II.2) muestra la mitad de las señales de la estructura de la molécula debido a la simetría que presenta. Se

observa a 8.10 ppm una señal simple asignada para los protones H¹, en la zona de aromáticos una señal triple en 7.19 ppm asignada para H⁶ y una señal doble a 7.18 ppm asignada para H⁵ (ambas señales con una ${}^3J_{\text{H}-\text{H}} = 5.0$ Hz), a frecuencias más bajas se encuentra una señal séptuple en 2.94 ppm correspondiente al protón H⁷ (${}^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.8$ Hz) y en 1.21 ppm una señal doble para los protones de los metilos H⁸ (${}^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.8$). La multiplicidad de las señales así como sus desplazamientos permiten la asignación hecha de los protones del compuesto.

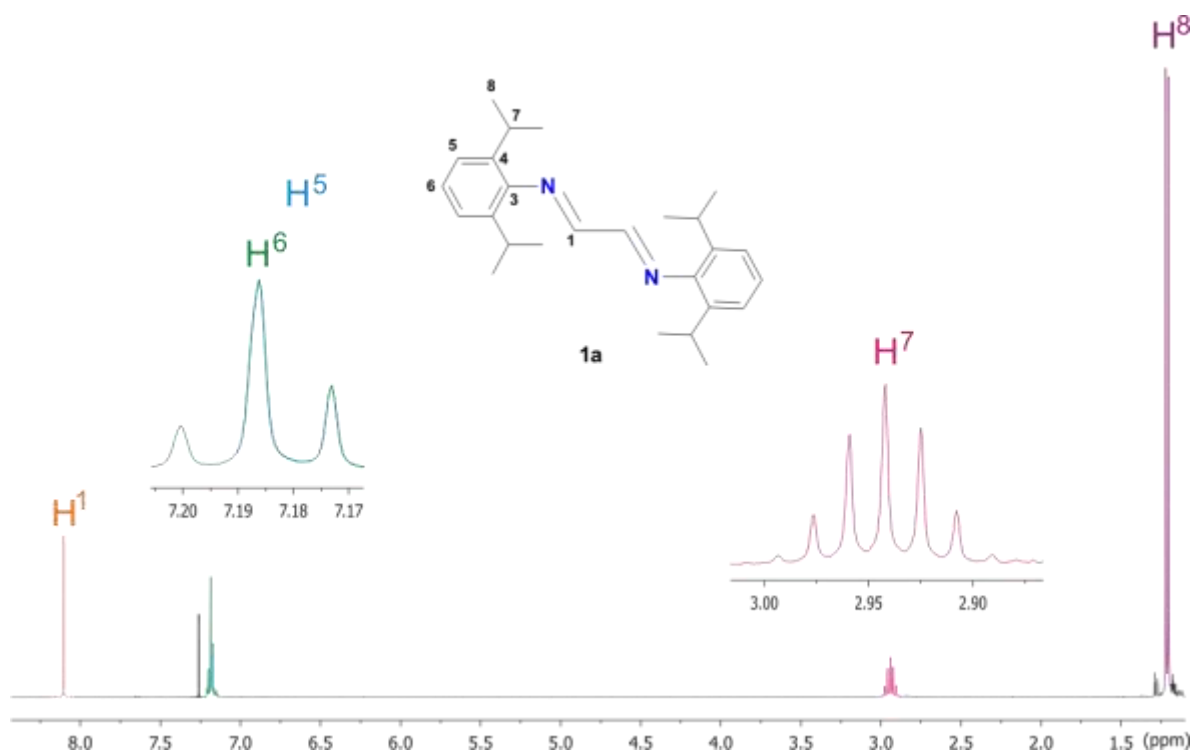


Figura II.2 Espectro de RMN de ¹H del compuesto [(DIPF)₂(CH)₂N₂] (1a), en CDCl₃ a t.a.

Con ayuda del experimento de dos dimensiones gCOSY ¹H-¹H (figura II.3), se asignó el espectro de RMN ¹H, en donde se observa la correlación de la señal del protón H⁶ en 7.19 ppm con el protón H⁵ en 7.18 ppm (zona de aromáticos), también la correlación del protón H⁷ en 2.94 ppm con los protones de los metilos H⁸ en 1.21 ppm.

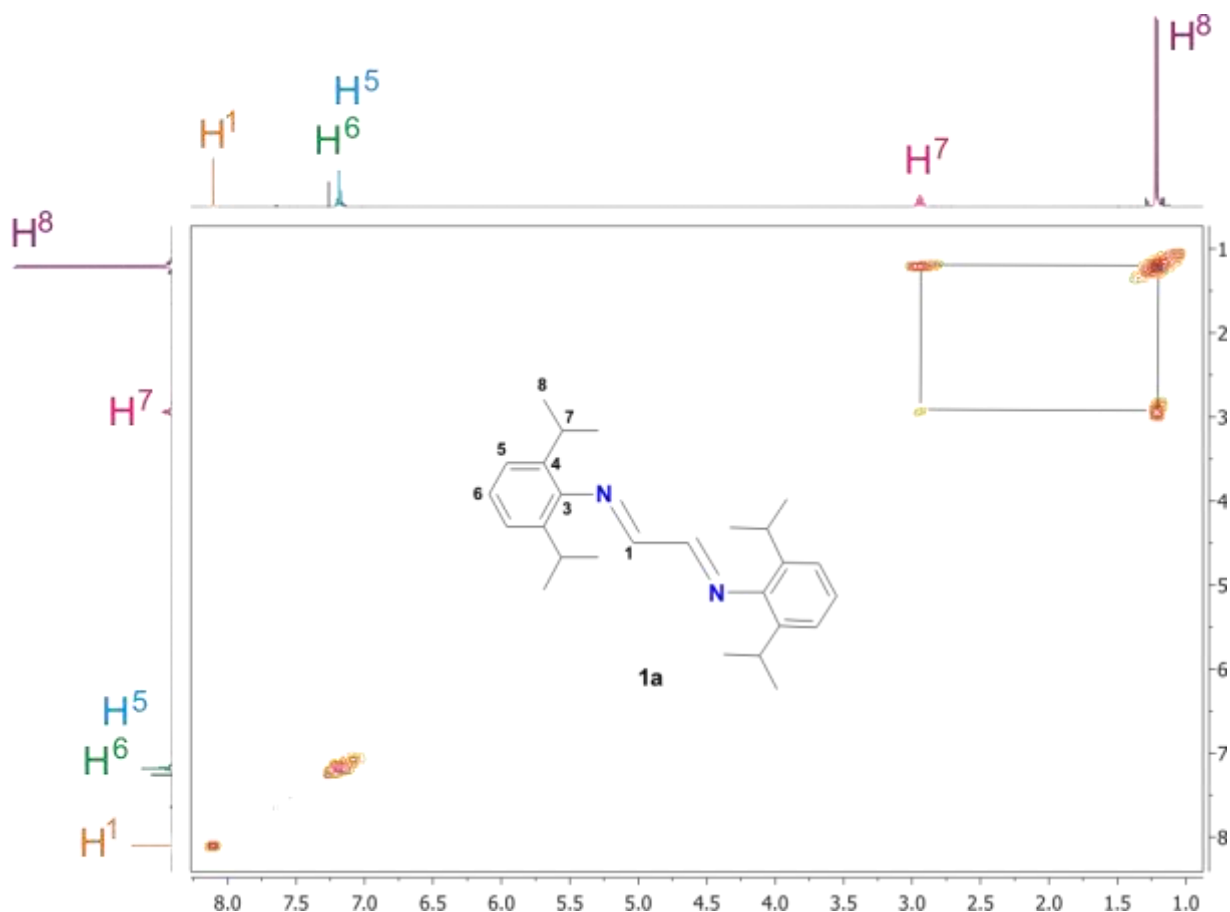


Figura II.3 Espectro gCOSY ^1H - ^1H del compuesto $[(\text{DIPF})_2(\text{CH})_2\text{N}_2]$ (**1a**), en CDCl_3 a t.a.

En el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (figura II.4) se observa a frecuencias altas el carbono base de la imina C^1 a 163.5 ppm, el carbono cuaternario del anillo aromático unido a nitrógeno C^3 a 148.2 ppm, y el carbono cuaternario base de los isopropilos en el anillo aromático C^4 a 136.9 ppm. Las señales de los carbonos aromáticos C^6 y C^5 se encuentran en 125.4 y 123.4 ppm respectivamente. Finalmente a frecuencias bajas se encuentran las señales de los carbonos pertenecientes a los isopropilos, a 28.3 ppm se encuentra el C^7 y a 23.6 ppm C^8 que corresponde a los metilos.

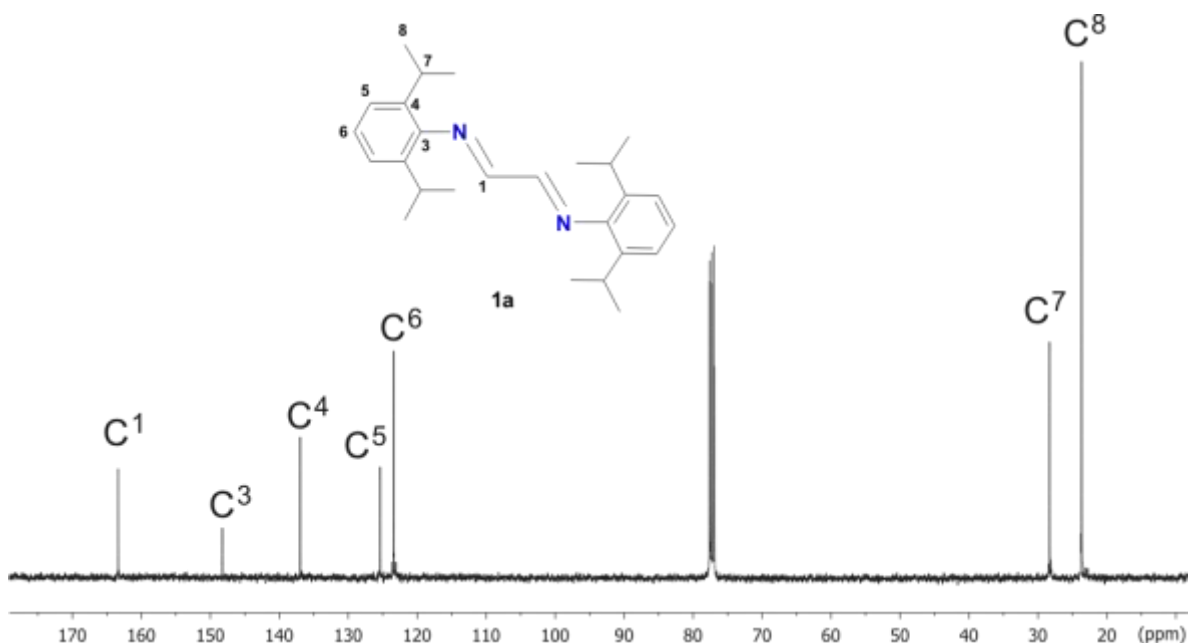


Figura II.4 Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto $[(\text{DIPF})_2(\text{CH})_2\text{N}_2]$ (1a), en CDCl_3 a t.a.

Mediante un experimento de dos dimensiones gHSQC se llevó a cabo la asignación de las señales del espectro de ^{13}C .

En el espectro gHSQC (figura II.5) se observa la correlación de la señal del protón H^6 en 7.19 ppm con el C^6 en 125.4 ppm, la señal de H^5 muestra correlación con C^5 en 123.4 ppm. El H^7 en 2.94 ppm muestra correlación con el C^7 a 28.3 ppm y el H^8 en 1.21 ppm muestra correlación con el C^8 en 23.6 ppm; estas correlaciones corroboran que la asignación hecha para los espectros de ^{13}C y en ^1H concuerdan con la estructura propuesta.

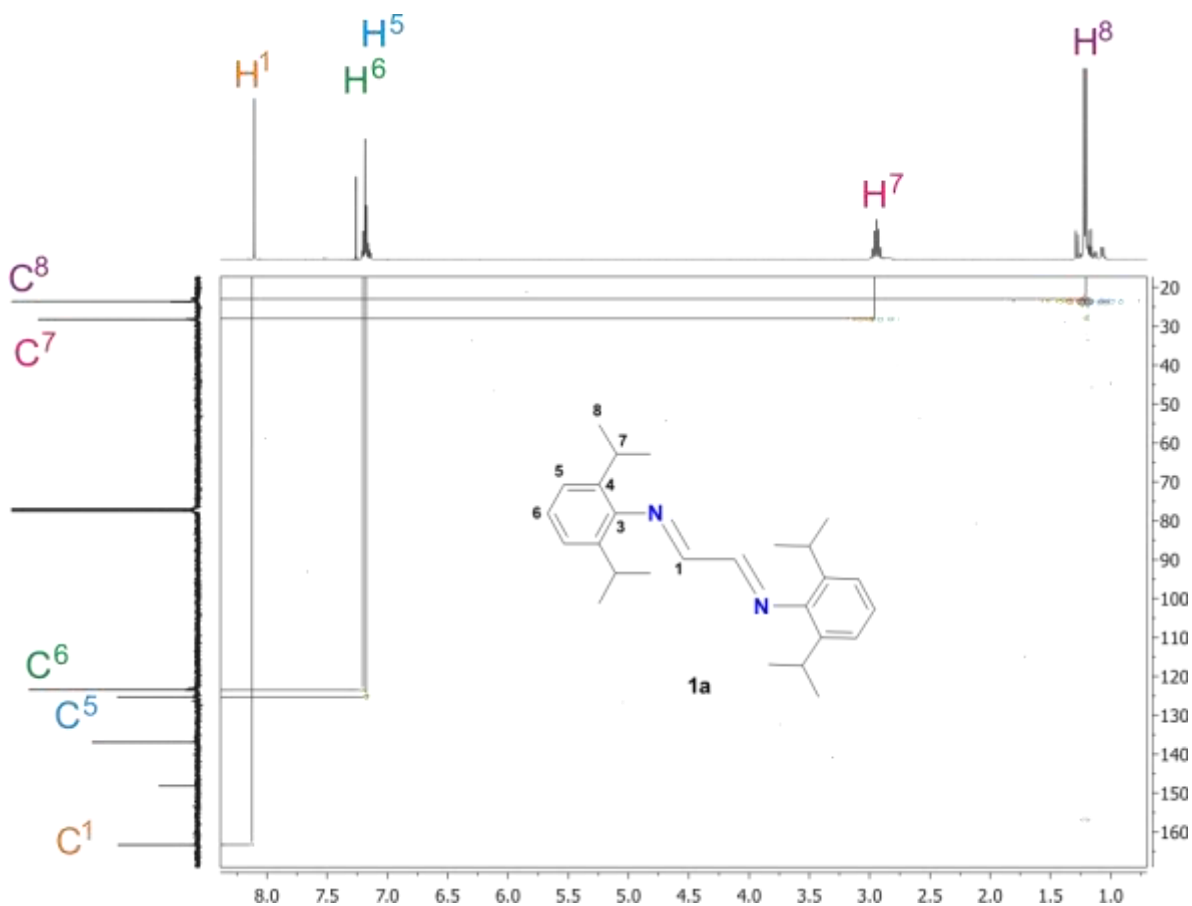


Figura II.5 Espectro gHSQC del compuesto [(DIPF)₂(CH)₂N₂] (1a), en CDCl₃ a t.a.

En el espectro gHMBC (figura II.6) se observa una correlación entre el H¹ a 8.10 ppm y el C³ a 148.2 ppm y a su vez H¹ muestra correlación a dos enlaces con el carbono equivalente a C¹ en 163.5 ppm. También se muestra la correlación a cuatro enlaces entre H⁶ a 7.19 ppm y C³ a 148.2 ppm. H⁷ en 2.94 ppm muestra correlación a tres enlaces con C⁵ en 123.4 ppm, a dos enlaces con C⁴ a 136.9 ppm y a cuatro enlaces con C³ a 148.2 ppm. H⁸ en 1.21 ppm muestra correlación a tres enlaces con C⁴ en 136.9 ppm, y correlación a dos enlaces con C⁷ a 28.3 ppm.

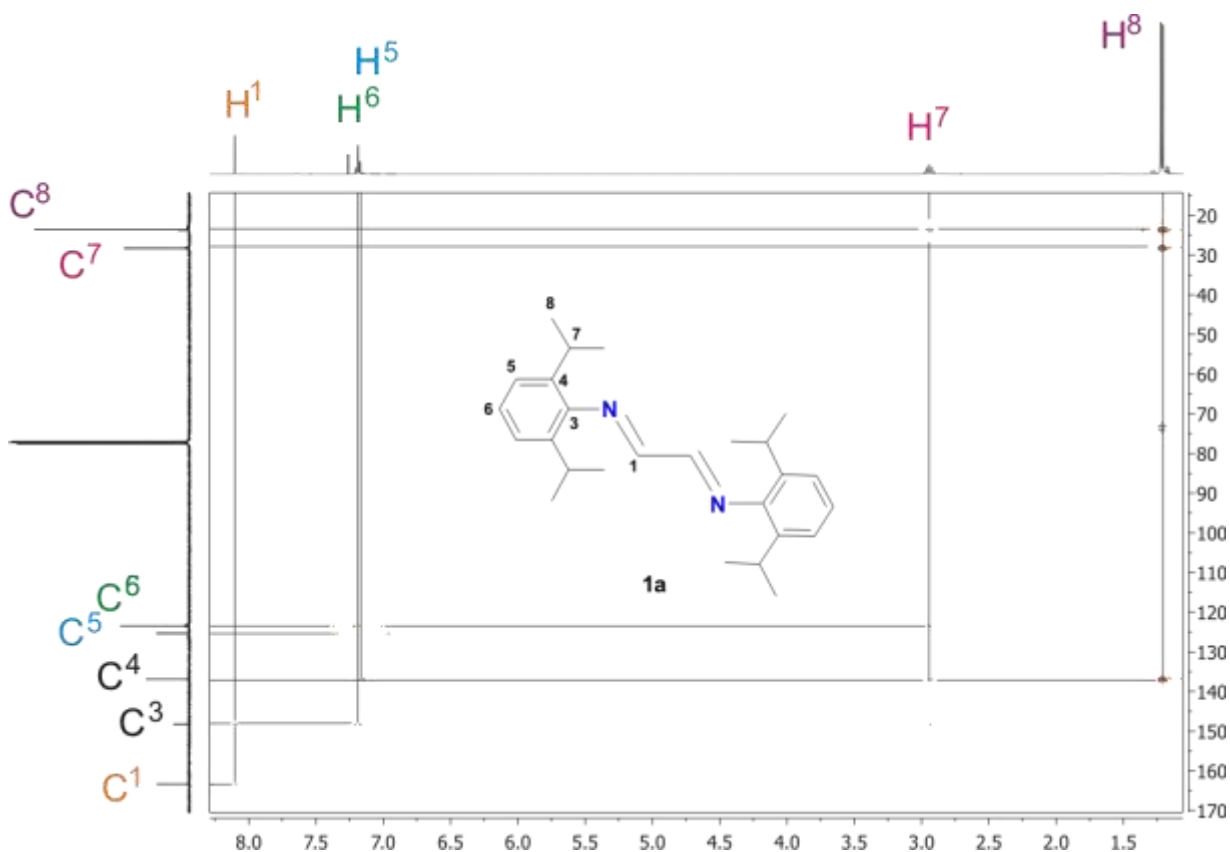


Figura II.6 Espectro gHMBC del compuesto $[(DIPF)_2(CH)_2N_2]$ (**1a**), en $CDCl_3$ a t.a.

Caracterización del compuesto **1b**

En el espectro de RMN de protón del compuesto **1b** (figura II.7) se observa una señal simple en 8.12 ppm asignada para H¹; en la zona de aromáticos se observa una señal doble en 7.10 ppm asignada H⁵ y una señal triple en 7.00 ppm asignada a H⁶ (ambas señales con una $^3J_{H-1H} = 7.5$ Hz). Finalmente a frecuencias más bajas se encuentra una señal simple en 2.18 ppm correspondiente a los protones de los grupos metilo H⁷.

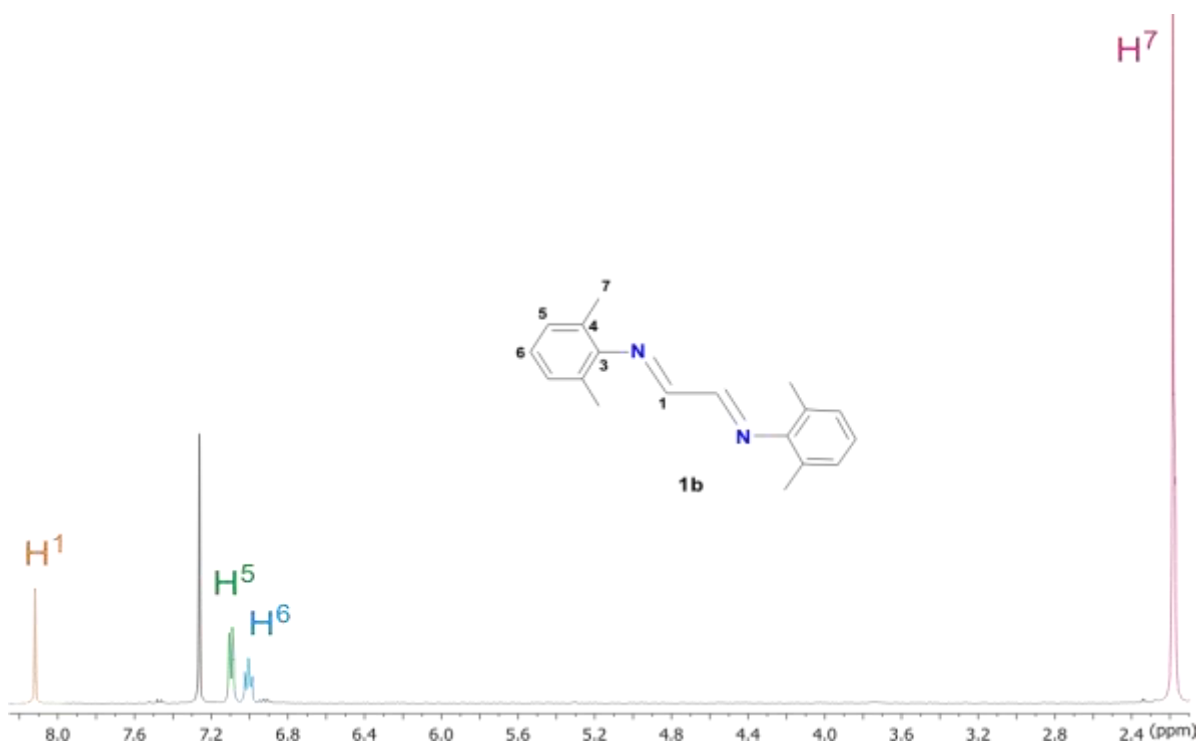


Figura II.7 Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[(\text{DMeF})_2(\text{CH})_2\text{N}_2]$ (1b) en CDCl_3 a t.a.

En el espectro gCOSY ^1H - ^1H (figura II.8), se observa la correlación de la señal de H^5 en 7.10 ppm con H^6 en 7.0 ppm, y los protones H^5 y H^6 presentan correlación con H^7 en 2.18 ppm.

Por otro lado en el experimento NOESY se observaron las correlaciones correspondientes a ^1H en 8.12 ppm con los protones del metilo H^7 en 2.18 ppm, en el que este último presenta correlación con los protones H^5 a 7.10 ppm.

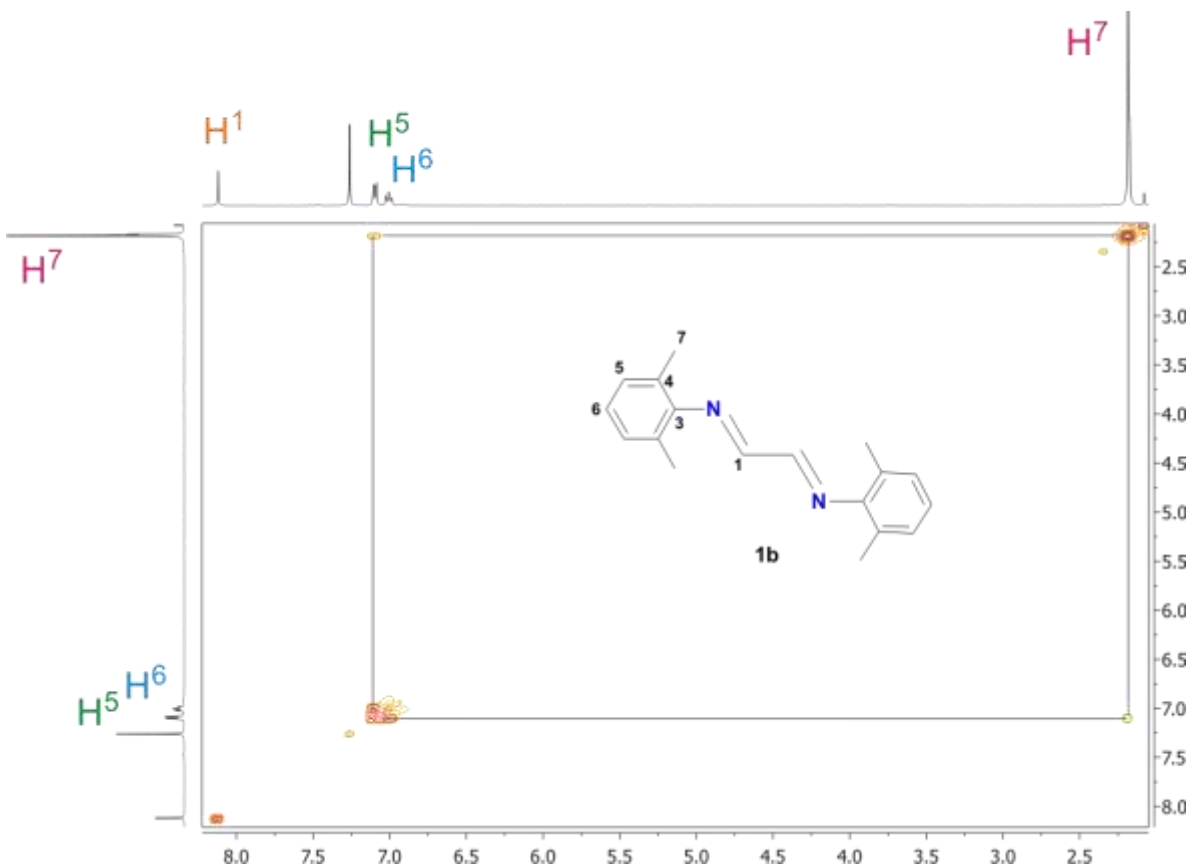


Figura II.8 Espectro gCOSY del compuesto $[(\text{DMeF})_2(\text{CH})_2\text{N}_2]$ (**1b**) en CDCl_3 a t.a.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (figura II.9) se observa a frecuencias altas una señal en 163.6 ppm asignada para C^1 correspondiente al carbono de la imina, otra señal en 150.0 ppm asignada al carbono aromático cuaternario unido a nitrógeno C^3 . Una señal en 128.4 ppm para C^5 , una señal en 126.6 ppm para el carbono cuaternario base de los metilos C^4 , a 124.9 ppm la señal correspondiente a C^6 ; y finalmente a frecuencias más bajas se observa una señal en 18.4 ppm que corresponde a C^7 .

El espectro gHMBC (figura II.10) muestra una correlación a tres enlaces de H^1 en 8.12 ppm con C^3 en 150.0 ppm. Se observa además una correlación de H^5 a 7.10 ppm a tres enlaces con C^3 en 150.0 ppm, a su vez H^5 muestra correlación a tres enlaces con C^7 a 18.4 ppm. H^6 se observa en 7.0 ppm y muestra una correlación a tres enlaces con C^4 a 126.6 ppm. Por último H^7 en 2.18 ppm muestra correlaciones

a tres enlaces con C³ en 150.0 ppm y con los carbonos aromáticos C⁵ y C⁴ a 128.4 y 126.6 ppm a tres enlaces.

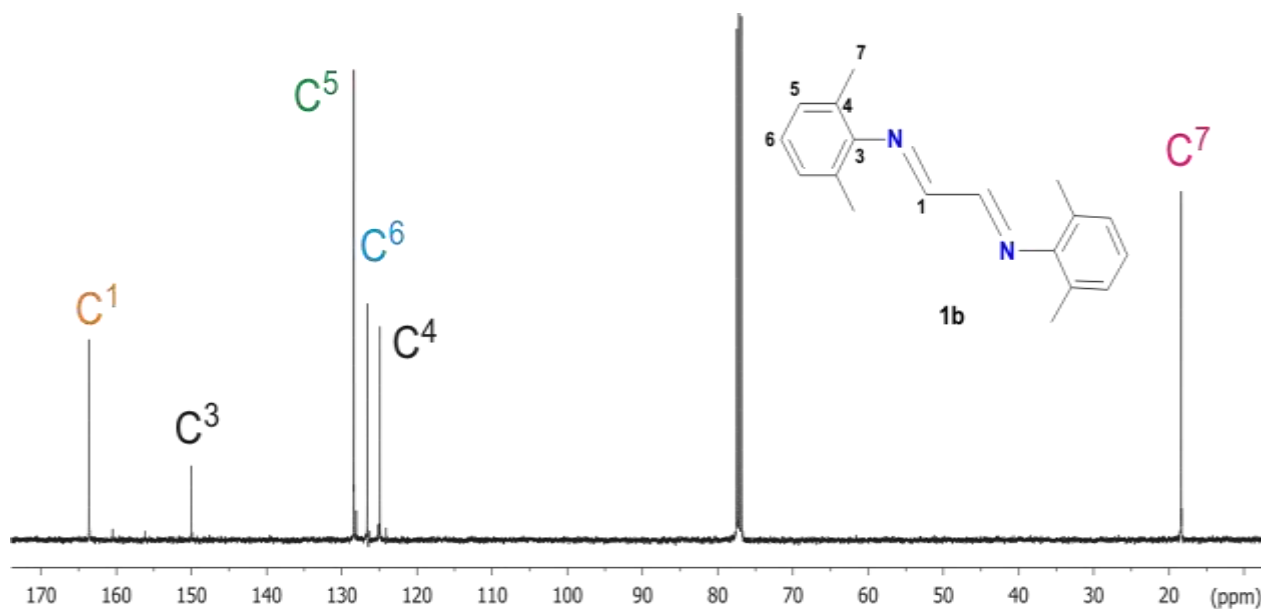


Figura II.9 Espectro de RMN de ¹³C del compuesto [(DMeF)₂(CH)₂N₂] (1a), en CDCl₃ a t.a.

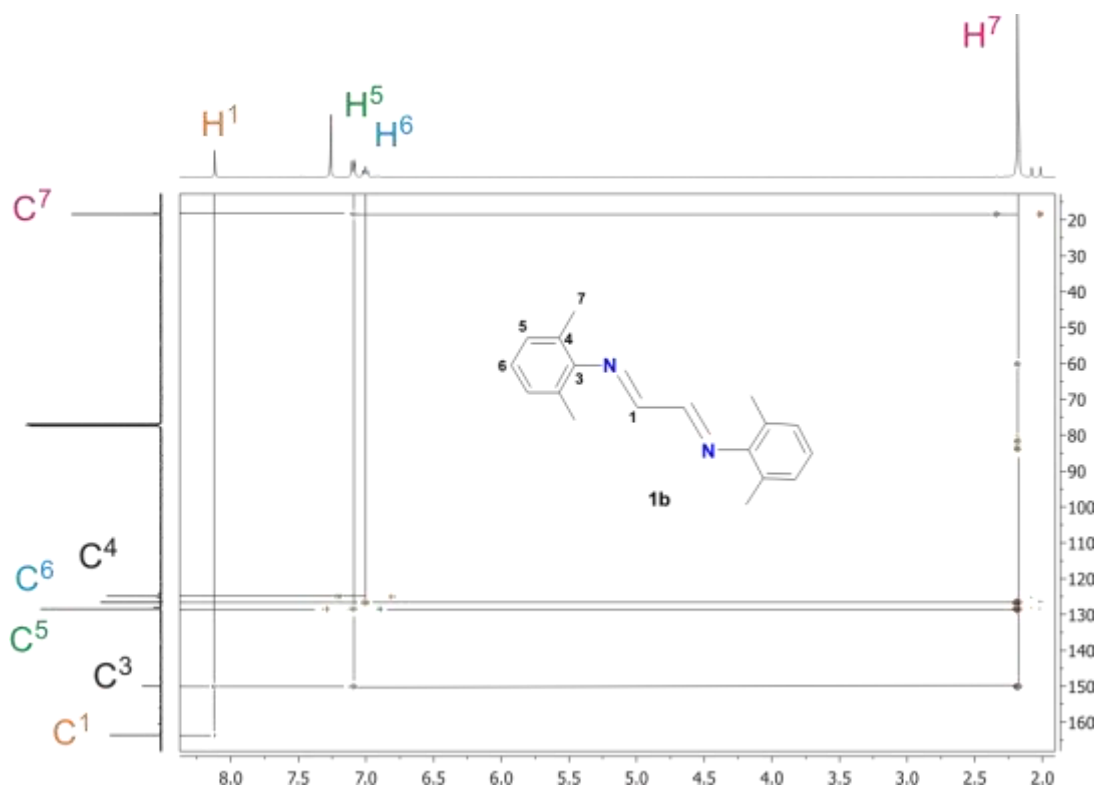


Figura II.10 Espectro gHMBC del compuesto [(DMeF)₂(CH)₂N₂] (1a), en CDCl₃ a t.a

II.1.2 Caracterización de los compuestos [(DIPF)₂(CH)₂N₂] (**1a**) y [(DMeF)₂(CH)₂N₂] (**1b**) por IR.

En la tabla II.3 se muestran los datos de IR para los compuestos **1a** (figura II.11) y **1b** (figura II.12) donde se presentan las principales bandas de vibración. En ambos compuestos se observa la banda de estiramiento C=N en 1627 cm⁻¹ para el caso de **1a** y 1619 cm⁻¹ para **1b**, lo que indica la presencia del fragmento imínico. La frecuencia de vibración no varía significativamente de un compuesto con respecto al otro debido a la similitud estructural que presentan, aunque se observa que con los sustituyentes isopropilo, los cuales pueden donar mayor densidad electrónica al anillo aromático, se tiene un enlace más fuerte C=N al presentar una mayor frecuencia de vibración, comparado con el compuesto con sustituyentes metilo.

Tabla II.3 Bandas de vibración para los compuestos **1a** y **1b**.

Compuesto	Vibración	ν (cm ⁻¹)
[(DIPF) ₂ (CH) ₂ N ₂] (1a)	C-H aromático (st)	3063 (m)
	=CH (st)	3022 (d)
	C-H alifático (st)	2961 (mf)
	C=N (st)	1627 (mf)
	=CH (δ) dp	1433 (f)
	CH ₃ -C isopropilo (δ)	1383-1362 (d)
	C-H aromático (δ)	818-676 (m)
[(DMeF) ₂ (CH) ₂ N ₂] (1b)	C-H aromático (st)	3047 (d)
	=CH (st)	3020 (d)
	C-H alifático (st)	2730 (d)
	C=N (st)	1619 (f)
	CH ₃ (δ) si	1472 (f)
	C-H aromático (δ)	756 (mf)

st, estiramiento; δ , deformación; si, simétrico; dp, dentro del plano; m, media; d, débil; f, fuerte; mf, muy fuerte.

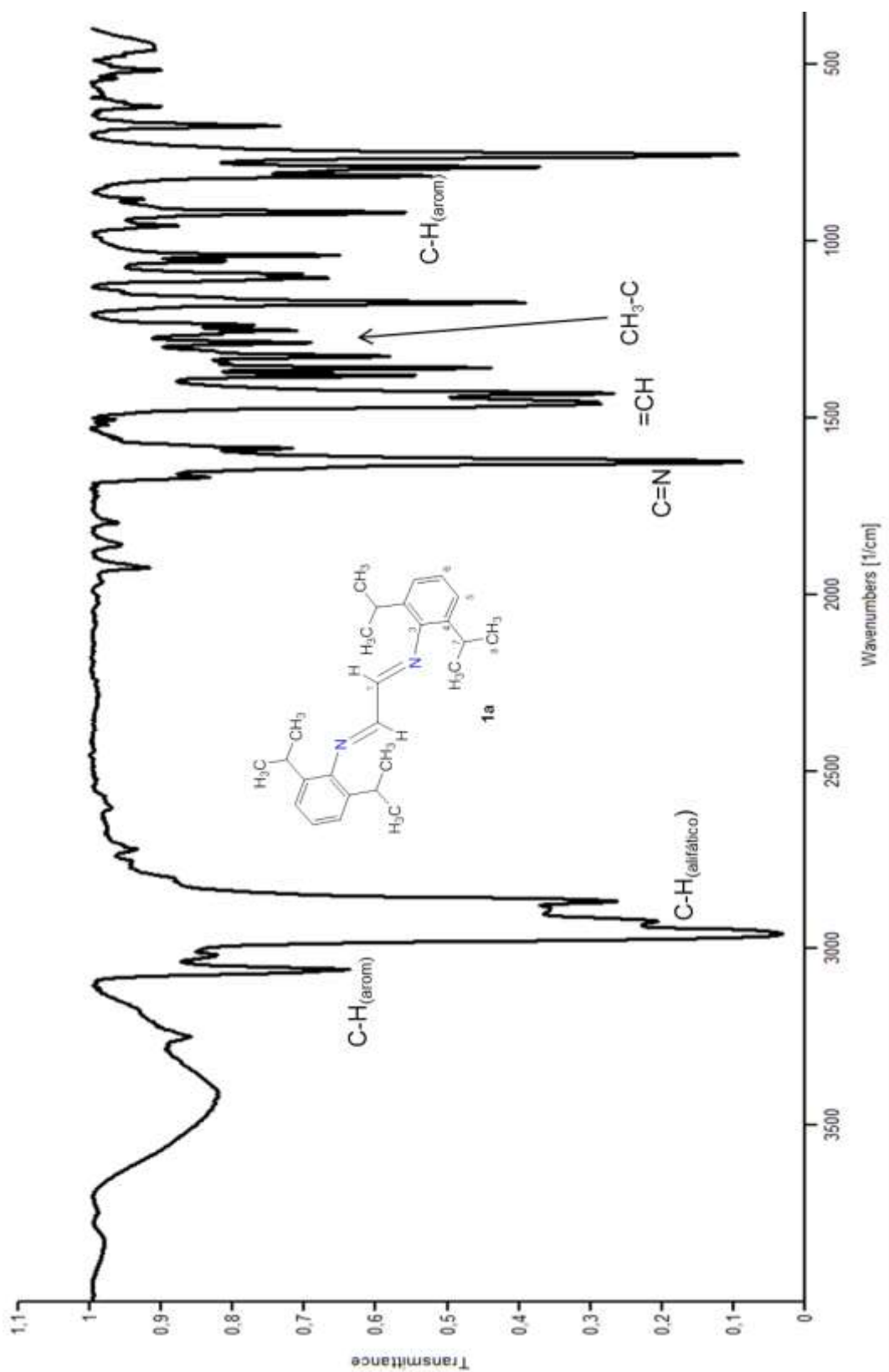


Figura II.11 Espectro de infrarrojo del compuesto 1a. En película de CsI.

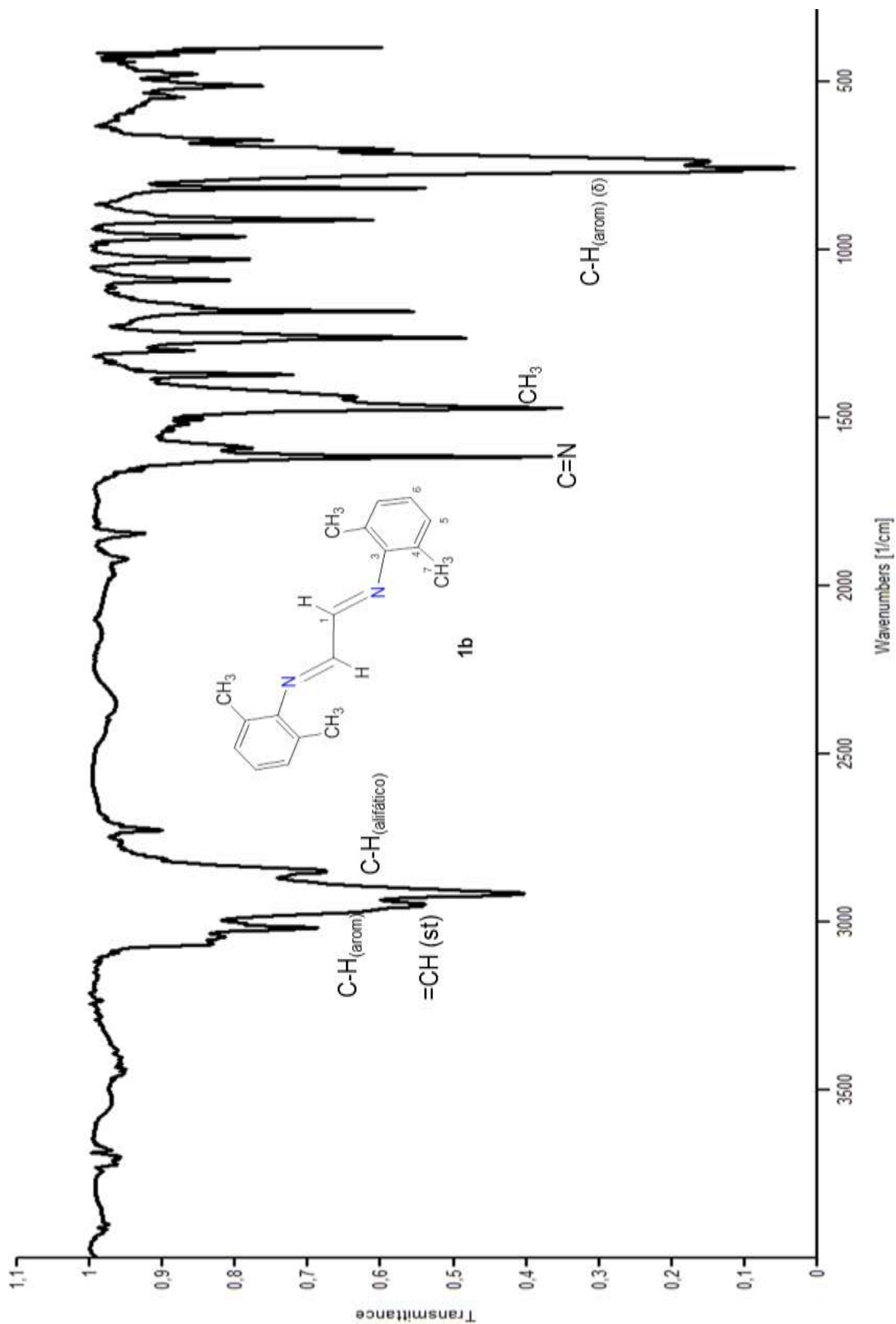


Figura II.12 Espectro de infrarrojo del compuesto 1b. En película de CsI

II.2 Síntesis de los compuestos [(DIPF)₂Im]Cl (**2a**) y [(DMeF)₂Im]Cl (**2b**)

Los compuestos **1a** y **1b** fueron utilizados como materia prima para la síntesis de las sales cuaternarias de imidazolio como se describe a continuación.

De acuerdo a la literatura ^[19], se hizo reaccionar paraformaldehído con los compuestos **1a** o **1b** en una relación estequiométrica 1:1 en tolueno, y dioxano saturado con cloruro de hidrógeno a 70°C para **1a** y 40°C para **1b** durante 1.5 h. Posteriormente se dejó a temperatura ambiente durante 2 h más (figura II.13). De cada reacción se obtuvieron como productos los compuestos cloruro de 1,3-(2,6-diisopropilfenil) imidazolio [(DIPF)₂Im]Cl (**2a**) y cloruro de 1,3-(2,6-dimetilfenil)imidazolio [(DMeF)₂Im]Cl (**2b**), con rendimientos bajos. En la tabla II.4 se muestran sus características.

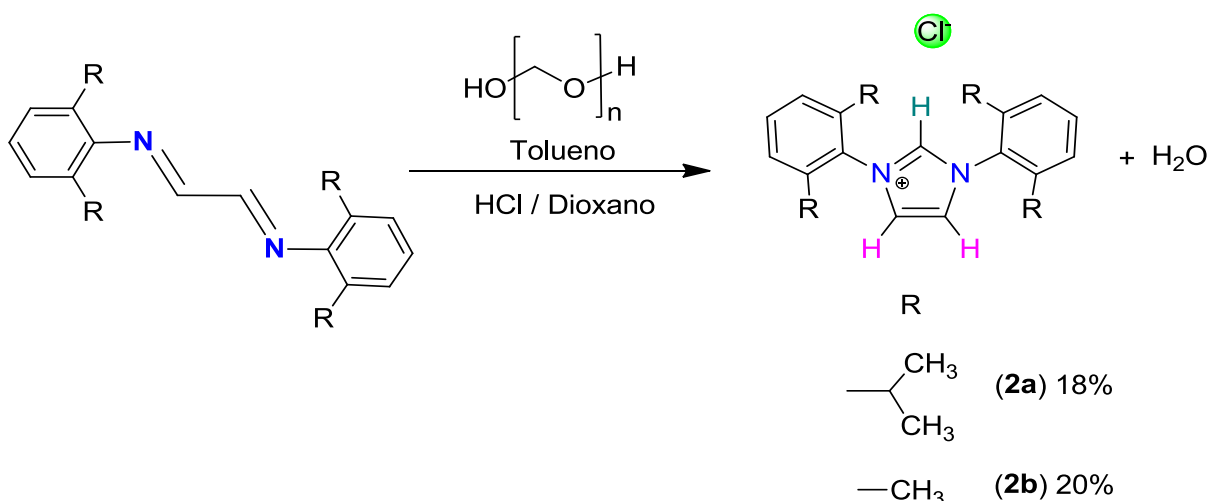


Figura II.13 Esquema general de síntesis de los compuestos [(DIPF)₂Im]Cl (**2a**) y [(DMeF)₂Im]Cl (**2b**).

Tabla II.4 Características de los compuestos **2a** y **2b**.

Compuesto	Estado físico	Color	Solubilidad
[(DIPF) ₂ Im]Cl (2a)	Sólido	Blanco	Soluble en CHCl ₃ y CH ₂ Cl ₂ e insolubles
[(DMeF) ₂ Im]Cl (2b)	Sólido	Blanco	en THF y tolueno

II.2.1 Caracterización de los compuestos [(DIPF)₂Im]Cl (2a) y [(DMeF)₂Im]Cl (2b) por RMN de ¹H y ¹³C{¹H}.

Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} de los compuestos 2a y 2b se llevaron a cabo a temperatura ambiente en CDCl₃, los datos se muestran en la tabla II.5.

Tabla II.5 Datos de ¹H y ¹³C{¹H} para los compuestos 2a y 2b

Compuesto	¹ H δ (ppm), J (Hz)	¹³ C{ ¹ H} δ (ppm)
<p>2a</p>	9.99 (s, H, H ²)	145.2 (s, 1C, C ³)
	8.17 (s, 2H, H ¹)	138.6 (s, 1C, C ²)
	7.57 (t, 2H, H ⁶)	132.3 (s, 1C, C ⁶)
	³ J _{H-¹H} = 7.8	130.0 (s, 2C, C ⁴)
	7.35 (d, 4H, H ⁵)	127.1 (s, 1C, C ¹)
	³ J _{H-¹H} = 7.8	124.9 (s, 2C, C ⁵)
	2.45 (sep, 4H, H ⁷)	29.3 (s, 2C, C ⁷)
	³ J _{H-¹H} = 6.8	24.9 (s, 2C, C ^{8b})
	1.29 (d, 12H, H ^{8a}) ³ J _{H-¹H} = 6.8	23.9 (s, 2C, C ^{8a})
1.24 (d, 12H, H ^{8b}) ³ J _{H-¹H} = 6.8		
<p>2b</p>	11.9 (dd, 1H, H ²)	139.2 (s, 1C, C ²)
	⁴ J _{H-¹H} = 1.4	134.6 (s, 1C, C ³)
	7.61 (d, 2H, H ¹)	133.2 (s, 2C, C ⁴)
	⁴ J _{H-¹H} = 1.4	131.2 (s, 1C, C ⁶)
	7.37 (t, 2H, H ⁶)	129.4 (s, 2C, C ⁵)
	³ J _{H-¹H} = 7.7	124.7 (s, 1C, C ¹)
	7.24 (d, 4H, H ⁵)	17.8 (s, 2C, C ⁷)
	³ J _{H-¹H} = 7.7	
2.25 (s, 12H, H ⁷)		

s, simple; d, doble; dd, doble de doble; t, triple; sep, séptuple.

Caracterización del compuesto [(DIPF)₂Im]Cl (2a)

En el espectro de RMN de ¹H del compuesto **2a** (figura II.14) se observa en 9.99 ppm una señal simple asignada para H², en 8.17 ppm una señal simple para H¹, en la zona de aromáticos se observa una señal triple en 7.57 ppm asignada para H⁶ y una señal doble en 7.35 ppm asignada para H⁵ (ambas señales con una ³J_{H-¹H} = 7.8 Hz), a frecuencias bajas se encuentra una señal séptuple en 2.45 ppm asignado al protón H⁷ (³J_{H-¹H} = 6.8 Hz) y finalmente en 1.29 y 1.24 ppm se observan dos señales dobles para los grupos metilos H^{8a} y H^{8b} (³J_{H-¹H} = 6.8) lo que nos indica que los metilos del fragmento isopropilo son químicamente equivalentes pero magnéticamente no equivalentes.

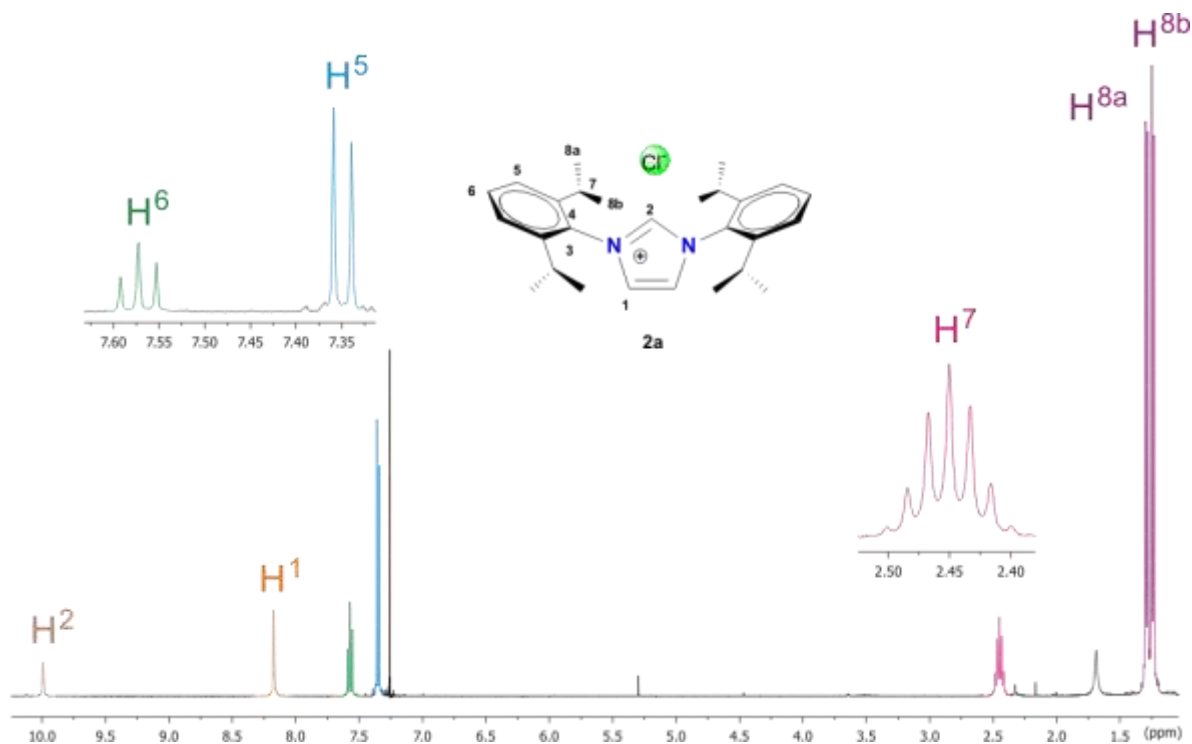


Figura II.14 Espectro de RMN de ¹H del compuesto [(DIPF)₂Im]Cl (**2a**) en CDCl₃ a t.a.

El espectro gCOSY (figura II.15) muestra la correlación a 4 enlaces de ¹H a 8.17 ppm con H² a 9.99 ppm. También se observan las correlaciones a tres enlaces de los protones aromáticos H⁶ y H⁵ a 7.57 ppm y 7.35 ppm respectivamente. El protón H⁷ a 2.45 ppm muestra una correlación con los protones H^{8a} y H^{8b} a 1.29 y 1.24

ppm respectivamente. H^{8a} y H^{8b} muestran una correlación con H⁷ en 2.45 ppm y con H⁵ en 7.35 ppm, pero H^{8b} en 1.24 ppm muestra correlación con H¹ en 8.17 ppm.

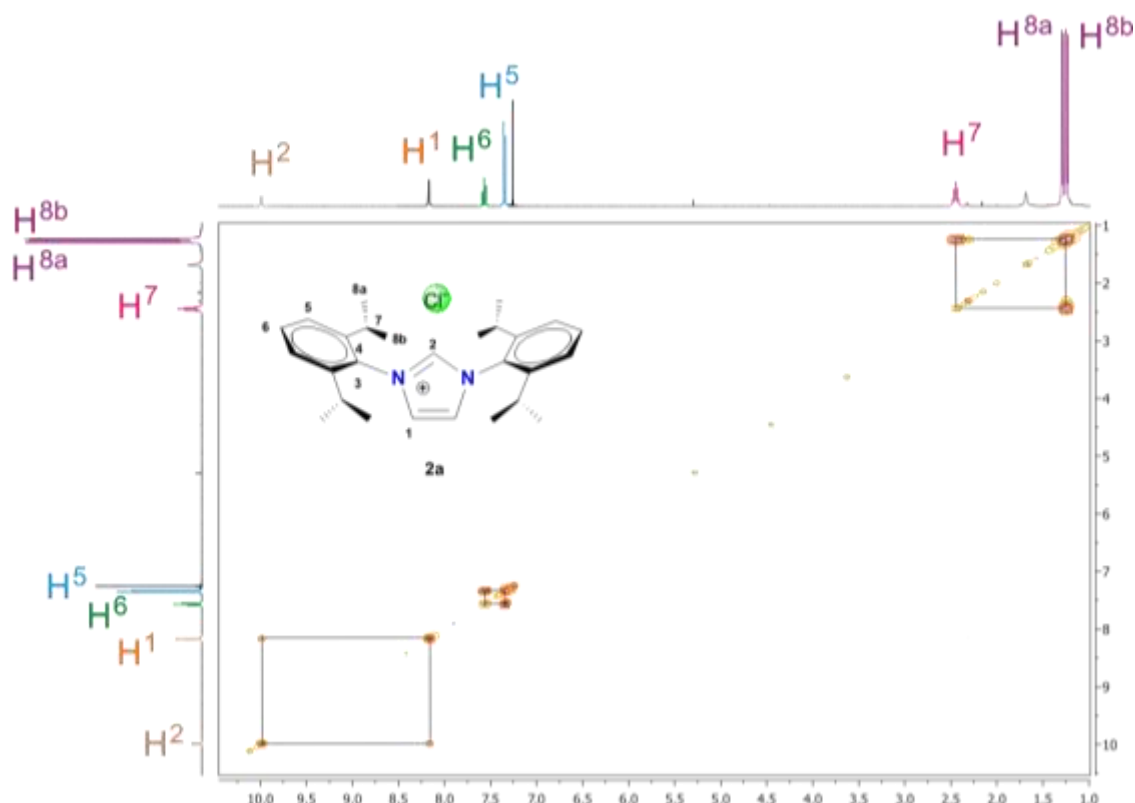


Figura II.15 Espectro gCOSY del compuesto [(DIPF)₂Im]Cl (2a) en CDCl₃ a t.a.

En el espectro NOESY (figura II.16) se observa la correlación de H⁶ en 7.57 ppm a través del espacio con H⁵ en 7.35 ppm. H^{8a} muestra una correlación en 1.29 ppm con H⁵ en 7.35 ppm lo que permitió asignar a los protones de los dos grupos metilo 8a y 8b. Esto proporcionó información estructural acerca de la orientación de los anillos aromáticos con respecto al anillo de imidazol, asociado a un movimiento restringido de los grupos metilo del fragmento isopropilo, lo que los hace tener diferentes ambientes químicos.

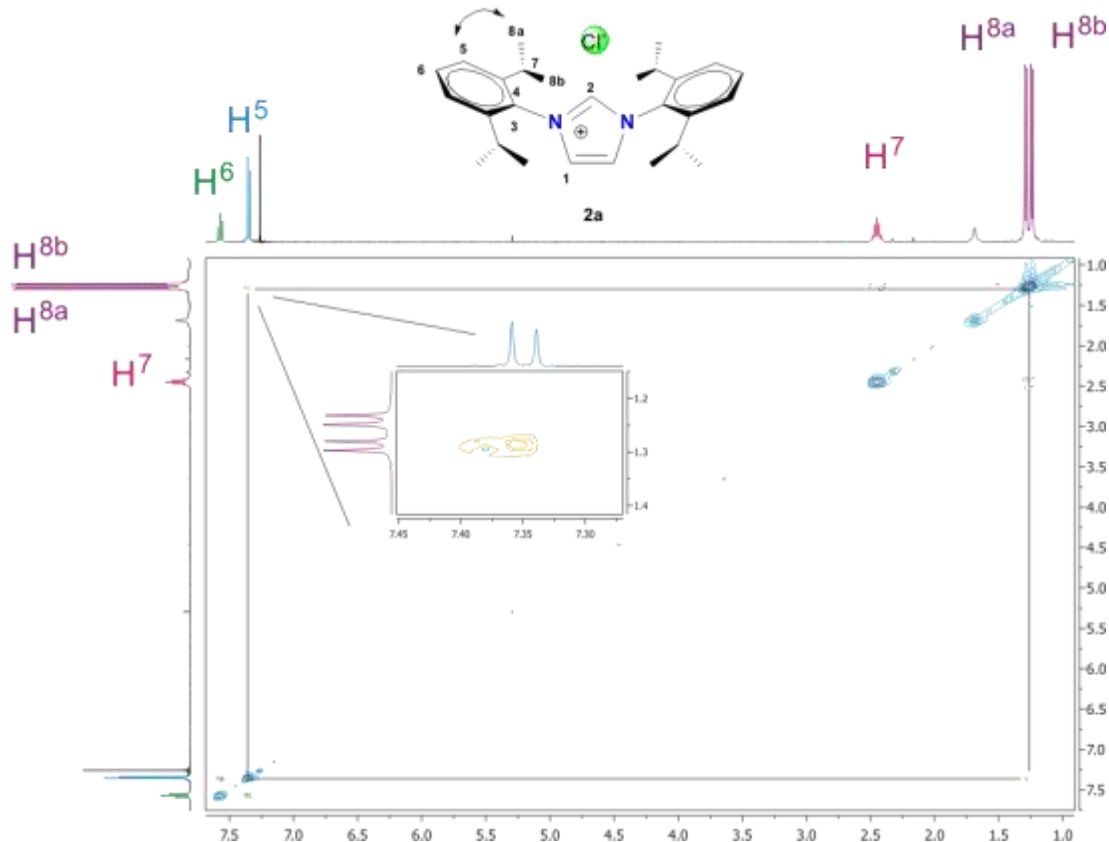


Figura II.16 Espectro NOESY del compuesto $[(DIPF)_2Im]Cl$ (2a) en $CDCl_3$ a t.a.

En el espectro de $^{13}C\{^1H\}$ (figura II.17) se observa a frecuencias altas una señal a 145.2 ppm asignada al carbono aromático cuaternario unido a nitrógeno C^3 . Una señal en 138.6 ppm para C^2 del anillo de imidazol. Los carbonos aromáticos C^6 y C^4 muestran una señal en 132.3 y 130.0 ppm respectivamente; el C^1 correspondiente al anillo de imidazol muestra una señal en 127.1 ppm y el C^5 correspondiente al anillo aromático se le asignó la señal a 124.9 ppm. Por último a frecuencias más bajas se encuentra el fragmento isopropilo, observándose en 29.3 ppm el C^7 mientras que los carbonos C^{8b} y C^{8a} muestran una señal en 24.9 y 23.9 ppm respectivamente.

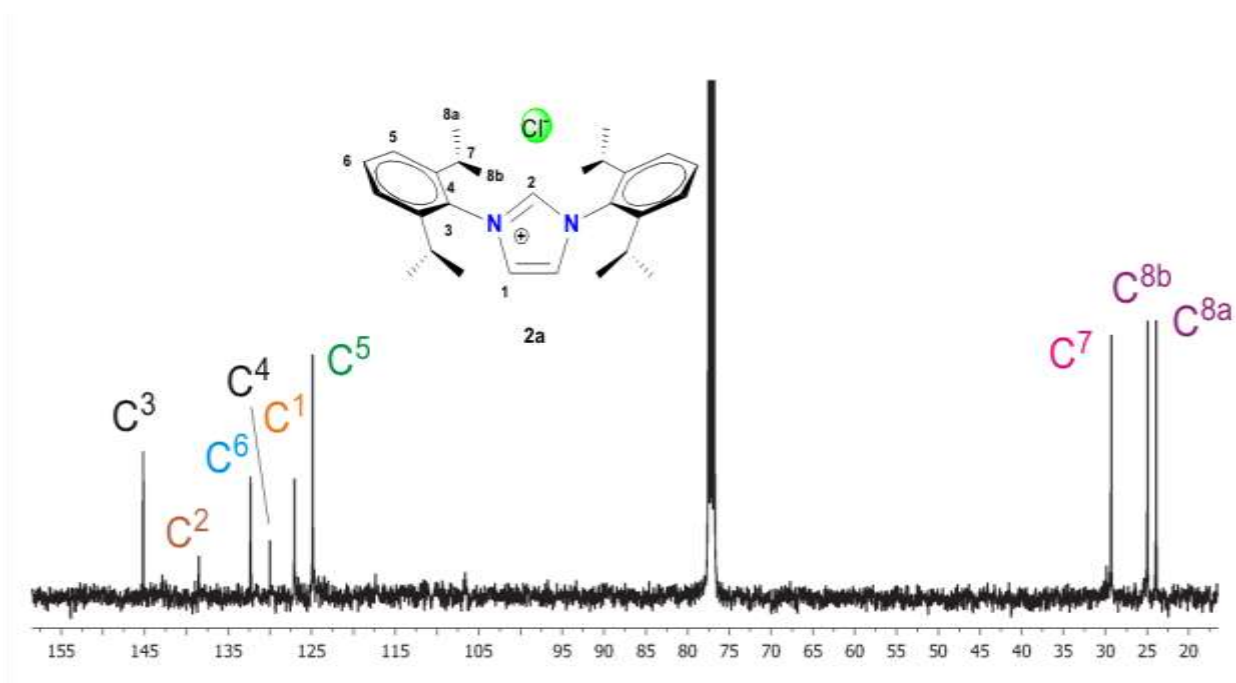


Figura II.17 Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[(\text{DIPF})_2\text{Im}]\text{Cl}$ (2a) en CDCl_3 a t.a.

En el espectro de gHSQC (figura II.18) se muestran las correlaciones a un enlace, H^6 en 7.57 ppm presenta correlación con C^6 en 132.3 ppm, de igual manera se observa la correlación de H^5 en 7.35 ppm con C^5 en 124.9 ppm. H^7 en 2.45 ppm presenta correlación con C^7 en 29.3 ppm, lo que confirma la asignación hecha anteriormente. Así mismo fue posible la asignación del carbono C^{8b} en 24.9 ppm debido a que presenta correlación con H^{8b} en 1.24 ppm y el carbono C^{8a} en 23.9 ppm debido a que presenta correlación con H^{8a} en 1.29 ppm.

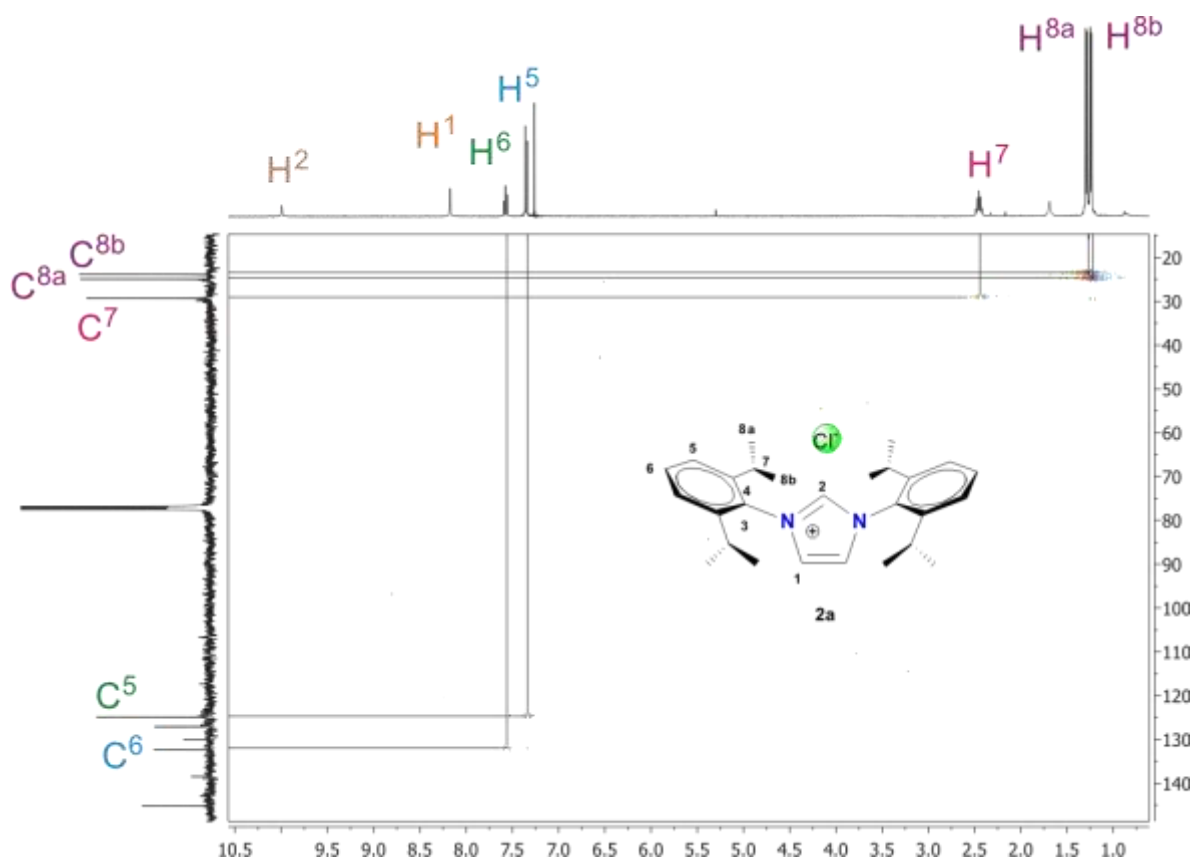


Figura II.18 Espectro gHSQC del compuesto [(DIPF)₂Im]Cl (2a) en CDCl₃ a t.a.

En el espectro gHMBC (figura II.19) se muestra una correlación a tres enlaces en el anillo de imidazol para H² en 9.99 ppm con C¹ en 127.1 ppm y para H¹ en 8.17 ppm con C² en 138.6 ppm. H⁶ en 7.57 ppm muestra correlaciones a dos enlaces con C⁵ en 124.9 ppm y a cuatro enlaces con C³ en 145.2 ppm. H⁵ en 7.35 ppm muestra correlación a dos enlaces con C⁴ en 130.0 ppm y a tres enlaces con C⁷ en 29.3 ppm. H⁷ en 2.45 ppm presenta correlación a dos enlaces con los metilos C^{8b} y C^{8a} a 24.9 y 23.9 ppm respectivamente; así mismo H⁷ muestra correlación a tres enlaces con C³ a 145.2 ppm, a dos enlaces con C⁴ en 130.0 ppm y a tres enlaces con C⁵ a 124.9 ppm. H^{8a} en 1.29 ppm muestra una correlación a cuatro enlaces con C³ en 145.2 ppm, a dos enlaces con C⁷ en 29.3 ppm y a tres enlaces con C^{8b} a 24.9 ppm. H^{8b} en 1.24 ppm muestra correlación a cuatro enlaces con C³ en 145.2 ppm y a tres enlaces con C^{8a} en 23.9 ppm.

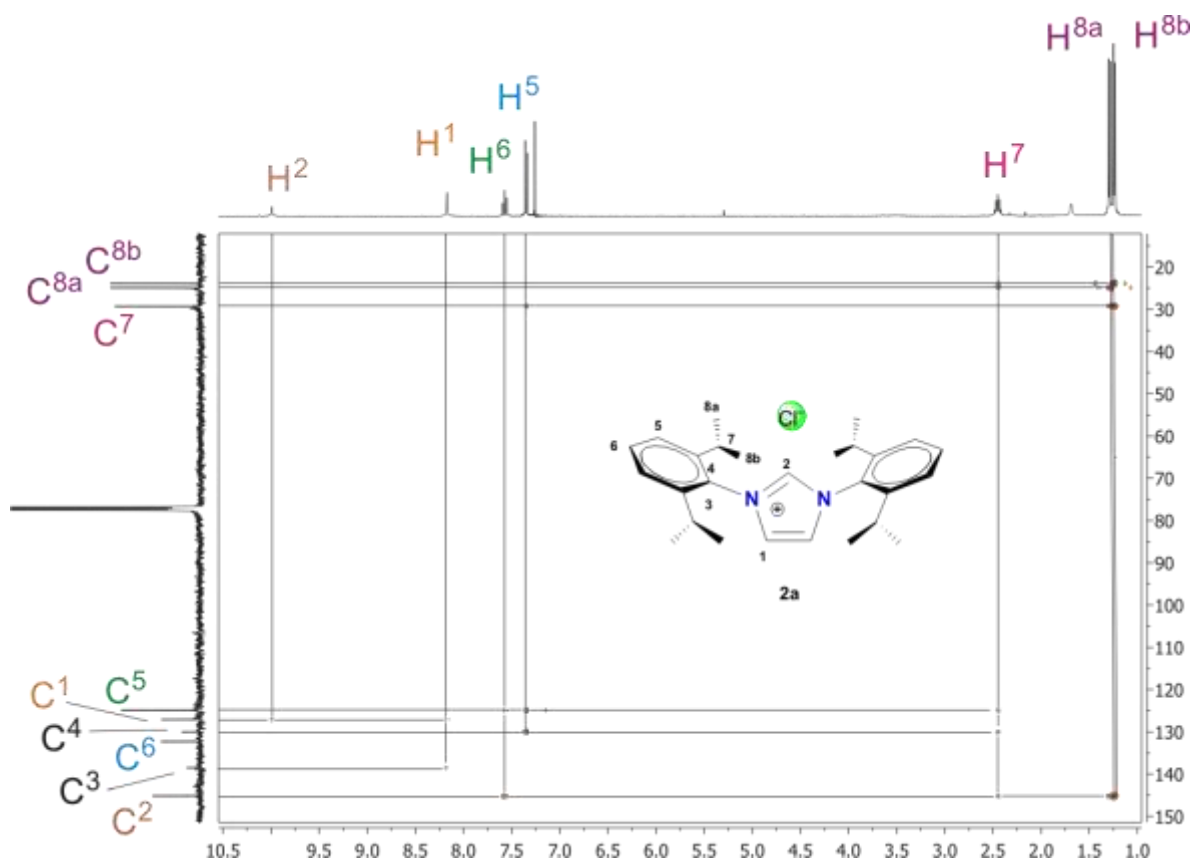


Figura II.19 Espectro gHMBC del compuesto [(DIPF)₂Im]Cl (2a) en CDCl₃ a t.a.

Caracterización del compuesto [(DMeF)₂Im]Cl (2b)

El espectro de RMN de ¹H (figura II.20) del compuesto **2b** muestra a 11.19 ppm una señal doble de dobles asignada para H² (⁴J_{H-¹H}=1.4 Hz) a 7.61 ppm, una señal doble para H¹ (⁴J_{H-¹H}=1.4 Hz) en 7.61 ppm. En la zona de aromáticos se observa una señal triple en 7.37 ppm asignada para H⁶ y una señal doble a 7.24 ppm asignada para H⁵ (ambas señales con una ³J_{H-¹H}= 7.7 Hz), y finalmente a frecuencias más bajas se encuentra una sola señal simple para H⁷ en 2.25 ppm, indicando que en este caso los metilos son tanto química y magnéticamente equivalentes.

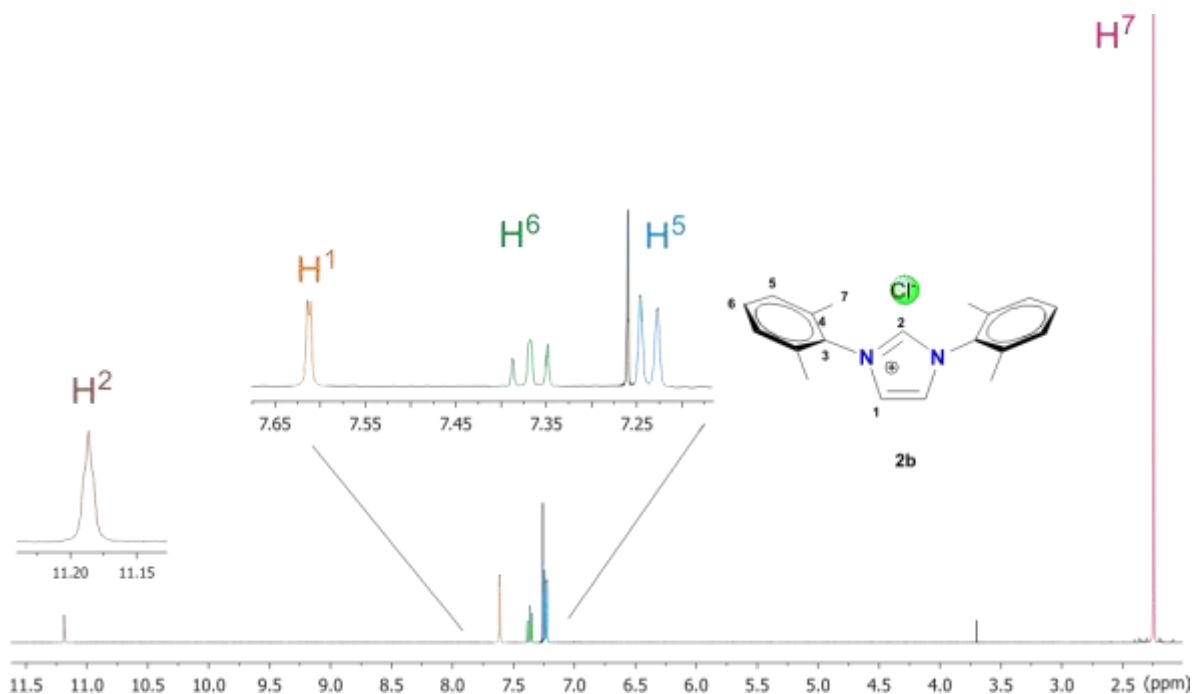


Figura II.20 Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[(\text{DMeF})_2\text{Im}]\text{Cl}$ (2b) en CDCl_3 a t.a.

El espectro gCOSY (figura II.21) muestra la correlación a cinco enlaces de H^6 en 7.37 ppm con H^7 en 2.25, y este a su vez muestra una correlación a cuatro enlaces con H^5 en 7.24 ppm. H^6 en 7.37 ppm muestra correlación a tres enlaces con H^5 a 7.24 ppm. También se observa la correlación a cuatro enlaces de H^2 en 11.19 ppm con H^1 en 7.61 ppm.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (figura II.22) se observa a frecuencias altas una señal asignada a C^2 en 139.2 ppm, una señal en 134.6 ppm correspondiente al carbono cuaternario unido a nitrógeno C^3 . Para el carbono cuaternario unido a metilo C^4 se muestra una señal en 133.2 ppm. Los carbonos aromáticos C^6 y C^5 muestran una señal en 131.2 ppm y 129.4 ppm respectivamente. En 124.7 ppm se observa una señal correspondiente al C^1 del anillo de imidazol. Finalmente a frecuencias más bajas se observa una señal en 17.8 ppm para el carbono de los metilos C^7 .

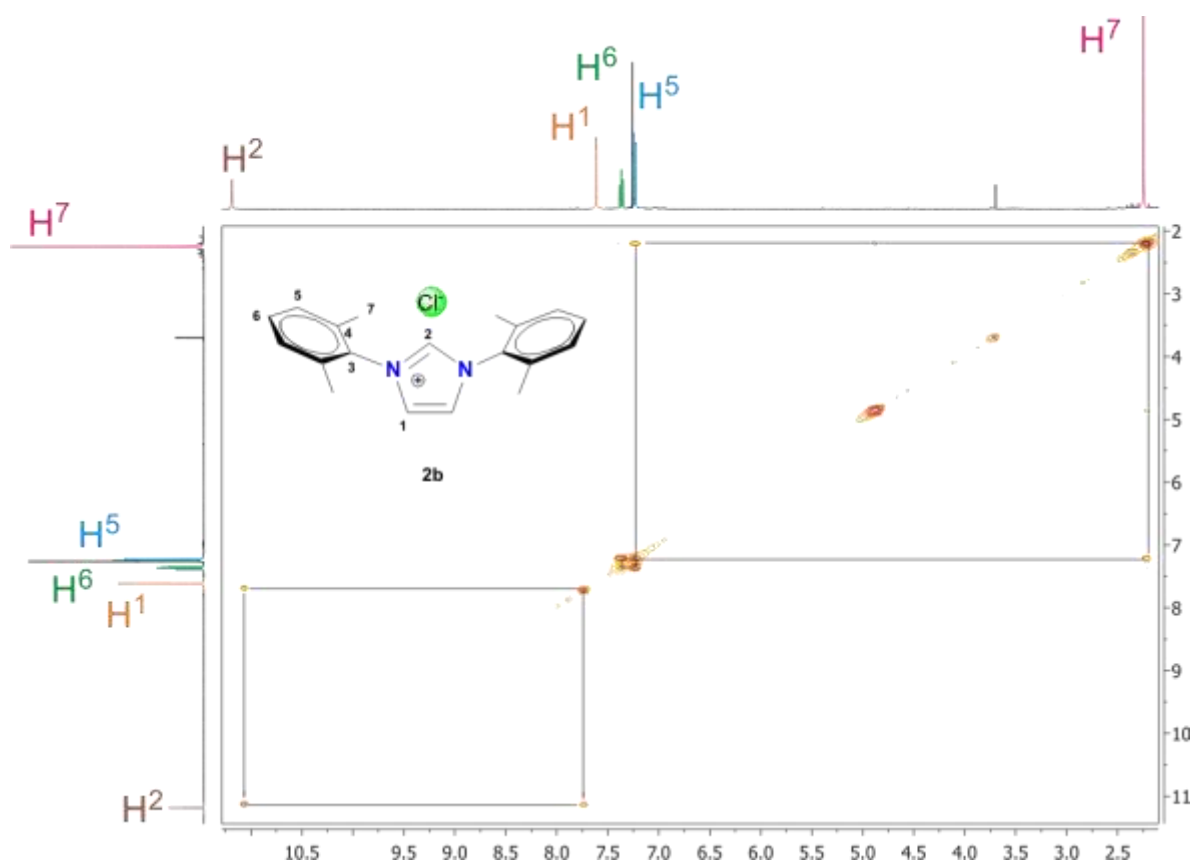


Figura II.21 Espectro gCOSY del c ompuesto [(DMeF)₂Im]Cl (2b) en CDCl₃ a t.a.

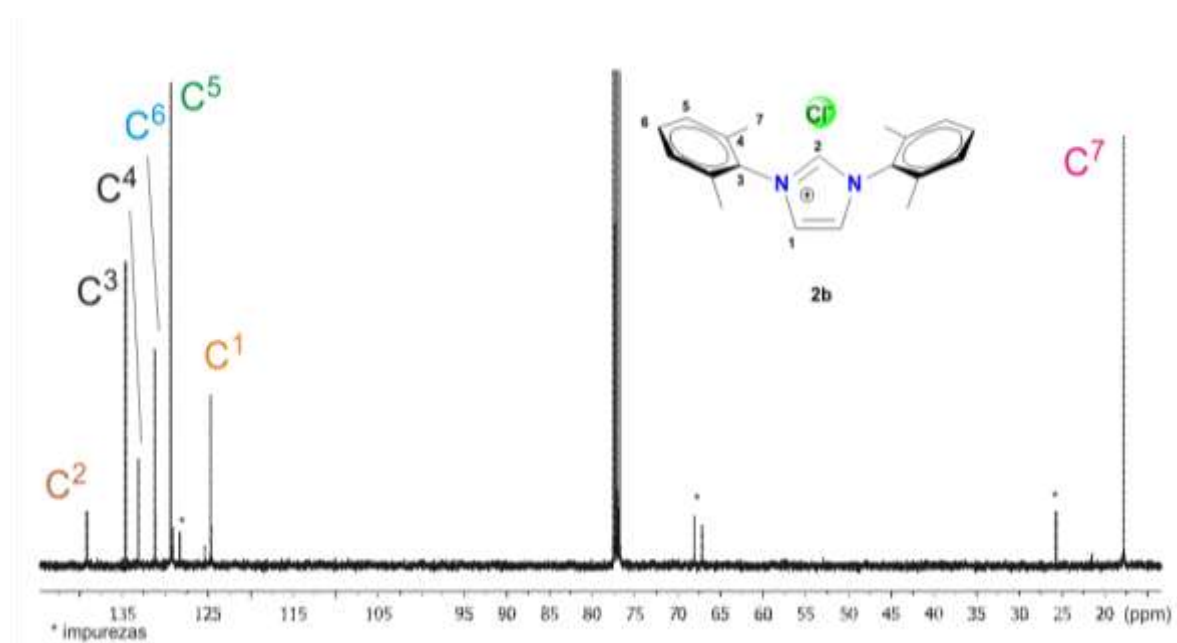


Figura II.22 Espectro de RMN de ¹³C{¹H} del compuesto [(DMeF)₂Im]Cl (2b) en CDCl₃ a t.a.

En el espectro de gHSQC (figura II.23) se observa la correlación de H⁶ en 7.37 ppm con C⁶ en 131.2 ppm y de H⁵ en 7.24 con C⁵ en 129.4 ppm y por último solo se observa una correlación de H⁷ en 2.25 ppm con C⁷ en 17.8 ppm, confirmando las asignaciones hechas.

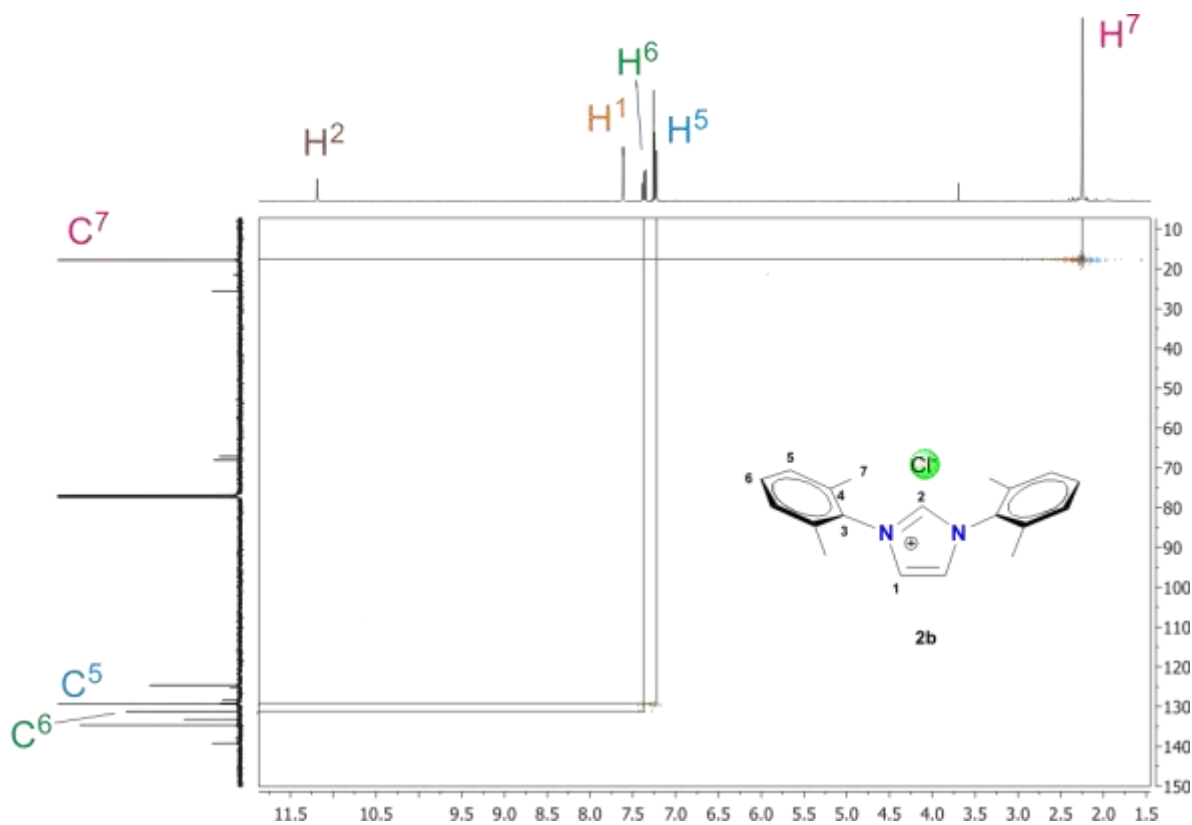


Figura II.23 Espectro gHSQC para el compuesto [(DMeF)₂Im]Cl (2b) en CDCl₃ a t.a.

En el espectro de gHMBC (figura II.24) se muestra la correlación a tres enlaces de H¹ en 7.61 ppm con C² en 139.2 ppm; el protón H⁶ en 7.37 ppm muestra una correlación a cuatro enlaces con C³ en 134.6 ppm. H⁵ en 7.24 ppm presenta dos correlaciones, la primera a dos enlaces con C⁴ en 133.2 ppm y otra con C⁵ en 129.4 ppm. El protón de los metilos H⁷ en 2.25 ppm presenta tres correlaciones, la primera a tres enlaces con C³ en 134.6 ppm, la segunda a dos enlaces con C⁴ en 133.2 ppm y la última a tres enlaces con C⁵ en 129.4 ppm.

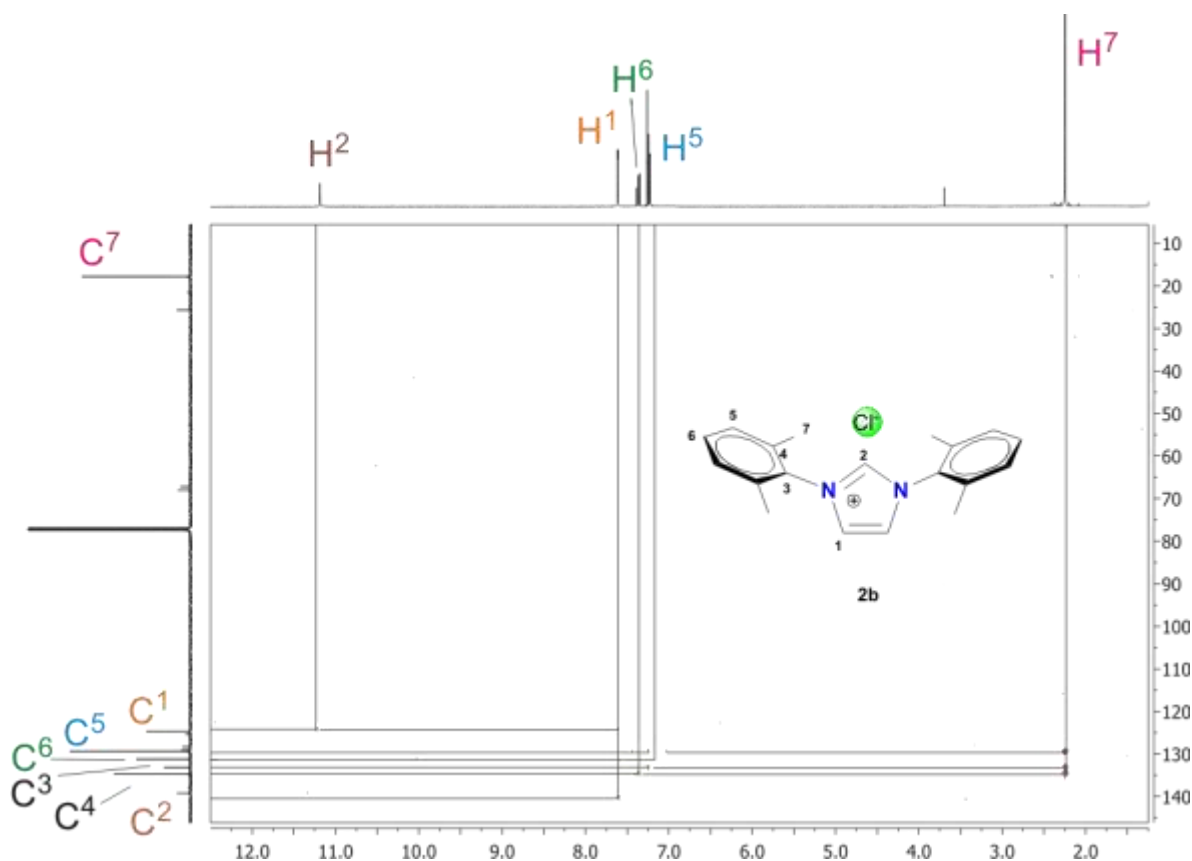


Figura II.24 Espectro de gHMBC para el compuesto $[(\text{DMeF})_2\text{Im}]\text{Cl}$ (2b) en CDCl_3 a t.a.

II.2.2 Caracterización de los compuestos $[(\text{DIPF})_2\text{Im}]\text{Cl}$ (2a) y $[(\text{DMeF})_2\text{Im}]\text{Cl}$ (2b) por IR.

En la tabla II.6 se muestran los datos de IR para los compuestos **2a** (figura II.25) y **2b** (figura II.26), en donde se presentan las principales bandas de vibración. Se observa para ambos casos que la banda de estiramiento para $\text{C}=\text{N}$ ahora se ubica a una frecuencia menor, en comparación con el compuesto imínico lo que es consistente con la formación del anillo aromático formado y con la redistribución de densidad electrónica de los enlaces $\text{C}=\text{N}$ además se observan bandas de deformación características a compuestos heterocíclicos que contengan enlaces $\text{C}=\text{N}$ en su estructura, lo que da pauta a determinar que se ha obtenido el compuesto heterocíclico buscado.

Tabla II.6 Bandas de vibración para los compuestos (2a) y (2b)

Compuesto	Vibración	ν (cm ⁻¹)
[(DIPF) ₂ Im]Cl (2a)	C-H aromático (st)	3062 (d)
	C-H alifático (st)	3000-2840
	γ C=C (st), C=N (st)	1569-1324
	CH ₃ -C isopropilo (δ)	1569-1324 (f)
	C-H aromático (δ)	1388, 11367 (d)
	γ C=C δ , C=N (δ) fp	1059 (f)
	γ C=C δ , C=N (δ) dp	809, 733 (m) 701, 632 (d)
[(DMeF) ₂ Im]Cl (2b)	C-H aromático (st)	3065 (d)
	C-H alifático (st)	2938 (f)
	γ C=C (st)	1569-1324 (f)
	C=N (st)	1569-1324 (f)
	CH ₃ -C (δ)	1470-1430 (f)
	C-H aromático (δ)	1098 (m)
	γ C=C δ , C=N (δ) fp	796, 750 (m) 672 (m)

st, estiramiento; δ , deformación; si, simétrico; dp, dentro del plano; m, media; d, débil; f, fuerte; mf, muy fuerte.

II.3 Síntesis de los compuestos carbénicos NHC-Ag(I) 3a y 3b

Para la síntesis de los carbenos NHC de plata se hizo reaccionar a los ligantes **2a** o **2b** con Ag₂O en relación estequiométrica 2:1 usando CH₂Cl₂ como disolvente, a temperatura de reflujo durante 5 horas (figura II.27), como se describe en la literatura [17, 21, 26] para la síntesis de este tipo de compuestos.

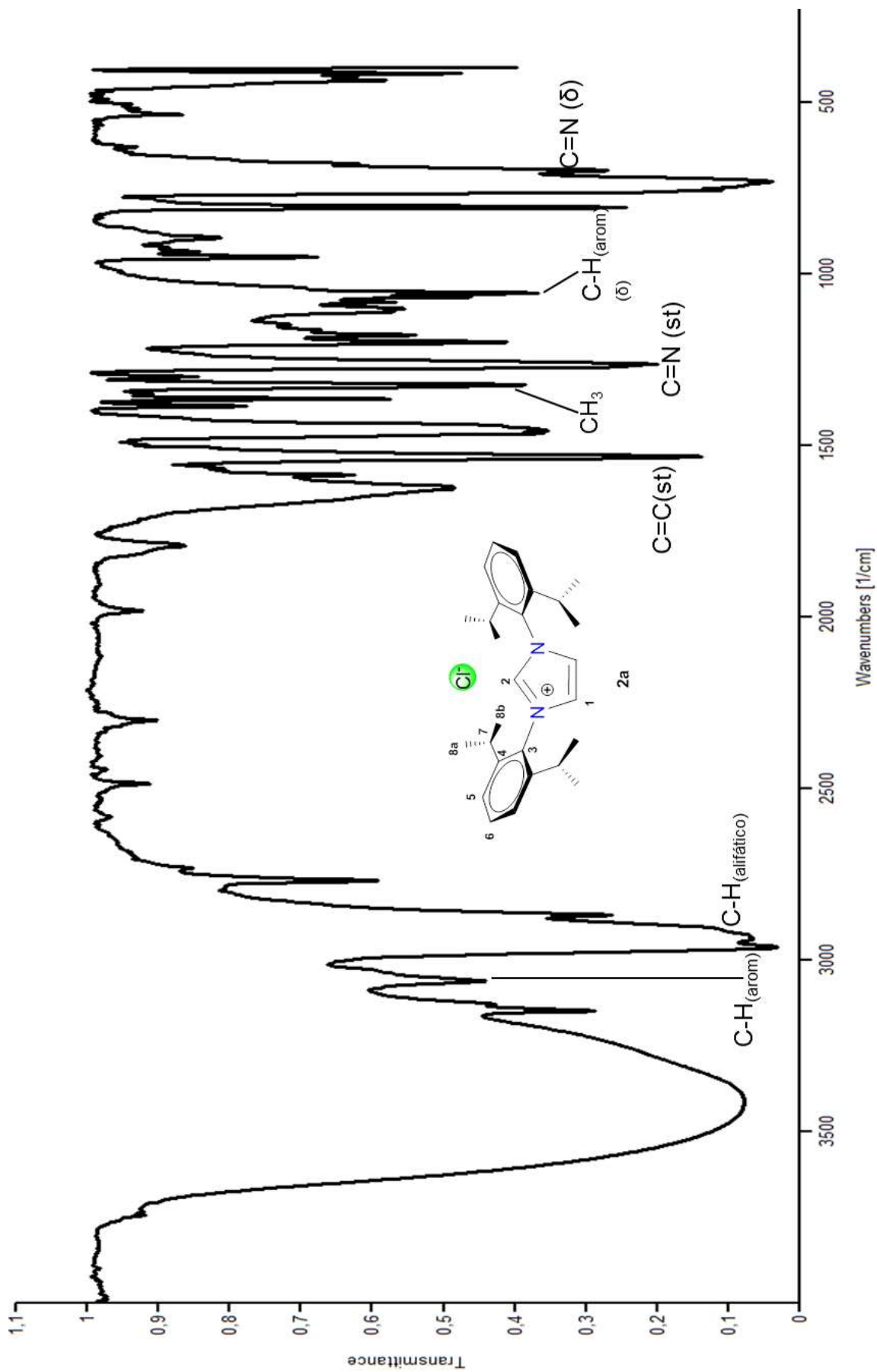


Figura II.25 Espectro de infrarrojo del compuesto 2a. En película de KCl.

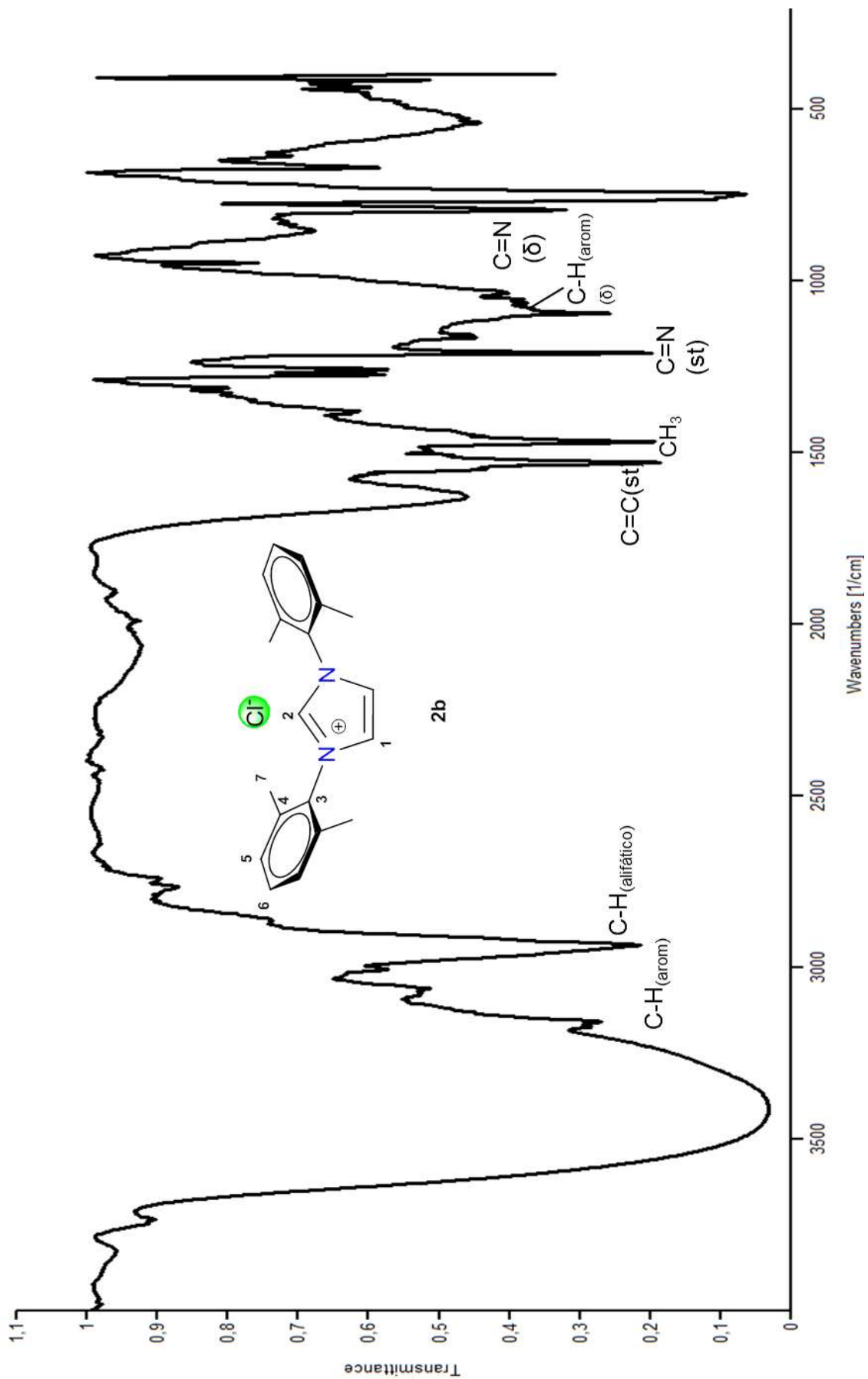


Figura II.26 Espectro de infrarrojo del compuesto 2b. En película de CsI.

La mezcla de reacción se percoló en celita y la solución resultante se evaporó a vacío. Se obtuvo en ambos casos un sólido blanco correspondiente a los compuestos carbénicos **3a** y **3b**, en rendimientos buenos. Sin embargo, cabe mencionar que a pesar de los intentos por separar la mezcla de reacción del compuesto **3a** en cromatografía de capa fina y por columna, no fue posible y se presenta su caracterización como mezcla, debido a la presencia de compuesto **2a** sin reaccionar.

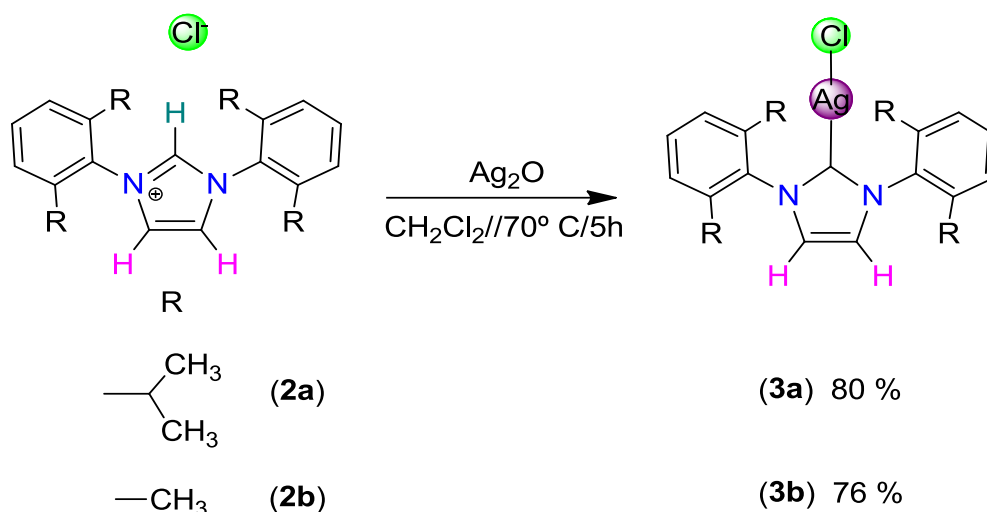


Figura II.27 Esquema general de síntesis de los complejos NHC-Ag(I) **3a** y **3b**.

II.3.1 Caracterización de los compuestos NHC-Ag(I) **3a** y **3b** por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

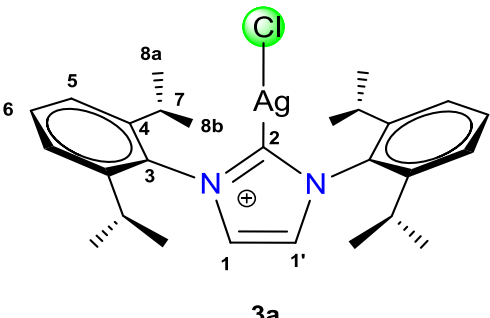
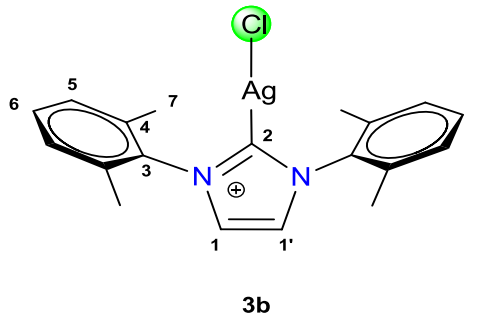
Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **3a** y **3b** se llevaron a cabo temperatura ambiente en CDCl_3 , los datos se muestran en la tabla II.7.

Caracterización del compuesto $[(\text{DIPF})_2\text{Im-Ag}]$ (**3a**)

En la figura II.28 se muestra el espectro de RMN de ^1H para la mezcla de reacción del compuesto **3a**, en donde se puede observar a frecuencias altas la señal del protón H^2 del compuesto **2a** (material de partida) que no reaccionó. Asimismo se pueden observar dos juegos de señales para los demás hidrógenos de los anillos

de los compuestos, correspondientes por un lado a la materia prima y por otro al compuesto **3a** esperado.

Tabla II.7 Datos de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **3a** y **3b**

Compuesto	^1H δ (ppm), J (Hz)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm)	
 <p>3a</p>	7.49 (t, 2H, H ⁶) $^3J_{\text{H-H}} = 7.80$	185.8 (m, 1C, C ²) 183.3 (m, 1C, C ^{2'})	
	7.29 (d, 4H, H ⁵) $^3J_{\text{H-}^1\text{H}} = 7.80$	145.6 (s, 2C, C ⁴) 134.6 (s, 1C, C ³)	
	7.21 (s, 1H, H ¹) 7.20 (s, 1H, H ^{1'})	130.9 (s, 1C, C ⁶) 124.5 (s, 2C, C ⁵)	
	2.53 (sep, 4H, H ⁷) $^3J_{\text{H-}^1\text{H}} = 6.90$	123.8 (s, 1C, C ¹) 123.7 (s, 1C, C ^{1'})	
	1.27 (d, 12H, H ^{8a}) $^3J_{\text{H-}^1\text{H}} = 6.90$	28.8 (s, 2C, C ⁷) 24.9 (s, 2C, C ^{8a})	
	1.21 (d, 12H, H ^{8b}) $^3J_{\text{H-}^1\text{H}} = 6.90$	24.1 (s, 2C, C ^{8b})	
	 <p>3b</p>	7.18 (s, 1H, H ¹) 7.17 (s, 1H, H ^{1'})	184.0 (m, 1C, C ²) 181.5 (m, 1C, C ^{2'})
		7.32 (dd, 2H, H ⁶) $^3J_{\text{H-}^1\text{H}} = 8.1, 7.0$	137.7 (s, 1C, C ³) 135.1 (s, 2C, C ⁴)
		7.21 (dc, 4H, H ⁵) $^3J_{\text{H-}^1\text{H}} = 7.6, 0.6$	130.0 (s, 1C, C ⁶) 129.0 (s, 2C, C ⁵)
		2.13 (s, 12H, H ⁷)	122.8 (s, 1C, C ¹) 122.7 (s, 1C, C ^{1'}) 17.9 (s, 2C, C ⁷)

s, simple; d, doble; dd, doble de doble; dc, doble de cuádruple; t, triple; sep, séptuple.

Así, en la zona de aromáticos se observa una señal en 7.49 ppm correspondiente a H⁶ y en 7.29 ppm una señal correspondiente a H⁵ ($^3J_{H-1H}=7.8$ Hz). También se observa que los protones H¹ son diferentes y se encuentran desplazados a frecuencias más bajas que los aromáticos (a diferencia del material de partida **2a**, que se encontraban a frecuencias mayores que los protones aromáticos). De tal forma que por la coordinación al centro metálico estos H¹ presentan un ambiente químico diferente, una razón podría ser un movimiento restringido de los grupos en la molécula. Los desplazamientos químicos para los protones H¹ y H^{1'} están en 7.21 y 7.20 ppm respectivamente. A frecuencias más bajas en 2.53 ppm se observa una señal séptuple asignada a H⁷ ($^3J_{H-1H}=6.90$ Hz) y dos señales dobles correspondientes a H^{8a} y H^{8b} en 1.27 y 1.21 ppm ($^3J_{H-1H}=6.90$ Hz) respectivamente, observándose que los metilos del fragmento isopropilo muestran el mismo comportamiento que el ligante libre.

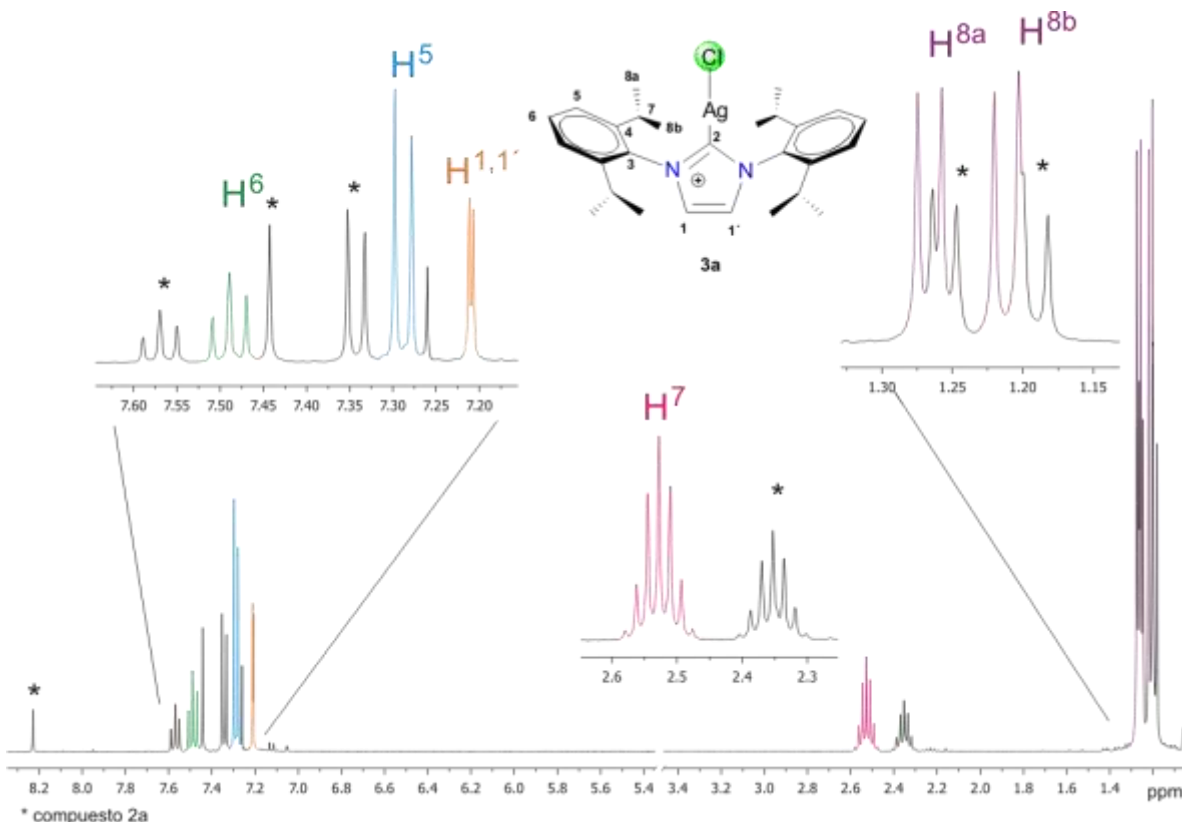


Figura II.28 Espectro de RMN de ¹H del compuesto [(DIPF)₂Im-Ag] (**3a**) en CDCl₃ a t.a

El experimento gCOSY (figura II.29) ayudó a determinar que señales correspondían al compuesto de interés y cuales a la materia prima, principalmente para asignar a los protones aromáticos. En donde se observa una correlación a tres enlaces de H⁶ en 7.49 ppm con H⁵ en 7.29 ppm; así como la correlación de H¹ en 7.21 ppm a tres enlaces con H^{1'} en 7.20 ppm.

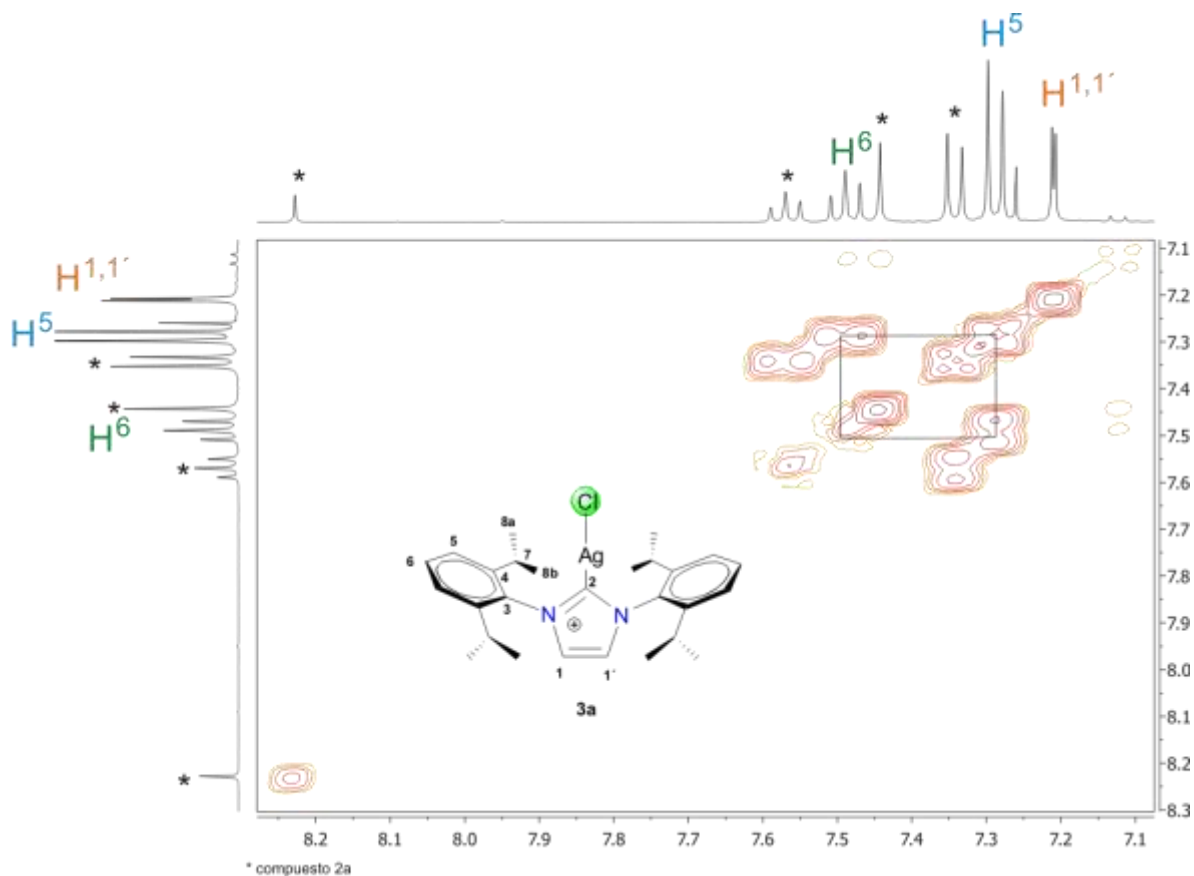


Figura II.29 Espectro gCOSY del compuesto [(DIPF)₂Im-Ag] (3a) en CDCl₃ a t.a

En el espectro de ¹³C{¹H} (figura II.30) se observa que a frecuencias altas en 185.8 y 183.3 ppm existe un grupo de señales asignadas a C¹ y C^{1'} que indica la posible existencia de dos tipos de carbonos carbénicos en la estructura, y que en vez de obtener una especie mononuclear exista la formación de un dímero, como ha sido descrito en el estado sólido para este tipo de compuestos^[20, 21]. Sin embargo, esto no se ha determinar debido a que no se ha logrado la cristalización

de este compuesto para realizar un estudio por difracción de rayos-x de monocristal.

Fue posible asignar las señales para los otros tipos de carbonos, en 145.6 ppm se observa una señal que fue asignada al carbono cuaternario C⁴. A frecuencias un poco más bajas en 134.6 ppm existe una señal correspondiente al carbono cuaternario unido a nitrógeno C³. Los carbonos aromáticos C⁶ y C⁵ se encuentran en 130.9 y 124.5 ppm respectivamente. Nuevamente se observa que los carbonos etiquetados como C¹ muestran ambiente químico diferente lo que los hace ver como dos carbonos diferentes, C¹ y C^{1'} se encuentran en 123.8 y 123.7 ppm. A frecuencias más bajas se encuentran los carbonos correspondientes al fragmento isopropilo, C⁷ se observa en 28.8 ppm, C^{8a} y C^{8b} en 24.9 y 24.1 ppm respectivamente.

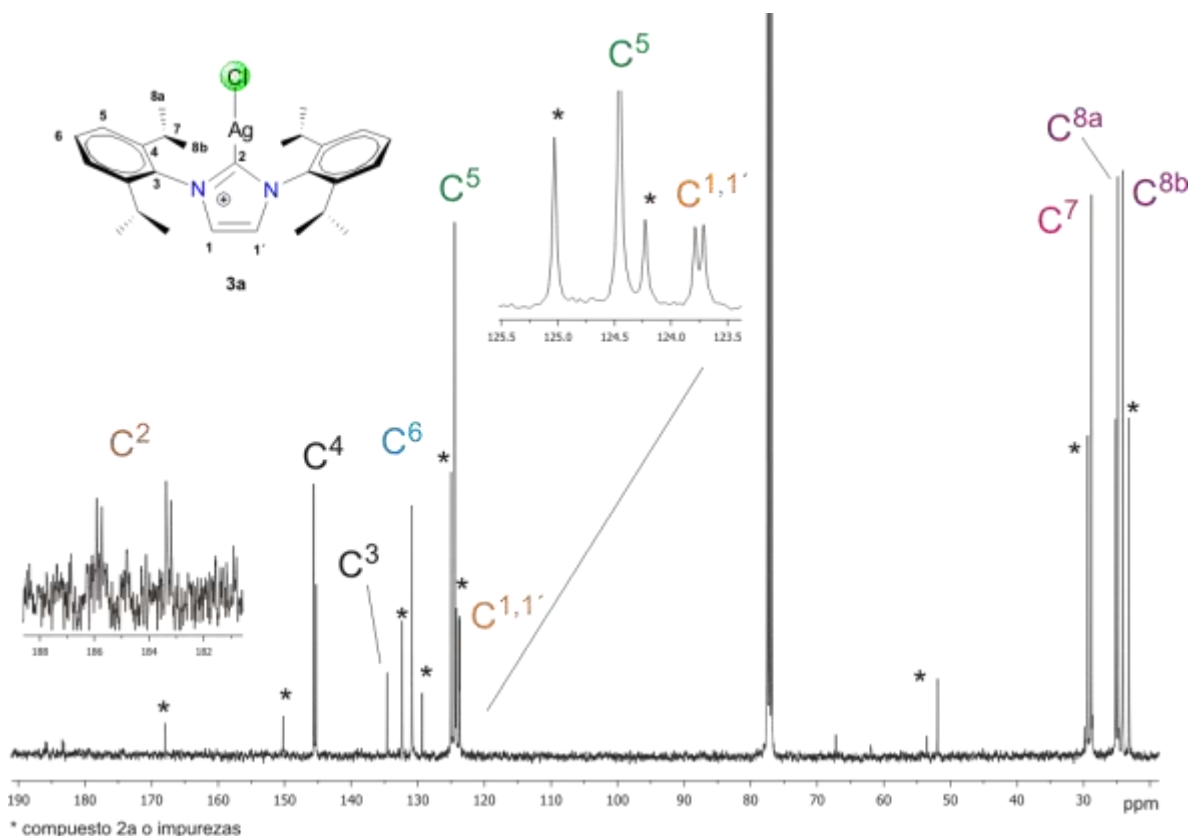


Figura II.30 Espectro de RMN de ¹³C{¹H} del compuesto [(DIPF)₂Im-Ag] (3a) en CDCl₃ a t.a

El experimento gHSQC permitió corroborar la asignación de los carbonos con hidrógenos unidos correspondientes al compuesto **3a**, en la figura II.31 se muestra el espectro de gHSQC de la parte de aromáticos en el que se observa una correlación de H⁶ en 7.49 ppm con C⁶ en 130.9 ppm, así mismo se observa la correlación de H⁵ en 7.29 ppm con C⁵ en 124.5 ppm. Se observa también la correlación de los protones H¹ y H^{1'} en 7.21 y 7.20 ppm con C¹ y C^{1'} en 123.8 y 123.7 ppm, estos no es posible identificarlos debido a la simetría de la molécula.

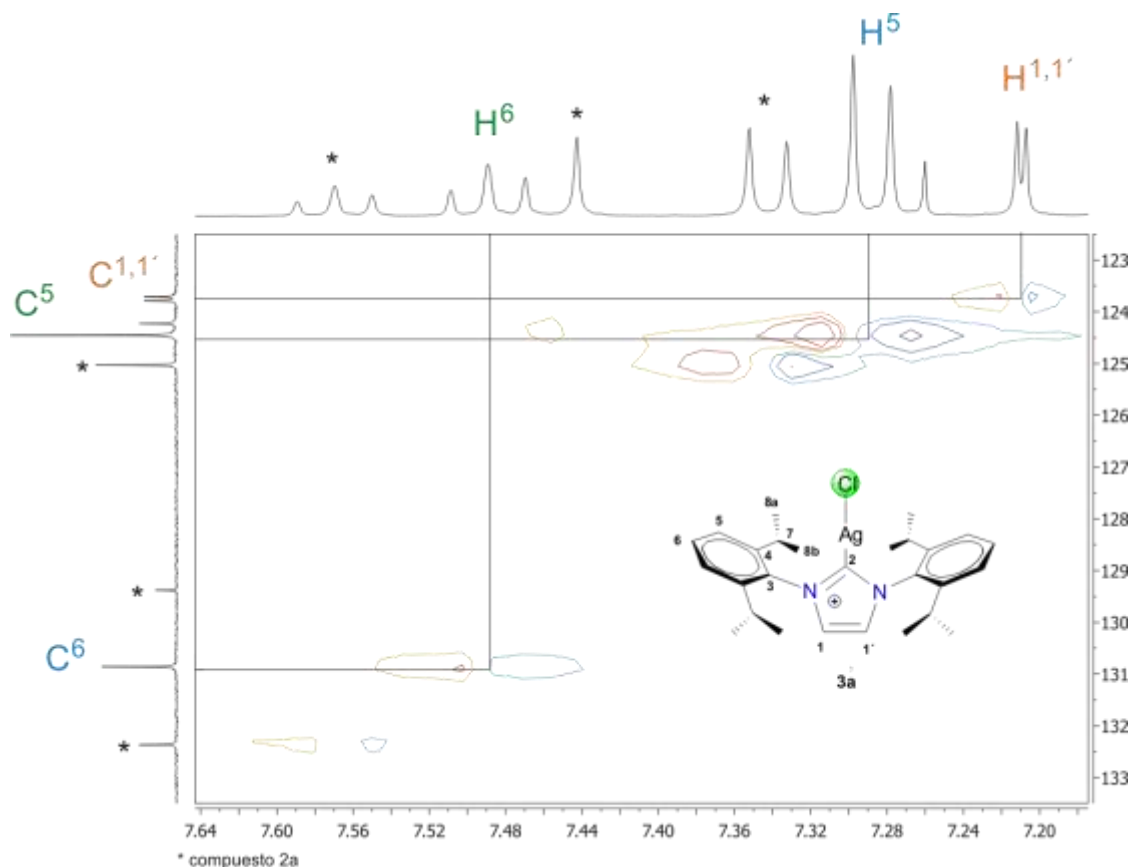


Figura II.31 Espectro gHSQC en la zona de aromáticos del compuesto [(DIPF)₂Im-Ag] (**3a**) en CDCl₃ a t.a

La figura II.32 muestra el espectro gHSQC para el fragmento isopropilo en el que se observa la correlación de H⁷ en 2.53 ppm con C⁷ en 28.8 ppm y la correlación de los metilos H^{8a} y H^{8b} en 1.27 y 1.21 ppm con C^{8a} y C^{8b} en 24.9 y 24.1 ppm.

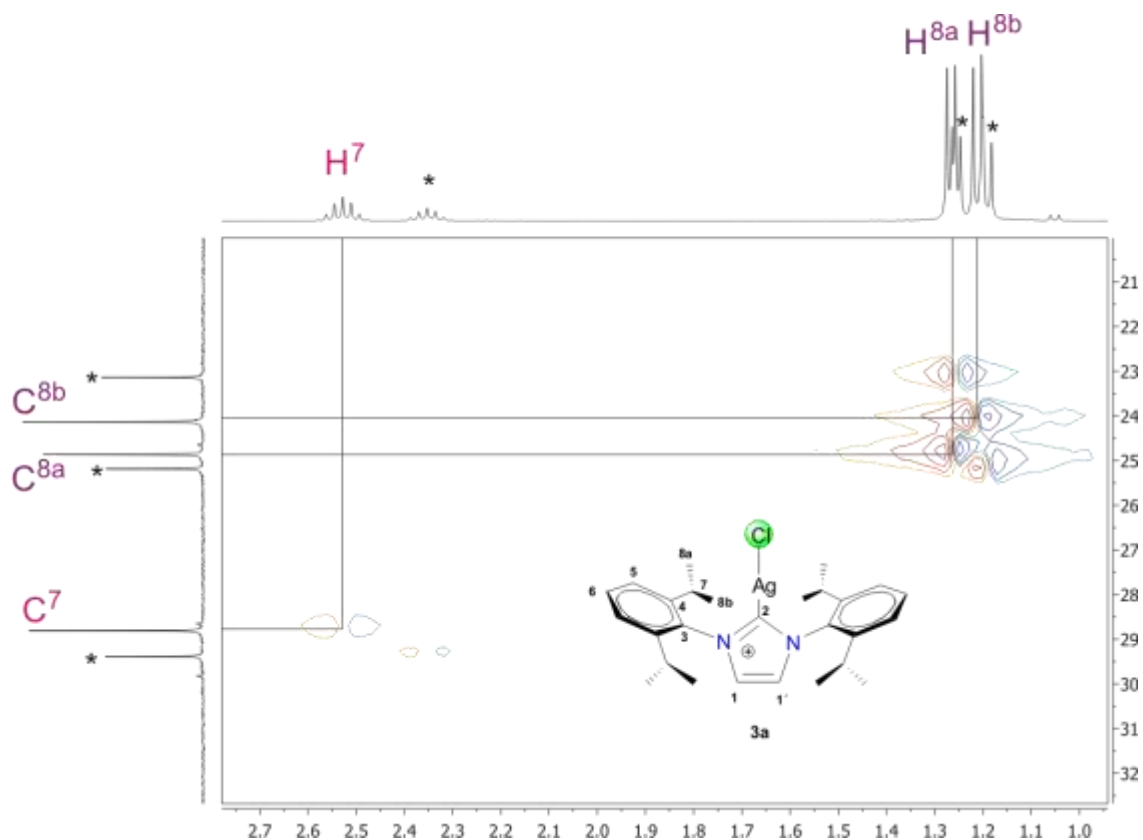


Figura II.32 Espectro gHSQC en la zona de alifáticos del compuesto $[(DIPF)_2Im-Ag]$ (3a) en $CDCl_3$ a t.a

En la figura II.33 se muestra el espectro de gHMBC de la parte de aromáticos, donde se observa una correlación a dos enlaces de H^6 en 7.49 ppm con C^5 en 124.5 ppm y a tres enlaces con C^4 en 145.6 ppm. H^5 en 7.29 ppm muestra correlación a tres enlaces con C^3 en 134.6 ppm. H^1 y $H^{1'}$ en 7.21 y 7.20 ppm presenta una correlación a tres enlaces con las señales de C^2 en 185.8 y 183.3 ppm.

Para la zona de los isopropilos, también fue posible observar que el H^7 en 2.53 ppm muestra correlación a tres enlaces con C^3 y C^5 en 134.6 y 124.5 ppm y a dos enlaces con C^4 en 145.6 ppm. H^{8a} y H^{8b} en 1.27 y 1.21 ppm presentan correlación a tres enlaces con C^4 en 145.6 ppm, H^{8a} presenta correlación a tres enlaces con C^{8b} en 24.1 ppm y H^{8b} presenta correlación a tres enlaces con C^{8a} en 24.9 ppm.

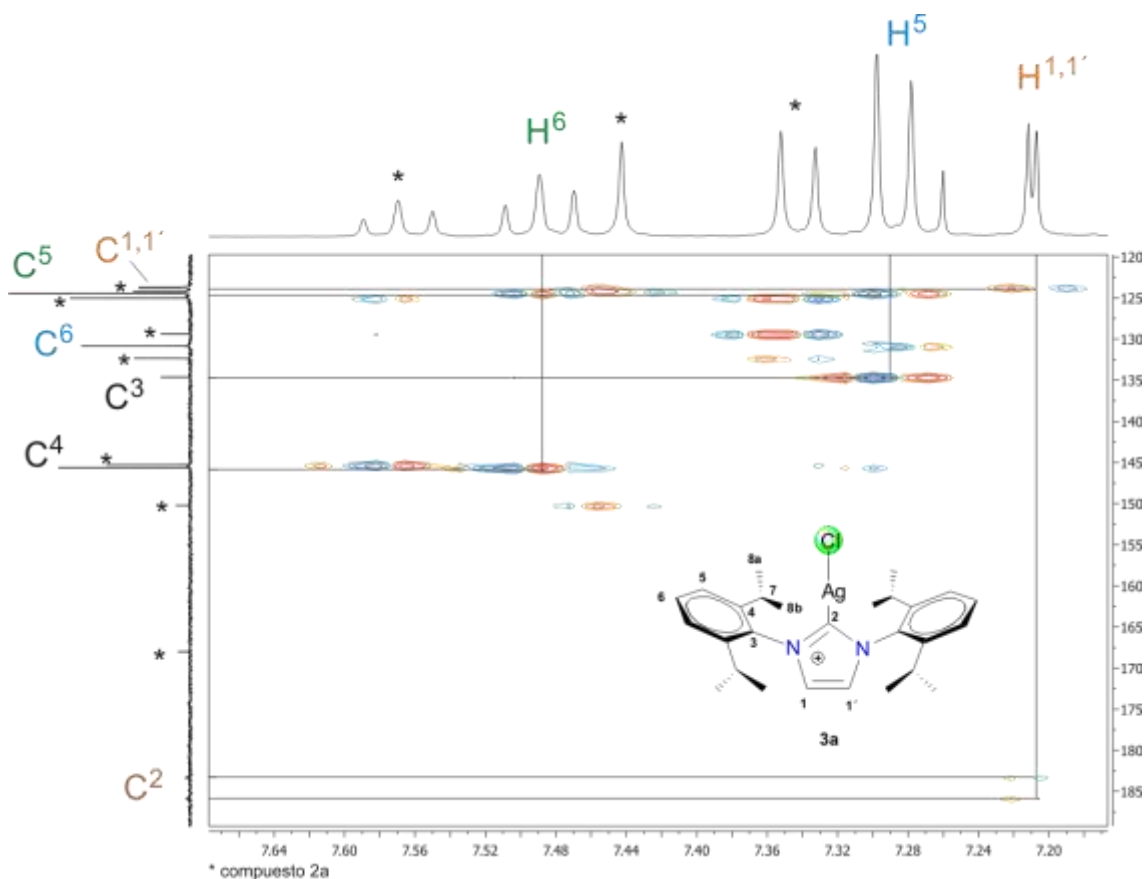


Figura II.33 Espectro gHMBC en la zona de aromáticos del compuesto $[(DIPF)_2Im-Ag]$ (**3a**) en $CDCl_3$ a t.a

Caracterización del compuesto $[(DMeF)_2Im-Ag]$ (**3b**)

El espectro de RMN de 1H para el compuesto (**3b**) (figura II.34) muestra que la señal del protón H^2 característico de la sal de imidazol no se observa, lo que permite proponer la formación del carbeno metálico, además al encontrarse las señales del sistema desplazadas a frecuencias más bajas, este es un indicio de que existe una protección por parte del metal y por consecuencia los desplazamientos en comparación con el material de partida han cambiado y la multiplicidad de las señales debido al cambio en el ambiente químico.

En la zona de aromáticos se observa una señal doble de doble para H^6 en 7.32 ppm ($^3J_{H-^1H} = 8.10, 7.0$ Hz) y una señal doble de cuádruple para H^5 en 7.21 ppm ($^3J_{H-^1H} = 7.60, 0.60$ Hz). Al igual que el compuesto análogo (**3a**) se muestran dos

señales simples en 7.18 y 7.17 ppm correspondientes a H¹ y H^{1'} lo que indica nuevamente que el ambiente químico de estos protones ha cambiado perdiendo su equivalencia. H⁷ muestra una señal simple en 2.13 ppm.

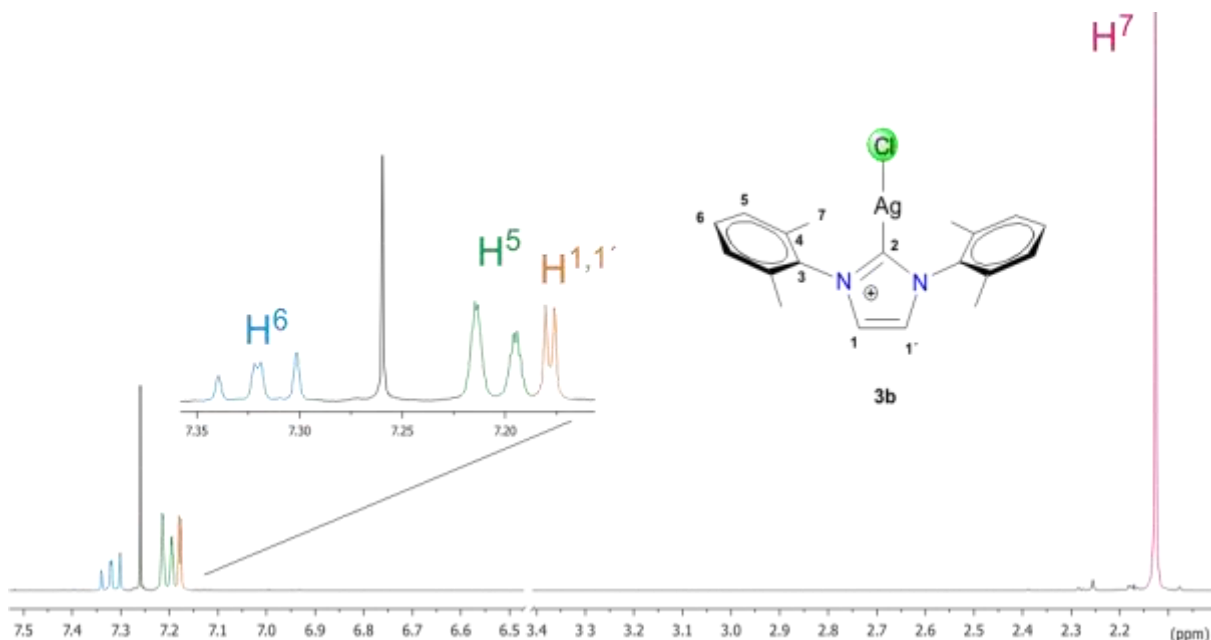


Figura II.34 Espectro de RMN de ¹H del compuesto [(DMeF)₂Im-Ag] (3b), en CDCl₃ a t.a

El espectro de RMN de ¹³C{¹H} (figura II.35) muestra al igual que el compuesto análogo **3a** un grupo de señales en la zona de carbonos, en 184.0 ppm el multiplete observado se asignó a C², y por lo tanto a C^{2'} se asignó el multiplete en 181.5 ppm. Los carbonos cuaternarios C³ y C⁴ les corresponden las señales en 137.7 y 135.1 ppm. Los carbonos aromáticos C⁶ y C⁵ se encuentran en 130.0 y 129.0 ppm. Se muestra que los carbonos C¹ y C^{1'} se encuentran en 122.8 y 122.7 y finalmente a frecuencias más bajas se observa una señal correspondiente a C⁷ en 17.9 ppm.

La figura II.36 muestra el espectro de dos dimensiones gHSQC muestra la correlación de H⁶ en 7.32 ppm con C⁶ en 130.0 ppm. H¹ y H^{1'} en 7.18 y 7.17 respectivamente muestran correlación con su carbono correspondiente C¹ y C^{1'} en 122.8 y 122.7 ppm. En 2.13 ppm H⁷ muestra correlación con C⁷ en 17.9 ppm.

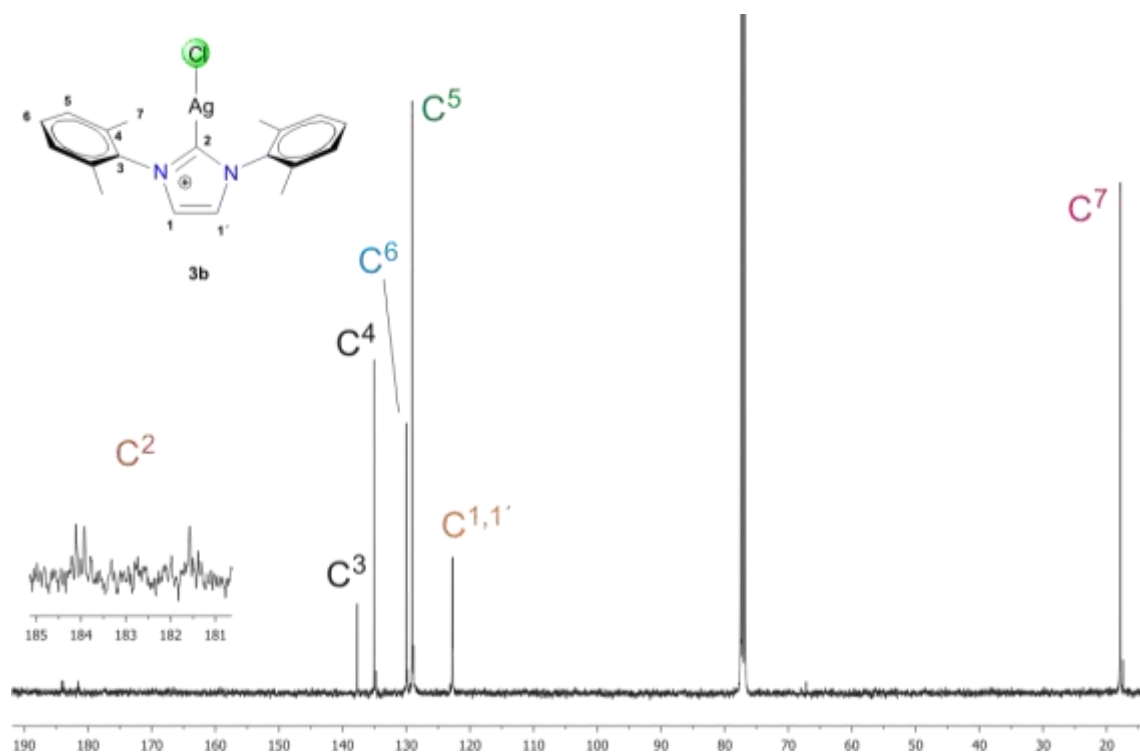


Figura II.35 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[(\text{DMeF})_2\text{Im-Ag}]$ (3b) en CDCl_3 a t.a

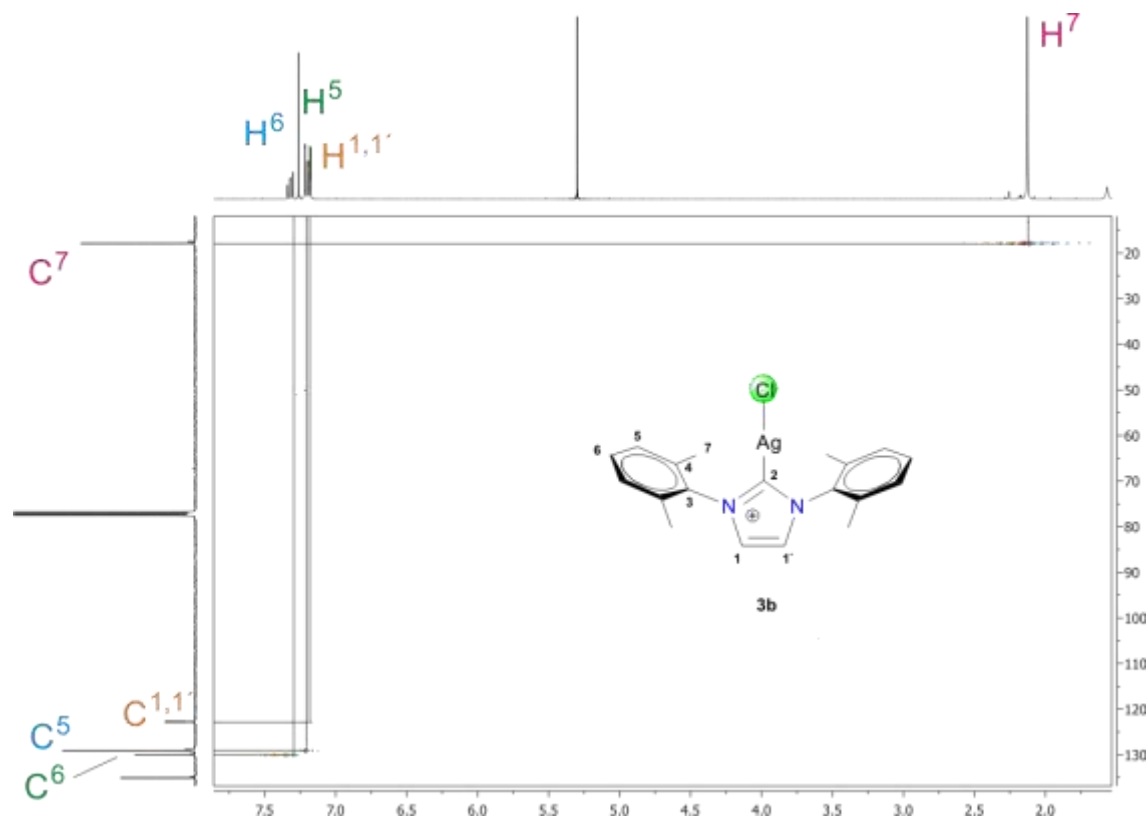


Figura II.36 Espectro gHSQC del compuesto $[(\text{DMeF})_2\text{Im-Ag}]$ (3b) en CDCl_3 a t.a

En el espectro de gHMBC (figura II.37) se observa la correlación a tres enlaces de H⁶ en 7.32 ppm con C⁴ en 135.1 ppm; H⁵ en 7.21 ppm muestra una correlación a tres enlaces con C³ en 137.7 ppm y con C⁷ en 17.9 ppm, y una correlación a dos enlaces con C⁶ en 130.0 ppm. H⁷ en 2.13 muestra correlación a tres enlaces con C³ y C⁵ en 137.7 y 129.0 ppm respectivamente, y una correlación a dos enlaces con C⁴ en 135.1 ppm.

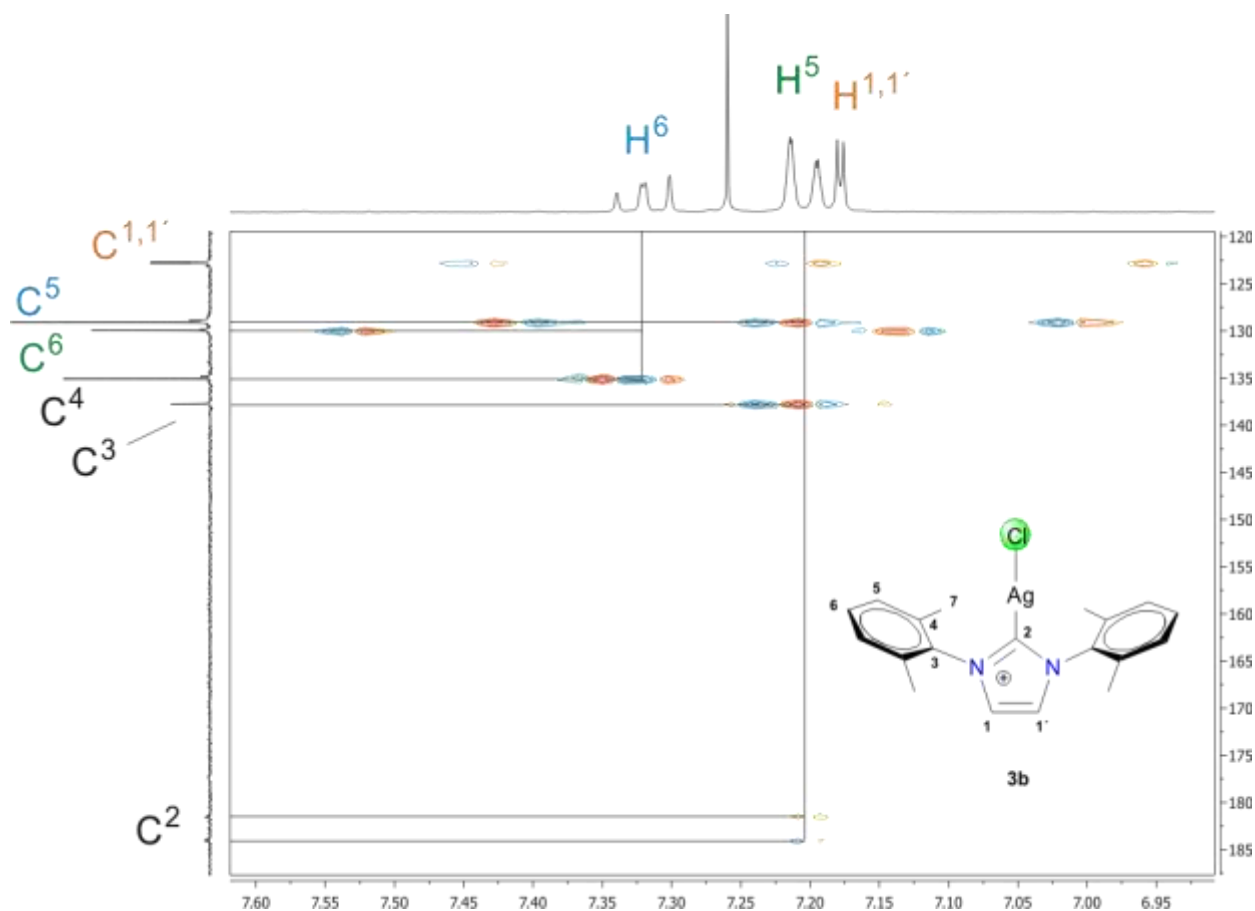


Figura II.37 Espectro de gHMBC del compuesto [(DMeF)₂Im-Ag] (3b) en CDCl₃ a t.a

Los complejos de plata **3a** y **3b** presentan similitudes en cuanto al comportamiento de las señales observadas en RMN, es un hecho que al estar unido al centro metálico el ambiente químico de los protones del ligante se verá también afectado, tal es el caso de los protones H¹ y H^{1'} los cuales muestran tener un ambiente químico o momento magnético diferente lo que hace que se pierda su equivalencia

y por consecuencia se observen dos señales diferentes en lugar de una sin importar que la molécula sea simétrica.

Por otro lado, ambos compuestos en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestran una serie de señales poco usuales en la zona de carbonos, ya que al parecer existen diferentes tipos de carbonos carbénicos, pero solo un tipo de señales para el resto de la molécula, por lo que es posible pensar que el compuesto puede tener una estructura dimérica o tetramérica, como se ha descrito para compuestos similares, como los mostrados en la figura II.38, en vez de un compuesto monomérico. Sin embargo, esto no puede ser aclarado por no contar con estudios de difracción de rayos X de monocristal.

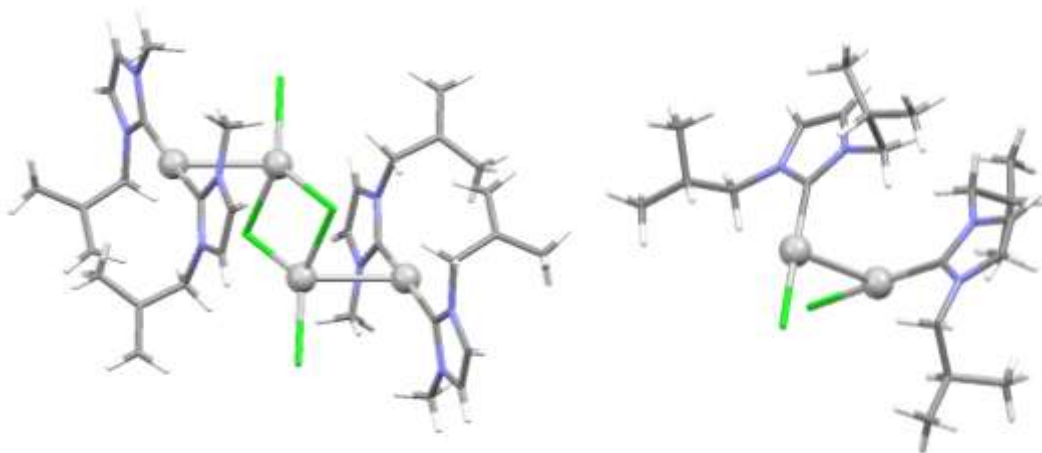


Figura II.38. Estructura de Rayos x de los compuestos $\{[(\text{ProlmMe})_2\text{Ag}][\text{AgCl}_2]\}_2$ ^[26a] y $[(^i\text{Bulm})\text{AgCl}]_2$ ^[26b]

II.4 Síntesis de los compuestos carbénicos NHC-Cu(I) 4a y 4b

El ligante **2a** fue tratado con $^t\text{BuOK}$ para la generación del carbeno “*insitu*” y en presencia de $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{BF}_4$ en estequiometría 1:1:1 usando CH_2Cl_2 como disolvente, en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente, de acuerdo a lo descrito en la literatura ^[25,27]. La mezcla de reacción fue filtrada con cánula y evaporada al vacío. Se obtuvo un sólido amarillo correspondiente al complejo

NHC-Cu(I) (**4a**). Para la obtención del compuesto **4b** se siguió la misma ruta de síntesis a partir de **2b** (figura II.39).

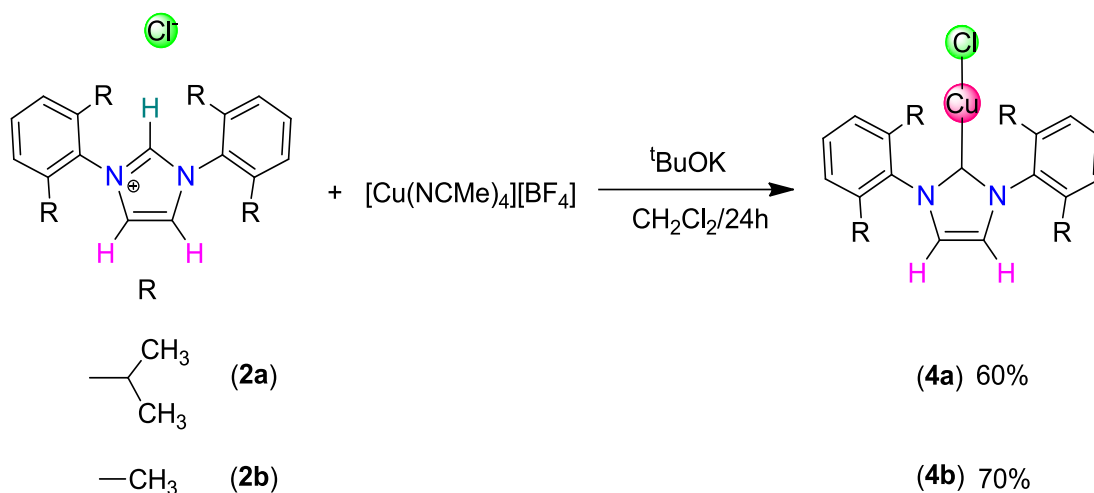


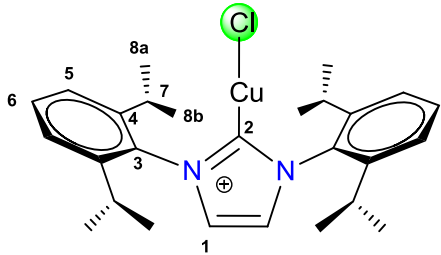
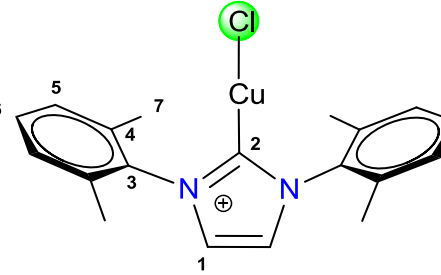
Figura II.39 Esquema general de síntesis de los compuestos carbénicos de cobre (I) **4a** y **4b**

En ambos casos se obtuvo un sólido amarillo correspondiente a los compuestos carbénicos **4a** y **4b**. Sin embargo, cabe mencionar que a pesar de los intentos por separar ambas mezclas de reacción, los compuestos **4a** y **4b** no fueron posibles sus separaciones al igual que los análogos de plata (**3a** y **3b**) y se presenta su caracterización como mezcla, debido a la presencia de compuesto **2a** o **2b** sin reaccionar. Los rendimientos reportados fueron calculados en base a las intensidades e integrales de las señales de RMN de ^1H para los compuestos de interés.

II.4.1 Caracterización de los compuestos NHC-Cu(I) **4a** y **4b** por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **4a** y **4b** se realizaron a temperatura ambiente en CDCl_3 , los datos se muestran en la tabla II.8.

Tabla II.8 Datos de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos 4a y 4b

Compuesto	^1H δ (ppm), J (Hz)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm)
 <p>4a</p>	7.49 (t, 2H, H ⁶)	180.5 (s, 1C, C ²)
	$^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 7.8$	145.6 (s, 2C, C ⁴)
	7.29 (d, 4H, H ⁵)	134.4 (s, 1C, C ³)
	$^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 7.8$	130.6 (s, 1C, C ⁶)
	7.13 (s, 2H, H ¹)	124.2 (s, 1C, C ⁵)
	2.56 (sep, 4H, H ⁷)	123.1 (s, 2C, C ¹)
	$^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 6.9$	28.7 (s, 2C, C ⁷)
	1.30 (d, 12H, H ^{8a})	24.8 (s, 2C, C ^{8a})
	$^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 6.9$	23.9 (s, 2C, C ^{8b})
	1.23 (d, 12H, H ^{8b})	
$^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 6.9$		
 <p>4b</p>	7.34 (t, 2H, H ⁶)	177.0 (s, 1C, C ²)
	$^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 7.6$	137.0 (s, 1C, C ³)
	7.13 (m, 4H, H ⁵)	134.9 (s, 2C, C ⁴)
	7.11 (s, 1H, H ¹)	129.7 (s, 1C, C ⁶)
	1.72 (s, 12H, H ⁷)	128.7 (s, 2C, C ⁵)
		122.8 (s, 1C, C ¹)
		17.2 (s, 2C, C ⁷)

s, simple; d, doble; t, triple; sep, séptuple.

Caracterización del compuesto $[(\text{DIPF})_2\text{Im-Cu}]$ (4a)

En el espectro de RMN de ^1H (figura II.40) para el compuesto 4a se observa que H² de la sal de imidazolio se encuentra en una mínima cantidad, por lo que se propone que el protón dos ha sido sustituido llevándose a cabo la formación del complejo carbénico de cobre obteniéndose como producto mayoritario

A diferencia de los complejos de plata descritos anteriormente los protones H¹ siguen presentando equivalencia y por lo tanto solo se observa una sola señal simple para estos compuestos.

En 7.49 ppm se observa una señal triple ($^3J_{H-1H} = 7.80$ Hz) correspondiente a H⁶ y en 7.29 ppm se observa una señal doble ($^3J_{H-1H} = 7.80$ Hz) correspondiente a H⁵. La señal correspondiente a H¹ se ubica en 7.13 ppm. La señal séptuple correspondiente a H⁷ se encuentra en 2.56 ppm ($^3J_{H-1H} = 6.90$ Hz) y las señales dobles de los metilos H^{8a} y H^{8b} se encuentran en 1.30 y 1.23 ppm ($^3J_{H-1H} = 6.90$ Hz).

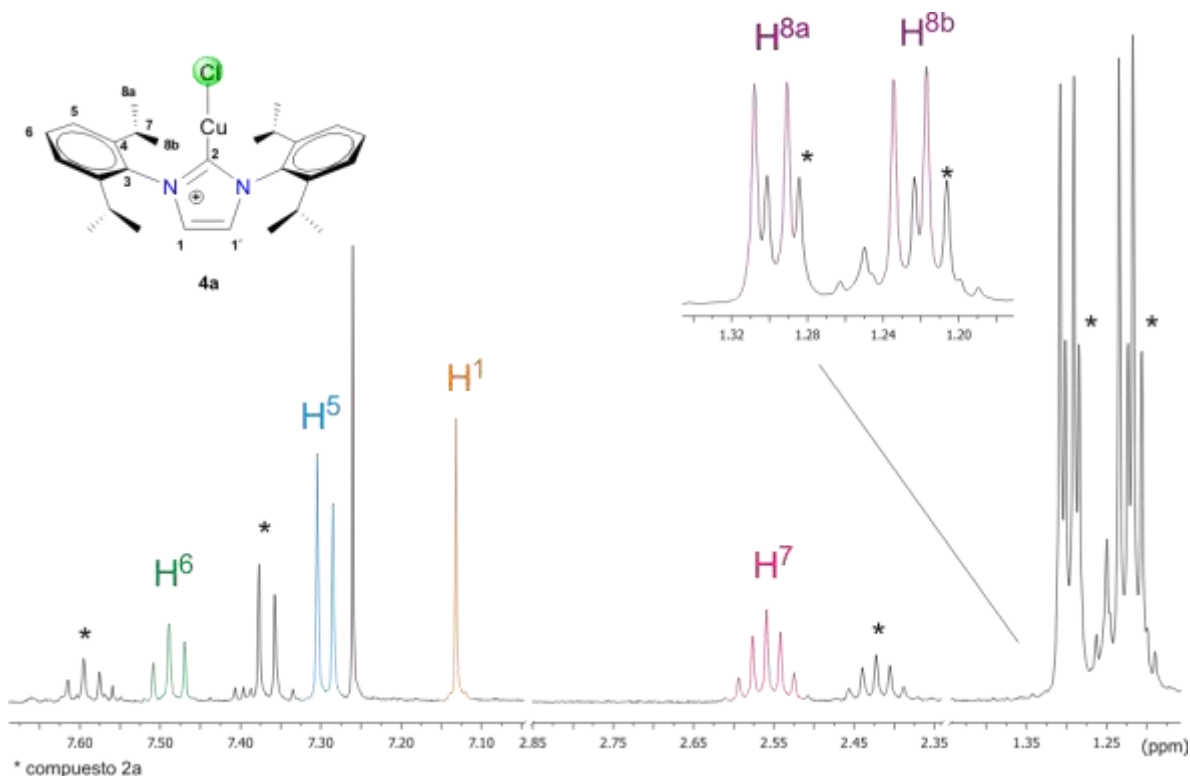


Figura II.40 Espectro de RMN de ¹H del compuesto [(DIPF)₂Im-Cu] (4a), en CDCl₃ a t.a

En la figura II.41 se muestra el espectro de RMN de ¹³C{¹H} en el que se observa a frecuencias altas una señal para C² en 180.5 ppm esta es la señal correspondiente para el carbono carbénico. En 145.6 ppm se muestra una señal

para C⁴. La señal que se observa en 134.4 ppm le fue asignada al carbono cuaternario C³; C⁶ se localiza en 130.6 ppm. C⁵ se localiza en 124.2 ppm y el carbono C¹ se encuentra en 123.1 ppm. Finalmente a frecuencias más bajas se localizan los carbonos del fragmento isopropilo, en 28.7 ppm se localiza C⁷, y en 24.8 y 23.9 ppm se encuentra C^{8a} y C^{8b} respectivamente.

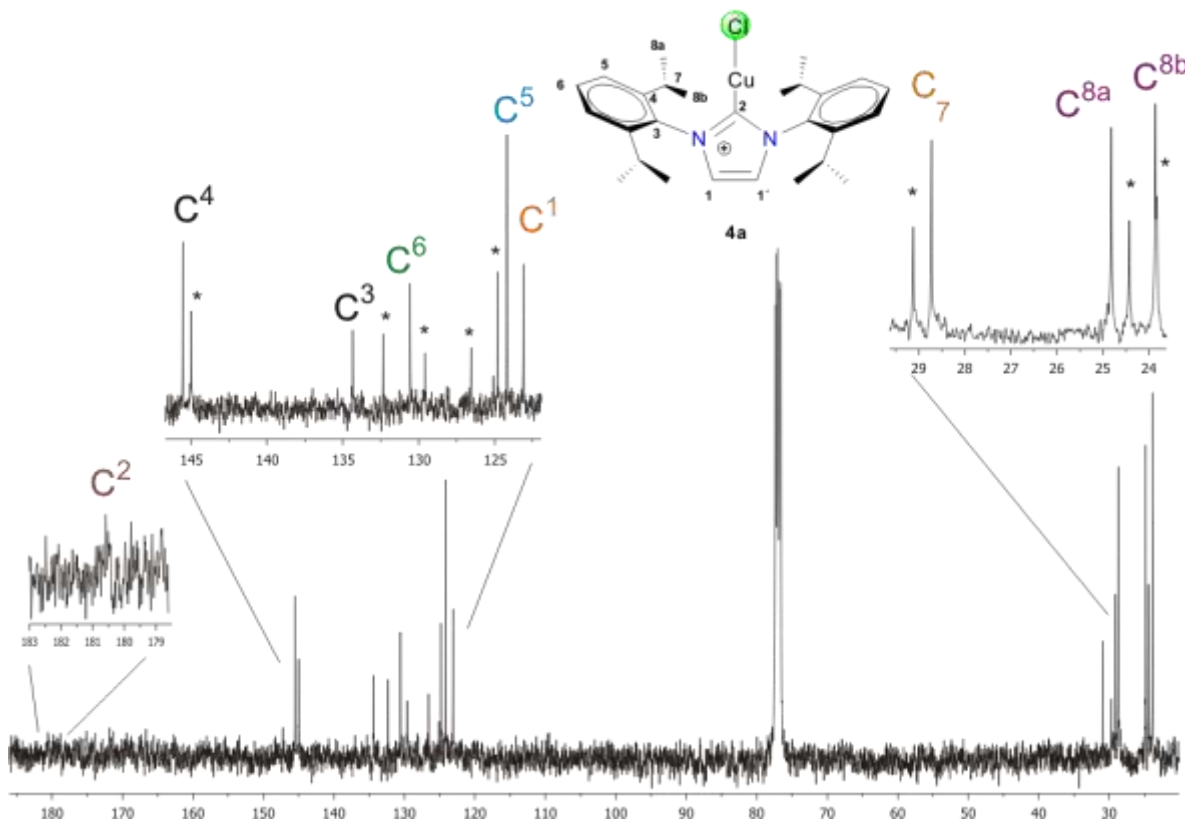


Figura II.41 Espectro de RMN de ¹³C{¹H} del compuesto [(DIPF)₂Im-Cu] (4a), en CDCl₃ a t.a

El espectro gHMBC en la zona de aromáticos (figura II.42) muestra una correlación a dos enlaces de H⁶ en 7.49 ppm con C⁵ en 124.2 ppm y a tres enlaces con C⁴ en 145.6 ppm. H⁵ en 7.29 ppm muestra correlación a tres enlaces con C³ en 134.4 ppm, confirmando así la asignación realizada anteriormente.

El espectro gHMBC del fragmento de isopropilo (figura II.43) muestra que H⁷ en 2.56 ppm tiene correlación a dos enlaces con C⁴ en 145.6 ppm, a tres enlaces con C³ en 134.4 ppm y una correlación a dos enlaces con C^{8a} y C^{8b} en 24.8 y 23.9

ppm respectivamente. H^{8a} en 1.30 ppm muestra una correlación a tres enlaces con C^{8b} en 23.9 ppm, y por lo tanto H^{8b} en 1.23 ppm muestra correlación a tres enlaces con C^{8a} en 24.8 ppm. Ambos protones H^{8a} y H^{8b} muestran correlación a dos enlaces con C⁷ en 28.7 ppm y a tres enlaces con C⁴ a 145.5 ppm.

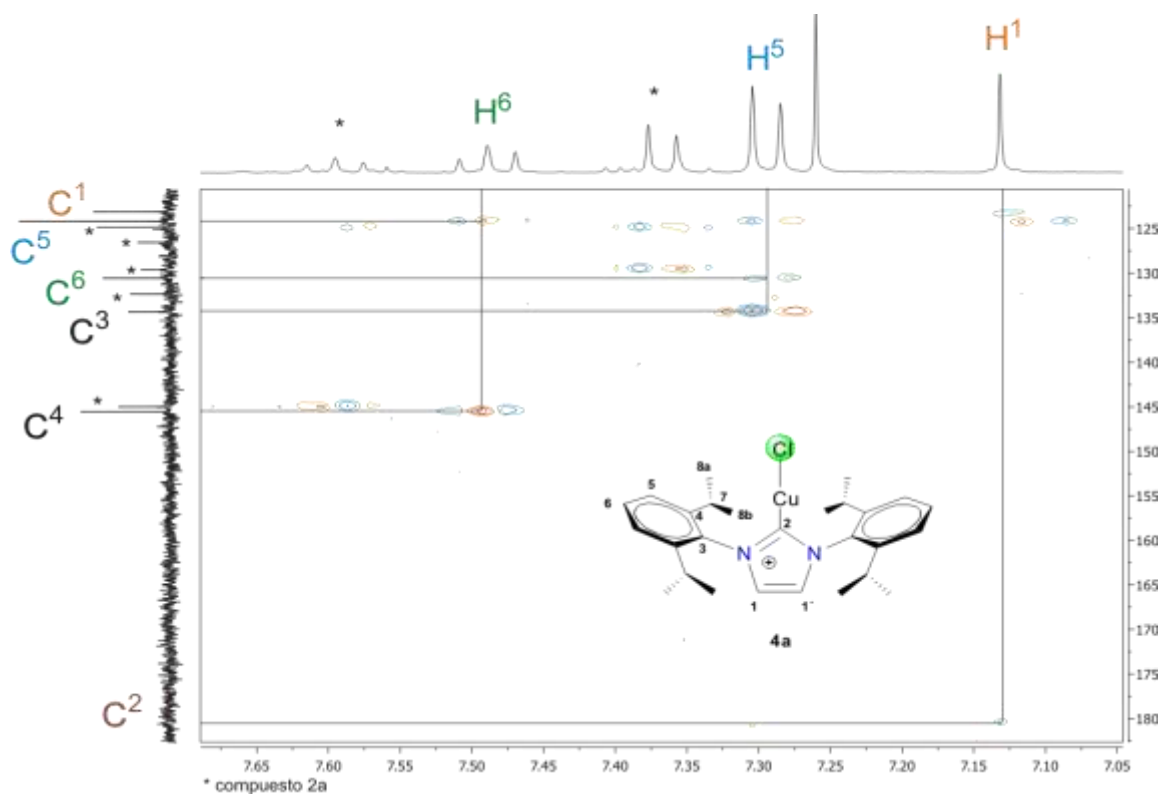


Figura II.42 Espectro gHMBC en la zona de aromáticos del compuesto [(DIPF)₂Im-Cu] (4a), en CDCl₃ a t.a

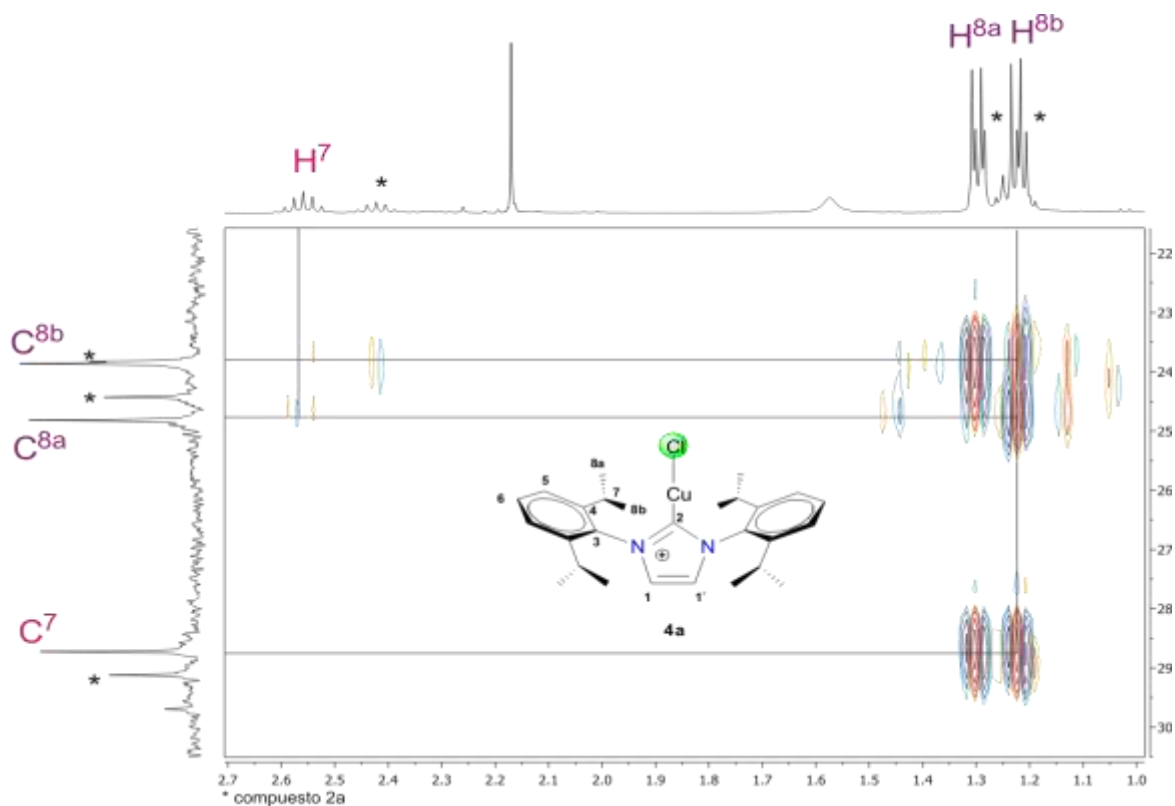


Figura II.43 Espectro gHMBC en la zona de alifáticos del compuesto $[(DIPF)_2Im-Cu]$ (**4a**), en $CDCl_3$ a t.a

Caracterización del compuesto $[(DMeF)_2Im-Cu]$ (**4b**)

En el espectro de RMN de 1H para el compuesto **4b** (figura II.44) se observa que la señal del protón H^2 de la materia prima no aparece, por lo que se propone que el metal se ha coordinado al carbono C^2 formando el complejo carbénico. En 7.34 ppm existe una señal triple asignada a H^6 ($^3J_{H^1, H^6} = 7.60$ Hz). Se observa que a diferencia de los compuestos carbénicos de plata anteriormente descritos, la señal de H^1 en 7.11 ppm que se encuentra traslapada con H^5 en 7.13 ppm del grupo aromático. Finalmente a frecuencias más bajas se encuentra una señal simple en 1.72 asignada a los metilos H^7 .

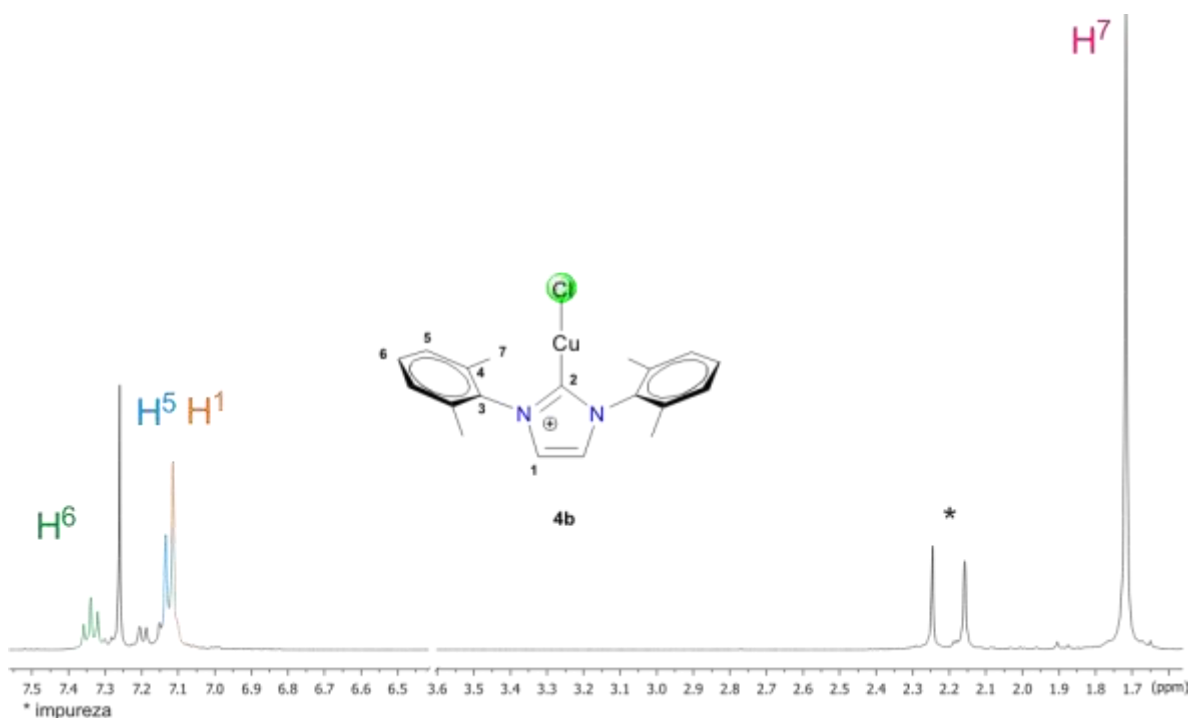


Figura II.44 Espectro de RMN de ^1H para el compuesto $[(\text{DMeF})_2\text{Im-Cu}]$ (**4b**), en CDCl_3 a t.a

En el espectro gCOSY (figura II.45) se observa la correlación de H^6 en 7.34 ppm con el multiplete en 7.13 ppm lo que nos indica que estas señales corresponden al anillo aromático. Se observa a cuatro enlaces una correlación de H^7 en 1.72 ppm con la señal multiple en 7.13 ppm, indicando que debe de existir una correlación a cuatro enlaces con H^5 en ese desplazamiento.

La figura II.46 muestra el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en el cual en la zona de carbonos se encuentra una señal en 177.0 ppm confirmando la existencia de una especie carbénica. Los carbonos cuaternarios aromáticos C^3 y C^4 se localizan en 137.0 y 134.9 ppm respectivamente; los carbonos aromáticos C^6 y C^5 se observan en 129.7 y 128.7 ppm. En 122.8 ppm se localiza el C^1 y a frecuencias más bajas se observa una señal para C^7 en 17.2 ppm.

El espectro gHSQC (figura II.47) dio información para asignar los carbonos aromáticos con sus respectivos protones. Se observa la correlación de H^6 en 7.34 ppm con C^6 en 129.7 ppm y una correlación de H^5 en 7.13 ppm con C^5 en 128.7

ppm y asimismo a frecuencias bajas se observa la correlación de H⁷ en 1.72 ppm con C⁷ en 17.2 ppm.

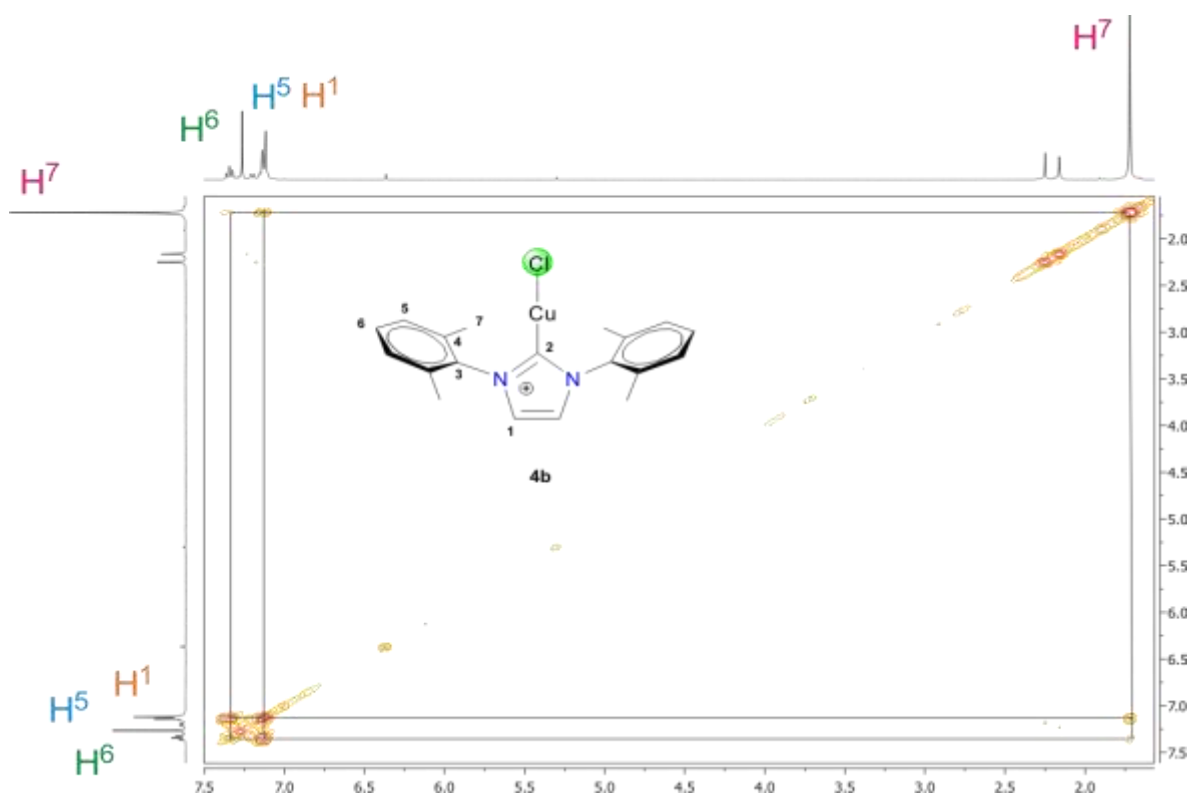


Figura II.45 Espectro gCOSY para el compuesto [(DMeF)₂Im-Cu] (4b) en CDCl₃ a t.a

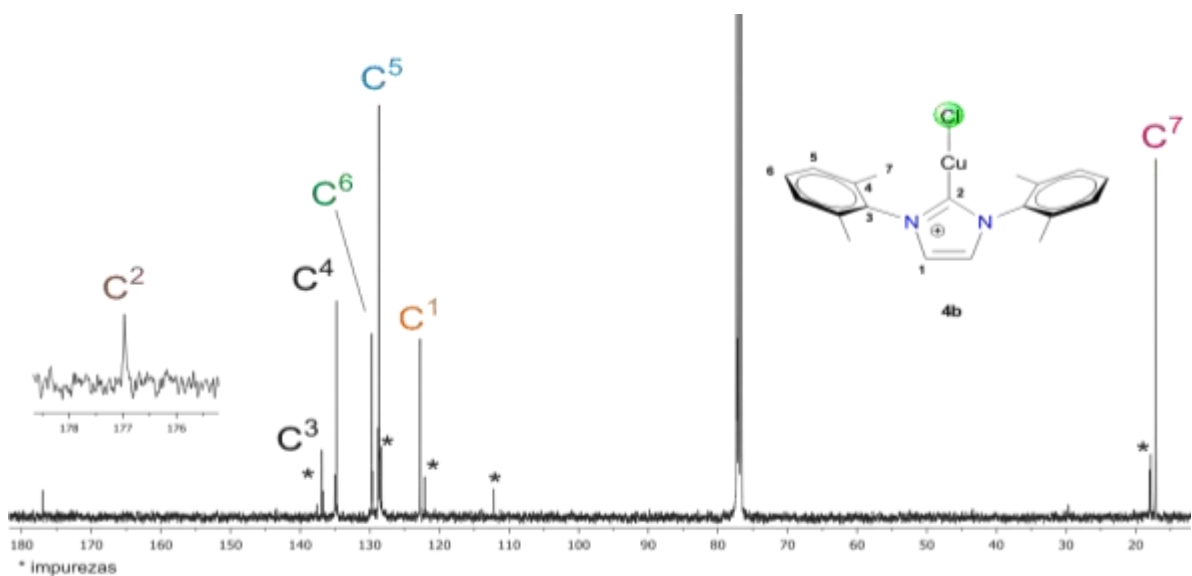


Figura II.46 Espectro de RMN de ¹³C{¹H} del compuesto [(DMeF)₂Im-Cu] (4b), en CDCl₃ a t.a

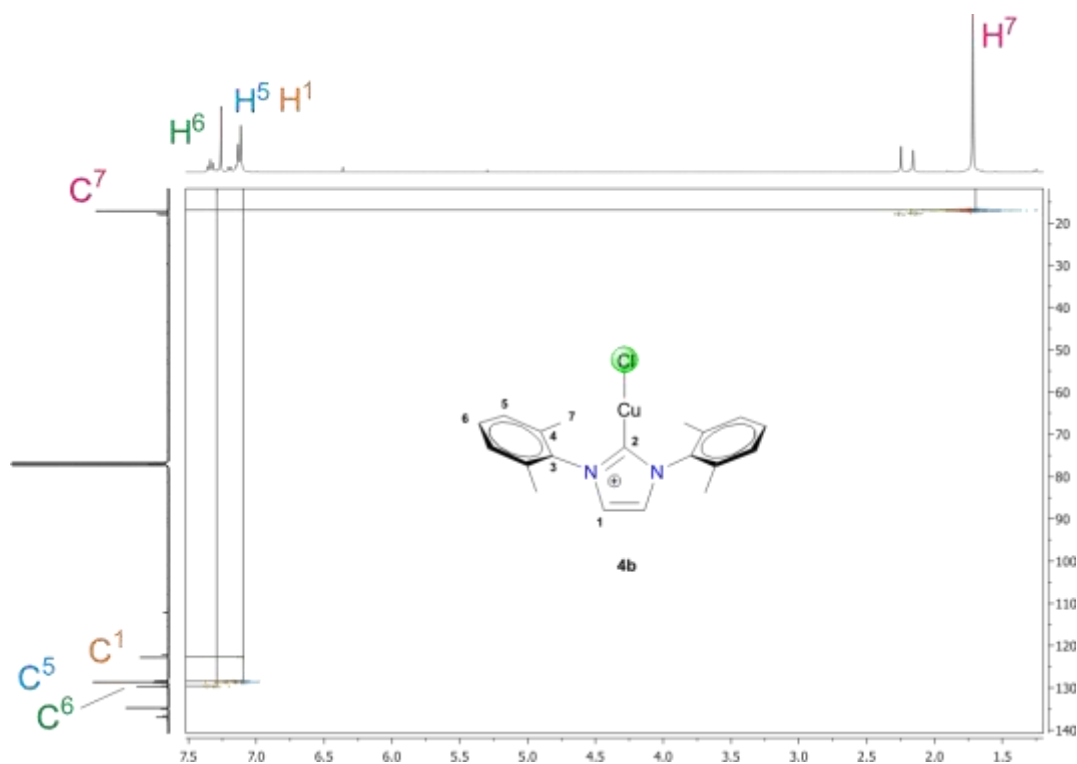


Figura II.47 Espectro gHSQC del compuesto [(DMeF)₂Im-Cu] (4b) en CDCl₃ a t.a

El espectro gHMBC (figura II.48) muestra las correlaciones del fragmento aromático, que permitieron verificar la asignación propuesta para el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Se muestra una correlación a dos enlaces de H⁶ en 7.34 ppm con C⁵ a 128.7 ppm y una correlación a tres enlaces con C⁴ en 134.9 ppm; en la zona del multiplete se observan diversas correlaciones, basándose en el número de enlaces a los que se pueden correlacionar se determinó que H¹ en 7.11 ppm se correlaciona a tres enlaces con el C² en 177.0 ppm y con C³ en 137.0 ppm. H⁵ en 7.13 ppm se correlaciona a tres enlaces con C³ en 137.0 ppm y a dos enlaces con C⁶ en 129.7 ppm.

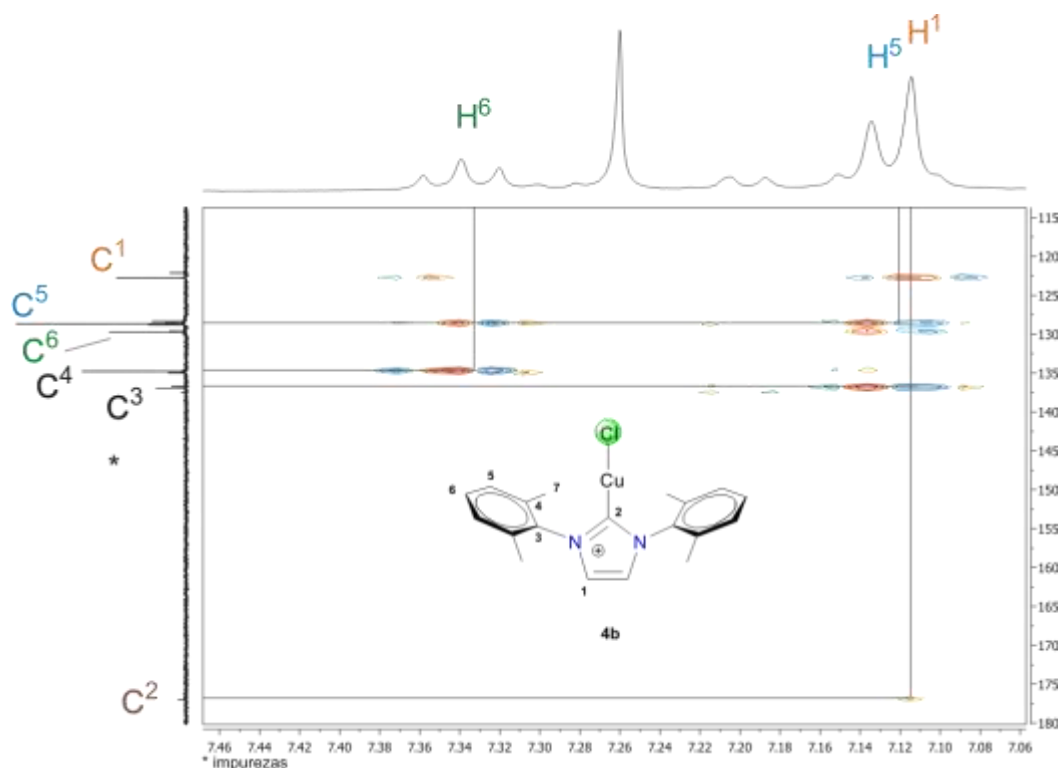


Figura II.48 Espectro gHMBC en la zona de aromáticos del compuesto $[(\text{DMeF})_2\text{Im-Cu}]$ (**4b**) en CDCl_3 a t.a

II.5 Análisis comparativo de los datos de RMN de ^1H de los compuestos **2a**, **3a**, **4a** y **2b**, **3b**, **4b**.

En la tabla II.9 se muestra la comparación de los desplazamientos de los protones H^1 y $\text{H}^{1'}$, así como la diferencia de desplazamiento que presentan, también se muestra los desplazamientos del protón H^2 en el caso de los compuestos **2a** y **2b**.

Los desplazamientos de H^2 se encuentran a frecuencias altas, lo que de acuerdo a la literatura ^[28] se puede justificar debido a que existe una interacción del protón H^2 con el contraión Cl^- al que se le atribuye la desprotección y por consecuencia el desplazamiento a frecuencias mayores. El hecho de que el H^2 en **2b** se encuentra a frecuencias más altas que en el caso del compuesto **2a**, podría explicarse por impedimento estérico de los sustituyentes, contrario en el caso en donde los sustituyentes son menos voluminosos (CH_3) **2b**, lo que puede generar una mayor interacción con el contraión causando el desplazamiento a frecuencias más altas,

mientras que en donde existen los grupos isopropilos **2a**, el H² se encuentra a frecuencias más bajas.

Tabla II.9 Análisis comparativo de los datos de RMN ¹H

Compuesto	δ H ¹ (ppm)	δ H ^{1'} (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)	δ H ² (ppm)
[(DIPF) ₂ Im]Cl (2a)	8.17	-	-	9.99
[(DIPF) ₂ Im-Ag] (3a)	7.21	7.20	0.96	-
[(DIPF) ₂ Im-Cu] (4a)	7.13	-	1.04	-
[(DMeF) ₂ Im]Cl (2b)	7.61	-	-	11.19
[(DMeF) ₂ Im-Ag] (3b)	7.18	7.17	0.43	-
[(DMeF) ₂ Im-Cu] (4b)	7.11	-	0.50	-

Por otro lado, el $\Delta\delta$ entre los desplazamientos químicos de H¹ de los compuestos **3a** y **4a** en comparación con la materia prima (**2a**) demuestran que en ambos casos existen desplazamientos a frecuencias menores, esto se atribuye a la presencia del centro metálico y el efecto de protección que proporciona, los protones H¹ del compuesto de cobre **4a** son los que presenta el mayor desplazamiento en comparación con los protones del material de partida.

Para el caso de los compuestos análogos de **3b** y **4b** se observa la misma tendencia, a desplazarse a frecuencias más bajas, nuevamente los protones H¹ del compuesto de cobre **4b** son los que presenta un mayor desplazamiento en comparación con los protones H¹ de la materia prima **2b**.

Asimismo, el $\Delta\delta$ del H¹ es mayor cuando se tiene sustituyentes más voluminosos.

III.1 Conclusiones

- Se sintetizaron los compuestos [(DIPF)₂(CH)₂N₂] (**1a**) y [(DMeF)₂(CH)₂N₂] (**1b**) con buenos rendimientos, así como su caracterización tanto por RMN e IR.
- Las sales cuaternarias de imidazolio simétricas [(DIPF)₂Im]Cl (**2a**) y [(DMeF)₂Im]Cl (**2b**) fueron sintetizadas a partir de (**1a**) y (**1b**) respectivamente con rendimientos bajos.
- Los desplazamientos químicos de H² para los compuestos **2a** y **2b** presentan diferencia uno con respecto al otro, lo que permite suponer que la interacción del contraión Cl⁻ con H² es mayor en el compuesto **2b** debido al menor impedimento estérico que presenta.
- Se estudió la reactividad de los compuestos **2a** y **2b** con Ag₂O dando como resultado los compuestos carbénicos de Ag(I) [(DIPF)₂Im-Ag] (**3a**) y [(DMeF)₂Im-Ag] (**3b**) obteniéndose en rendimientos mayores al 70% para ambos compuestos, los cuales fueron caracterizados por RMN.
- Por efecto del centro metálico para los compuestos carbénicos **3a** y **3b** los protones H¹ ya no son equivalentes, presentando un ambiente químico diferente y por consecuencia se observan dos señales simples para estos protones.
- Al observarse un conjunto de señales en RMN de ¹³C{¹H} en la zona de carbenos, en ambos compuestos de la serie 3, se propone que el compuesto obtenido no es mononuclear, sin embargo esto no puede corroborarse debido a que no fue posible la cristalización de estos compuestos.
- Se logró la síntesis de los compuestos carbénicos de cobre (I) [(DIPF)₂Im-Cu] (**4a**) y [(DMeF)₂Im-Cu] (**4b**) a partir de [Cu(NCMe)₄][BF₄]. Estos fueron caracterizados en mezcla debido a que no se encontraron las condiciones aptas de cromatografía en capa fina y por columna para su separación.
- Los métodos de síntesis empleados para la obtención de los compuestos carbénicos metálicos, mostraron ser factibles, debido a la facilidad de la técnica así como a los buenos rendimientos obtenidos.

III.2 Parte Experimental

III.2.1 instrumentación y reactivos

Todas las reacciones descritas se realizaron en condiciones anhidras. Todo el material de vidrio y cánulas fueron secados previamente en una estufa con una temperatura de 100 °C por doce horas. Los disolventes fueron evaporados a presión reducida utilizando una línea de doble vacío con nitrógeno.

Los disolventes utilizados en la realización de este proyecto, EtOH, MeOH, THF, CH₂Cl₂, NCCH₃, tolueno, dioxano y hexano, se secaron y purificaron previamente como se describe en la literatura [29]. El EtOH, MeOH, CH₂Cl₂ y hexano se secaron con CaH₂, el NCCH₃ se secó con P₂O₅. El secado del tetrahidrofurano (THF), dioxano y tolueno se realizó con sodio metálico y benzofenona como indicador.

Todos los reactivos usados, 2,6- diisopropilanilina, 2,6-dimetilanilina, 2-aminofenol, solución de glioxal 40%, ácido fórmico, paraformaldehído, Ag₂O, [Cu(NCMe)₄][BF₄], ^tBuOK se utilizaron en grado reactivo, todos adquiridos en la casa Aldrich y sin previa purificación.

Los productos obtenidos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas convencionales como infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrometría de masas de alta resolución (HR-MS).

Los espectros de IR se realizaron en un espectrómetro GX Perkin Elmer FT-IR System en película de CsI para todos los compuestos.

Los experimentos de RMN para los núcleos ¹H, ¹³C{¹H} se obtuvieron en un equipo Varian 400 MHz y utilizando como disolventes CDCl₃ para los compuestos de la serie **a** y la serie **b**, a temperatura ambiente para todos los compuestos.

Los espectros de masas para los compuestos **1a** y **2a** fueron obtenidos de un espectrómetro (HR-LC 1100/MDS TOF Agilent Technology equipment) en CINVESTAV-México.

III.2.2 Método general de síntesis de los ligantes diazabutadieno

El método general para la síntesis de las especies **1a** y **1c** se realizó con base en la metodología descrita ^[19], en la cual se hizo reaccionar glioxal y la respectiva anilina en una estequiometría 1:2 respectivamente, en etanol en agitación a temperatura ambiente durante 48 horas, adicionando además algunas gotas de ácido fórmico como catalizador.

- **Síntesis del compuesto [(DIPF)₂(CH)₂N₂] (1a)**

Para la síntesis de este compuesto, en un matraz bola de 250 ml se adicionó 5 mL de 2,6-diisopropilanilina (28.2 mmol) y 1.6 mL de glioxal (13.9 mmol) en 40 mL de etanol seco, y se le adicionó 0.05 mL de ácido fórmico como catalizador. Se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 48 horas. Se observó la formación de un sólido amarillo el cual se filtró a vacío con ayuda de un embudo buchner y se lavó con 25 mL de metanol frío y se secó a presión reducida en línea de doble vacío. Se obtuvo un rendimiento del 53.2% (2.80 g).

HR-MS (ESI-TOF)	Peso calculado	Peso experimental	Error (ppm)
C₂₆H₃₆N₂	376.5844	377.2951	0.644279

- **Síntesis del compuesto [(DMeF)₂(CH)₂N₂] (1b)**

Para la síntesis de este compuesto, en un matraz bola de 250 mL se adicionó 5 mL de 2,6-dimetilanilina (40 mmol) y 2.3 mL de glioxal (20 mmol) en 40 mL de etanol seco, y se le adicionó 0.05 mL de ácido fórmico como catalizador. Se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 48 horas. Se observó la formación de un sólido amarillo el cual se filtró a vacío con ayuda de un embudo Buchner y se lavó con 25 mL de metanol frío y se secó a presión reducida en línea de doble vacío. Se obtuvo un rendimiento del 48.0% (2.54 g).

III.2.3 Síntesis de las sales cuaternarias de imidazolio

- **Síntesis del compuesto [(DIPF)₂Im]Cl (2a)**

La síntesis del compuestos **2a** se realizó a partir de lo descrito en la literatura ^[19] en un matraz de 100 mL de tres bocas adaptado con un termómetro se disolvió 1.0 g (2.67 mmol) de **1a** y 0.080 g (2.67 mmol) de paraformaldehído en 15 mL de tolueno seco a 100 °C. Una vez disuelto, se dejó enfriar a 40 °C y se adicionó 10 mL de una solución de HCl (g) en dioxano seco. La solución pasó de amarilla a anaranjada y posteriormente a café, formándose un precipitado blanco correspondiente al compuesto **2a**. Se dejó en agitación a 70 °C durante 1.5 horas y a temperatura ambiente durante 2 horas. El precipitado obtenido se filtró con cánula y lavado con 10 mL de THF seco, finalmente se filtró y se secó a presión reducida. Se obtuvo un rendimiento del 18.0% (0.2175 g).

HR-MS (ESI-TOF)	Peso calculado	Peso experimental	Error (ppm)
C₂₇H₃₇N₂	389.6033	389.2951	0.665519

- Saturación del dioxano con HCl (g)

La saturación del dioxano con cloruro de hidrógeno se realizó a partir de la descomposición del NaCl con H₂SO₄; para esto en un matraz bola de 500 mL con salida lateral se agregó 4.0 g de NaCl grado reactivo y a un embudo de adición se colocó 10 mL de H₂SO₄ y se adicionó con goteo constante al NaCl, liberando cloruro de hidrógeno el cual se hizo pasar por una trampa de MgSO₄ y se burbujeó en 10 mL de dioxano seco.

- **Síntesis del compuesto [(DMeF)₂Im]Cl (2b)**

La síntesis del compuestos **2b** se realizó a partir de lo descrito en la literatura ^[19] en la cual en un matraz de 100 mL de tres bocas adaptado con un termómetro se disolvió 0.40 g (1.51 mmol) de **1b** y 0.045 g (1.51 mmol) de paraformaldehído en 15 mL de tolueno seco a 100 °C. Una vez disuelto, se dejó enfriar a 40 °C y se

adicionaron 10 mL de una solución de HCl (g) en dioxano seco. La solución pasó de amarilla a anaranjada y posteriormente a café, formándose un precipitado blanco correspondiente al compuesto **2b**. Se dejó en agitación a 40 °C durante 1.5 horas y a temperatura ambiente durante 2 horas. El precipitado obtenido fue filtrado con cánula y lavado con 10 mL de THF seco, finalmente se filtró y se secó a presión reducida. Se obtuvo un rendimiento del 20.0% (0.2175 g).

III.2.4 Síntesis general de los carbenos NHC-Ag

Con base en lo descrito en la literatura ^[17,21,26a] se colocó en un matraz bola de 100 mL dos equivalentes de la sal cuaternaria de imidazolio correspondiente con un equivalente de óxido de plata (I) en 5 mL de CH₂Cl₂, en reacción durante 5 horas a temperatura de reflujo y cubierto de la luz. La mezcla de reacción se percoló en celita para retirar el exceso de óxido y el resultante se evaporó en la línea de vacío.

- **Síntesis del compuesto [(DIPF)₂Im-Ag] (3a)**

Se colocó en un matraz bola de 100 mL 20 mg de **2a** (0.047 mmol) y 5.4 mg de Ag₂O (0.0235 mmol) en 5 mL de CH₂Cl₂ seco, se agitó a temperatura de reflujo durante 5 horas cubierto completamente de la luz. La solución obtenida se filtró en celita para retirar el exceso de Ag₂O, y se evaporó a presión reducida obteniendo un sólido blanco que correspondía al compuesto carbénico **3a**. se obtuvo un rendimiento del 80.0% (12.50 mg).

- **Síntesis del compuesto [(DMeF)₂Im-Ag] (3b)**

Se colocó en un matraz bola de 100 mL 20 mg de **2b** (0.064 mmol) y 8 mg de Ag₂O (0.034 mmol) en 5 mL de CH₂Cl₂ seco, se agitó a temperatura de reflujo durante 5 horas cubierto completamente de la luz. La solución obtenida se filtró en celita para retirar el exceso de Ag₂O, y se evaporó a presión reducida obteniendo un sólido blanco que correspondía al compuesto carbénico **3b**. Se obtuvo un rendimiento del 76.0% (20.3 mg).

III.2.5 Síntesis general de los carbenos NHC-Cu

En base a lo descrito en la literatura ^[25,27] se colocó en un matraz Schlenk un equivalente de la sal cuaternaria de imidazolio, posteriormente en caja de guantes se pesa un equivalente de *tert*-butóxido de potasio y un equivalente del complejo tetrakisacetronitrilo cobre (I) en 5 mL de CH₂Cl₂, se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente y cubierto de la luz. La mezcla de reacción se filtró con cánula y el resultante se evaporó en la línea de vacío.

- **Síntesis del compuesto [(DIPF)₂Im-Cu] (4a)**

Se colocó en un matraz Schlenk 15 mg de **2a** (0.035 mmol); posteriormente en caja de guantes se agregó un exceso de ^tBuOK (3:1) y se pesó 11.0 mg (0.035 mmol) del complejo [Cu(NCMe)₄][BF₄], bajo flujo de nitrógeno se adicionó 5 mL de CH₂Cl₂ seco y se cerró el matraz. Se dejó en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente observándose que la solución cambio de verdosa a una solución turbia de color blanco. Finalmente se filtró la solución con cánula y se evaporó a presión reducida obteniendo un sólido amarillo claro correspondiente al compuesto **4a**. No se logró la separación de este compuesto y se caracterizó en mezcla, obteniendo un rendimiento calculado por RMN de 60%.

- **Síntesis del compuesto [(DMeF)₂Im-Cu] (4b)**

Se colocó en un matraz Schlenk 15 mg de **2b** (0.048 mmol); posteriormente en caja de guantes se agregó un exceso de *t*BuOK y se pesó 0.0151 mg (0.048 mmol) del complejo [Cu(NCMe)₄][BF₄], bajo flujo de nitrógeno se adicionó 5 mL de CH₂Cl₂ seco y se cerró el matraz. Se dejó en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente observándose que la solución cambio de verdosa a una solución turbia de color café arenoso. Finalmente se filtró la solución con cánula y se evaporó a presión reducida obteniendo un sólido amarillento correspondiente al compuesto **4b**. No se logró la separación de este compuesto y se caracterizó en mezcla, obteniendo un rendimiento calculado por RMN del 70%.

IV.1 Bibliografía

- [1] Budzelaar, P. H. M., Van Oorta, A. B., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**; 1485-1494.
- [2] Wolfgang, A., Herrmann, C., Kocher A., *Chem. Int. Ed. Eng.*, **1997**, 36, 2164.
- [3] W. von E., Doering A., Hoffmann, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 6162.
- [4] Igau, A., Grützmacher, H., Baceiredo, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6463.
- [5] Romero Vargas, J. A., Conocimientos Básicos de Carbenos Metálicos, Mineral de la Reforma, Hidalgo, **2009**.
- [6] Cavallo, L., *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 5407–5413.
- [7] Matthew, N., Hopkinson, C. R., Glorius, F., *Chem. Rev.*, **2014**, 510, 485-496.
- [8] Bourissous, D., Guerret, O., Gabaï, P., Bertrand, G., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 39.
- [9] Glorius, F., *N*-heterocyclic carbenes in catalysis – An Introduction. En F. Glorius, *Heterocyclic Carbenes in Catalysis*, Springer-Verlag Berlín Heidelberg, **2007**, 1-20.
- [10] Tmka, T. M., Morgan, J.P., Scholl, M., Grubbs, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 2546-2558.
- [11] Perry, M.C., Cui, X., Powell, M. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 113-123.
- [12] Peris, E., Routes to *N*-Heterocyclic Carbene Complexes. En F. Glorius, *N-Heterocyclic Carbenes in Catalysis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2007**, páginas 83-116.
- [13] Marion, N., Nolan, P., *C. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 862–892.
- [14] Arduengo, J. A., Schmutzler, R., *Tetrahedron*, **1999**, 55, 14523-14534.
- [15] Colado, A., Balogh, J., *Organometallics*, **2013**, 32, 3249–3252.
- [16] Altenhoff, G., Goddard, R., *Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 3690–3693.
- [17] Cabeza, J; Damonte, M; García, P., *Organometallics*, **2011**, 30, 2371–2376.

- [18] Díez, S; Nolan, P., *C. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 874–883.
- [19] Jafarpour L., Stevens, E. D., *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 606, 49-54.
- [20] Chiao, J., Bhattacharyya, A., Tsung, R., Hwang, W. *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 3561–3598.
- [21] Ravada K., Samar K., *J. Mol. Struc.*, **2013**, 1053, 38–47.
- [22] Cabeza, J. A., García, P., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 5389.
- [23] Catalano, V., Etogo, A., *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 5608-5615.
- [24] Polly A., *Hetero. Chem.*, **2002**, 13, 534-539.
- [25] Egbert, J. D; Cazin, S.J., *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, 3, 912-926.
- [26] (a) González Abrego, D.O., Tesis de licenciatura, “Reactividad de líquidos iónicos tipo carbenos N-Heterocíclicos hacia cúmulos trinucleares de rutenio”, **2014**, Química, UAEH, México, págs. 72-73. (b) De la base de datos “The Cambridge Crystallographic Data Centre”
- [27] Xile H., Castro, I., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 40.
- [28] Laus, G., Bentivoglio, G., *Lenzinger Berichte*, **2005**, 84, 71-85.
- [29] Perrin, D. D., Amarengo, L. F, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3 ed., Pergamon, **1988**.

IV.2 Anexos

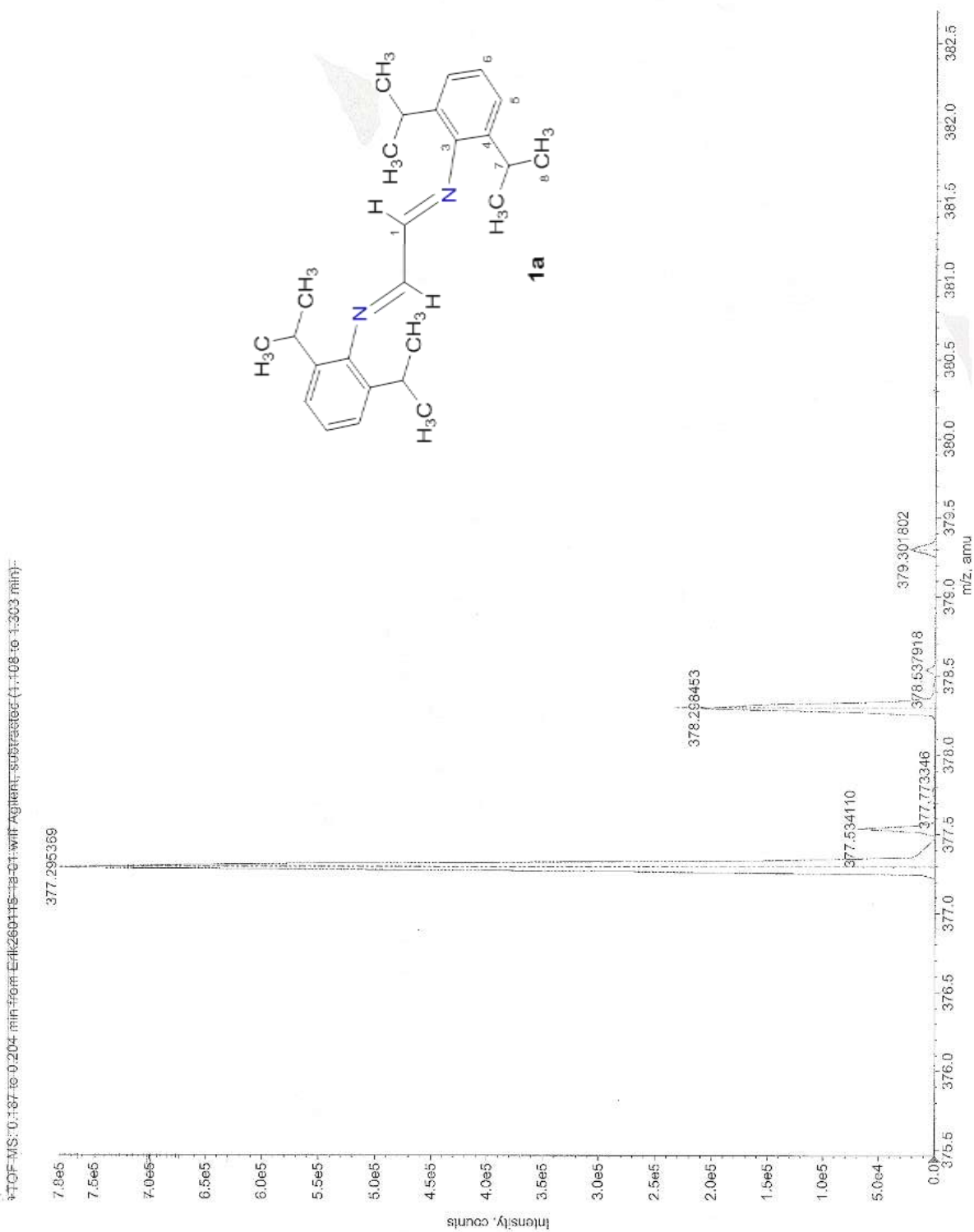


Figura A.1 Espectro de masas para el compuesto 1a.

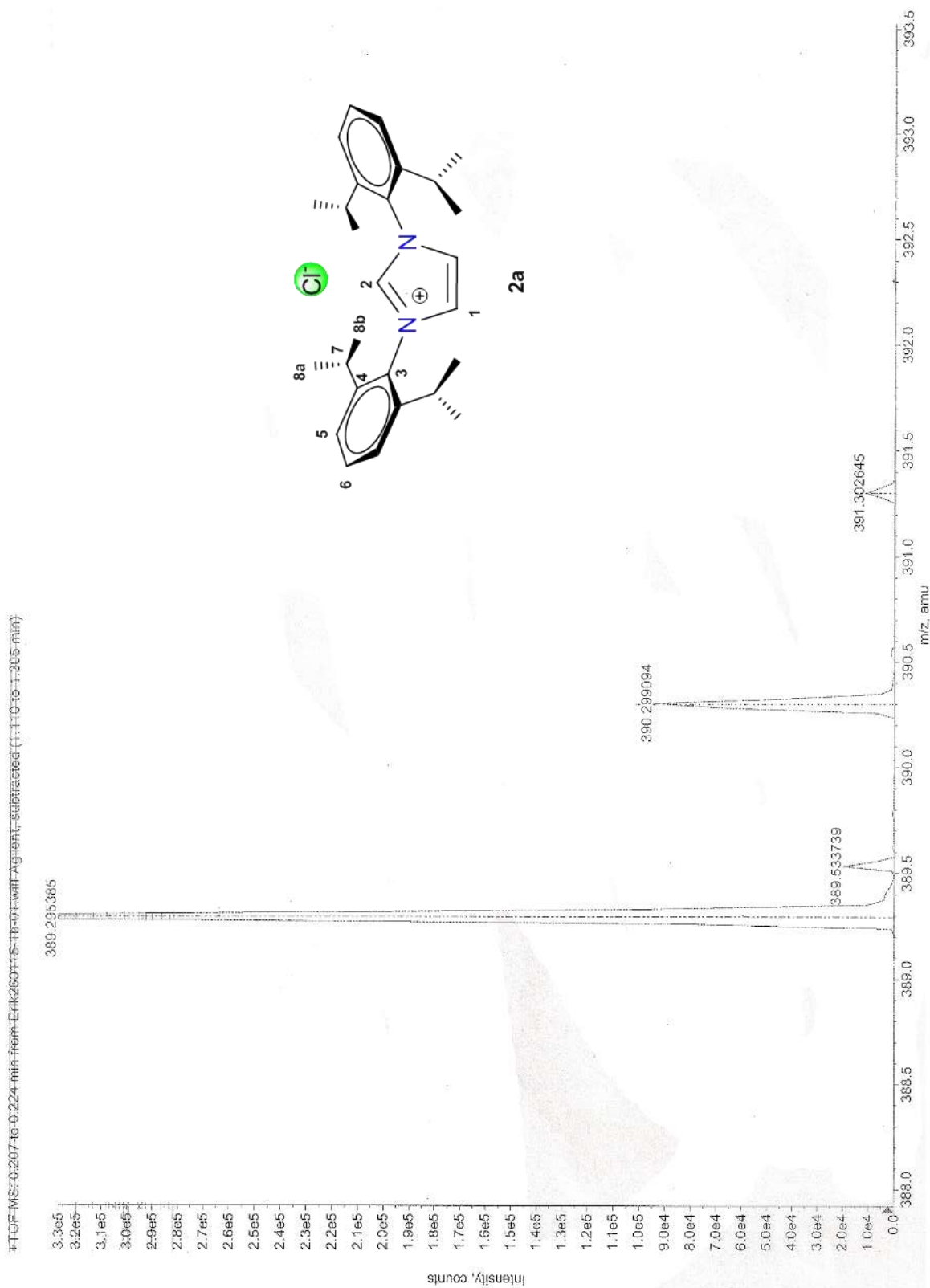


Figura A.2 Espectro de masas para el compuesto 2a.