

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
“Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería”
Área Académica de Química
Licenciatura Química

**Síntesis y caracterización de carbenos *N*-heterocíclicos
de Ag(I) y sus precursores derivados de naftilimidazol**

Tesis

Que para obtener el título de:
Licenciado en Química

Presenta:

Benjamín Martín Hernández

Director:

Dr. Francisco Javier Zuno Cruz

Codirectora:

Dra. Gloria Sánchez Cabrera



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 02 de mayo de 2024

Número de control: ICBI-D/527/2024
Asunto: Autorización de impresión.

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

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de la Licenciatura en Química **Benjamín Martín Hernández**, quien presenta el trabajo de titulación "**Síntesis y caracterización de carbenos N-heterocíclicos de Ag(I) y sus precursores derivados de naftilimidazol**", 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:

Presidenta: Dra. Noemí Andrade López

Secretario: Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Vocal: Dr. Francisco Javier Zuno Cruz

Suplente: Dra. Gloria Sánchez Cabrera

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

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI



OAASYCC



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

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 del Dr. Francisco Javier Zuno Cruz y la Dra. Gloria Sánchez Cabrera,

Y como parte de los siguientes proyectos:

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

Bajo la asesoría experimental del Q. Alfredo Molina Pérez y del M. en Q. Milton Horacio Villegas Fernández.

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en el siguiente evento académico de química:

“XI Encuentro de Química Inorgánica 2023” con el trabajo titulado **“Síntesis y caracterización de carbenos N-heterocíclicos de plata(I) y sus precursores derivados de naftilimidazol”**. Martin Hernández, Benjamín; Molina Pérez, Alfredo, Villegas-Fernández, Milton Horacio; Sánchez Cabrera Gloria, Zuno Cruz Francisco Javier*. Universidad Tecnológica de San Juan del Río, San Juan del Río, Querétaro. Del 14 al 17 de agosto de 2023.

AGRADECIMIENTOS

A mis queridos papás, Benjamín Martín Mendoza y María Guadalupe Hernández Armenta, su amor incondicional, apoyo constante y sacrificio han sido la guía en cada paso de mi vida. Su aliento y comprensión han sido la inspiración detrás de cada logro. Gracias por creer en mí.

A mis amados abuelos, su sabiduría, cariño y aliento han sido de gran inspiración en mi camino. A través de sus ejemplos de sacrificio y perseverancia, han sembrado las semillas de mi éxito. Siempre estaré agradecido por su amor incondicional.

A mis respetados directores de tesis, Dr. Francisco Javier Zuno Cruz y Dra. Gloria Sánchez Cabrera, por su orientación experta, su paciencia y su apoyo constante durante el desarrollo de este proyecto. Su experiencia y dedicación fueron fundamentales para dar forma a este trabajo de investigación.

Quiero expresar mi profundo agradecimiento al Dr. José Guadalupe y a la Dra. Noemí, quienes fungieron como mis docentes, mentores y figuras de inspiración, contribuyendo significativamente a mi crecimiento académico y al desarrollo de mis habilidades, lo cual ha sido fundamental para la realización de este proyecto.

Agradezco a mis amigos, quienes estuvieron conmigo en cada etapa de este viaje académico. Sus palabras de aliento, su compañerismo y su apoyo incondicional fueron un pilar de sustento en los momentos difíciles y una fuente de alegría en los momentos de celebración. Adrián, aunque casi no nos hemos visto estos últimos años, quiero que sepas que siempre me acuerdo de ti y agradezco profundamente todo lo que hemos vivido juntos.

Quiero agradecer especialmente a mis amigos y compañeros del laboratorio 4, Alfredo, Milton, Fernando, Erick, Nora, David, Norberto, Mariana y Paola, por su apoyo, comprensión y mentoría incondicional.

Gracias Alfredo, por haber tenido siempre esa confianza incondicional, por todos los consejos, tiempo y por ser una inspiración a ser mejor, por ser una increíble persona, tienes mi absoluta gratitud.

A mi amada novia, Angélica Galván Juárez, tu amor, comprensión y paciencia han sido invaluable. Gracias por estar a mi lado, por motivarme a seguir adelante y por ser mi compañera en este viaje.

A todas las personas que de una forma u otra contribuyeron a la realización de esta tesis, su apoyo, aliento y contribuciones han sido de gran valor y serán grabadas en mi corazón.

A todos y cada uno de ustedes, mi más sincero agradecimiento por su generosidad, apoyo y amor que han hecho posible la culminación de este proyecto.

Gracias :)

Índice

Índice	1
Índice de compuestos	3
Abreviaturas y símbolos	4
Resumen	6

I. Marco teórico

I.1 Introducción	8
I.2 Generalidades	10
I.2.1 Carbenos NHC	10
I.2.2 Síntesis de sales cuaternarias de imidazolio	12
I.2.3 Síntesis de carbenos NHC metálicos	12
I.3 Antecedentes	13
I.4 Objetivos	16
I.4.1 Objetivo general	16
I.4.2 Objetivos específicos	16

II. Parte experimental

II. 1 Materiales y reactivos	18
II. 2 Síntesis de compuestos	19
II.2.1 Cloruro de bis-1,3-(naftalen-1-ilmetil)-1 <i>H</i> -imidazolio, $\{(Naf)_2Imo\}Cl$ (1A)	19
II.2.2 Cloruro de 1-metil-3-(naftalen-1-ilmetil)-1 <i>H</i> -imidazolio, $\{Me(Naf)Imo\}Cl$ (1B)	20
II.2.3 Cloro(1,3-bis(naftalen-1-ilmetil)imidazol-2-iliden)plata(I), $[Ag\{Naf\}_2Imil]Cl$ (2A)	21
II.2.4 Cloro(1-metil-3-(naftalen-1-ilmetil)imidazol-2-iliden)plata(I), $[Ag\{Me(Naf)Imil\}Cl]$ (2B)	22

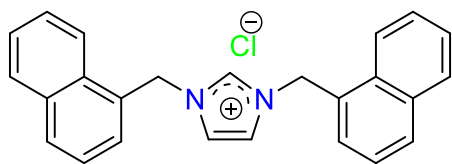
III. Resultados y discusión

III.1 Discusión de resultados	24
III.1.1 Cloruro de bis-1,3-(naftalen-1-ilmetil)-1 <i>H</i> -imidazolio {(Naf) ₂ lmo}Cl (1A)	24
III.1.2 Cloruro de 1-metil-3-(naftalen-1-ilmetil)-1 <i>H</i> -imidazolio, {(Naf)Melmo}Cl (1B)	24
III.1.3 Caracterización por espectroscopia de IR de los compuestos 1A y 1B	25
III.1.4 Caracterización por espectroscopia de RMN de ¹ H y ¹³ C{ ¹ H} de 1A y 1B	26
III.1.5 Complejo clorobis{1,3-(naftalen-1-ilmetil)imidazolil}plata(I), [Ag{(Naf) ₂ lmil}Cl] (2A)	34
III.1.6 Complejo cloro{1-metil-3-(naftalen-1-ilmetil)imidazolil}plata(I), [Ag{(Naf)Melmil}Cl] (2B)	35
III.1.7 Caracterización por espectroscopía de IR de 2A y 2B	35
III.1.8 Caracterización por espectroscopía RMN de ¹ H y ¹³ C{ ¹ H} de 2A y 2B	37
III.1.9 Caracterización por difracción de rayos X (DRX) de monocristal de 1A , 1B , 2A y 2B	45

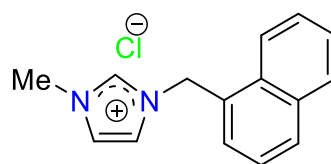
IV. Conclusiones

III.2 Conclusiones	50
Referencias	51
Apéndice A	53
Apéndice B	54

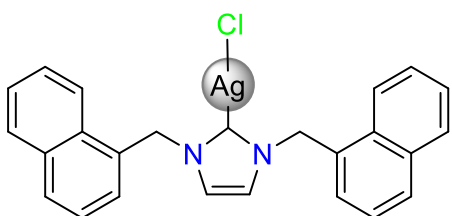
Índice de compuestos



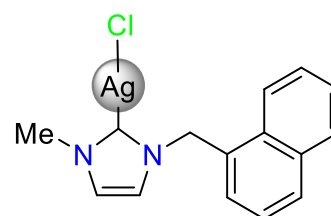
1A



1B



2A



2B

Abreviaturas y símbolos

Å	Angstrom
δ	Desplazamiento químico (RMN), vibración de deformación
π	Enlace pi
σ	Enlace sigma
bd	Banda débil (IR)
bf	Banda fuerte (IR)
bm	Banda media (IR)
d	Señal doble (RMN)
dd	señal doble de dobles (RMN)
DCE	Dicloroetano
DCM	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
gCOSY	Gradient Correlation Spectroscopy (por sus siglas en inglés)
gHMBC	Gradient Heteronuclear Multiple Bond Correlation (por sus siglas en inglés)
gHSQC	Gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence (por sus siglas en inglés)
h	Hora
Hz	Hertz
Im	Imidazol
Imil	Imidazolilo
Imo	Imidazolio
IR	Espectroscopía de infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
L	Ligante
M	Centro metálico
Me	Sustituyente metilo
min	Minuto

Naf	Naftaleno
NHC	Carbeno <i>N</i> -heterocíclico
oop	Fuera del plano “out of plane” (por sus siglas en inglés)
ppm	Partes por millón
R	Grupo alquilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN ¹³ C { ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C desacoplado de ¹ H
RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H
s	Señal simple (RMN)
st	Banda de estiramiento “stretching” (por sus siglas en inglés) (IR)]
v as	Banda de estiramiento asimétrica (IR)
v sy	Banda de estiramiento simétrica (IR)
T.a.	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano
t	Señal triple (RMN)

Resumen

En el presente trabajo se describe la síntesis de las sales de imidazolio, cloruro de bis-1,3-(naftalen-1-ilmetil)imidazolio (**1A**) y cloruro de 1-metil-3-(naftalen)-1-ilmetil)imidazolio (**1B**), sales que se encuentran funcionalizadas con el grupo naftilo y son utilizadas para la formación de los carbenos *N*-heterocíclicos de plata(I) de tipo monocarbénico [Ag({Naf}₂Imil)Cl] (**2A**) y [Ag(Me{Naf}Imil)Cl] (**2B**).

Todos los compuestos fueron caracterizados en solución mediante técnicas espectroscópicas como IR y RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y en estado sólido mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal para todos los compuestos estudiados.

I. Marco teórico

I. Marco teórico

I.1 Introducción

Las sales cuaternarias de imidazolio presentan cualidades de gran interés debido a la capacidad que tienen para coordinarse a una gran variedad de metales de transición, para formar compuestos carbénicos *N*-heterocíclicos (NHC) metálicos [1-3]. Los carbenos NHC de tipo imidazólico cuentan con un carbono carbénico en el centro de una estructura cíclica unido a uno o más átomos de nitrógeno. La fortaleza de la unión entre los carbenos NHC y el centro metálico se debe a la capacidad donadora σ y aceptora π del fragmento NHC [4]. Dentro de los derivados NHC metálicos los complejos de plata(I) han sido de los compuestos organometálicos más estudiados por la facilidad con la que se obtienen y sus potenciales aplicaciones en los campos de la metalofarmacéutica, síntesis de materiales, catálisis, entre otros, lo cual se debe en gran parte a la gran variedad de grupos alquilo y arilo que pueden funcionalizar los átomos de nitrógeno del anillo imidazólico [5] (figura I.1).

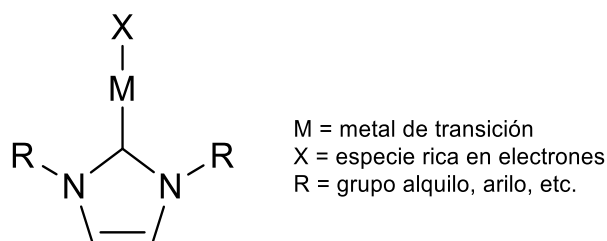


Figura I.1. Estructura general de un carbeno NHC metálico derivado de imidazol.

Por otra parte, la plata es un metal que ha beneficiado al ser humano en distintos ámbitos desde tiempos antiguos, principalmente en la salud, ya que sus propiedades metalofarmacéuticas se han aprovechado para la purificación de agua, para el tratamiento y prevención de infecciones cutáneas utilizándose en ungüentos, cremas o pomadas e incluso en material quirúrgico, por lo que en la actualidad se ha buscado combinar las propiedades de metales como la plata con compuestos como las sales de imidazolio, llevando a cabo estudios en los que los carbenos NHC de Ag(I) han resultado ser efectivos en la prevención de infecciones debido a la liberación lenta de iones de plata [4]. Los complejos NHC de Ag(I) derivados de imidazol-2-ilideno han sido de gran utilidad para llevar a cabo reacciones de transmetalación y la obtención de nuevos complejos NHC-M de otros centros metálicos como Au(I), Pd(II), Ru(II), entre otros, lo cual ha sido de gran ventaja, ya que en la literatura se ha encontrado que diversos NHC metálicos solo pueden

ser obtenidos a través de reacciones de transmetalación [6].

El naftaleno, por otra parte, es un compuesto aromático bicíclico utilizado como pesticida, en la síntesis de materiales como resinas, plásticos, tintes, lubricantes y combustibles (Figura I.2). Se han descubierto compuestos derivados de naftaleno con propiedades fluorescentes, aplicaciones biológicas, químicas, físicas e industriales [7]. Por lo tanto, podría funcionalizar al fragmento *N*-heterocíclico de un carbeno metálico modulando algunas de las características ya mencionadas.

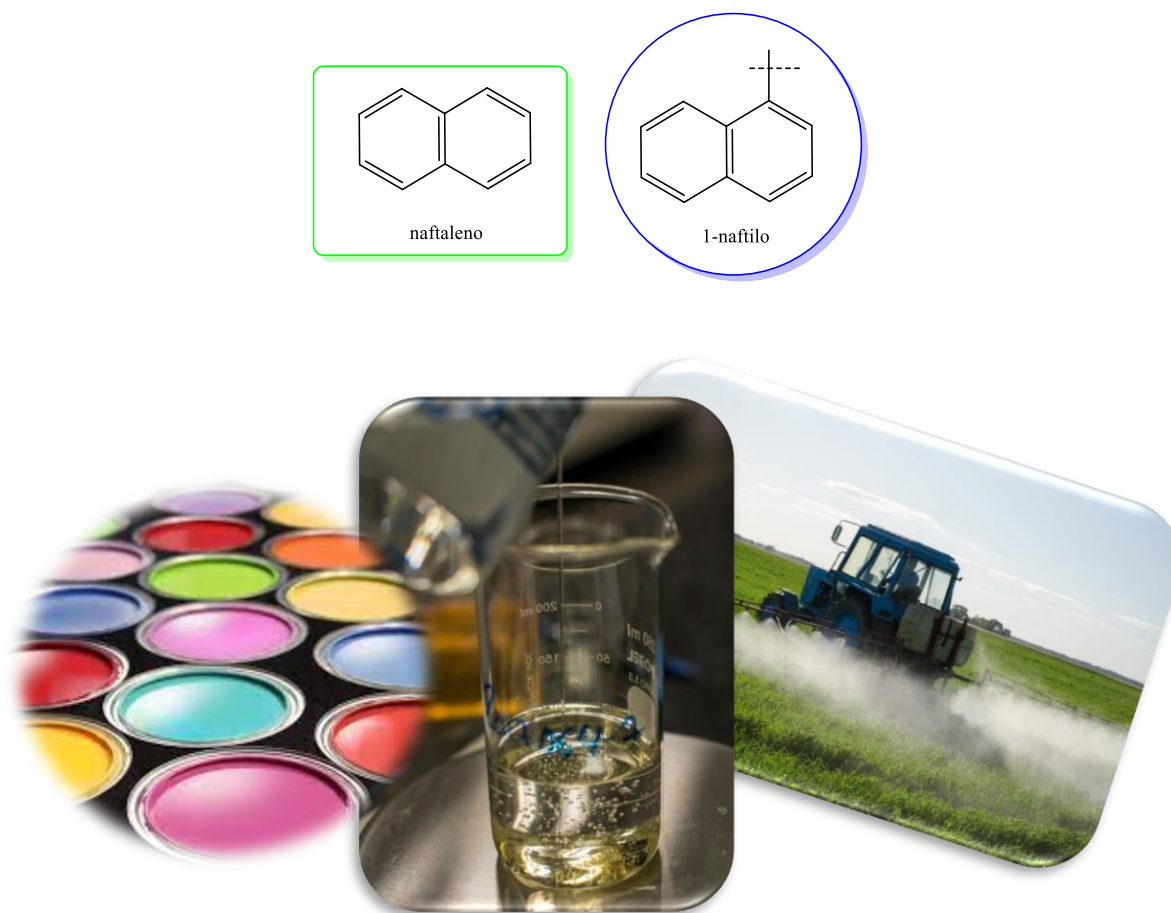


Figura I.2. Estructura del naftaleno, del grupo 1-naftilo y sus aplicaciones

I.2 Generalidades

I. 2.1 Carbenos NHC

Los carbenos son especies neutras que en su estructura central contienen un carbono que presenta una hibridación sp^2 y está rodeado de seis electrones, de los cuales dos pares son de enlace y un par no compartido. Estos compuestos han sido estudiados desde el siglo XIX, desde entonces se ha intentado entender el comportamiento químico que estos presentan, así como sus propiedades y nuevas aplicaciones potenciales en distintos campos [8].

Los carbenos se pueden clasificar de acuerdo con sus propiedades electrónicas, ya sea como carbenos tipo singulete (carbenos de Fischer) o triplete (carbenos de Schrock) (figura I.3). Los carbenos de Fischer cuentan con un par de electrones en un orbital híbrido sp^2 , un orbital p vacío y tienen sustituyentes electrodonadores unidos al carbono carbénico, como pueden ser los halógenos, o grupos funcionales del tipo OR, SR, NR_2 o PR_2 . En el caso de los carbenos de Schrock, estos cuentan con un par de electrones desapareados, un electrón en el orbital híbrido sp^2 y el otro en un orbital p puro, generalmente tienen sustituyentes nucleófilos, como arilos y alquilo unidos al carbono carbénico [8, 9].

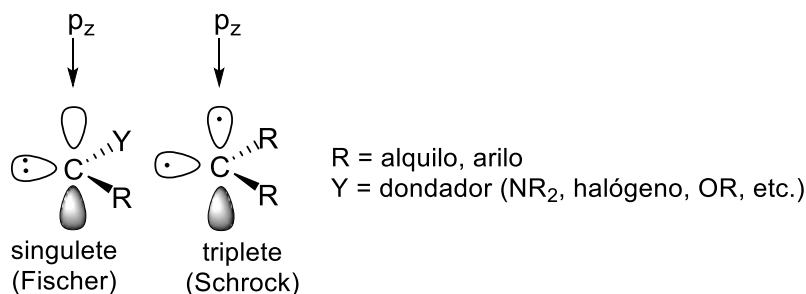


Figura I.3. Representación de carbenos de tipo singulete y triplete.

Los carbenos de Fischer tienen un comportamiento de ligantes donadores σ y aceptores π , por lo que son capaces de coordinarse a metales de transición con bajos estados de oxidación. Por otro lado, los carbenos de Schrock tienen un comportamiento como ligantes donadores σ y donadores π , por lo que son capaces de coordinarse a metales de transición con estados de oxidación altos (figura I.4) [10].

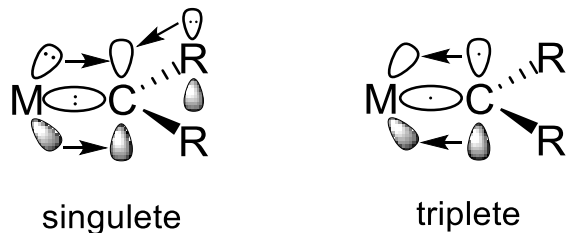


Figura I.4. Coordinación hacia centros metálicos de carbenos de tipo singulete y triplete.

Existen otro tipo de carbenos, dependiendo de los átomos que rodean al carbono carbénico, si dicho carbono está unido al menos a un átomo de nitrógeno y forman parte de un heterociclo, se obtienen los llamados carbenos *N*-heterocíclicos (NHC), en donde las familias de ciclos de cinco miembros son las más estables y por lo tanto de las más estudiadas en la química organometálica. (figura I.5) [11].

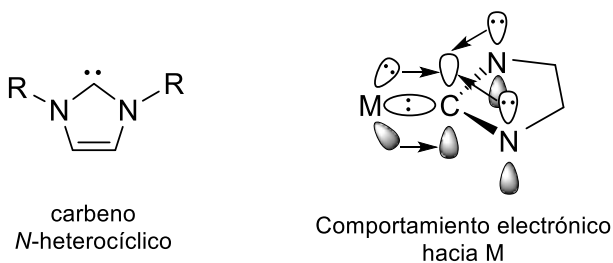


Figura I.5. Carbeno NHC derivado de imidazol y carbenos metálicos NHC

Los carbenos NHC se clasifican como carbenos de tipo Fischer por sus características electrónicas. La mayoría de los carbenos *N*-heterocíclicos presentan un anillo de cinco miembros en su estructura central, de los cuales sobresalen los imidazolilidenos, tiazolilidenos, pirrolidenos, benzimidazolilidenos, entre otros (figura II.6) [5]. Este tipo de estructuras les puede conferir propiedades electrónicas y estéricas importantes para actuar como buenos ligantes y formar complejos metálicos o incluso aislar carbenos libres [11].

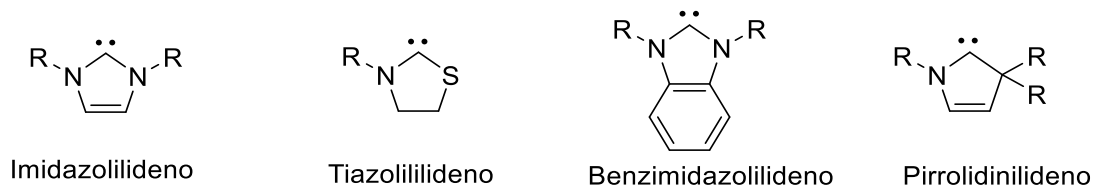
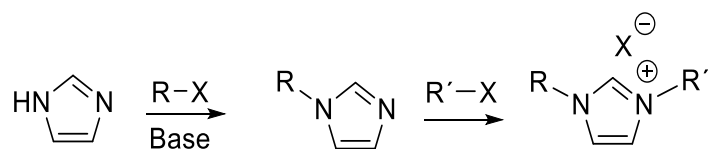


Figura I.6. Tipos de carbenos NHC de 5 miembros más comunes.

I. 2.2. Síntesis de sales cuaternarias de imidazolio

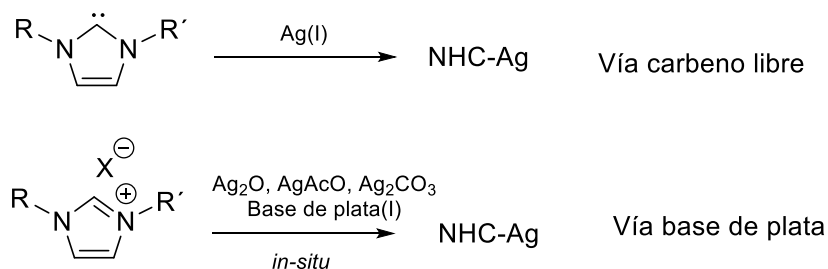
Una manera de obtener carbenos NHC a partir de sales de imidazolio es mediante una reacción de desprotonación, ya que el carbono en la posición dos del anillo tiene propiedades muy ácidas. La desprotonación del carbono permite formar el carbono carbénico, el cual puede actuar como ligante al coordinarse hacia metales de transición para la obtención de carbenos NHC metálicos. La formación de sales de imidazolio se lleva a cabo a partir de la reacción de imidazol con un halogenuro de alquilo en un medio básico como NaH, K₂CO₃, etc. para desprotonar el hidrógeno unido al átomo de nitrógeno que lleva a cabo la primera funcionalización sobre uno de los dos heteroátomos y su posterior reacción con el mismo u otro halogenuro de alquilo distinto, lo que permite formar a las sales de imidazolio y tener una amplia variedad de grupos funcionales derivados de estos compuestos (esquema I.1)[12, 13].



Esquema I.1. Síntesis general de sales de imidazolio.

I. 2.3 Síntesis de carbenos NHC metálicos

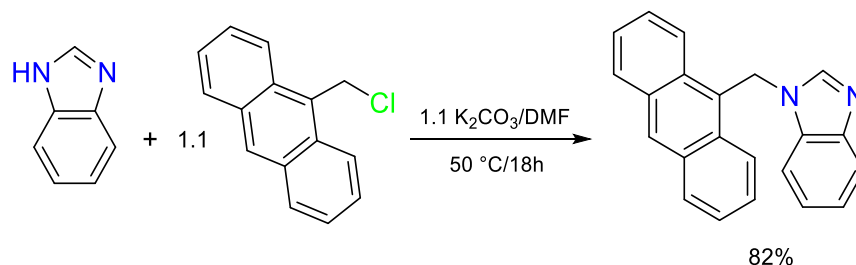
La obtención de carbenos NHC metálicos a partir de una sal de imidazolio puede ser llevada a cabo de dos maneras diferentes. La primera consiste en la adición de una base para llevar a cabo la desprotonación de la sal, produciendo así el carbeno libre que posteriormente es tratado con una fuente de plata(I) [14]. La segunda, es conocida como el método de la “vía de base de plata”, este método implica llevar a cabo una reacción *in-situ* entre la sal de imidazolio y una base que contenga plata (Ag₂O, AgAcO o AgCO₃), en donde se obtiene directamente al complejo de Ag(I) sin aislar el carbeno libre (esquema I.2). Se ha reportado que al utilizar Ag₂O como base y fuente de plata, las reacciones transcurren de manera más rápida que con Ag₂CO₃ [15].



Esquema I.2. Síntesis general de un carbeno NHC de plata(I) por la “vía carbeno libre” y por la “vía base de plata”.

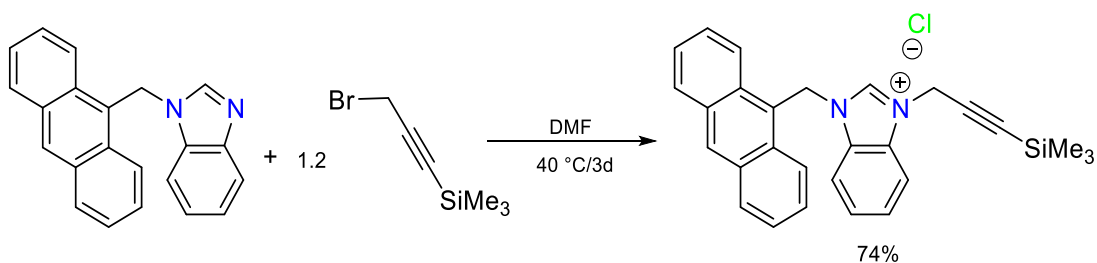
I. 3 Antecedentes

En la literatura se ha descrito la síntesis del cloruro de 1-(antracen-9-ilmetil)-3-(3-(trimetilsilil)prop-2-in-1-il)-1H-benzimidazolio [16]. Primero se lleva a cabo la formación de la especie monosustituída 1-(antracen-9-ilmetil)-benzimidazol, la cual es obtenida mediante la reacción de 1H-imidazol con 9-clorometilantraceno en presencia de K_2CO_3 con una estequiometría 1:1.1:1.1 por 18 horas a 50 °C en DMF como disolvente, obteniendo así al compuesto monosustituído con un rendimiento del 82%, esquema I.3.



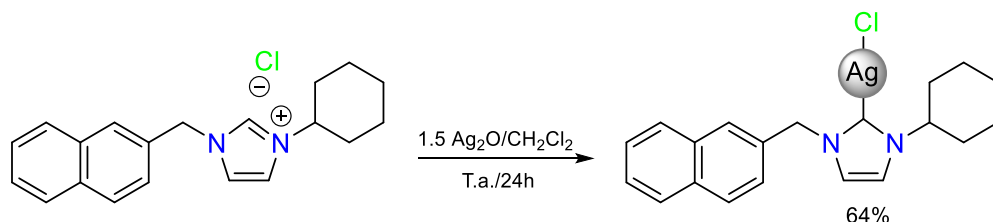
Esquema I.3. Síntesis de 1-(antracen-9-ilmetil)-benzimidazol.

Una vez obtenida la especie monosustituída, el 1-(antracen-9-ilmetil)-benzimidazol se hace reaccionar con 3-bromo-1-trimetilsililpropino en una estequiometría 1:1.2 en DMF a 40 °C por tres días, para obtener a la sal cloruro de 1-(antracen-9-ilmetil)-3-(3-(trimetilsilil)prop-2-in-1-il)-1H-benzimidazolio como un líquido amarillo claro con un rendimiento del 74%, esquema I.4.



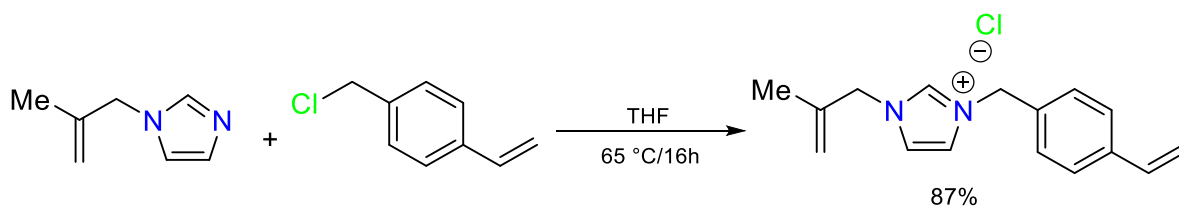
Esquema I.4. Síntesis del cloruro de 1-(antracén-9-ilmetil)-3-(3-(trimetilsilil)prop-2-in-1-il)-1H-benzimidazolio.

La síntesis del complejo $[Ag\{Cy(Naf)Imil\}Cl]$ se ha llevado a cabo a través de una síntesis “vía base de plata” [17], en la que se hace reaccionar al cloruro de 1-ciclohexil-3-naftalen-2-ilmetil imidazolio con Ag_2O con una estequiometría 1:1.5 en CH_2Cl_2 a temperatura de ambiente, ausencia de luz y bajo agitación por 24h. El compuesto $[Ag\{Cy(Naf)Imil\}Cl]$ fue obtenido como una especie monocarbénica con un rendimiento del 64%, esquema I.5.



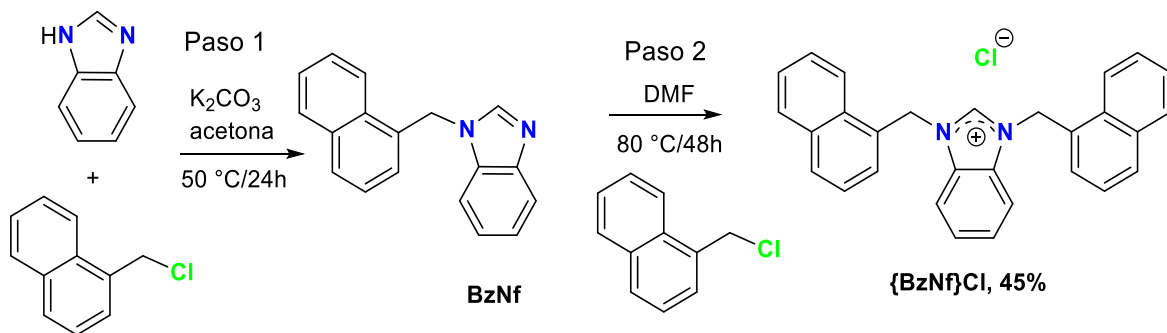
Esquema I.5. Síntesis de $[Ag\{Cy(Naf)Imil\}Cl]$.

En nuestro grupo de investigación se ha descrito previamente la síntesis del cloruro de 1-(2-metilalil)-3-(4-vinilbencil)-1H-imidazolio [18], el cual se obtuvo mediante la reacción de 1-(clorometil)-4-vinilbenceno con 1-(2-metilalil)-1H-imidazol en una relación estequiométrica 1:1 bajo condiciones de reflujo en THF como disolvente por 16 horas. El compuesto 1-(2-metilalil)-3-(4-vinilbencil)-1H-imidazolio se obtuvo como un líquido viscoso con un rendimiento del 87%, esquema I.4.



Esquema I.4. Síntesis del cloruro de 1-(2-metilalil)-3-(4-vinilbencil)-1H-imidazolio.

Asimismo, en nuestro grupo de investigación se ha realizado la síntesis de la sal simétrica cloruro de 1,3-bis(naftalenilmetil)benzimidazolio $\{BzNf_2\}Cl$ (1) a partir de 1H-benzimidazol y el cloruro de 1-(clorometil)naftaleno mediante una síntesis en dos pasos, en la reacción de desprotonación se empleó K_2CO_3 , seguido de la adición del cloruro de 1-(clorometil)naftaleno, en una estequiometría 1:1, obteniéndose un compuesto monosustituido 1-(naftalenilmetil)benzimidazol, (BzNf) con un buen rendimiento. Una vez aislado el compuesto BzNf, se llevó a cabo la reacción de cuaternización del nitrógeno mediante la reacción estequiométrica con 1-(clorometil)naftaleno lo que permitió aislar a la sal cloruro de 1,3-bis(naftalenilmetil)benzimidazolio $\{BzNf_2\}Cl$ con un rendimiento del 45%, Esquema I.5. [19]



Esquema I.5. Síntesis del cloruro de 1,3-bis(naftalenilmetil)benzimidazolio.

I. 4 Objetivos

I. 4.1 Objetivo general

Sintetizar sales cuaternarias de imidazolio simétricas y asimétricas derivadas de 1-naftilo con el fin de estudiar su reactividad con óxido de plata(I) para la obtención de carbenos metálicos de plata *N*-heterocíclicos.

I. 4.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar la sal simétrica cloruro de bis-1,3-(naftalen-1-ilmetil)imidazolio a partir de 1-(clorometil)naftaleno y 1H-imidazol (**1A**).
2. Sintetizar la sal asimétrica cloruro de 1-metil-3-(naftalen)-1-ilmetil)imidazolio a partir de 1-(clorometil)naftaleno y 1-metilimidazol (**1B**).
3. Estudiar la reactividad de las sales simétrica y asimétrica con Ag_2O para la formación de complejos carbénicos NHC-Ag(I)
4. Llevar a cabo la caracterización estructural de los compuestos obtenidos mediante el uso de técnicas espectroscópicas en solución como RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y en estado sólido, como IR y difracción de rayos X de monocristal.

II. Parte experimental

II.1 Materiales y reactivos

Todas las reacciones descritas se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno. El material de vidrio y cánulas se usaron en condiciones anhidras, por lo que fueron secados en una estufa a 110 °C durante al menos 12 h.

Los disolventes utilizados en este proyecto como acetona, diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF) y metanol (MeOH), se secaron y purificaron previamente utilizando las técnicas descritas en la literatura [20].

Todos los reactivos fueron grado reactivo (marca Aldrich) y se utilizaron sin purificación adicional.

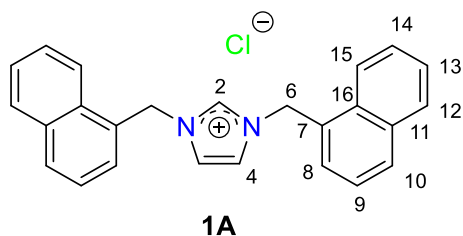
Los productos obtenidos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas, como espectroscopía infrarroja (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) y difracción de rayos X de monocristal. Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro GX Perkin Elmer FT-IR system. Los experimentos de RMN de ^1H (400 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) se obtuvieron en un equipo Varian 400 MHz, Bruker 400 MHz, utilizando como disolvente CDCl_3 a temperatura ambiente.

Los datos de rayos X de los compuestos **1A** y **2B** se colectaron en un difractor Oxford Diffraction CCD Gemini con radiación de Mo-K α monocromática con grafito. Los datos se integraron, escalaron, ordenaron y promediaron usando el paquete de software CrysAlis. La estructura se resolvió con el programa de solución de estructura SHELXT [21] usando el método directo y se refinó con el paquete de refinamiento SHELXL [22] usando la minimización de mínimos cuadrados usando Olex2 [23].

Los compuestos **1B** y **2A** se difractaron en un difractor marca Bruker D8 VENTURE Multi-scan utilizando radiación Mo-K α ($\lambda=0.71073$ Å). La recopilación de datos, la determinación de la celda unitaria y la integración de marcos para este compuesto se llevaron a cabo utilizando el software Bruker APEX3 [24, 25]. Se aplicó un método de corrección de absorción semiempírico (SADABS) [26]. La estructura se resolvió mediante métodos directos, se completó mediante la síntesis subsecuente de diferencias de Fourier y se refinó mediante procedimientos de mínimos cuadrados de 16 matriz completa en procedimientos F2 utilizando el paquete SHELX-2014-7 [21]. Los programas cristalográficos se utilizaron bajo la suite WINGX [27].

II.2. Síntesis de compuestos

II.2.1. Cloruro de bis-1,3-(naftalen-1-ilmetil)-1*H*-imidazolio, {(Naf)₂Imo}Cl (1A)



En un matraz Schlenk se colocaron 0.41 g (0.59 mmol) de K_2CO_3 y 0.2 g (2.94 mmol) de 1*H*-imidazol en 8 mL de acetona previamente secada, y se colocó en agitación por 30 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente se adicionaron 0.43 g (0.59 mmol) de 1-(clorometil)naftaleno y se llevó a reflujo de acetona (56 °C) en un baño de aceite durante 24 horas bajo agitación. Pasado el tiempo de reacción a la mezcla se le adicionaron 0.20 g (1.47 mmol) de K_2CO_3 y 0.43 g (0.59 mmol) de 1-(clorometil)naftaleno y se mantuvo bajo las mismas condiciones que el paso anterior durante 24 horas más. El precipitado blanco obtenido se disolvió en EtOH seco y se filtró con cánula para eliminar el K_2CO_3 . Posteriormente, la solución de EtOH obtenida se evaporó en una línea de vacío para obtener un líquido viscoso, al cual se le hicieron lavados con éter etílico (5 × 3 mL) para retirar el exceso de 1-(clorometil)naftaleno, y con pentano (3 × 3 mL) para eliminar las trazas de éter etílico. Finalmente se colocó en una línea de vacío para evaporar el pentano; obteniendo así, al compuesto {(Naf)₂Imo}Cl (**1A**) como un sólido fino color blanco con buen rendimiento (0.79 g, 70%).

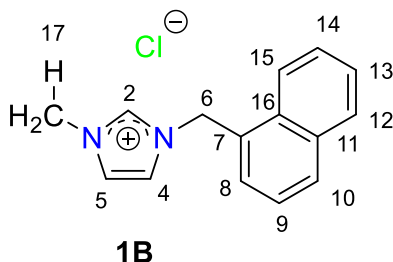
Datos espectroscópicos de 1A

¹H RMN, $CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C, δ (ppm): 11.52 (s, 1H, H²), 8.04 (d, 2H, ³J¹_{H-1}_H = 8.36 Hz, H¹²), 7.85 (d, 2H, ³J¹_{H-1}_H = 7.66 Hz, H¹⁰), 7.83 (d, 2H, ³J¹_{H-1}_H = 7.11 Hz, H¹⁵), 7.56 (d, 2H, ³J¹_{H-1}_H = 7.19 Hz, H⁸), 7.54 (dd, 2H, ³J¹_{H-1}_H = 8.36, 8.28 Hz, H¹³), 7.50 (dd, 2H, ³J¹_{H-1}_H = 8.28, 7.11 Hz, H¹⁴), 7.41 (dd, 2H, ³J¹_{H-1}_H = 7.19, 7.66 Hz, H⁹), 6.92 (s, 2H, H⁴), 6.00 (s, 4H, H⁶).

¹³C{¹H} RMN, $CDCl_3$, 100 MHz, 25 °C, δ (ppm): 138.3 (1C, C²), 134.0 (2C, C¹¹), 131.0 (2C, C¹⁶), 130.8 (2C, C¹⁰), 129.2 (2C, C¹⁵), 129.2 (2C, C⁸), 128.2 (2C, C⁷), 128.0 (2C, C¹³), 126.7 (2C, C¹⁴), 125.5 (2C, C⁹), 122.8 (2C, C¹²), 121.4 (2C, C⁴), 51.5 (4C, C⁶).

IR, KBr ν cm^{-1} : 3042 (bf, st, C-H_{ar}), 2976-2854 (bf, st, C-H), 793-773 (bf, oop, C-H), 1564 (bf, st, C=N), 1157 (bf, st C-N=C⁺).

II.2.2. Cloruro de 1-metil-3-(naftalen-1-ilmetil)-1*H*-imidazolio, {Me(Naf)Imo}Cl (**1B**)



En un matraz Schlenk se colocaron 1 g (12.30 mmol) de 1-metilimidazol y 2.37 g (12.30 mmol) de 1-(clorometil)naftaleno en 5 mL de THF a 65 °C y se mantuvieron en agitación constante durante 24 horas. Pasado el tiempo de reacción se obtuvo un líquido viscoso color amarillo/anaranjado en una fase distinta al THF.

El THF fue extraído para posteriormente recolectar el líquido viscoso con MeOH seco, el cual fue extraído y evaporado en una línea de vacío. El líquido viscoso fue lavado con acetato de etilo (5 × 3 mL) para eliminar el exceso de 1-(clorometil)naftaleno y con pentano (3 × 3 mL) para eliminar trazas de reactivo y disolvente; finalmente, el disolvente remanente se evaporó en la línea de vacío para obtener un precipitado color blanco, correspondiente al compuesto {[Me(Naf)Imo}Cl (**1B**) con un rendimiento moderado. (1.72 g, 54%).

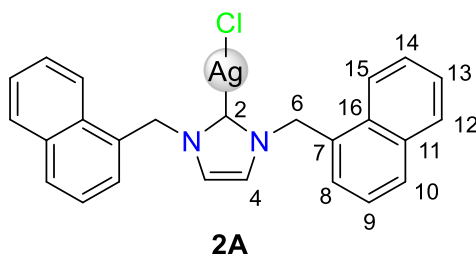
Datos espectroscópicos de **1B**

¹H RMN, CDCl₃, 400 MHz, 25 °C, δ (ppm): 10.63 (s, 1H, H²), 8.06 (d, 2H, ³J_{H-¹H} = 8.40 Hz, H¹²), 7.84 (d, 2H, ³J_{H-¹H} = 7.47 Hz, H¹⁰), 7.82 (d, 2H, ³J_{H-¹H} = 7.00 Hz, H¹⁵), 7.59 (d, 2H, ³J_{H-¹H} = 7.00 Hz, H⁸), 7.52 (dd, 2H, ³J_{H-¹H} = 8.40, 7.88 Hz, H¹³), 7.46 (dd, 2H, ³J_{H-¹H} = 7.88, 7.00 Hz, H¹⁴), 7.41 (dd, 2H, ³J_{H-¹H} = 7.00, 7.47 Hz, H⁹), 7.36 (s, 1H, H⁵), 7.10 (s, 1H, H⁴), 6.00 (s, 2H, H⁶), 3.98 (s, 3H, H¹⁷).

¹³C{¹H} RMN, CDCl₃, 100 MHz, 25 °C, δ (ppm): 138.1 (1C, C²), 133.9 (1C, C¹¹), 131.6 (1C, C¹⁶), 130.4 (1C, C¹⁰), 129.2 (1C, C¹⁵), 129.2 (1C, C⁸), 128.4 (1C, C⁷), 127.9 (1C, C¹³), 126.7 (1C, C¹⁴), 125.6 (1C, C⁹), 123.3 (1C, C⁵), 122.9 (1C, C¹²), 121.7 (1C, C⁴), 51.3 (1C, C⁶), 36.7 (3C, C¹⁷).

IR, KBr ν cm⁻¹: 3076 (bd, st, C-H_{ar}), 3050-2978 (bd, st, C-H), 803-780 (bf, oop, C-H), 1571 (bm, st, C=N), 1159 (bf, st C-N=C⁺).

II.2.3. cloro(1,3-bis(naftalen-1-ilmetil)imidazol-2-iliden)plata(I) [Ag{(Naf)₂Imil}Cl] (2A)



En un matraz Schlenk se disolvieron 50 mg (0.13 mmol) de **1A** en 0.2 mL de MeOH y se le añadieron 2 mL de CH₂Cl₂ en seguida se adicionaron 15 mg (0.07 mmol) de Ag₂O. La reacción se llevó a 40 °C y se mantuvo bajo agitación durante 24 horas en ausencia de luz.

El proceso de purificación descrito a continuación se llevó a cabo en ausencia de luz. El disolvente se evaporó directamente en el matraz Schlenk y se obtuvo un sólido blanco, el cual fue extraído con CHCl₃ (3 × 2 mL), a continuación, la mezcla se hizo pasar a través de una columna empaquetada con celita. El disolvente del filtrado resultante se evaporó en una línea de vacío y se obtuvo un sólido blanco que se raspó y trituró hasta que ya no se formaron burbujas de disolvente. El sólido finalmente se lavó con pentano (3 × 2 mL) y las trazas de disolvente se evaporaron en la línea de vacío. El complejo [Ag{(Naf)₂Imil}Cl] (**2A**) se recuperó como un sólido blanco con un rendimiento excelente (62.8 mg, 98%).

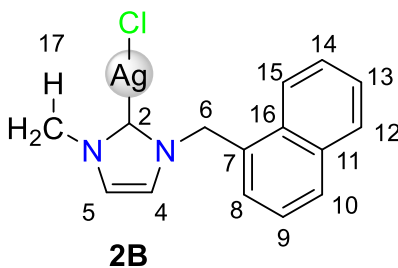
Datos espectroscópicos de 2A

¹H RMN, CDCl₃, 400 MHz, 25 °C, δ (ppm): 7.86 (d, 2H, ³J_{H-¹H} = 8.47 Hz, H¹²), 7.75 (d, 2H, ³J_{H-¹H} = 8.14 Hz, H¹⁵), 7.69 (d, 2H, ³J_{H-¹H} = 8.22 Hz, H¹⁰), 7.39 (dd, 2H, ³J_{H-¹H} = 7.52, 8.14 Hz, H¹⁴), 7.30 (dd, 2H, ³J_{H-¹H} = 8.47, 7.52 Hz, H¹³), 7.24 (dd, 2H, ³J_{H-¹H} = 7.00, 8.22 Hz, H⁹), 7.11 (d, 2H, ³J_{H-¹H} = 7.00 Hz, H⁸), 6.76 (s, 2H, H⁴), 5.70 (s, 4H, H⁶).

¹³C{¹H} RMN, CDCl₃, 100 MHz, 25 °C, δ (ppm): 185.1 (1C, C²), 133.9 (2C, C¹¹), 131.8 (2C, C¹⁶), 131.1 (2C, C⁷), 129.8 (2C, C¹⁰), 128.8 (2C, C¹⁵), 127.1 (2C, C⁸), 127.0 (2C, C¹³), 126.2 (s, 2C, C¹⁴), 125.6 (s, 2C, C⁹), 123.3 (s, 2C, C¹²), 121.2 (s, 2C, C⁴), 53.7 (s, 2, C⁶).

IR, KBr ν cm⁻¹: 3087 (bm, st, C-H_{ar}), 3006-2942 (bd, st, C-H), 787 (bf, oop, C-H).

II.2.4. Cloro(1-metil-3-(naftalen-1-ilmetil)imidazol-2-iliden)plata(I) [Ag{Me(Naf)Imil}Cl] (2B)



En un matraz Schlenk se disolvieron 50 mg (0.19 mmol) de **1B** en 0.2 mL de MeOH y se le añadieron 2 mL de CH₂Cl₂ posteriormente se adicionaron 22.4 mg (0.09 mmol) de Ag₂O, la reacción se llevó a 40 °C y se mantuvo bajo agitación durante 24 horas en ausencia de luz. El proceso de purificación del complejo **2B**, se realizó de manera similar al descrito anteriormente para **2A**. El complejo [Ag{Me(Naf)Imil}Cl] (**2B**) se recuperó como un sólido blanco con un buen rendimiento. (31.9mg, 94.7%).

Datos espectroscópicos de 2B

¹H RMN, CDCl₃, 400 MHz, 25 °C, δ (ppm): 7.85 (m, 2H, H¹²), 7.80 (m, 2H, H¹⁵), 7.76 (d, 2H, ³J_{H-¹H = 8.28 Hz, H¹⁰), 7.44 (m, 1H, H¹⁴), 7.42 (m, 1H, H¹³), 7.35 (dd, 1H, ³J_{H-¹H = 7.12, 8.28 Hz, H⁹), 7.21 (d, 1H, ³J_{H-¹H = 7.12 Hz, H⁸), 6.95 (d, 1H, ³J_{H-¹H = 1.74 Hz, H⁴), 6.84 (d, 1H, ³J_{H-¹H = 1.74 Hz, H⁵), 5.65 (s, 2H, H⁶), 3.79 (s, 3H, H¹⁷).}}}}}

¹³C{¹H} RMN, CDCl₃, 100 MHz, 25 °C, δ (ppm): 182.5 (1C, C²), 133.8 (1C, C¹¹), 131.2 (1C, C⁷), 131.0 (1C, C¹⁶), 129.5 (1C, C¹⁵), 129.0 (1C, C¹⁰), 127.2 (1C, C⁸), 127.1 (1C, C¹³), 126.3 (1C, C¹⁴), 125.4 (1C, C⁹), 123.0 (1C, C¹²), 122.4 (1C, C⁴), 121.4 (1C, C⁵), 53.4 (1C, C⁶), 39.1 (1C, C¹⁷).

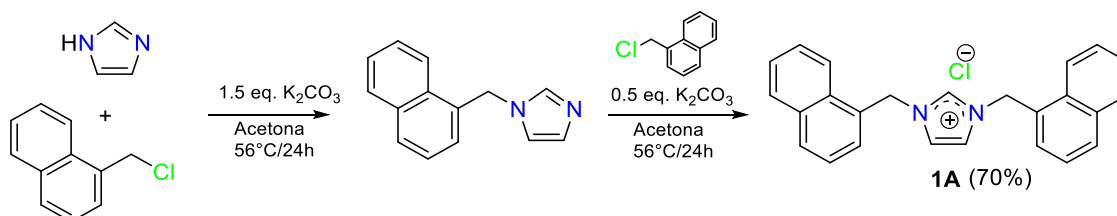
IR, KBr ν cm⁻¹: 3093-3057 (bd, st, C-H_{ar}), 2923-2851 (bd, st, C-H), 786 (bf, oop, C-H).

III. Resultados y discusión

III.1. Resultados y discusión

III.1.1 Cloruro de bis-1,3-(naftalen-1-ilmetil)-1*H*-imidazolio $\{(Naf)_2Imo\}Cl$ (**1A**).

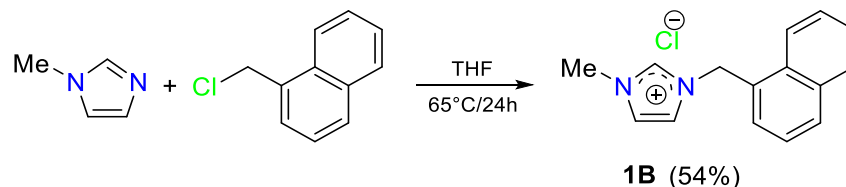
La sal simétrica $\{(Naf)_2Imo\}Cl$ (**1A**) fue obtenida con buen rendimiento mediante la reacción de sustitución nucleofílica del 1-clorometilnaftaleno con 1*H*-imidazol en presencia de K_2CO_3 en una estequiometría 1:1 con 1.5 eq. de K_2CO_3 . Una vez transcurridas 24 horas, en un segundo pasose llevó a cabo la adición *in-situ* de 1 eq. más de 1-clorometilnaftaleno y 0.5 eq. de K_2CO_3 , como se muestra en el esquema III. 1. Se pudo observar que el intermediario monosustituido es una especie inestable, por lo que no fue posible su aislamiento. Sin embargo, la sal de imidazolio simétrica **1A**, fue obtenida exitosamente como un sólido fino de color blanco con buenos rendimientos como se muestra en el esquema III.1. La sal de imidazolio simétrica **1A** fue caracterizada por distintas técnicas espectroscópicas, como se menciona más abajo.



Esquema III.1. Síntesis de cloruro de bis-1,3-(naftalen-1-ilmetil)-1*H*-imidazolio (**1A**).

III.1.2 Cloruro de 1-metil-3-(naftalen-1-ilmetil)-1*H*-imidazolio, $\{(Naf)Melmo\}Cl$ (**1B**).

La sal asimétrica $\{(Naf)Melmo\}Cl$ (**1B**) fue sintetizada con rendimientos moderados mediante la reacción de activación térmica de 1-clorometilnaftaleno con 1-metilimidazol, en un solo paso y en una estequiometría 1:1 como se muestra en el esquema III.2.



Esquema III.2. Síntesis de cloruro de 1-metil-3-(naftalen-1-ilmetil)imidazolio (**1B**).

Se obtuvo la sal de imidazolio asimétrica **1B**, como un sólido fino color blanco. **1B** que fue caracterizada por distintas técnicas espectroscópicas como se muestran a continuación.

III.1.3 Caracterización por espectroscopía de IR de los compuestos 1A y 1B

En el espectro de IR del compuesto **1A**, (figura III.1.), se puede observar la banda de estiramiento C-H del sustituyente aromático naftilo en 3042 cm^{-1} y de estiramiento C-H alifático del fragmento CH_2 en $2976\text{-}2854\text{ cm}^{-1}$. También, se presenta una banda de flexión fuera del plano C-H en $793\text{-}773\text{ cm}^{-1}$. De igual forma, es posible observar la banda de estiramiento C=N en 1564 cm^{-1} traslapada con C=C en 1564 cm^{-1} y especialmente la banda de estiramiento C-N=C⁺ en 1157 cm^{-1} , lo que indica la formación de una sal cuaternaria de imidazolio.

En el espectro de IR del compuesto **1B**, figura III.2, se puede observar la banda de estiramiento C-H de sustituyente aromático naftilo en 3076 cm^{-1} y de estiramiento C-H alifático del fragmento CH_2 en $3050\text{-}2978\text{ cm}^{-1}$. También, se presenta una banda de flexión fuera del plano C-H en $803\text{-}780\text{ cm}^{-1}$. De igual forma, es posible observar la banda de estiramiento C=N en 1571 cm^{-1} y especialmente la banda de estiramiento C-N=C⁺ en 1159 cm^{-1} , lo que indica la formación de una sal de imidazolio.

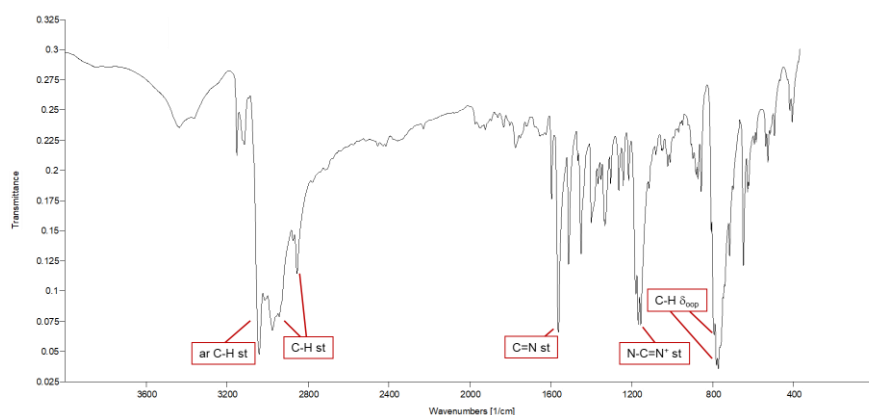


Figura III.1. Espectro de IR del compuesto **1A** en pastilla de KBr.

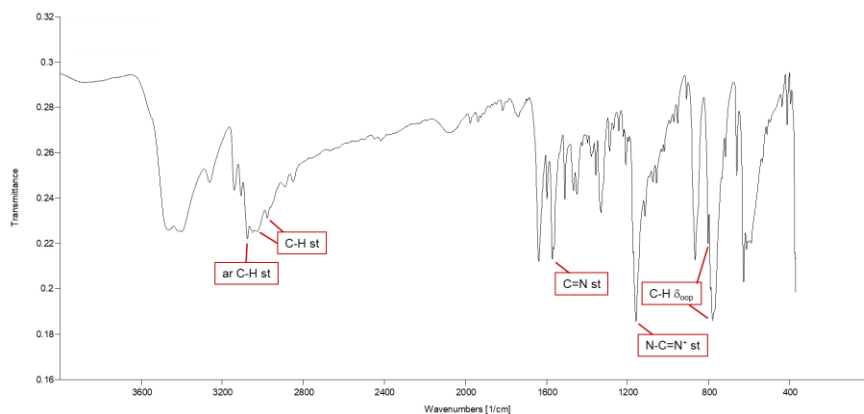


Figura III.2. Espectro de IR del compuesto **1B** en pastilla de KBr.

III.1.4 Caracterización por espectroscopía de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1A** y **1B**

En la figura III. 3 se muestra el espectro de RMN de ^1H del compuesto **1A**, en donde se puede identificar la señal simple característica de H^2 en 11.52 ppm. También se pueden observar las señales pertenecientes a los anillos aromáticos de los sustituyentes naftilo, una señal doble correspondiente a H^{12} en 8.04 ppm ($^3\text{J}^1_{\text{H}-^1\text{H}} = 8.36$ Hz), dos señales dobles traslapadas que corresponden a los H^{10} y H^{15} , en 7.85 ppm ($^3\text{J}^1_{\text{H}-^1\text{H}} = 7.66$ Hz) y 7.83 ppm ($^3\text{J}^1_{\text{H}-^1\text{H}} = 7.11$ Hz) respectivamente; lo mismo sucede para H^8 que es una señal doble en 7.56 ppm ($^3\text{J}^1_{\text{H}-^1\text{H}} = 7.19$ Hz) que se traslapa con la señal doble de dobles de H^{13} en 7.54 ppm ($^3\text{J}^1_{\text{H}^{13}-^1\text{H}^{12,14}} = 8.36$ y 8.20 Hz); se observa a H^{14} como una señal doble de dobles en 7.50 ppm ($^3\text{J}^1_{\text{H}^{14}-^1\text{H}^{13,15}} = 8.28$ y 7.11 Hz), la señal doble de dobles en 7.41 ppm corresponde a H^9 ($^3\text{J}^1_{\text{H}^9-^1\text{H}^{8,10}} = 7.19$ y 7.66 Hz). Entre 6 y 7 ppm se pueden observar dos señales simples, la señal simple correspondiente a H^4 del fragmento imidazólico, en 6.92 ppm y la señal simple correspondiente a H^6 del fragmento CH_2 , en 6.00 ppm.

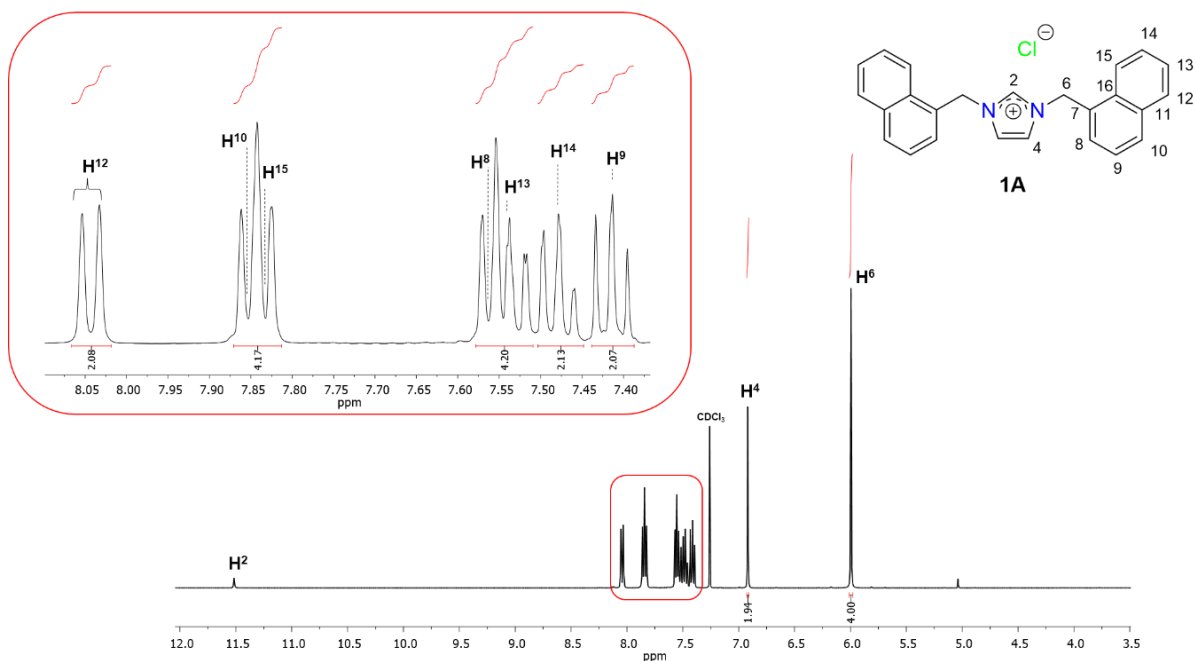


Figura III.3. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1A** en CDCl_3 a t.a.

Mediante un espectro de dos dimensiones homonuclear se llevó a cabo la asignación del espectro de ^1H . En la figura III.4, se muestra el espectro gCOSY del compuesto **1A**, en donde se identifican las correlaciones de los protones del fragmento aromático correspondiente a los sustituyentes naftilo. También se pueden observar las correlaciones de H^{12} con la señal de H^{13} .

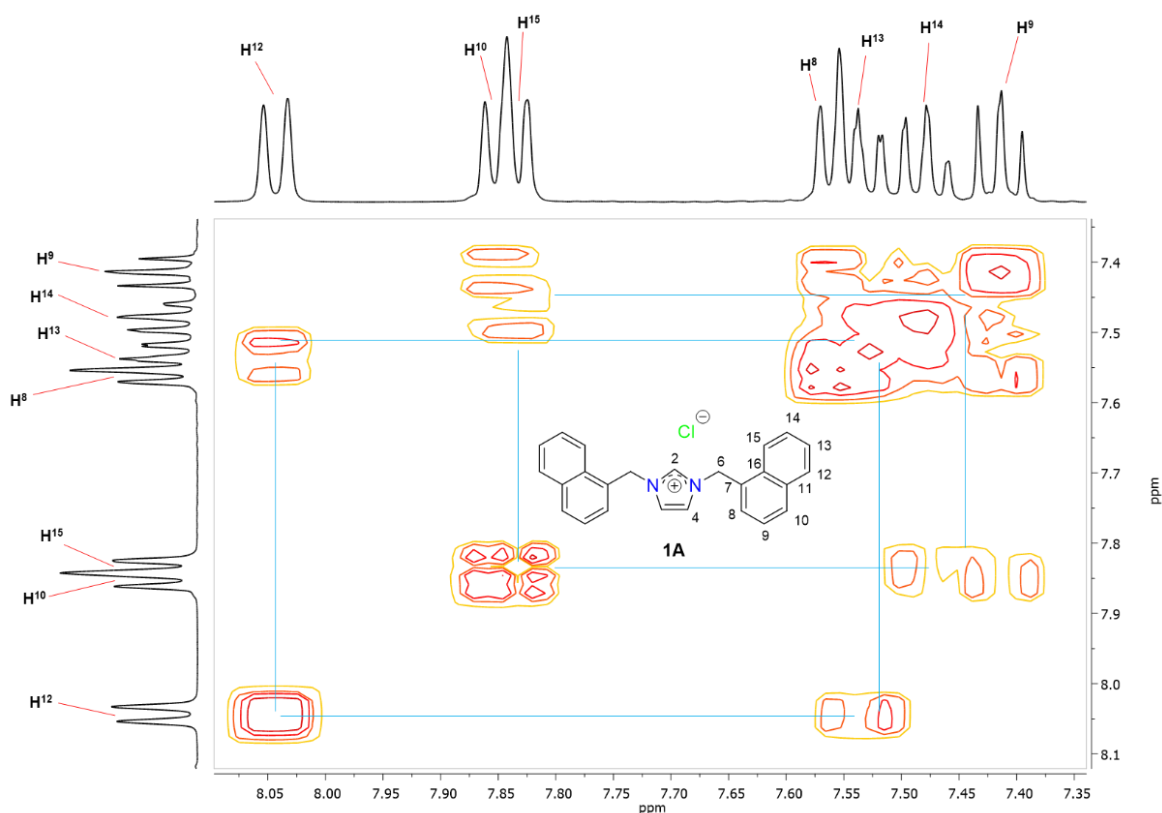


Figura III.4. Espectro de gCOSY del compuesto **1A** en CDCl_3 a t.a.

En la figura III.5 se muestra el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **1A**, en donde se puede identificar la señal del C^2 en δ 138.3 ppm. En 134.0, 131.0 y 130.8 ppm se pueden observar las señales pertenecientes a los carbonos de los anillos aromáticos de los sustituyentes naftilo, C^{11} , C^{16} y C^{10} , respectivamente; en 129.2 ppm se muestra una señal intensa que corresponde a C^{15} y C^8 ; C^7 aparece en 128.2 ppm, y en seguida se observa una señal en 128.0 ppm correspondiente a C^{13} ; en 126.7, 125.5 y 122.8 ppm se encuentran las señales correspondientes a los C^{14} , C^9 y C^{12} , respectivamente. También se puede observar la señal perteneciente al C^4 del fragmento imidazólico en 121.4 ppm y la señal en frecuencias más bajas, la señal en 51.5 ppm, pertenece a C^6 del fragmento metilénico ($-\text{CH}_2-$).

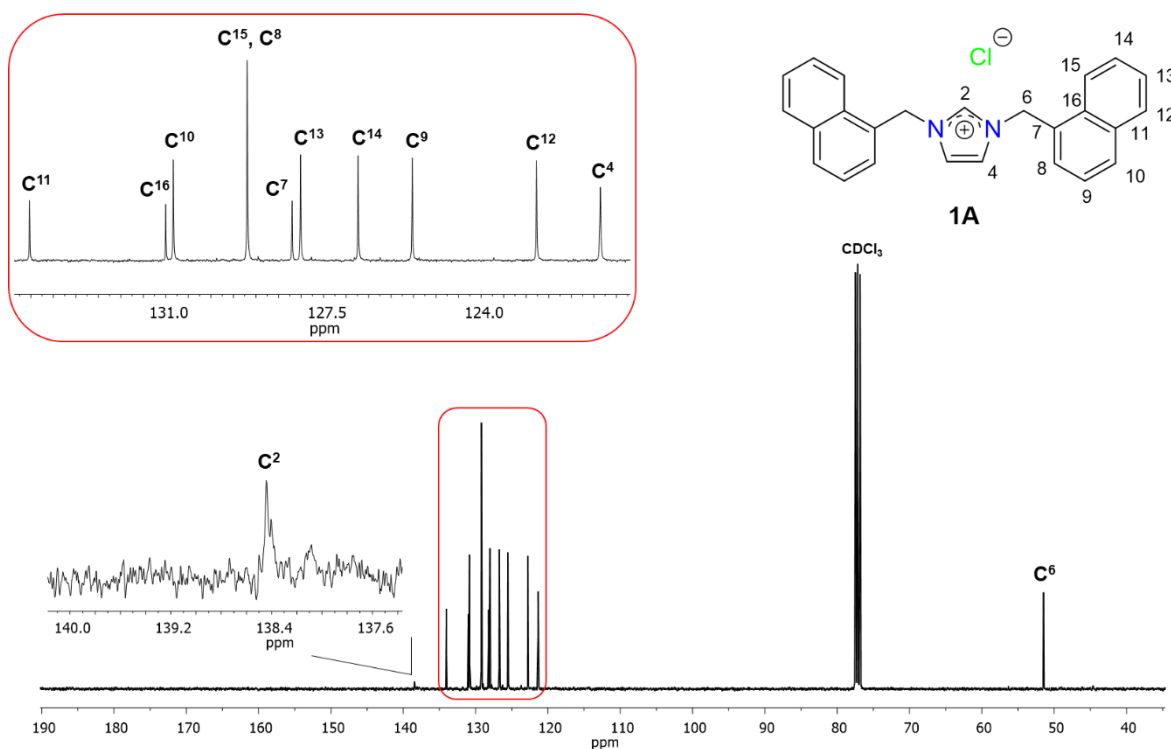


Figura III.5. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **1A** en CDCl_3 a t.a.

Se obtuvo el espectro en dos dimensiones, gHSQC, que confirmó la correcta asignación de las señales previamente descritas en donde se puede observar la correlación entre las señales de los H's y los C's a un enlace para el compuesto **1A**, el cual se muestra en la figura III.6. Se observa la correlación entre H^2 en 11.52 ppm con C^2 en 138.3 ppm, la correlación entre H^{12} en 8.04 ppm con C^{12} en 122.8 ppm, la correlación entre H^{10} en 7.85 ppm con C^{10} en 130.8 ppm, la correlación entre H^{15} en 7.83 ppm con C^{15} en 129.2 ppm, la correlación entre H^8 en 7.56 ppm con C^8 en 129.2 ppm, la correlación entre H^{13} en 7.54 ppm con C^{13} en 128.0 ppm, la correlación entre H^{14} en 7.50 ppm con C^{14} en 126.7 ppm, la correlación entre H^9 en 7.41 ppm con C^9 en 125.5 ppm, la correlación entre H^4 en 6.92 ppm con C^4 en 121.4 ppm y la correlación entre H^6 en 6.00 ppm con C^6 en 51.5 ppm.

El espectro en dos dimensiones gHMBC, (Figura III.7) fue obtenido para realizar la correcta asignación de las señales previamente descritas del compuesto **1A**, y sobre todo asignar a los carbonos cuaternarios presentes en el compuesto. Se puede observar una correlación a tres enlaces de H^2 en 11.52 ppm con C^4 en 121.4 ppm, H^{12} en 8.04 ppm con una correlación a tres enlaces con C^{14} y C^{10} en 126.7 y 130.8 ppm respectivamente, así

como una correlación a dos enlaces con C¹¹ en 134.0 ppm, H¹⁰ en 7.85 ppm con una correlación a tres enlaces con C⁸ y C¹¹ en 129.2 y 134.0 ppm respectivamente, de igual modo, una correlación a dos enlaces con C⁹ en 125.5 ppm, la correlación a tres enlaces de H¹⁵ en 7.83 ppm con C¹³ y C⁷ en 128.0 y 128.2 ppm respectivamente, H⁸ en 7.56 ppm con una correlación a tres enlaces con C⁶, C¹⁰ y C¹⁶ en 51.5, 130.8 y 131.0 ppm respectivamente, H¹³ en 7.54 ppm con una correlación a tres enlaces con C⁷ y C¹³ en 128.2 y 128.0 ppm respectivamente, H¹³ en 7.54 ppm con una correlación a tres enlaces con C¹⁵ en 129.2 ppm, H¹⁴ en 7.50 ppm con una correlación a tres enlaces con C¹² en 122.8 ppm y una correlación a cuatro enlaces con C¹¹ en 134.0 ppm, H⁹ en ppm con una correlación a tres enlaces con C⁷ y C¹¹ en 128.2 y 134.0 ppm respectivamente, H⁴ en 6.92 ppm con una correlación a tres enlaces con C² y C⁶ en 138.3 y 51.5 ppm respectivamente. También es posible observar la correlación de H⁶ en 6.00 ppm a tres enlaces con C², C⁴, C⁸ y C¹⁶ en 138.3, 121.4, 129.2 y 131.0 ppm respectivamente, de la misma manera, una correlación a dos enlaces con C⁷ en 128.2 ppm.

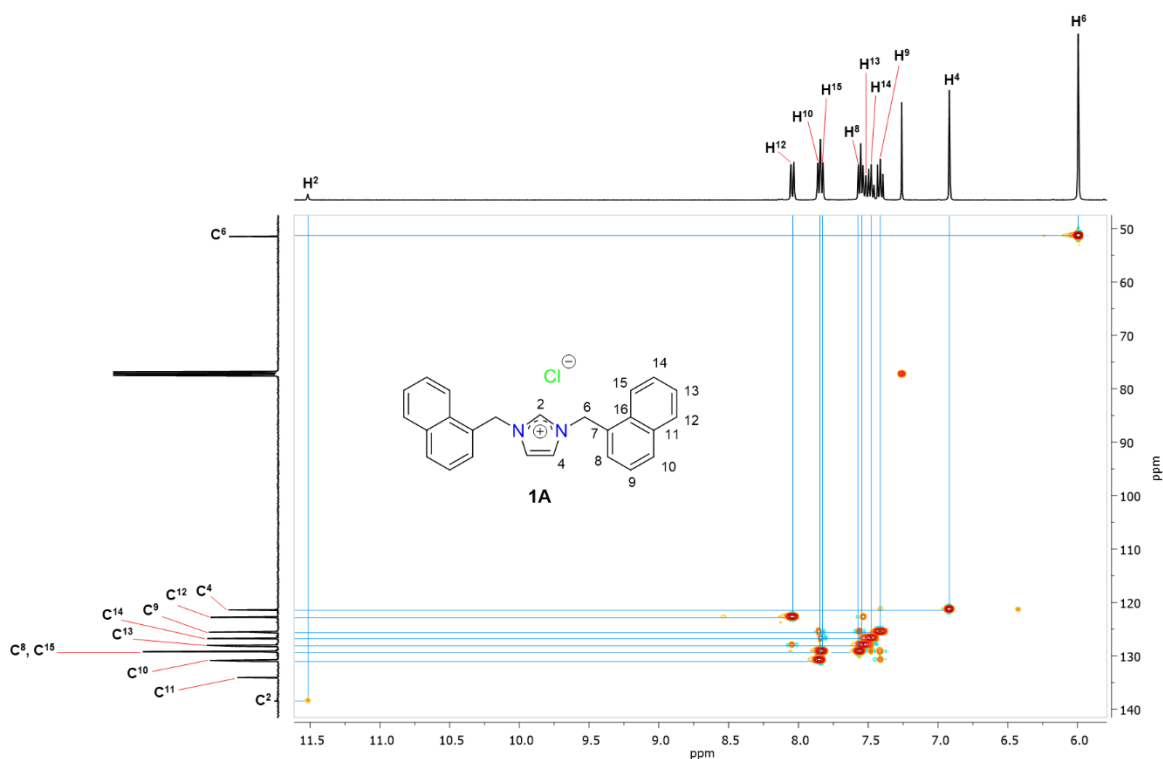


Figura III.6. Espectro de gHSQC del compuesto **1A** en CDCl₃ a t.a.

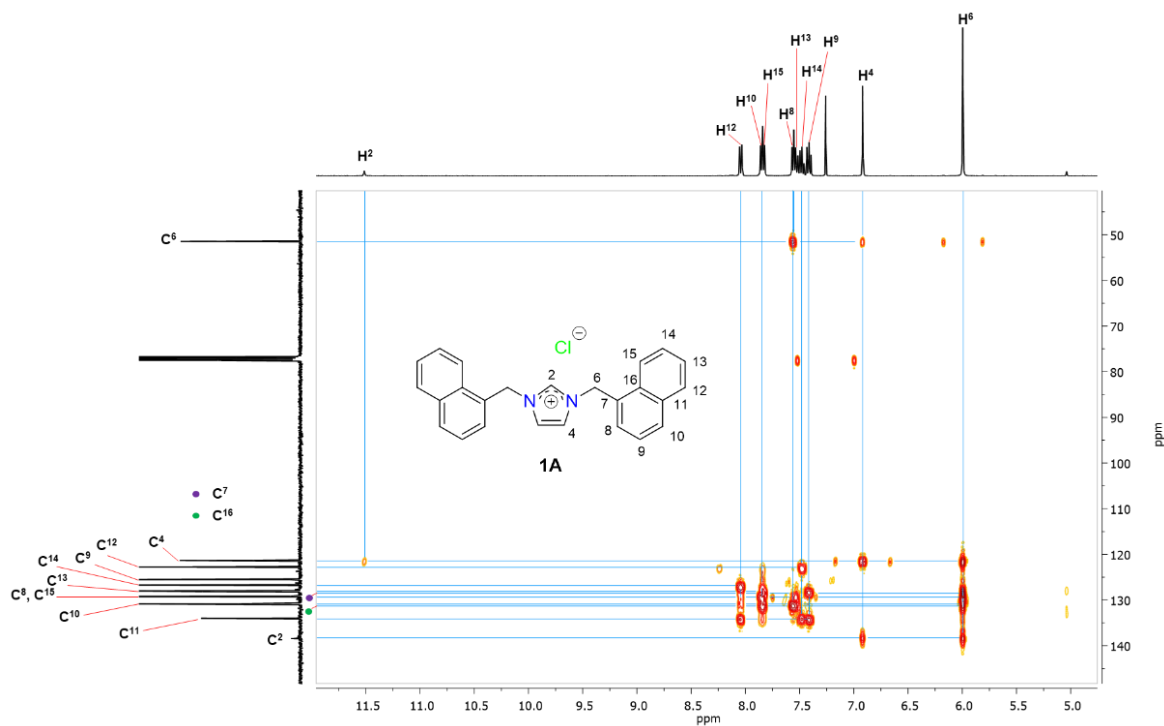


Figura III.7. Espectro de gHMBC del compuesto **1A** en CDCl_3 a t.a.

En la figura III.8 se muestra el espectro de RMN de ^1H del compuesto **1B**, en donde se puede ver una señal simple correspondiente a H^2 en 10.63 ppm. También se pueden observar las señales pertenecientes a los anillos aromáticos del sustituyente naftilo, una señal doble correspondiente a H^{12} en 8.06 ppm ($^3J_{\text{H}^2-\text{H}^{12}} = 8.40$ Hz), dos señales dobles traslapadas que corresponden a los H^{10} y H^{15} , en 7.84 ppm ($^3J_{\text{H}^2-\text{H}^{10,15}} = 7.47$ Hz) y 7.82 ppm ($^3J_{\text{H}^2-\text{H}^{10,15}} = 7.00$ Hz) respectivamente; H^8 se muestra como una señal doble en 7.59 ppm ($^3J_{\text{H}^2-\text{H}^8} = 7.00$ Hz); una señal doble de dobles correspondiente a H^{13} es mostrada en 7.52 ppm ($^3J_{\text{H}^{13}-\text{H}^{12,14}} = 8.40$ y 7.88 Hz). Asimismo, se muestra la señal doble de dobles correspondiente a H^{14} en 7.46 ppm ($^3J_{\text{H}^{14}-\text{H}^{13,15}} = 7.88$ y 7.00 Hz), mientras que en 7.41 ppm, también es posible observar una señal doble de dobles correspondiente a H^9 ($^3J_{\text{H}^9-\text{H}^{8,10}} = 7.00$ y 7.47 Hz). Adicionalmente, se pueden observar a las señales simples H^5 y H^4 , correspondientes al fragmento imidazólico, en 7.36 ppm y 6.00 ppm respectivamente, a H^6 como una señal simple del fragmento CH_2 en 6.00 ppm y una señal simple correspondiente a H^{17} del sustituyente metilo en 3.98 ppm.

En la figura III.9 se muestra el espectro gCOSY del compuesto **1B**, donde se pueden observar las correlaciones entre H^{12} en 8.06 ppm con H^{13} en 7.52 ppm, las correlaciones

entre H¹⁰ en 7.84 ppm con H⁹ en 7.41 ppm, las correlaciones entre H¹⁵ en 7.82 ppm con H¹⁴ en 7.46 ppm, las correlaciones entre H⁸ en 7.59 ppm con H⁹ en 7.41 ppm y las correlaciones entre H¹³ en 7.52 ppm con H¹⁴ en 7.46 ppm, que confirman las asignaciones hechas en el espectro de ¹H.

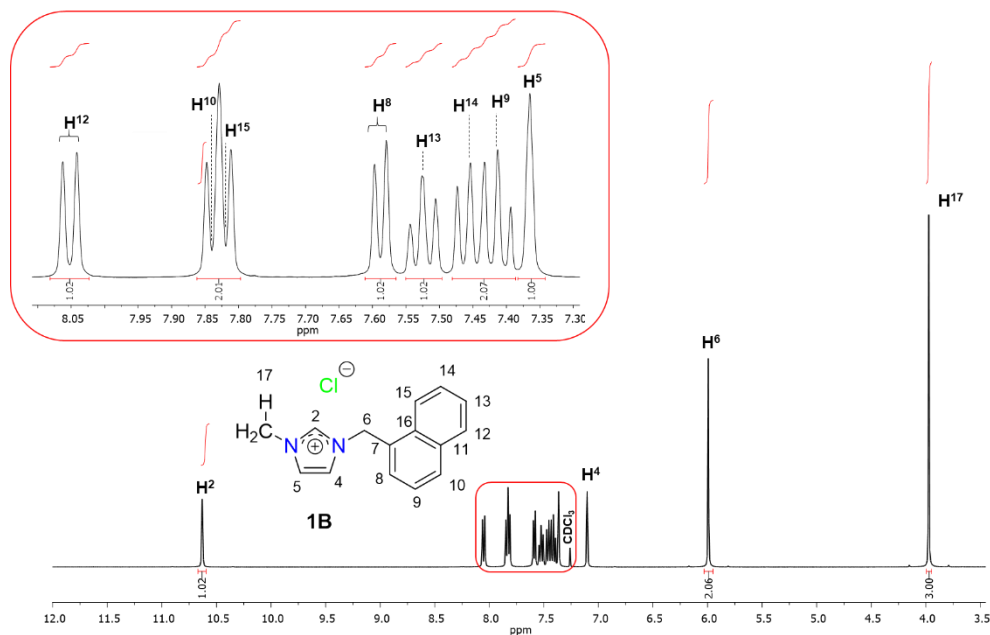


Figura III.8. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **1B** en CDCl₃ a t.a.

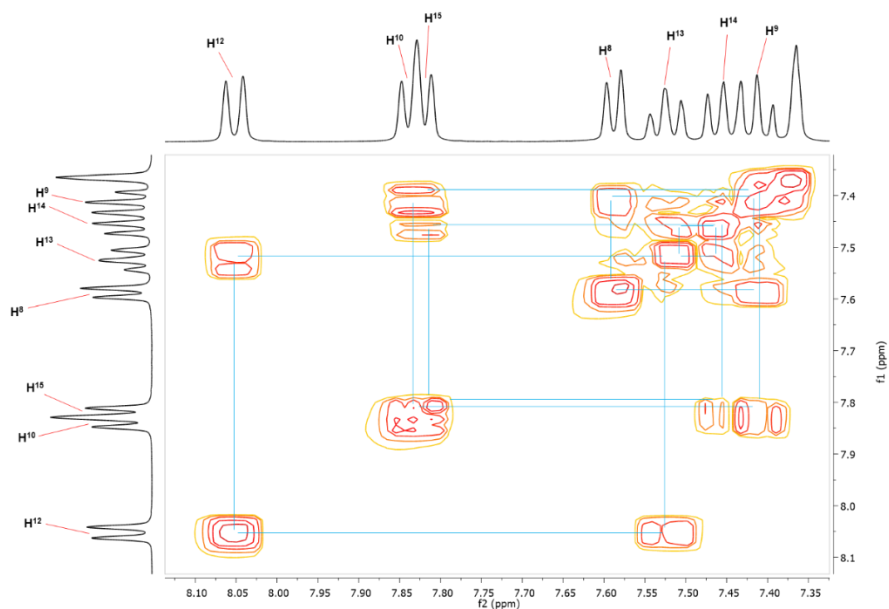


Figura III.9. Espectro de COSY del compuesto **1B** en CDCl₃ a t.a.

En la figura III.10 se muestra el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **1B**, en el cual se puede identificar la señal del C^2 en δ 138.1 ppm. En 133.9, 131.6, 130.8 ppm se pueden observar las señales pertenecientes a los carbonos de los anillos aromáticos del sustituyente naftilo C^{11} , C^{16} y C^{10} respectivamente; en 129.2 ppm se muestra una señal intensa correspondiente a las dos señales traslapadas de los C^{15} y C^8 ; C^7 aparece en 128.4 ppm y una señal correspondiente a C^{13} se muestra en 127.9 ppm; C^{14} muestra una señal en 126.7 ppm, C^9 en 125.6 ppm y C^{12} en 122.9 ppm. Igualmente, se pueden observar dos señales pertenecientes a C^5 y C^4 del fragmento imidazólico, en 122.9 ppm y 121.7 ppm respectivamente; la señal correspondiente a C^6 del fragmento CH_2 se muestra en 51.3 ppm y la del sustituyente metilo C^{17} en 36.7 ppm.

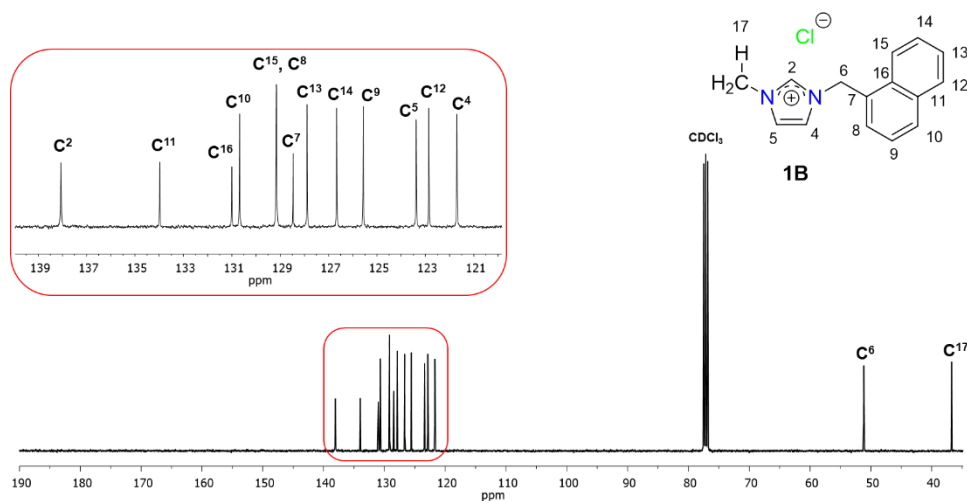


Figura III.10. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **1B** en CDCl_3 a t.a.

Se obtuvo el espectro en dos dimensiones, gHSQC, como apoyo para confirmar la correcta asignación de las señales previamente descritas de ^{13}C , en donde se puede observar la correlación entre las señales de H's y C's a un enlace para el compuesto **1B**, el espectro se muestra en la figura III.11. Se observa la correlación entre H^2 en 10.63 ppm con C^2 en 138.1 ppm, la correlación entre H^{12} en 8.06 ppm con C^{12} en 122.9 ppm, la correlación entre H^{10} en 7.84 ppm con C^{10} en 130.4 ppm, la correlación entre H^{15} en 7.82 ppm con C^{15} en 129.2 ppm, la correlación entre H^8 en 7.59 ppm con C^8 en 129.2 ppm, la correlación entre H^{13} en 7.52 ppm con C^{13} en 127.9 ppm, la correlación entre H^{14} en 7.46 ppm con C^{14} en 126.7 ppm, la correlación entre H^9 en 7.41 ppm con C^9 en 125.6 ppm, la correlación entre H^5 en 7.37 ppm con C^5 en 123.3 ppm, la correlación entre H^4 en 7.10 ppm con C^4 en

121.7 ppm, la correlación entre H⁶ en 6.00 ppm con C⁶ en 51.3 ppm y la correlación entre H¹⁷ en 3.98 ppm con C¹⁷ en 36.7 ppm.

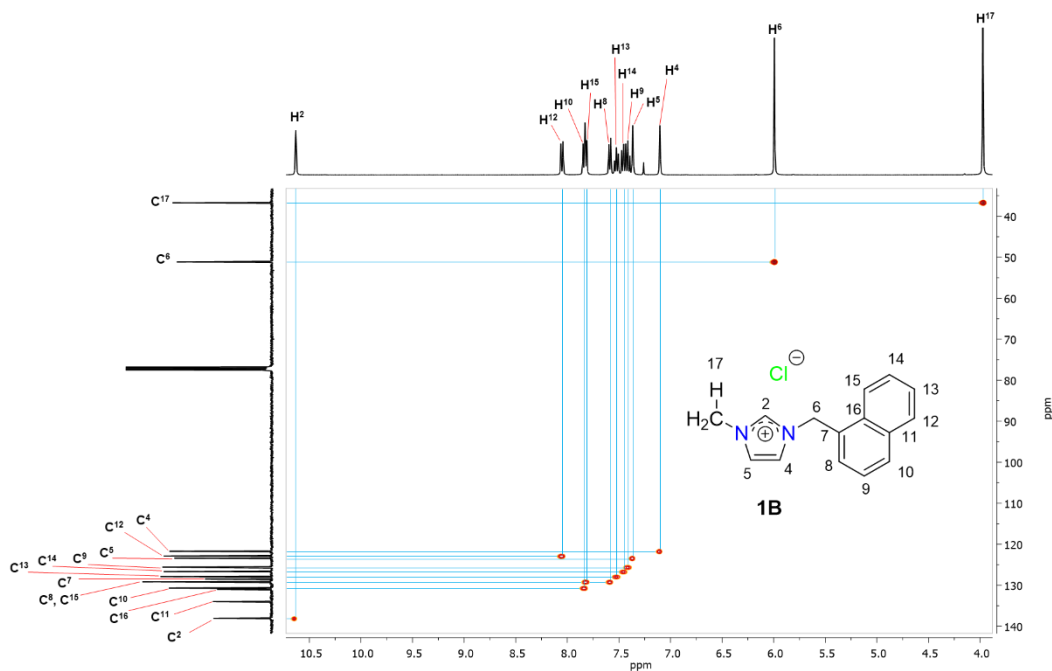


Figura III.11. Espectro de gHSQC del compuesto **1B** en CDCl₃ a t.a.

En el espectro en dos dimensiones gHMBC, del compuesto **1B**, figura III.12, se observa una correlación a tres enlaces entre H² en 10.63 ppm con C⁴, C⁵, C⁶ y C¹⁷ en 121.7, 123.3, 51.3 y 36.7 ppm respectivamente, H¹² en 8.06 ppm con una correlación a tres enlaces con C¹⁰ y C¹⁴ en 130.4 y 126.7 ppm respectivamente, así como también presenta una correlación a dos enlaces con C¹¹ en 133.9 ppm y a cuatro enlaces con C⁷ en 128.4 ppm, H¹⁰ en 7.84 ppm con tiene una correlación a tres enlaces con C⁸, C¹² y C¹⁶ en 129.2, 122.9 y 131.6 ppm respectivamente, de igual manera, presenta una correlación a dos enlaces con C⁹ y C¹¹ en 125.6 y 133.9 ppm respectivamente, H¹⁵ en 7.82 ppm tiene una correlación a tres enlaces con C¹³ en 127.9 ppm, H⁸ en 7.59 ppm presenta correlaciones a tres enlaces con C⁶ y C¹⁰ en 51.3 y 130.4 ppm respectivamente, igualmente, presenta una correlación a dos enlaces con C⁹ en 125.6 ppm, H¹³ en 7.52 ppm con una correlación a tres enlaces con C¹⁵ en δ 129.2 ppm y una correlación a dos enlaces con C¹⁶ en 131.6 ppm, H¹⁴ en 7.46 ppm con una correlación a tres enlaces con C¹² en 122.9 ppm, H⁹ en 7.41 ppm con una correlación a tres enlaces con C⁷ y C⁹ en 128.4 y 125.6 ppm respectivamente, H⁵ en 7.37 ppm con una correlación a tres enlaces con C², C⁵ y C¹⁷ en 138.1, 123.3 y 36.7 ppm

respectivamente, H⁴ en 7.10 ppm con una correlación de tres enlaces con C² y C⁶ en 138.1 y 51.3 ppm respectivamente, de igual manera, presenta una correlación a dos enlaces con C⁵ en 123.3 ppm, H⁶ en 6.00 ppm con una correlación a tres enlaces con C², C⁴, C⁸ y C¹⁶ en 138.1, 121.7, 129.2 y 131.6 ppm respectivamente, mientras que con C⁷ en 128.4 ppm presenta una correlación a dos enlaces. También es posible observar que H¹⁷ en 3.98 ppm presenta una correlación a tres enlaces con C² y C⁵ en 138.1 y 123.3 ppm respectivamente.

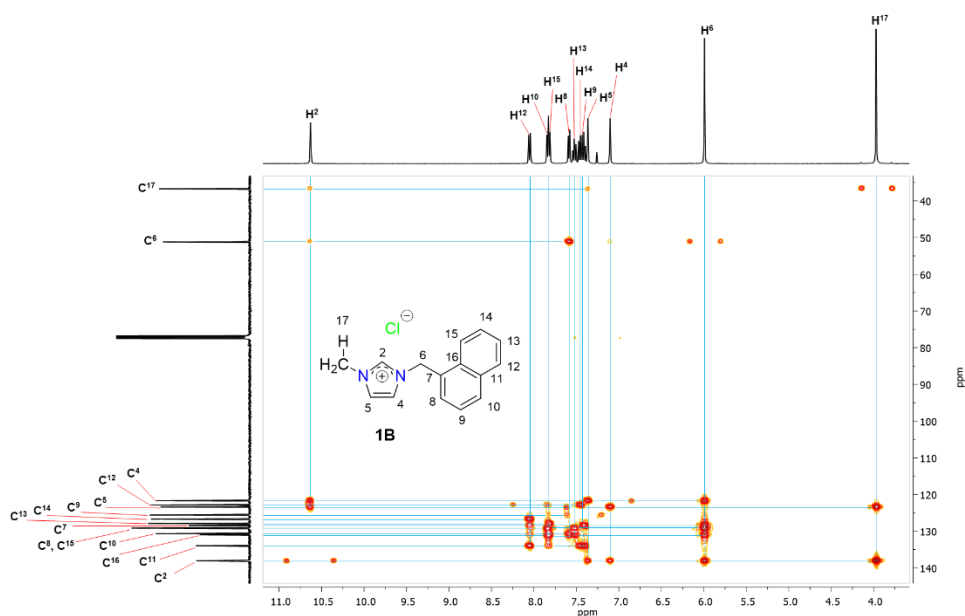
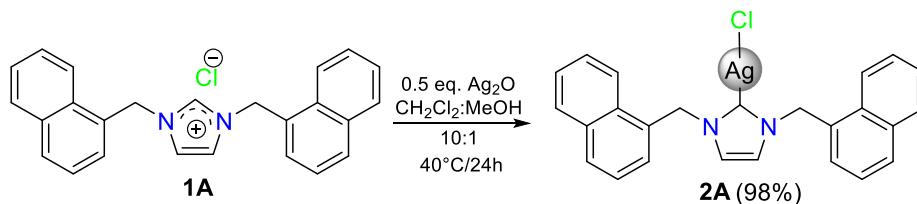


Figura III.12. Espectro de gHMBC del compuesto **1B** en CDCl₃ a t.a.

III.1.5 Complejo clorobis{1,3-(naftalen-1-ilmetil)imidazolil}plata(I), [Ag{(Naf)₂Imil}Cl] (**2A**).

El complejo [Ag{(Naf)₂Imil}Cl] (**2A**) fue obtenido con excelentes rendimientos mediante la reacción de **1A** con Ag₂O en una estequiometria 1:0.5 respectivamente y en ausencia de luz, como se muestra en el esquema III.3.

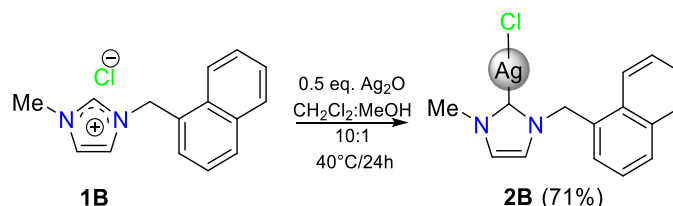


Esquema III.3. Síntesis del complejo clorobis{1,3-(naftalen-1-ilmetil)imidazolil}plata(I) (**2A**).

El carbeno NHC de plata(I) (**2A**) se obtuvo como un sólido fino de color blanco que presenta una estabilidad relativamente moderada al ser expuesto a la luz y al encontrarse en solución. **2A** presenta una estructura monocarbénica de acuerdo a la información obtenido por difracción de rayos X de monocristal, que se discutirá más adelante. La caracterización de este compuesto fue llevada a cabo por medio de distintas técnicas espectroscópicas, cuyos resultados se muestran más abajo.

III.1.6 Complejo cloro{1-metil-3-(naftalen-1-ilmetil)imidazolil}plata(I), [Ag{(Naf)Melmil}Cl] (**2B**).

El complejo [Ag{(Naf)Melmil}Cl] (**2B**) fue obtenido con buenos rendimientos mediante la reacción de **1B** con Ag₂O en una relación estequiométrica 1:0.5 respectivamente en ausencia de luz y mediante activación térmica, como se muestra en el esquema III.4.



Esquema III.4. Síntesis de cloro{1-metil-3-(naftalen-1-ilmetil)imidazolil}plata(I) (**2B**).

El carbeno NHC de plata(I) (**2B**) se obtuvo exitosamente como un sólido fino de color blanco que presenta una estabilidad relativamente baja al ser expuesto a la luz y al encontrarse en solución. **2B** también presenta una estructura monocarbénica de acuerdo con el estudio de difracción de rayos X de monocristal realizado, que se mencionará más adelante. La caracterización de este compuesto fue llevada a cabo por medio de distintas técnicas espectroscópicas, cuyos resultados se muestran a continuación.

III.1.7 Caracterización por espectroscopia de IR de **2A** y **2B**

En el espectro de IR del compuesto **2A**, figura III.13, se puede observar la banda de estiramiento C-H de sustituyente aromático naftilo en 3087 cm⁻¹ y de estiramiento C-H alifático del fragmento CH₂ en 3006-2942 cm⁻¹. También se presenta una banda de flexión fuera del plano C-H en 787 cm⁻¹. De igual forma, es posible observar que las bandas de

absorción correspondiente a $C-N=C^+$ y $C=N$ han desaparecido, lo que permite proponer la formación del complejo NHC de plata(I).

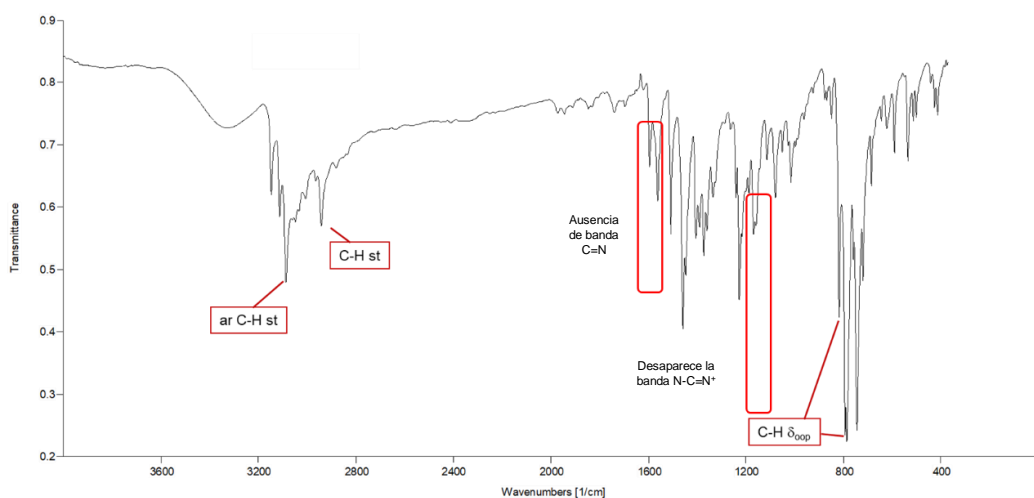


Figura III.13. Espectro de IR del compuesto **2A** en pastilla de KBr.

Se obtuvo el espectro de IR del compuesto **2B**, figura III.14, en el cual se puede observar la banda de estiramiento C-H de sustituyente aromático naftilo en $3093-3057\text{ cm}^{-1}$ y de estiramiento C-H alifático del fragmento CH_2 en $2923-2851\text{ cm}^{-1}$. También, se presenta una banda de flexión fuera del plano C-H en 786 cm^{-1} . De igual forma, es posible observar que la banda de estiramiento $C=N$ y la banda de absorción correspondiente a $C-N=C^+$ han desaparecido, indicando la formación del complejo NHC de plata(I).

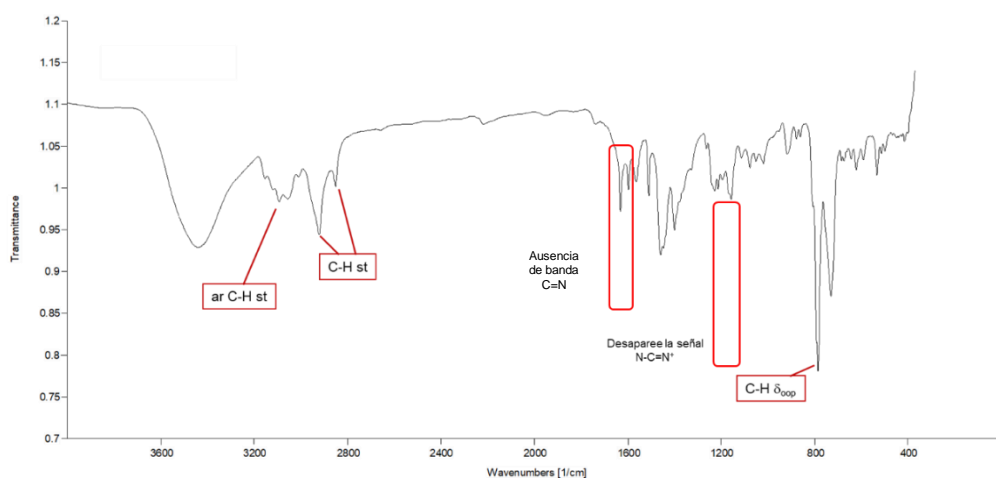


Figura III. 14. Espectro de IR del compuesto **2B** en pastilla de KBr.

III.1.8 Caracterización por espectroscopia RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2A** y **2B**

En la figura III.15 se muestra el espectro de RMN de ^1H del compuesto **2A**, en el cual ya no se observa la señal correspondiente a H^2 , lo que permite sugerir la formación del carbeno NHC de Ag(I) . Se pueden observar las señales dobles de H^{12} , H^{15} y H^{10} en 7.86 ppm ($^3J_{\text{H}^{12}-\text{H}^{13}} = 8.47$ Hz), 7.75 ppm ($^3J_{\text{H}^{15}-\text{H}^{13}} = 8.14$ Hz) y 7.69 ppm ($^3J_{\text{H}^{10}-\text{H}^{13}} = 8.22$ Hz) respectivamente, así como un conjunto de señales de tipo doble de dobles, en 7.39 ppm correspondiente a H^{14} ($^3J_{\text{H}^{14}-\text{H}^{13,15}} = 7.52$ y 8.14 Hz) y H^{13} en 7.30 ppm ($^3J_{\text{H}^{13}-\text{H}^{12,9}} = 8.47$ y 7.52 Hz), por último, la señal correspondiente a H^9 en 7.24 ppm ($^3J_{\text{H}^9-\text{H}^{8,10}} = 7.00$ y 8.22 Hz). En 7.11 ppm ($^3J_{\text{H}^8-\text{H}^9} = 7.00$ Hz) se muestra a H^8 como una señal doble. Igualmente, se puede observar la señal de H^4 en 6.76 ppm y a H^6 , del fragmento CH_2 en 5.70 ppm, como señales simples. De manera general se puede observar que la formación y coordinación del carbeno NHC hacia Ag(I) generó un cambio en los desplazamientos químicos hacia frecuencias más bajas.

Se obtuvo el espectro de dos dimensiones homonucleares para confirmar la asignación del espectro de ^1H . En la figura III.16 se muestra el espectro gCOSY del compuesto **2A**, donde se pueden observar las correlaciones entre H^{12} en 7.86 ppm con H^{13} en 7.30 ppm, las correlaciones entre H^{10} en 7.69 ppm con H^9 en 7.24 ppm, las correlaciones entre H^{15} en 7.75 ppm con H^{14} en 7.39 ppm, las correlaciones entre H^8 en 7.11 ppm con H^9 en 7.24 ppm y las correlaciones entre H^{13} en 7.30 ppm con H^{14} en 7.39 ppm.

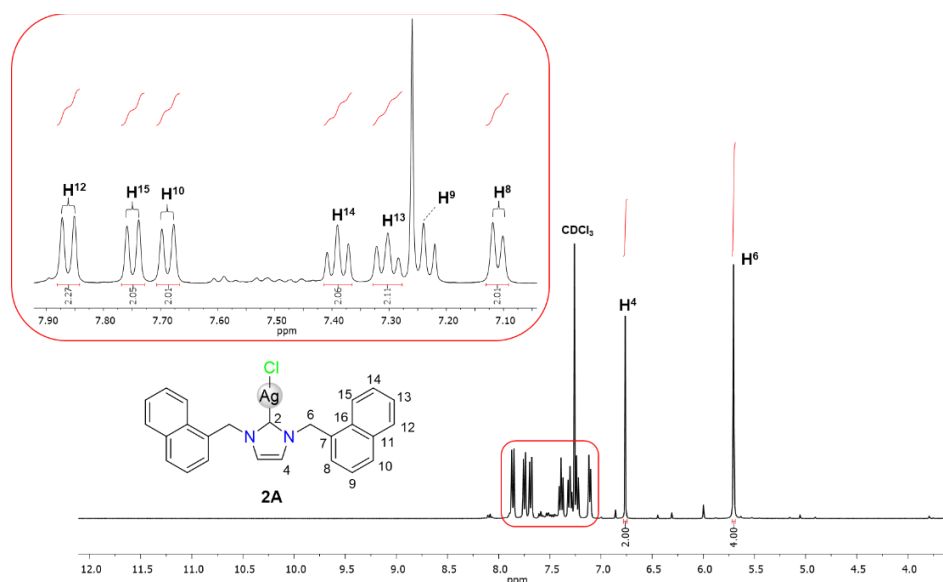


Figura III.15. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **2A** en CDCl_3 .

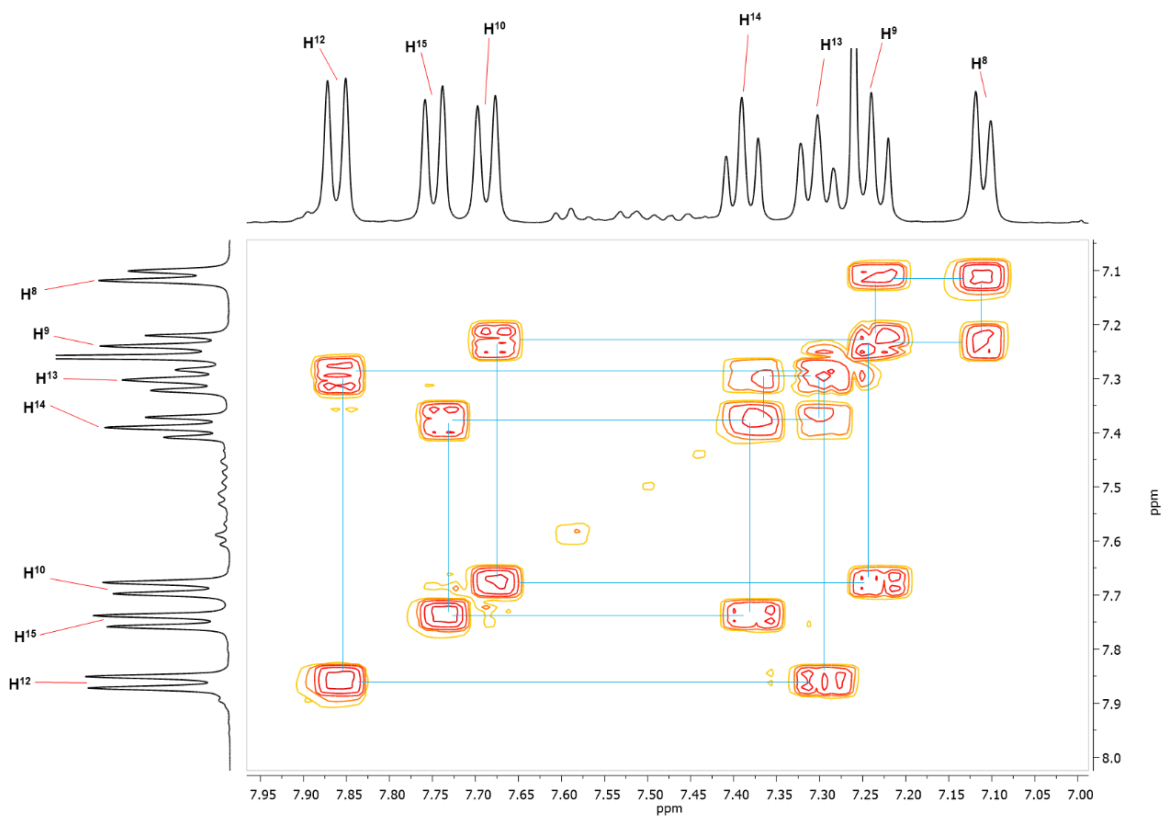


Figura III.16. Espectro de COSY del compuesto **2A** en CDCl_3 .

En la figura III.17 se muestra el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2A**, en el cual se puede identificar, a frecuencias altas, la señal del C^2 en 185.1 ppm, lo cual confirma la coordinación del átomo de carbono carbénico hacia la Ag. También se pueden observar las señales pertenecientes a los anillos aromáticos de los sustituyentes naftilo, con señales de C^{11} a 133.9 ppm, C^{16} en 131.8 ppm, C^7 en 131.1 ppm, C^{10} a 129.8 ppm, C^{15} en 128.8 ppm, C^8 a 127.1 ppm, C^{13} en 127.0 ppm, C^{14} a 126.2 ppm, C^9 en 125.6 ppm y a C^{12} en 123.3 ppm. Igualmente, se muestra a C^4 del fragmento imidazólico, en 121.2 ppm y a C^6 del fragmento CH_2 , en 53.7 ppm. De manera general, se puede observar que las señales correspondientes a los carbonos más cercanos a C^2 sufrieron mayores cambios hacia frecuencias más altas en su desplazamiento químico en comparación con la sal de partida, mientras que los más alejados se mantuvieron casi sin cambios, con desplazamientos químicos muy similares a los que presentan en el compuesto **1A**.

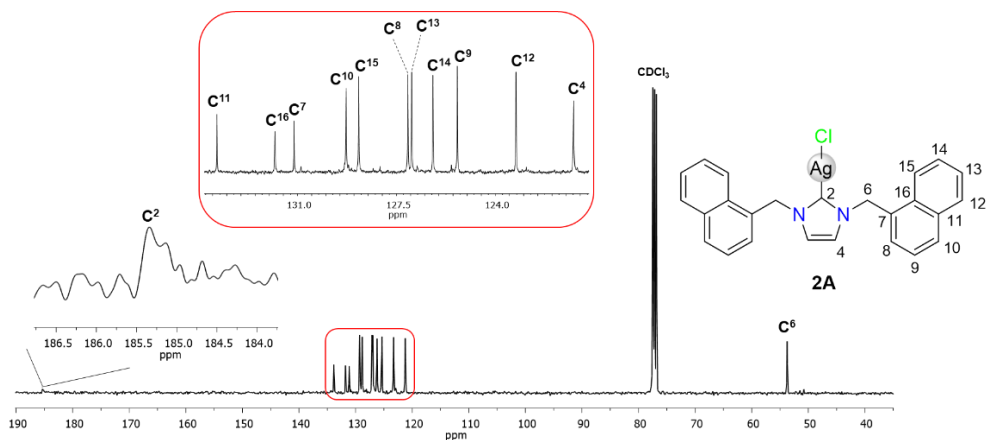


Figura III.17. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2A** en CDCl_3 .

Se obtuvo el espectro en dos dimensiones, HSQC, para confirmar la correcta asignación de las señales de ^{13}C , en donde se puede observar la correlación entre las señales de H's y C's para el compuesto **2A**, el cual se muestra en la figura III.18. Se observa la correlación entre H^{12} en 7.86 ppm con C^{12} en 123.3 ppm, la correlación entre H^{15} en 7.75 ppm con C^{15} en 128.8 ppm, la correlación entre H^{10} en 7.69 ppm con C^{10} en 129.8 ppm, la correlación entre H^{14} en 7.39 ppm con C^{14} en 126.2 ppm, la correlación entre H^{13} en 7.30 ppm con C^{13} en 127.0 ppm, la correlación entre H^9 en 7.24 ppm con C^9 en 125.6 ppm, la correlación entre H^8 en 7.11 ppm con C^8 en 127.1 ppm, la correlación entre H^4 en 6.76 ppm con C^4 en 121.2 ppm y la correlación entre H^6 en 5.70 ppm con C^6 en 53.7 ppm.

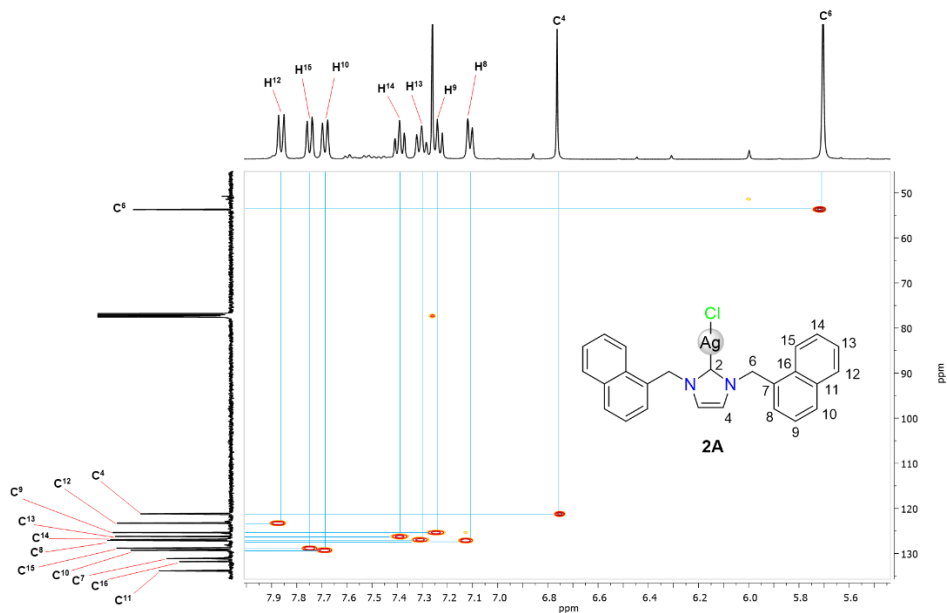


Figura III.18. Espectro de gHSQC del compuesto **2A** en CDCl_3 .

El espectro en dos dimensiones gHMBC, figura III.19, fue obtenido para realizar la correcta asignación, sobre todo, de las señales de los carbonos cuaternarios del compuesto **2A**, en donde se muestra una correlación a tres enlaces entre H¹² en 7.86 ppm con C¹⁴ en 126.2 ppm y una correlación a dos enlaces con C¹¹ en 133.9 ppm, H¹⁵ en 7.75 ppm con una correlación a tres enlaces con C⁷ y C¹³ en 131.1 y 127.0 ppm respectivamente, H¹⁰ en 7.69 ppm con una correlación a tres enlaces con C⁸ y C¹⁶ en 127.1 y 131.8 ppm respectivamente, H¹⁴ en 7.39 ppm con correlación a tres enlaces con C¹² y C¹⁶ en 123.3 y 131.8 ppm respectivamente, H¹³ en 7.30 ppm con una correlación a tres enlaces con C¹⁵ en 128.8 ppm y una correlación a cuatro enlaces con C¹⁶ en 131.8 ppm, H⁹ en 7.24 ppm con un correlación a tres enlaces con C⁷ y C¹¹ en 131.1 y 133.9 ppm respectivamente, H⁸ en 7.11 con C⁶, C¹⁰ y C¹⁶ en 53.7, 129.8, 131.8 ppm respectivamente. También es posible observar la correlación a tres enlaces de H⁶ en 5.70 ppm con C², C⁴, C⁸ y C¹⁶ en 185.1, 121.2, 127.1 y 131.8 ppm respectivamente, cabe mencionar que H⁴ no presenta una correlación con otros átomos a múltiples enlaces.

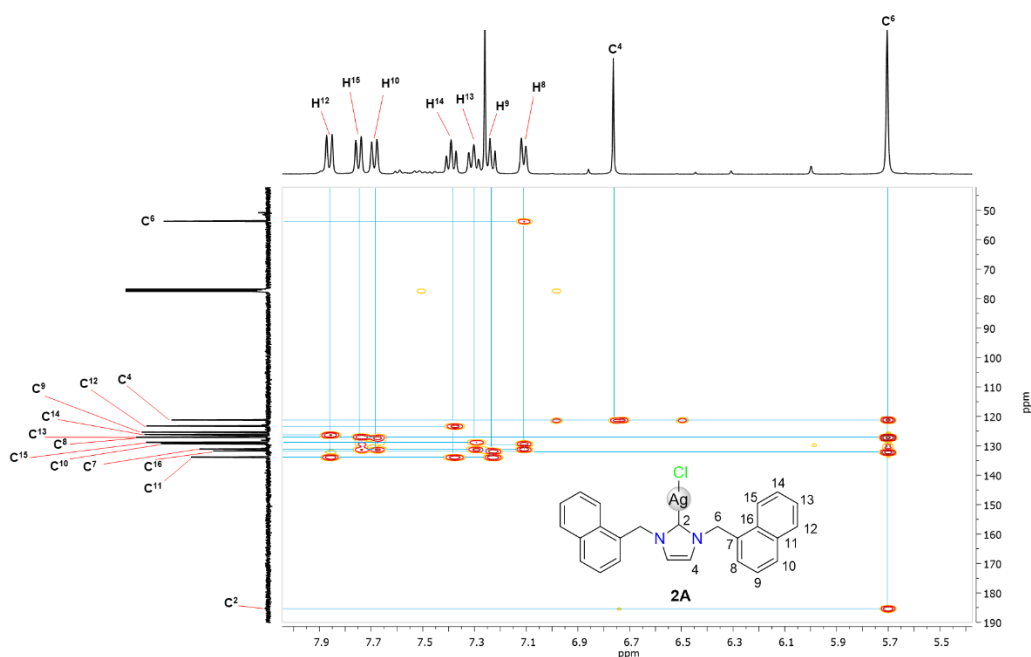


Figura III.19. Espectro de gHMBC del compuesto **2A** en CDCl₃.

En la figura III.20 se muestra el espectro de RMN de ¹H de **2B**, en donde ya no se observa la señal correspondiente a H², lo que permite proponer la formación del complejo de plata(I). Se pueden observar las señales correspondientes a H¹² y H¹⁵ como señales múltiples en 7.85 y 7.80 ppm respectivamente, mientras que H¹⁰ se observa como una señal

doble en 7.76 ppm ($^3J_{H^1-H^1} = 8.28$ Hz). En el caso de H^{14} , que se encuentra en 7.44 ppm y de H^{13} en 7.42 ppm, presentan señales múltiples. También es posible identificar la señal doble de dobles de H^9 en 7.35 ppm ($^3J_{H^9-H^{8,10}} = 7.12$ y 8.28 Hz), mientras que H^8 presenta una señal doble en 7.21 ppm ($^3J_{H^1-H^1} = 7.12$ Hz). Como es de esperar, H^4 y H^5 aparecen como señales dobles en 6.95 ($^3J_{H^1-H^1} = 1.74$ Hz) y 6.84 ($^3J_{H^1-H^1} = 1.74$ Hz) ppm respectivamente. Finalmente, H^6 y H^{17} se observan como señales simples en 5.65 y 3.79 ppm respectivamente.

Se obtuvo el espectro de dos dimensiones homonucleares para corroborar la asignación del espectro de 1H . En la figura III.21 se muestra el espectro gCOSY del compuesto **2B**, donde se pueden observar las correlaciones entre H^{12} en 7.85 ppm con H^{13} en 7.42 ppm, las correlaciones entre H^{10} en 7.74 ppm con H^9 en 7.35 ppm, las correlaciones entre H^{15} en 7.85 ppm con H^{14} en 7.44 ppm, las correlaciones entre H^8 en 7.21 ppm con H^9 en 7.35 ppm, las correlaciones entre H^{13} en 7.42 ppm con H^{14} en 7.44 ppm y las correlaciones entre H^4 en 6.95 ppm y H^5 en 6.84 ppm.

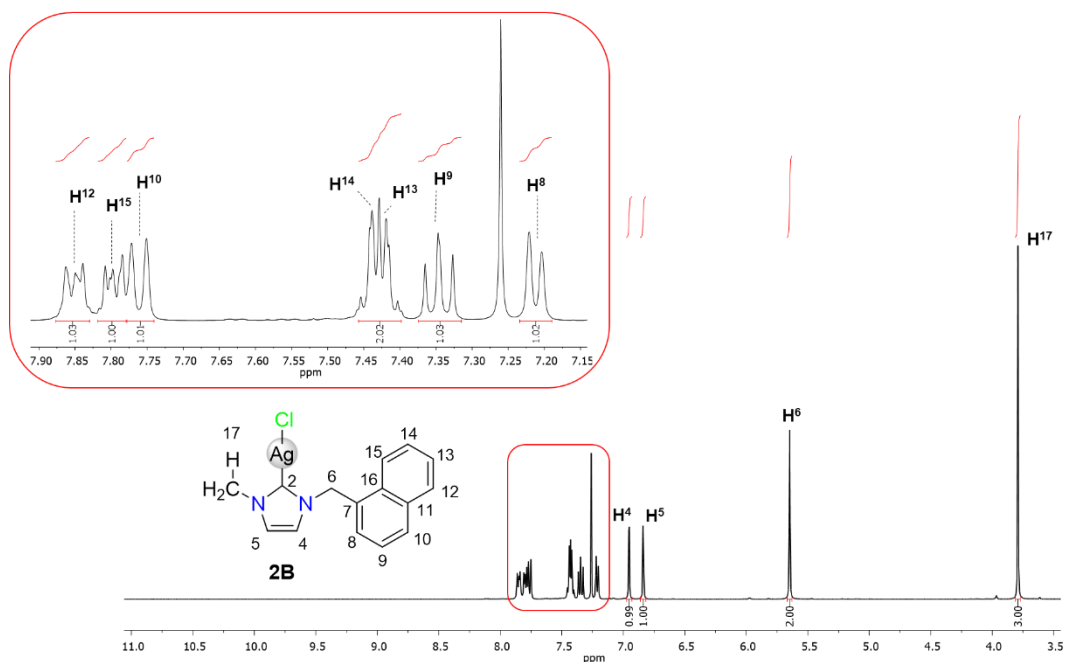


Figura III.20. Espectro de RMN de 1H del compuesto **2B** en $CDCl_3$.

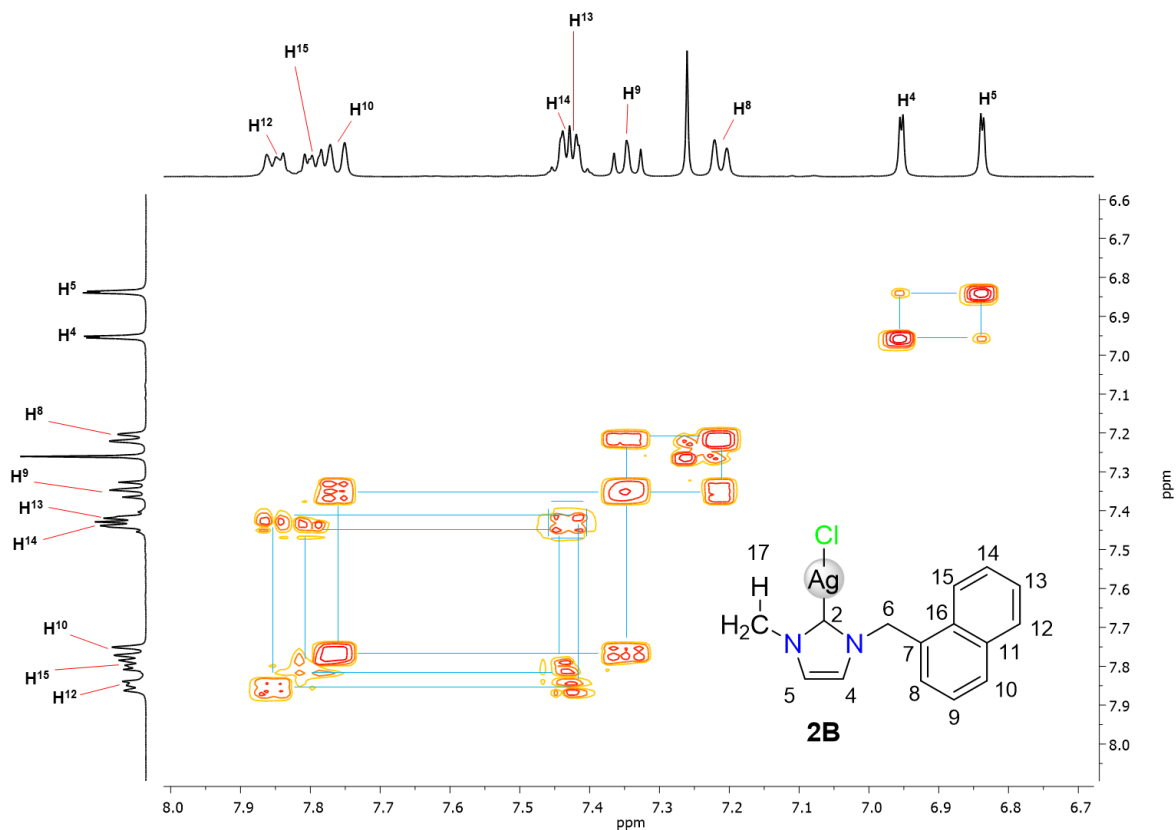


Figura III.21. Espectro de COSY del compuesto **2B** en CDCl_3 .

En la figura III.22 se muestra el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2B**, en el cual se puede identificar, a frecuencias altas el C^2 en δ 182.5 ppm, indicativo de la coordinación del átomo de carbono carbénico hacia la Ag. También es posible observar las señales correspondientes a los anillos aromáticos del sustituyente naftilo de C^{11} , C^7 y C^{16} con intensidad moderada en 133.8, 131.2 y 131.0 ppm respectivamente, mientras que C^{15} , presenta una señal intensa en 129.5 ppm; en el caso de C^8 y C^{13} , se pueden identificar dos señales muy juntas entre sí en 127.2 y 127.1 ppm respectivamente, por último, las señales de C^9 , C^{14} , C^8 y C^{12} se encuentran en 127.5, 126.4, 125.4 y 122.8 ppm respectivamente, todas con una intensidad similar. Las señales correspondientes a los carbonos del fragmento imidazólico C^4 y C^5 , se encuentran respectivamente a 122.4 y 121.2 ppm; y en el caso de C^{17} , su señal asociada puede ser observada en 39.1 ppm.

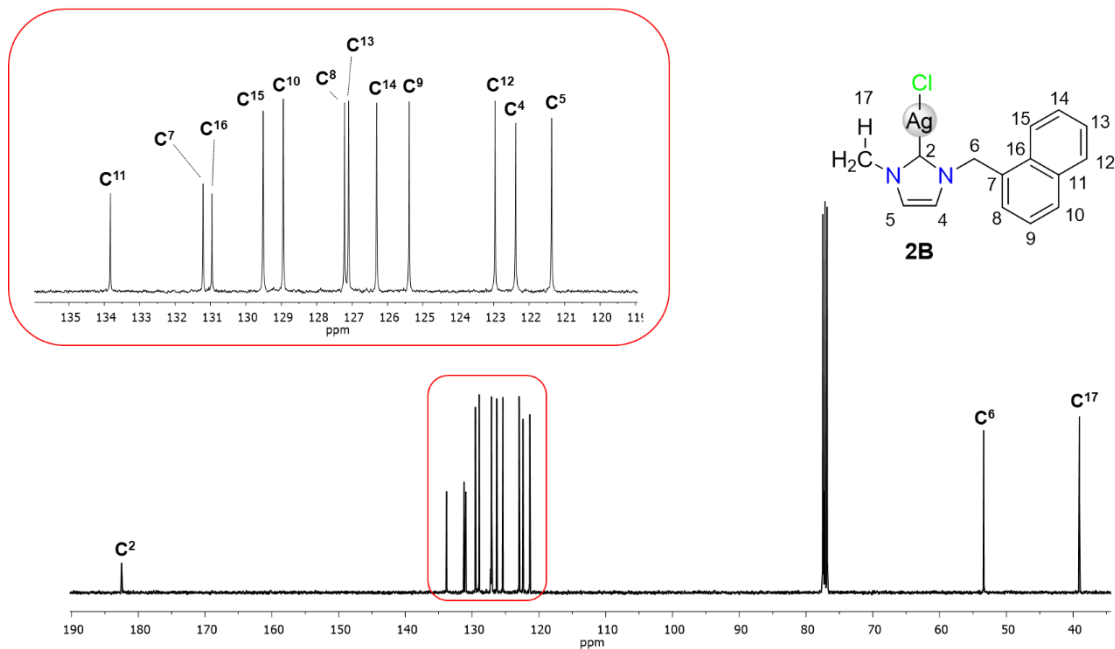


Figura III.22. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2B** en CDCl_3 .

El espectro en dos dimensiones, HSQC se obtuvo para confirmar la correcta asignación de las señales previamente descritas. En donde se pueden observar las correlaciones entre las señales de H's y C's para el compuesto **2B**, el cual se muestra en la figura III.23. En el fragmento naftilo se observan las correlaciones entre H^{12} a 7.85 ppm con C^{12} en 123.0 ppm, H^{15} a 7.80 ppm con C^{15} en 129.5 ppm y H^{10} a 7.76 ppm con C^{10} en 129.0 ppm; también se puede observar que H^{14} en 7.44 ppm presenta una correlación con C^{14} en 126.3 ppm, mientras que H^{13} en 7.42 ppm tiene una correlación con C^{13} en 127.1 ppm; en el caso de H^9 a 7.35 ppm, se encuentra su correlación con C^9 en 125.4 ppm. En cuanto a la región imidazólica, se puede observar una correlación entre H^4 en 6.95 ppm y C^4 en 122.4 ppm, y una correlación entre H^5 a 6.84 ppm y C^5 en 121.4 ppm. Por último, se presenta una correlación entre H^6 en 5.65 ppm y C^6 a 53.4 ppm en el fragmento CH_2 y una correlación entre H^{17} en 3.79 ppm y C^{17} a 39.1 ppm en el sustituyente metilo.

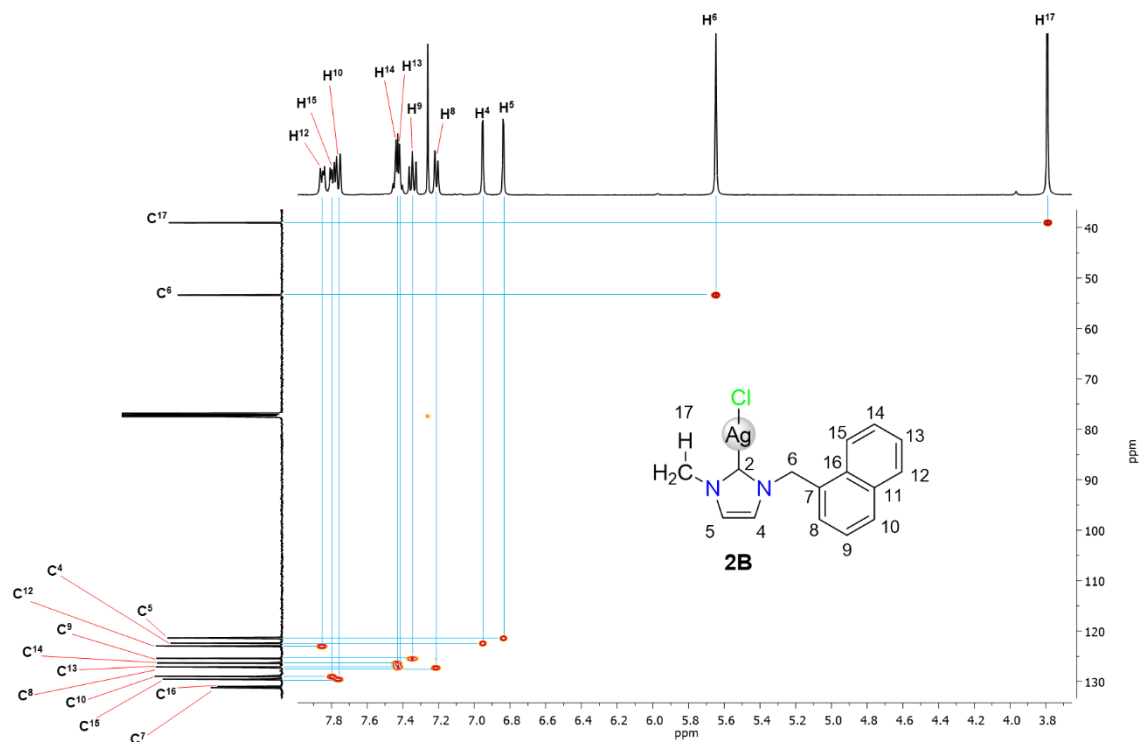


Figura III.23. Espectro de gHSQC de **2B** en CDCl_3 .

El espectro en dos dimensiones gHMBC mostrado en la figura III.24, se obtuvo para asignar las señales de los carbonos cuaternarios y para confirmar la asignación de las señales previamente descritas del compuesto **2B**, en donde se muestra una correlación a tres enlaces de H^{12} en 7.85 ppm con C^{14} en 126.3 ppm y de H^{15} en 7.80 ppm con C^{13} en 129.5 ppm; H^{10} en 7.76 ppm presenta una correlación a tres enlaces con C^{16} en 131.0 ppm, mientras que H^9 en 7.35 ppm, presenta una correlación a tres enlaces con C^7 en 131.2 ppm y con C^{11} en 133.8 ppm. También se puede observar la correlación a tres enlaces entre H^8 en 7.21 ppm con C^6 en 53.4 ppm y con C^{16} en 131.0 ppm, así como la correlación a dos enlaces de H^4 en 6.95 ppm con C^5 en 121.4 ppm y de H^5 en 6.84 ppm a dos enlaces con C^4 en 122.4 ppm. En el caso de H^6 en 5.65 ppm, se observa su correlación a tres enlaces con C^4 , C^{16} , C^8 y C^2 en 122.4, 131.0, 127.2 y 182.5 ppm respectivamente. Por último, H^{17} presenta correlaciones a tres enlaces con C^5 121.4 y C^2 en 182.5 ppm respectivamente.

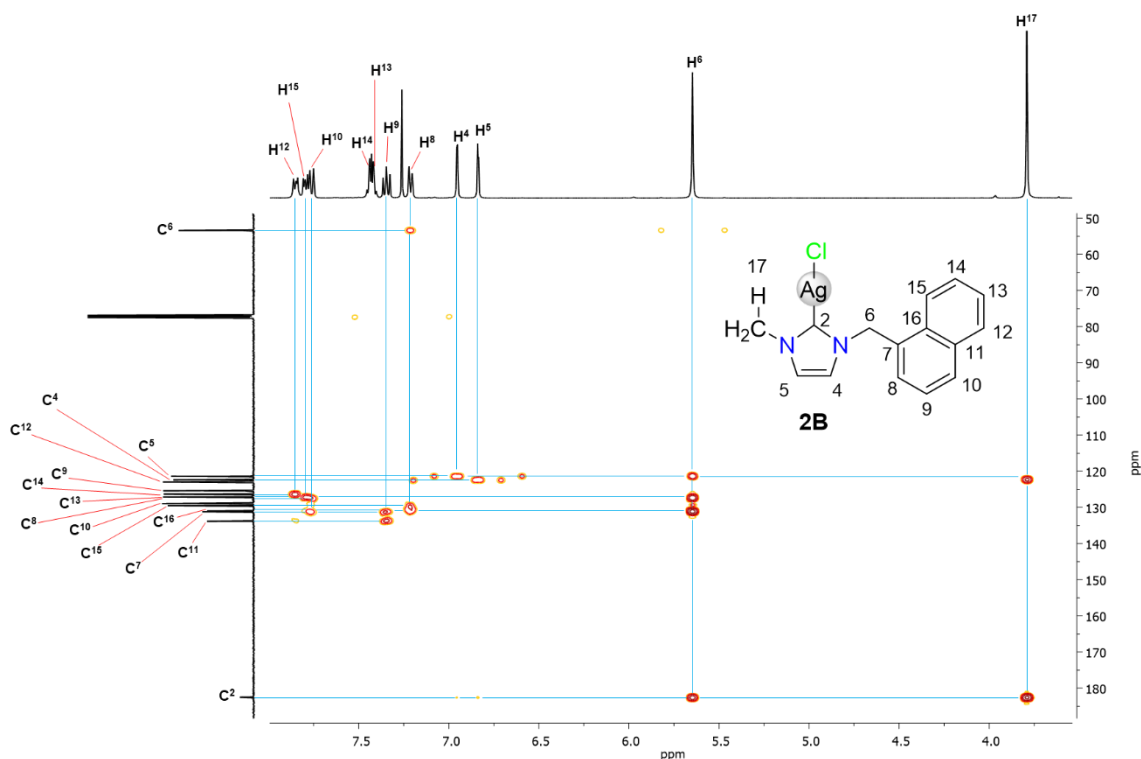


Figura III.24. Espectro de gHMBC de **2B** en CDCl_3 .

III.1.9 Caracterización por difracción de rayos X (DRX) de monocristal de **1A**, **1B**, **2A** y **2B**.

Los cristales adecuados de los compuesto **1A** y **1B** fueron obtenidos por evaporación lenta de una mezcla de acetona/agua y de MeOH/MeCN respectivamente, lo que permitió llevar a cabo estudios por difracción de rayos X de monocristal (DRX).

El compuesto **1A** cristalizó en un sistema triclinico con grupo espacial $P-1$, la estructura obtenida en estado sólido coincide con la propuesta estructural realizada mediante los datos obtenidos de su caracterización en solución, cabe mencionar que se observó una molécula de agua de cristalización en la estructura. La unidad asimétrica contiene solamente una molécula de la sal y en la celda unitaria se encuentran 2 cationes de imidazolio, 2 del anión cloruro y 2 de agua. En la Figura III.25 se muestra la estructura molecular ORTEP del compuesto en donde es posible observar que los sustituyentes de los átomos de nitrógeno correspondientes al grupo naftalenil se encuentran orientados en sentidos opuestos hacia atrás y hacia adelante del plano formado por el anillo de imidazolio. Se observan ángulos de enlace N1-C4-C5 de 112.33° y N2-C15-C16 de 113.54° y las

distancias de enlace C1-N1 de 1.332 (Å) y C1-N2 de 1.329 (Å) no presentan una diferencia significativa entre ellas, lo cual permite proponer que la carga de los átomos de nitrógeno se encuentra deslocalizada entre los átomos N1-C1-N2 dentro del anillo de imidazolio, ver tabla A. La estructura es similar a la de su compuesto análogo derivado de benzimidazolio {BzNf₂}Cl [19].

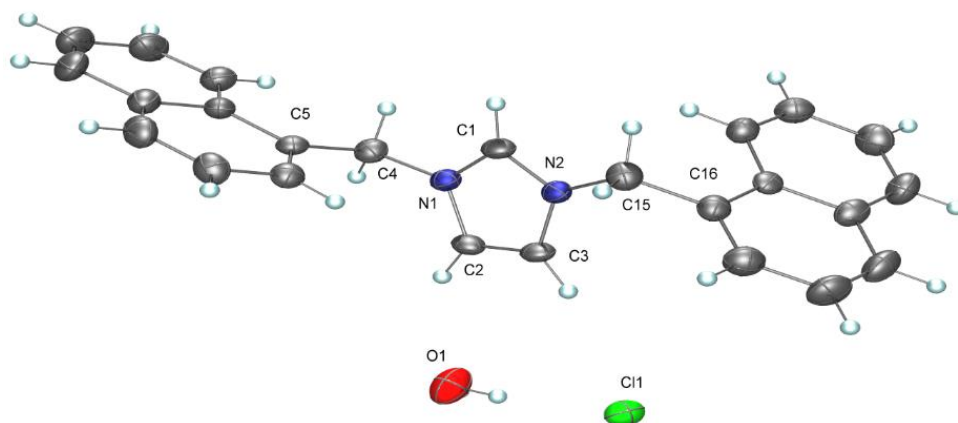


Figura III.25. Estructura ORTEP del compuesto **1A** con elipsoides mostradas a un nivel de probabilidad del 30%.

El compuesto **1B** cristalizó en un sistema cristalino monoclinico con un grupo espacial $P2_1/c$. La estructura del estado sólido coincide con la propuesta estructural realizada en solución, de igual forma se observó una molécula de agua de cristalización en la estructura. La unidad asimétrica contiene solamente una molécula del compuesto y en la celda unitaria se encuentran 4 unidades del catión de imidazolio, 4 del anión cloruro y 4 de agua. En la Figura III.26.se muestra la estructura molecular ORTEP del compuesto en donde es posible observar que el grupo naftil se encuentra orientado de forma perpendicular al plano formado por el anillo de imidazolio, con un ángulo entre planos de 88.29°, ver figura III.27b. Asimismo, se observa un ángulo de enlace N1-C4-C5 de 111.10° y las distancias de enlace C1-N1 de 1.319 (Å) y C1-N2 de 1.321 (Å) no presentan una diferencia significativa entre ellas, lo cual permite proponer que la carga de los átomos de nitrógeno se encuentra deslocalizada entre los átomos N1-C1-N2 dentro del anillo de imidazol, ver tabla III.1.

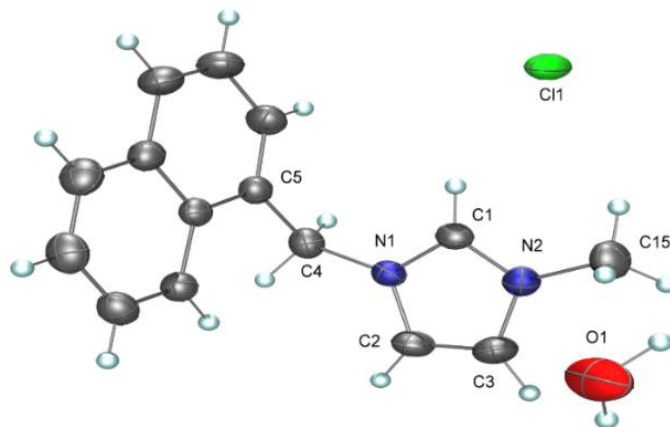


Figura III.26. Estructura ORTEP del compuesto **1B** con elipsoides mostradas a un nivel de probabilidad del 30%.

En el empaquetamiento de las estructuras cristalinas tanto de **1A** como de **1B** se encontraron interacciones no covalentes $H\cdots Cl$ con las moléculas de H_2O y el anillo de imidazol que dan estabilidad a las estructuras cristalinas. Para el compuesto **1A** las distancias de no-enlace tuvieron valores de 2.611, 2.756, 2.285 y 2.392 Å entre el Cl1 y los H1 y H3 del anillo de imidazolio y ambos hidrógenos de la molécula de H_2O respectivamente. Mientras que para **1B** las distancias de no-enlace tuvieron valores de 2.574, 2.720, 2.2852 y 2.221 Å entre el Cl1 y los H1 del anillo de imidazolio, H4 del grupo metileno y ambos hidrógenos de la molécula de H_2O respectivamente. En todos los casos los valores son menores que la suma de los radios de van der Waals de los dos átomos, [$\Sigma_{vdW}(H, Cl) = 3.09$ Å], pero mayores que la suma de sus radios covalentes [$\Sigma_{cov}(H, Cl) = 1.33$ Å]. Asimismo, se observa una interacción débil intermolecular de apilamiento de tipo $\pi-\pi$ desplazada entre uno de los anillos de seis miembros de los sustituyentes naftil, cuya distancia entre centroides es de 3.909 Å, este valor es ligeramente mayor a los descritos en la literatura con valores entre 3.5 y 4.0 Å [28] ver Figura III.27b, c y d.

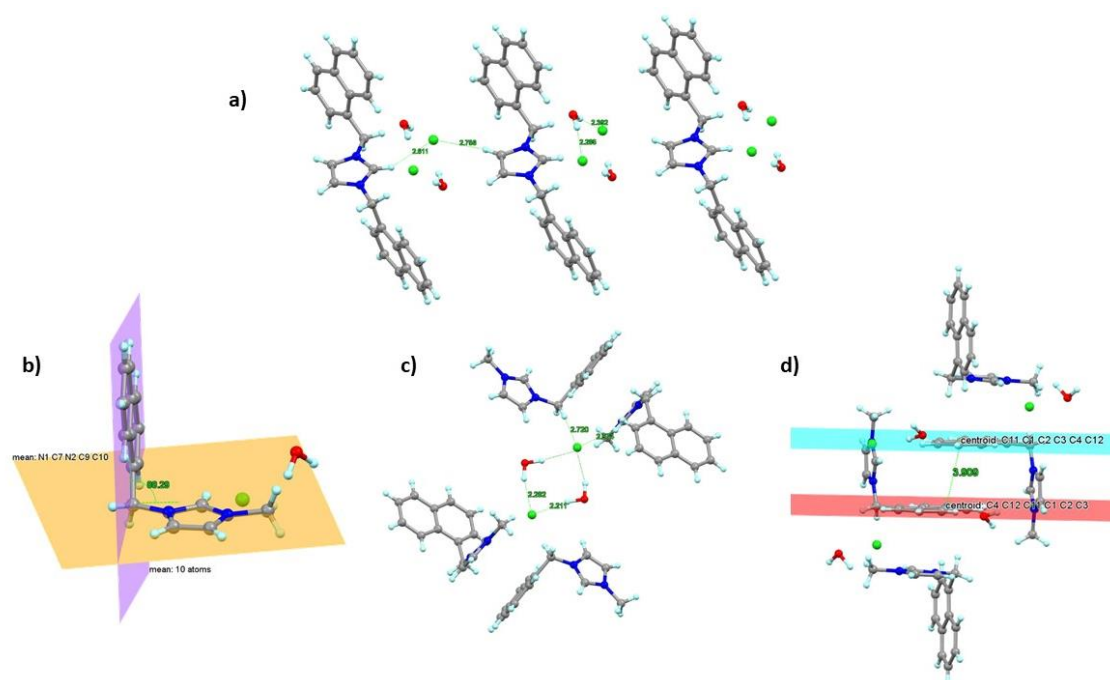


Figura III.27. Interacciones intermoleculares observadas en los compuestos (a) **1A** y (b-d) **1B**.

Cristales adecuados de **2A** se obtuvieron por evaporación lenta CH_2Cl_2 /tolueno 5:1. El compuesto **2A** cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial $P2_1/c$, la estructura del sólido cristalino coincide con la propuesta estructural realizada mediante los datos obtenidos de su análisis en solución, se encontraron cuatro moléculas en la unidad asimétrica. En la figura III.28 se muestra el diagrama ORTEP de **2A**, en donde se observa como una especie monocarbénica y la geometría alrededor del átomo de plata es lineal distorsionada de acuerdo con el ángulo de enlace C1-Ag1-Cl1 de $174.95(12)$ cercano a 180° . Por otro lado, la distancia de enlace $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-Ag1}$ es de $2.075(4)$ Å y las distancias C-N1 son similares cuyos valores se encuentran entre $1.331(5)$ y $1.349(5)$ Å, en la tabla III.1 se enlistan las distancias de enlace más importantes de la molécula.

Fue posible cristalizar al compuesto **2B** por evaporación lenta en CH_2Cl_2 , los cristales fueron analizados por DRX; sin embargo, la muestra no fue adecuada para obtener datos estructurales de buena calidad, por lo que solo fue posible obtener el modelo de conectividad que se muestra en la figura III.29, y que también concuerda con la estructura propuesta en solución.

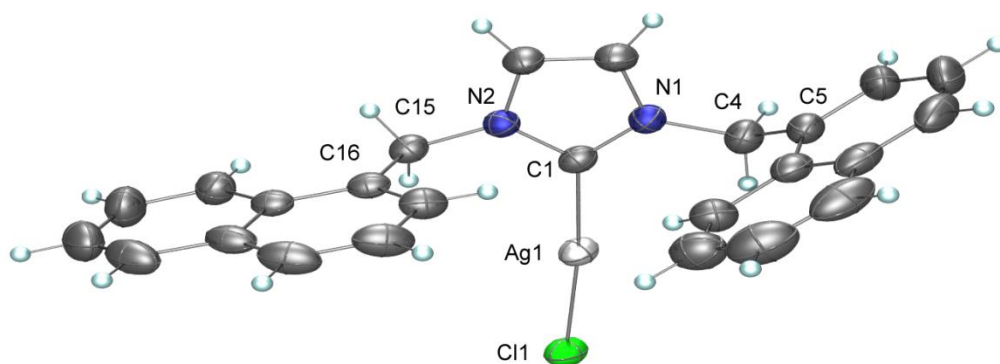


Figura III.28. Estructura ORTEP del compuesto **2A** con elipsoides mostradas a un nivel de probabilidad del 30%.

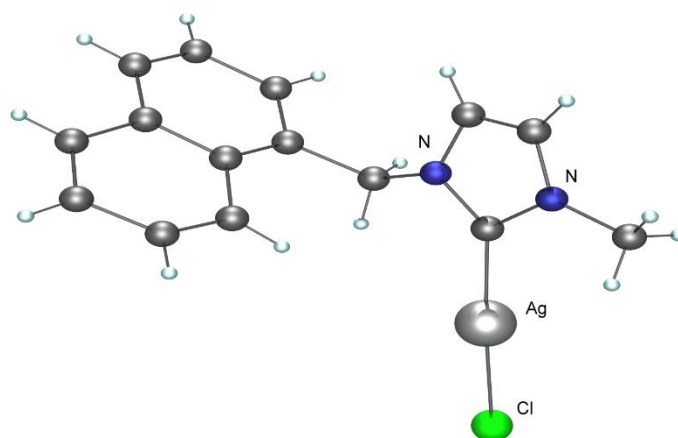


Figura III.29. Estructura molecular de **2B**.

Tabla III.1. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) del compuesto **1A**, **1B** y **2A**.

Distancias de enlace (Å)	1A	1B	2A
C1-N1	1.332 (5)	1.319 (2)	1.331(5)
C1-N2	1.329 (4)	1.321 (2)	1.349(5)
Ag1-C1	-	-	2.075(4)
Ag1-Cl1	-	-	2.3217(12)
Ángulos de enlace (°)			
N1-C4-N5	112.3(3)	111.10(14)	114.6(4)
N2-C15-C16	113.5(3)	-	114.1(3)
C1-Ag1-Cl1	-	-	174.95(12)

Los datos de las colecciones cristalográficas de todos los compuestos se muestran en el Apéndice.

III.2 Conclusiones

Se llevó a cabo la síntesis las sales de imidazolio simétrica [(Naf)₂lmo]Cl (**1A**) y asimétrica [(Naf)Melmo]Cl (**1B**) derivadas del grupo funcional naftenilmetilo con buenos rendimientos. La metodología sintética en dos pasos mostró ser la más eficiente para la síntesis de **1A**. El menor rendimiento de **1B** respecto de **1A** podría ser atribuido a una menor basicidad del par de electrones sobre el átomo de nitrógeno de la especie 1-metilimidazol que de la especie 1-(naftalen-1-ilmetil)imidazol.

Las sales presentaron una buena reactividad para la formación de carbenos metálicos de plata, bajo la metodología empleada a partir de óxido de plata en una mezcla de disolventes diclometano-metanol se pudo sintetizar a los complejos NHC de plata(I) [Ag{(Naf)₂lmi}Cl] (**2A**) y [Ag{(Naf)Melmi}Cl] (**2B**) en buenos rendimientos.

Todos los compuestos fueron caracterizados en solución por RMN de ¹H, ¹³C{¹H} en una y dos dimensiones, y en estado sólido por espectroscopía de IR, logrando corroborar las señales y bandas asociadas a la cuaternización de las sales de imidazolio y a la formación de los NHC de plata(I).

Mediante estudios de Difracción de Rayos X de monocristal se pudo establecer la estructura de los compuestos en estado sólido, las sales **1A** y **1B**, presentaron estructuras de compuestos iónicos, mientras que los complejos metálicos **2A** y **2B** presentaron estructuras monocarbénicas con una geometría lineal distorsionada alrededor del centró metálico, en el caso del compuesto **2B** esto se aprecia de forma cualitativa. Los datos espectroscópicos en solución correlacionan bien con las estructuras obtenidas en estado sólido.

Referencias

- [1] Khramov, D. M., Lynch, V. M., Bielawski, C. W., *Organometallics*, **2007**, 26(24), 6042-6049.
- [2] Levin. E., Ivry, E., Diesendruck, C. E., Lemcoff, N. G. *Chemical Reviews*, **2015**, 115(11), 4067-4692.
- [3] Romanenko, I., Gajan, D., Sayah, R., Crozet, D., Jeanneau, E., Lucas, C., Leroux, L., Veyre, L., Lesage, A., Emsley, L., Lacôte, E., Thieuleux, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2015**, 54 (44), 12937-12941.
- [4] Kascatan-Nebioglu, A., Panzer, M. J., Tessier, C.A., Cannon, C. L., & Youngs, W. J. *Chemical Reviews*, **2007**, 251(5-6), 884-895.
- [5] Hopkinson, M., Richter, C., Schedler, M. *et al. Nature*, **2014**, 510, 485-496.
- [6] Lin, I. J., & Vasam, C. S. *Coordination Chemistry Reviews*, **2007**, 251(5-6), 642-670.
- [7] Katsuya M., Kentaro S., Tetsuo Y., Masayuki K., Jiro A. *Organic Letters*, **2013**, 15(12), 2938-2941
- [8] Frémont, P., Marion N., Nolan, S.P. *Coordination Chemistry Reviews*, **2009**, 253, 862-892.
- [9] Bourissou D., Guerret O., Gabbaí F. P., Bertrand G., *Chemical Reviews*, **2000**, 100, 39-92.
- [10] Herrmann, W. A., Köcher, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36(20), 2162-2187.
- [11] Glorius, F., N-heterocyclic carbenes in catalysis-an introduction. En F. Glorius, N-heterocyclic Carbenes in catalysis, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2007**, 1-20.
- [12] D.O. González-Abrego, F.J. Zuno-Cruz, M. Carpio-Granillo, N. Andrade-López, J. CruzBorbolla, C. Martínez-Macias, D. Mendoza-Espinoza, M.J. Rosales-Hoz, M.A. Leyva, J.R. Torres-Lubián, J.A. López-Jiménez, V. Jancik, G. Sánchez-Cabrera. *Polyhedron*, **2017**, 137, 97-11.
- [13] Carpio-Granillo, M., Zuno-Cruz, F. J., Sánchez-Cabrera, G., Rojo-Gómez, E. G., González-Ábrego, D. O., Coronel-Olivares C., Caviedes, M. F., Andrade-López, N., Rosales-Hoz, M. J., Leyva, M. A. *Polyhedron*, **2022**, 217, 115726

- [14] Scattolin, T., Nolan, S. P. *Trends in Chemistry*, **2020**, 2(8), 721-736.
- [15] Lin, J.C., Huang, R. T., Lee, C. S., Bhattacharyya, A. Hwang, W. S., & Lin, I. J. *Chemical Reviews*, **2009**, 109(8), 3561-3598.
- [16] Guarra, F., Busto, N., Guerri, A., Marchetti, L., Marzo, T., García, B., Gabbiani, C. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2020**, 205, 110998.
- [17] Li, Y., Chen, X., Song, Y., Fang, L., & Zou, G. *Dalton Transactions*, **2011**, 40(9), 2046.
- [18] Rojo-Gómez, E. G., Zuno-Cruz, F. J., Sánchez-Cabrera, G., Carpio-Granillo, M., González-Ábrego, D. O., Coronel-Olivares, C., Alvarado-Rodríguez, J. G., Rosales-Hoz, M. J. *Inorganica Chimica Acta*, **2023**, 555, 12557.
- [19] Carpio-Granillo, M., Vargas-Islas, P., Sánchez-Cabrera, G., Zuno-Cruz F. J., Coronel-Olivares, C., Rosales-Hoz, M. J. *Pädi*, **2023**, 10(20), 101-109
- [20] Perrin, D., Armarego, W., Purification of laboratory chemicals. **1988**. New York EUA.
- [21] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, **2007**, 64(1), 112–122.
- [22] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, **2015**, 71(1), 3–8.
- [23] Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K., & Puschmann, H. *Journal of Applied Crystallography*, **2009**, 42(2), 339–341.
- [24] Bruker; APEX3 (Version 2016.1), **2015**, BrukerAXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [25] Bruker; SAINT (version 8.27B), **2015**, BrukerAXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [26] Bruker; SADABS (version 2012/1), **2015**, BrukerAXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [27] Farrugia, L. J. *Journal of Applied Crystallography*, **1999**, 32(4), 837–838.
- [28] Riwar, L. J., Trapp, N., Kuhn, B., Diederich, F. *Angewandte Chemie International Edition*, **2017**, 56(37), 11252-11257.

Apéndice A

Tabla A. Datos cristalográficos de los compuestos 1A, 1B, 2A y 2B.

	1A	1B	2A	2B
Formula empírica	C ₂₅ H ₂₃ ClN ₂ O	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₂ O	C ₂₅ H ₂₀ AgClN ₂	C ₁₅ H ₁₄ AgClN ₂
Peso molecular	402.9	276.75	491.75	365.60
Temperatura/K	293(2)	295.69	294.37	293(2)
Sistema cristalino	triclinico	monoclinico	monoclinico	monoclinico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> /Å	8.5424(8)	7.8887(9)	14.6416(10)	20.221(5)
<i>b</i> /Å	8.7677(10)	11.5981(12)	9.7439(7)	9.1155(16)
<i>c</i> /Å	15.3834(19)	15.7524(18)	16.2395(16)	14.954(4)
α /°	92.355(10)	90	90	90
β /°	102.108(9)	93.124(4)	116.770(2)	91.91(2)
γ /°	112.006(10)	90	90	90
Volumen/Å ³	1035.3(2)	1439.1(3)	2068.5(3)	2754.8(10)
Z	2	4	4	8
ρ_{calc} Mg/m ³	1.292	1.277	1.579	1.763
μ /mm ⁻¹	0.203	0.259	1.117	1.643
F (000)	424	584.0	992	1456
Tamaño del cristal/mm ³	0.1 × 0.08 × 0.05	0.36 × 0.15 × 0.1	0.31 × 0.12 × 0.08	0.39 × 0.15 × 0.1
Radiación	MoK α (λ = 0.71073)	Mo K α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ rango para los datos de recolección/	6.53 a 58.95	4.36 a 60.34	5.036 a 53.054	6.02 a 60.216
Intervalo de índices	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 26, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflexiones colectadas	8174	46702	65743	48979
Reflexiones independientes	4871 [R _{int} = 0.0695, R _{sigma} = 0.1815]	4257 [R _{int} = 0.0865, R _{sigma} = 0.0468]	4296 [R _{int} = 0.0983, R _{sigma} = 0.0393]	13870 [R _{int} = 0.2210, R _{sigma} = 0.1942]
Datos/restricciones /parámetros	4871/0/265	4257/2/176	4296/0/262	13870/1/690
Bondad de ajuste en F ²	0.922	1.031	1.036	0.884
Índice R final [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0624, wR ₂ = 0.0940	R ₁ = 0.0510, wR ₂ = 0.1256	R ₁ = 0.0421, wR ₂ = 0.0931	R ₁ = 0.0752, wR ₂ = 0.1520
Índice R final [todos los datos]	R ₁ = 0.2073, wR ₂ = 0.1407	R ₁ = 0.1054, wR ₂ = 0.1506	R ₁ = 0.0828, wR ₂ = 0.1130	R ₁ = 0.2457, wR ₂ = 0.2493
Pico diferencial más largo /e Å ⁻³	0.23/-0.27	0.22/-0.35	0.60/-0.71	1.87/-1.28

Apéndice B



XI Encuentro de Química Inorgánica
Universidad Tecnológica de San Juan del Río
San Juan del Río, Querétaro
13 - 17 de agosto 2023



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE
SAN JUAN DEL RÍO



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO A.C.

Síntesis y caracterización de carbenos *N*-heterocíclicos de plata(I) y sus precursores derivados de naftilimidazol

Martín Hernández Benjamín¹, Molina Pérez, Alfredo¹, Villegas-Fernández, Milton Horacio¹, Sánchez Cabrera Gloria¹, Zuno Cruz Francisco Javier¹,
¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.
e-mail: ma408509@uaeh.edu.mx ; fjzuno@uaeh.edu.mx

QCO-C-03

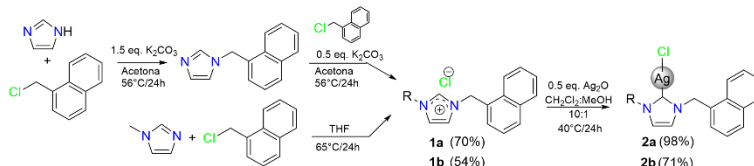
Introducción

Los carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) son de gran interés debido a las propiedades que presentan al unirse a centros metálicos. Los complejos NHC-M (M = Cu, Ag y Au) han presentado aplicaciones potenciales en los campos de la metalofarmacéutica, síntesis de materiales y como catalizadores en síntesis orgánica [1]. Los complejos NHC-Ag con imidazol-2-ilideno, han sido estudiados en reacciones de transmetalación para la obtención de nuevos complejos NHC-M y se han reportado una gran cantidad de funcionalizaciones en los grupos sustituyentes de los nitógenos para diversos derivados imidazólicos [2].

Metodología

Síntesis de compuestos

Esquema 1. Síntesis de los compuestos: cloruro de bis-1,3-(naftalen-1-ilmetil)imidazolio (**1a**); cloruro de 1-metil-3-(naftalen-1-ilmetil)imidazolio (**1b**); [AgCl(Naf₂Im)] (**2a**); y [AgCl(MeNafIm)] (**2b**).



Resultados y discusión

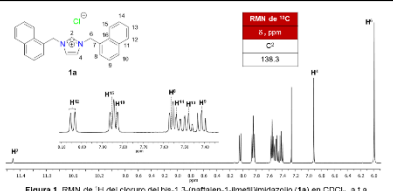


Figura 1. RMN de ¹H del cloruro de bis-1,3-(naftalen-1-ilmetil)imidazolio (**1a**) en CDCl₃, a t.a.

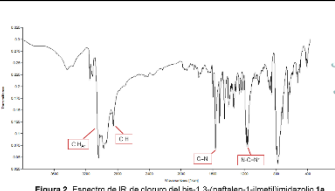


Figura 2. Espectro de IR de cloruro de bis-1,3-(naftalen-1-ilmetil)imidazolio **1a**.

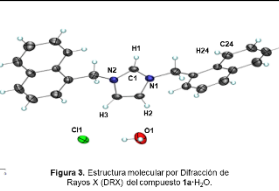


Figura 3. Estructura molecular por Difracción de Rayos X (DRX) del compuesto **1a**·H₂O.

Tabla 1. Distancias de enlace seleccionadas del compuesto **1a**.

Enlace	Distancia (Å)
N1-C1	1.333 (6)
N2-C1	1.329 (6)
C11-H2	0.93
C11-H3	0.93
C11-H4	0.93
C11-H5	0.93
C11-H6	0.93
C11-H7	0.93
C11-H8	0.93
C11-H9	0.93
C11-H10	0.93
C11-H11	0.93
C11-H12	0.93
C11-H13	0.93
C11-H14	0.93
C11-H15	0.93
C11-H16	0.93
C11-H17	0.93
C11-H18	0.93
C11-H19	0.93
C11-H20	0.93

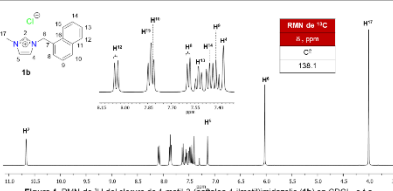


Figura 4. RMN de ¹H del cloruro de 1-metil-3-(naftalen-1-ilmetil)imidazolio (**1b**) en CDCl₃, a t.a.

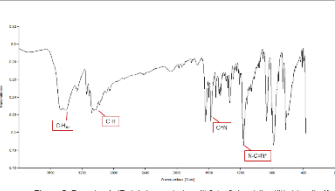


Figura 5. Espectro de IR de cloruro de 1-metil-3-(naftalen-1-ilmetil)imidazolio **1b**.

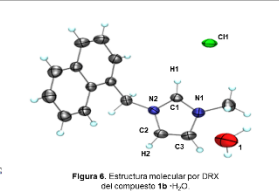


Figura 6. Estructura molecular por DRX del compuesto **1b**·H₂O.

Tabla 3. Distancias de enlace seleccionadas del compuesto **1b**.

Enlace	Distancia (Å)
N1-C1	1.321 (2)
N2-C1	1.319 (2)
C11-H1	0.93
C11-H2	0.93
C11-H3	0.93
C11-H4	0.93
C11-H5	0.93
C11-H6	0.93
C11-H7	0.93
C11-H8	0.93
C11-H9	0.93
C11-H10	0.93
C11-H11	0.93
C11-H12	0.93
C11-H13	0.93
C11-H14	0.93
C11-H15	0.93
C11-H16	0.93
C11-H17	0.93
C11-H18	0.93
C11-H19	0.93
C11-H20	0.93

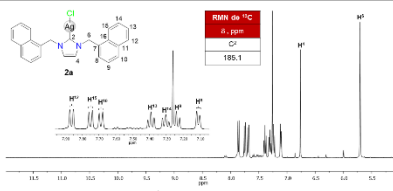


Figura 7. RMN de ¹H de [AgCl(Naf₂Im)] (**2a**) en CDCl₃, a t.a.

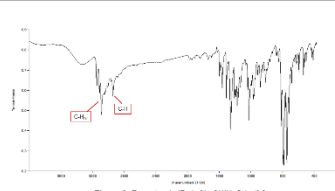


Figura 8. Espectro de IR de [AgCl(Naf₂Im)] **2a**.

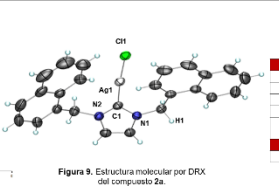


Figura 9. Estructura molecular por DRX del compuesto **2a**.

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

Enlace	Distancia (Å)
N1-C1	1.331 (5)
N2-C1	1.349 (5)
Ag1-C1	2.079 (4)
Ag1-Cl1	2.537 (2)
C11-H1	0.93
C11-H2	0.93
C11-H3	0.93
C11-H4	0.93
C11-H5	0.93
C11-H6	0.93
C11-H7	0.93
C11-H8	0.93
C11-H9	0.93
C11-H10	0.93
C11-H11	0.93
C11-H12	0.93
C11-H13	0.93
C11-H14	0.93
C11-H15	0.93
C11-H16	0.93
C11-H17	0.93
C11-H18	0.93
C11-H19	0.93
C11-H20	0.93

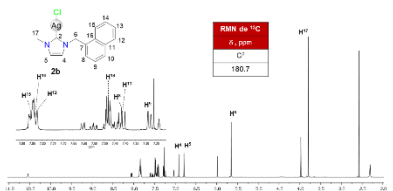


Figura 10. RMN de ¹H de [AgCl(MeNafIm)] (**2b**) en CDCl₃, a t.a.

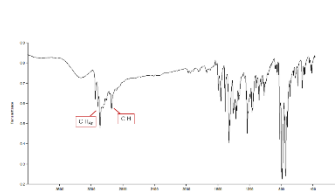


Figura 11. Espectro de IR de [AgCl(MeNafIm)] **2b**.

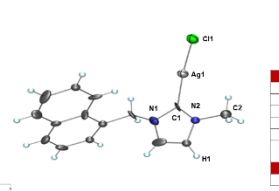


Figura 12. Estructura molecular por DRX del compuesto **2b**.

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

Enlace	Distancia (Å)
N1-C1	1.45 (2)
N2-C1	1.45 (2)
Ag1-C1	2.09 (2)
Ag1-Cl1	2.528 (3)
N2-C2	1.44 (2)
C11-H1	0.93
C11-H2	0.93
C11-H3	0.93
C11-H4	0.93
C11-H5	0.93
C11-H6	0.93
C11-H7	0.93
C11-H8	0.93
C11-H9	0.93
C11-H10	0.93
C11-H11	0.93
C11-H12	0.93
C11-H13	0.93
C11-H14	0.93
C11-H15	0.93
C11-H16	0.93
C11-H17	0.93
C11-H18	0.93
C11-H19	0.93
C11-H20	0.93

Conclusiones

- Se llevó a cabo la síntesis las sales de imidazolio simétrica [(Naf₂Im)Cl] (**1a**) y asimétrica [(NafMelm)Cl] (**1b**) derivadas del grupo funcional naftilmetilo en rendimientos moderados. Las sales presentaron una buena reactividad para la formación de los complejos NHC de plata (I) [AgCl(Naf₂Im)] (**2a**) y [AgCl(NafMelm)] (**2b**). Los cuales se obtuvieron en buenos rendimientos.
- Todos los compuestos fueron caracterizados en solución por espectroscopía IR y por RMN de ¹H y ¹³C{¹H} así como por Difracción de Rayos X (DRX) de monocristal lo que permitió la elucidación estructural de los compuestos en estado sólido. El IR permitió corroborar las bandas asociadas a la cuaternización de las sales de imidazolio.

Referencias

[1] Silmani, I.; Mansour, L.; Abutaha, N.; Al-Tamimi, J.; Gurbuz, N.; Ozdemir, I.; Hamdi, N. *Journal of King Saud University - Science* **2020**, *32*, 1544 - 1554.
[2] González-Ábreu, D. O.; Zuno-Cruz, F. J.; Carpio-Granillo, M.; Andrade-López, N.; Cruz-Borbolla, J.; Martínez-Macias, C.; Mendoza-Espinosa, D.; Rosales Hoz, M. J.; Leyva, M. A.; Torres-Lublán, J. R.; López-Jiménez, J. A.; Janick, V.; & Sánchez-Cabrera, G. *Polyhedron*, **2017**, *137*, 97 - 111.

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por las instalaciones y equipo utilizado, a los proyectos de investigación UAS-2022-2019, UAS-2022-2019, UAS-2022-2019, UAS-2022-2019 y al Proyecto UAS-2022-2019.
A la Universidad Tecnológica de San Juan del Río y al comité organizador del EOI.
Al Dr. Alfredo Molina y al Dr. Milton Villegas por el apoyo en la parte experimental.
Al Dr. Francisco Javier Zuno Cruz, y la Dra. Gloria Sánchez Cabrera.