



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA**

**LICENCIATURA EN QUÍMICA**

**TESIS**

**SÍNTESIS DE SALES DE BENCIMIDAZOLIO  
FUNCIONALIZADAS CON GRUPOS ALILO E  
ISOPROPILO COMO PRECURSORES DE  
CARBENOS NHC DE Ag(I)**

**Para obtener el título de  
Licenciada en Química**

**PRESENTA**

David Rangel Moreno

**Directora**

Dra. Gloria Sánchez Cabrera

**Codirector**

Dr. Francisco Javier Zuno Cruz

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



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

Mineral de la Reforma, Hgo., a 30 de octubre de 2024

Número de control: ICBI-D/1300/2024  
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 Egresado de la Licenciatura en Química **David Rangel Moreno**, quien presenta el trabajo de titulación **“Síntesis de sales de bencimidazolío funcionalizadas con grupos alilo e isopropilo como precursores de carbenos NHC de Ag(I)”**, después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

**Presidente:** Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

**Secretario:** Dra. Susana Rojas Lima

**Vocal:** Dra. Gloria Sánchez Cabrera

**Suplente:** Dr. Francisco Javier Zuno Cruz

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

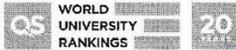
Atentamente  
“Amor, Orden y Progreso”

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez  
Director del ICBI



GVR/YCC

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. 40001  
direccion\_icbi@uaeh.edu.mx,  
vergarar@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 de la Dra. Gloria Sánchez Cabrera y el Dr. Francisco Javier Zuno Cruz

Y como parte de los siguientes proyectos:

1. Desarrollo de nuevos complejos organometálicos de metales de transición derivados de ligantes N-heterocíclicos con potencial actividad biológica.

UAEH-DIDI-DI-ICBI-Quí-21-019.

2. Estudio de compuestos metálicos macromoleculares de los grupos 8, 10, 11 y su potencial aplicación catalítica. UAEH-DIDI-DI-ICBI-Quí-21-013.
3. Red Temática de Colaboración Académica (PRODEP-2015): "Química Organometálica y Catálisis".
4. Proyecto PAO-2022-1389. UAEH.

Con la asesoría experimental de la M. en C. Milton Horacio Villegas Fernández

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

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

*“XI Encuentro de Química Inorgánica 2023”* con el trabajo titulado **“Sales de bencimidazolio asimétricas como precursores de carbenos N-heterocíclicos.”**. Rangel Moreno David, 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 toda mi familia especialmente a mis padres por ser ese pilar fundamental en mi vida, por todo ese amor y apoyo incondicional que me brindan, por siempre confiar en mí y apoyarme en todas mis decisiones, siempre les estaré infinitamente agradecido.

A mi hermano favorito (el único que tengo) porque a pesar de todas las diferencias que tenemos siempre has estado ahí para mí en las buenas y en las malas.

Agradezco infinitamente a mis asesores, Dra. Gloria y Dr. Zuno muchas gracias por siempre apoyarme y confiar en mí, por abrirme las puertas de su casa y poder ser parte de esta mi segunda familia. Muchas gracias por todo, estoy seguro de que sin su ayuda y dirección nada de esto sería posible.

Al Dr. Guadalupe y la Dra. Susana muchas gracias por ser parte este pequeño proyecto, gracias por tomar una pequeña parte de su tiempo asesorándome, corrigiéndome y enseñándome un poco más.

A mi padre académico Milton, muchas gracias por todos tus consejos tanto académicos como personales, gracias por ser un gran maestro y un ejemplo a seguir, por cada vez enseñarme un poco más y en especial por tolerar mis tonterías y ser una gran compañía, estoy seguro de que de no ser por ti esta tesis no existiría. Por el mejor padre académico que pude tener c:

A mi mejor amiga Zyan una de las personas más importantes para mí, muchas gracias por tolerarme tantos años, por comprender mis tonterías y mi extraño sentido del humor, por siempre estar para mí y por hacer mi vida universitaria más divertida. El regalo más grande que me llevo de esta gran etapa sin lugar a dudas es tu amistad.

A mis más grandes amigos Cris, Alan y Luis sin ustedes y sus tonterías definitivamente mi vida sería mucho más aburrida, muchas gracias por tantas noches en vela jugando hasta la madrugada (11 pm), por siempre apoyarme y darme tantos consejos por los cuales les estoy infinitamente agradecido, por tantas platicas informativas acerca de las cosas que nos rodean y sobre todo gracias por seguir siendo mis amigos.

A Nora, Alfredo, Benja y Jharet porque hay personas que en muy poco tiempo se vuelven muy importantes para ti, muchas gracias por demostrarme que si estás con las personas correctas todo puede ser más divertido, gracias por bromear, platicar y hacer más llevaderos los malos momentos, por aconsejarme y acompañarme a lo largo de esta bonita etapa.

A todo el laboratorio 4 Nora, Alfredo, Benja, Fer, Norberto, Mary y Erick muchas gracias por hacer de mi estadía en laboratorio más amena, gracias por tantos consejos y platicas, sin duda este pequeño logro no es solo mío es de todos.

A todo el laboratorio 6, gracias por tantas tardes de chismecito sin sentido por brindarme un pequeño lugar en el que puedo ser yo mismo, muchas gracias por tantas risas y buenos momentos a su lado.

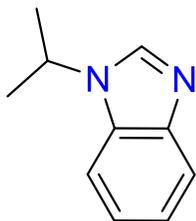
A Aidé, Eunice y Lisset muchas gracias por siempre confiar en mí e impulsarme a siempre seguir adelante, simplemente muchas gracias por confiar en mí.

## Tabla de contenido

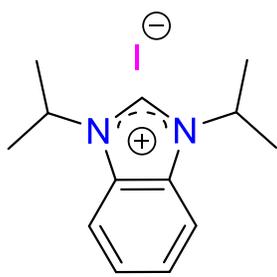
ÍNDICE DE COMPUESTOS. ....	iii
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS.....	iv
CAPÍTULO 1. ....	1
I.1 INTRODUCCIÓN.....	2
I.2 GENERALIDADES.....	3
I.2.1 Bencimidazol.....	3
I.2.2 Sales cuaternarias de bencimidazol. ....	3
I.3 OBJETIVOS. ....	5
I.3.1 Objetivo general. ....	5
I.3.2 Objetivos específicos. ....	5
I.4 PARTE EXPERIMENTAL. ....	6
I.4.1 Materiales y reactivos.....	6
I.5 SÍNTESIS DE COMPUESTOS. ....	7
I.5.1 Síntesis de 3-isopropilbencimidazol ( <i>i-pr</i> )Bim (1).....	7
I.5.2 Síntesis de yoduro de 1,3-diisopropilbencimidazolio {( <i>i-pr</i> ) <sub>2</sub> Bimo}I (2).....	8
I.5.3 Síntesis de yoduro de yoduro de 3-isopropil-1-metilbencimidazolio {( <i>i-pr</i> )MeBimo}I (3).....	9
I.5.4 Síntesis de cloruro de cloruro de 3-alil-1-metilbencimidazolio {(All)MeBimo}Cl (4).....	10
I.6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	11
I.6.1 Síntesis de los compuestos 3-isopropilbencimidazol ( <i>i-pr</i> )Bim (1) y 1,3-diisopropilbencimidazolio {( <i>i-pr</i> ) <sub>2</sub> Bimo}I (2).....	11
I.6.2 Síntesis del compuesto yoduro de 3-isopropil-1-metilbencimidazolio {( <i>i-pr</i> )MeBimo}I (3) y cloruro de 3-alil-1-metilbencimidazolio {(All)MeBimo}Cl (4).....	12
I.6.3 Caracterización por espectroscopia de masas ESI-HRMS de los compuestos 2, 3 y 4. ....	14
I.6.4 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo (IR) de los compuestos 1, 2, 3 y 4.....	16
I.6.5 Caracterización por RMN de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C { <sup>1</sup> H} del compuesto ( <i>i-pr</i> )Bim (1).....	19
I.6.6 Caracterización por RMN de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C { <sup>1</sup> H} del compuesto {( <i>i-pr</i> ) <sub>2</sub> Bimo}I (2) ...	23
I.6.7 Caracterización por RMN de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C { <sup>1</sup> H} del compuesto {( <i>i-pr</i> )MeBimo}I (3). ....	26
I.6.8 Caracterización por RMN de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C { <sup>1</sup> H} del compuesto {(All)MeBimo}Cl (4) ....	30

I.6.9 Caracterización por difracción de rayos X de monocristal de 2, 3 y 4. ....	35
<b>CAPÍTULO 2. ....</b>	<b>38</b>
<b>II.1 INTRODUCCIÓN. ....</b>	<b>39</b>
<b>II.2 GENERALIDADES. ....</b>	<b>40</b>
II.2.1 Carbenos. ....	40
II. 2.2 Carbenos de tipo Fischer (Buen aceptor $\sigma$ y débil retrodonador $\pi$ ). ....	40
II.2.3 Carbenos tipo Schrock (Buen aceptor $\sigma$ y buen retrodonador $\pi$ ). ....	41
II.2.4 Carbenos <i>N</i> -heterocíclicos. ....	42
II.2.5 Historia de los Carbenos. ....	43
II.2.6 Síntesis de carbenos NHC-Ag. ....	44
<b>II.3 OBJETIVOS. ....</b>	<b>46</b>
II.3.1 Objetivo general. ....	46
II.3.2 Objetivos específicos. ....	46
<b>II.4 PARTE EXPERIMENTAL. ....</b>	<b>47</b>
II.4.1 Materiales y reactivos. ....	47
<b>II.5 SÍNTESIS DE COMPUESTOS. ....</b>	<b>48</b>
II.5.1 Síntesis de triyododiargentato de 1,3-diisopropilbencimidazolilplata(I) [Ag{(i-pr) <sub>2</sub> Bmil}][Ag <sub>2</sub> I <sub>3</sub> ] (2a). ....	48
II.5.2 Síntesis de diyodoargentato de bis(3-isopropil-1-metilbencimidazolil)plata(I) [Ag{(i-pr)MeBimil} <sub>2</sub> ][AgI <sub>2</sub> ] (3a) ....	49
II.5.3 Síntesis de cloro(3-alil-1metilbencimidazolil)plata(I) [AgCl{(Al)MeBzImil}] (4a). ....	50
<b>II.6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ....</b>	<b>52</b>
II.6.1 Síntesis de [Ag{(i-pr) <sub>2</sub> Bmil}][Ag <sub>2</sub> I <sub>3</sub> ] (2a), [Ag{(i-pr)MeBimil} <sub>2</sub> ][AgI <sub>2</sub> ] (3a) y [AgCl{(Al)MeBimil}] (4a). ....	52
II.6.2 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo (IR) de los compuestos 2a, 3a y 4a. ....	54
II.6.3 Caracterización por RMN de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} de [Ag{(i-pr) <sub>2</sub> Bmil}][Ag <sub>2</sub> I <sub>3</sub> ] (2a). ....	57
II.6.4 Caracterización por RMN de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} de [Ag{(i-pr)MeBimil} <sub>2</sub> ][AgI <sub>2</sub> ] (3a). .	60
II.6.4 Caracterización por RMN de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} de [AgCl{(Al)MeBimil}] (4a). ....	64
II.6.6 Caracterización por difracción de rayo X de monocristal de 2a, 3a y 4a. ....	69
<b>CONCLUSIONES. ....</b>	<b>76</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA. ....</b>	<b>77</b>
<b>ANEXOS. ....</b>	<b>81</b>

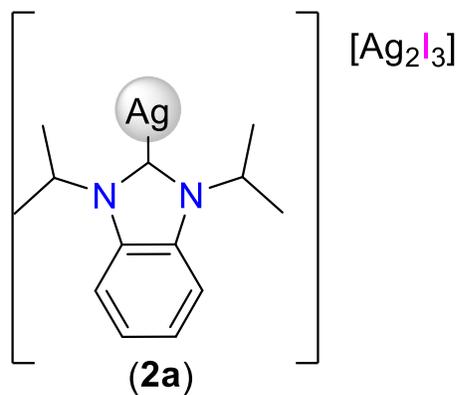
## ÍNDICE DE COMPUESTOS.



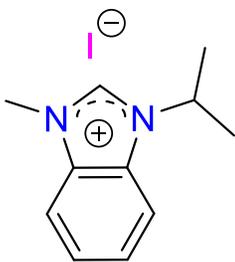
(1)



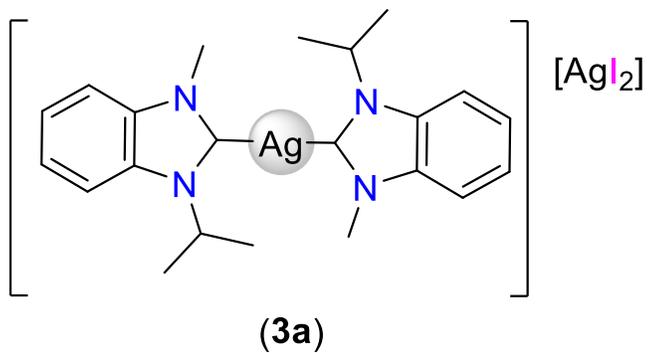
(2)



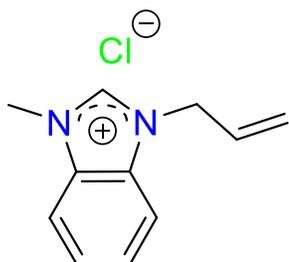
(2a)



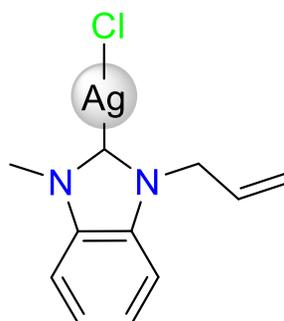
(3)



(3a)



(4)



(4a)

## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS.

st	Banda de estiramiento (IR)
f	Banda fuerte (IR)
Bim	Bencimidazol
Bmil	bencimidazolil
Bimo	bencimidazolio
$\Delta$	Calor
NHC	Carbeno <i>N</i> -heterocíclico
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
DRX	Difracción de rayos X de monocristal
ESI-HRMS	Espectrometría de masas de ionización por electrospray de alta resolución
gCOSY	Gradient Correlation Spectroscopy (Siglas en inglés)
gHMBC	Gradient Heteronuclear Multiple Bond (Siglas en inglés)
°	Grados
°C	Grados Celsius
hHSQC	Heteronuclear Simple Quantum Coherence (Siglas en inglés)
IR	Infrarrojo
$\pi^*$	Orbita pi de antienlace
$\pi$	Orbital pi
$\sigma$	Orbital sigma
$\sigma^*$	Orbital sigma de antienlace
ppm	Partes por millón
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}$
RMN $^1\text{H}$	Resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$
d	Señal doble
dd	Señal doble de dobles
ddt	Señal doble de dobles de triples

sept

Señal séptuple

s

Señal simple

td

Señal triple de dobles

t.a

Temperatura ambiente

# **CAPÍTULO 1.**

## **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SALES DE BENCIMIDAZOLIO.**



## I.1 INTRODUCCIÓN.

A lo largo de los años, la química ha desempeñado un papel fundamental en la sociedad moderna, abordando una amplia gama de desafíos, desde la creación de medicamentos más efectivos para combatir diversas enfermedades, hasta el desarrollo de materiales con diversas propiedades y características.

Hoy en día, los bencimidazoles son objeto de un amplio estudio debido a la versatilidad de sus propiedades fisicoquímicas, así como a la facilidad con la que pueden sintetizarse utilizando diversas rutas. Estos compuestos han sido objeto de investigación durante muchos años debido a sus múltiples aplicaciones, especialmente en los campos de la industria química y farmacéutica [1].

Las sales de bencimidazolio han demostrado poseer diversas propiedades, incluida su utilidad en la catálisis heterogénea, así como en la producción de antifúngicos y algunos antihelmínticos [2]. Esta versatilidad se debe a su estructura, que consiste en un anillo bencénico unido a un anillo de imidazol. Este sistema heterocíclico es anfótero, lo que significa que puede actuar como ácido o base según la sustancia con la que reaccione. Estas características mejoran su movilidad, polaridad y solubilidad, así como su capacidad para ser funcionalizado de manera sencilla, lo que los hace ideales para la catálisis heterogénea y su uso en una amplia variedad de antibióticos debido a su estabilidad térmica y química [3]. Estas propiedades hacen que las sales de bencimidazolio sean precursores ideales para la síntesis de carbenos *N*-heterocíclicos (NHC).

En este capítulo se describirán los métodos de síntesis de sales de bencimidazolio y las técnicas espectroscópicas de caracterización utilizadas para determinar sus estructuras y propiedades.

## I.2 GENERALIDADES.

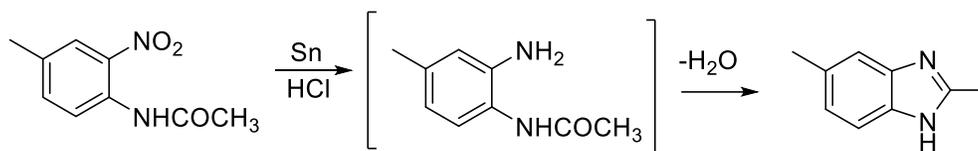
### I.2.1 Bencimidazol.

Los bencimidazoles son compuestos aromáticos y heterocíclicos caracterizados principalmente por la fusión de los anillos de imidazol y benceno. El imidazol es un anillo heterocíclico, es decir, está compuesto de átomos de nitrógeno, carbono e hidrógeno el cual tiene la particularidad de ser anfótero ya que contiene una unidad N–H [3]. La versatilidad en la funcionalización de los bencimidazoles es de gran ayuda ya que distintos grupos funcionales, sobre todo alquilo, pueden ser introducidos de una forma sencilla en uno o en los dos átomos de nitrógeno en las posiciones 1 y 3, haciendo de este un precursor eficiente en la síntesis de bencimidazoles sustituidos o de sales de bencimidazolio respectivamente y estas últimas materias primas para la formación de carbenos NHC.

### I.2.2 Sales cuaternarias de bencimidazol.

A través de los años las sales cuaternarias de bencimidazolio han sido partícipes de diversas investigaciones, ya que han demostrado tener propiedades antifúngicas y antimicrobianas [4], además de tener la capacidad de funcionalizarse con relativa facilidad con diversos sustituyentes en los nitrógenos 1 y 3 así como en el resto de carbonos del anillo bencénico.

En el año de 1972 Hoebrecker sintetizó el 2,5-dimetilbencimidazol a partir de la reducción de 2-nitro-4-metilacetanilida. [5] (Esquema 1.1).



**Esquema 1.1.** Síntesis de 2,5-dimetilbencimidazol.

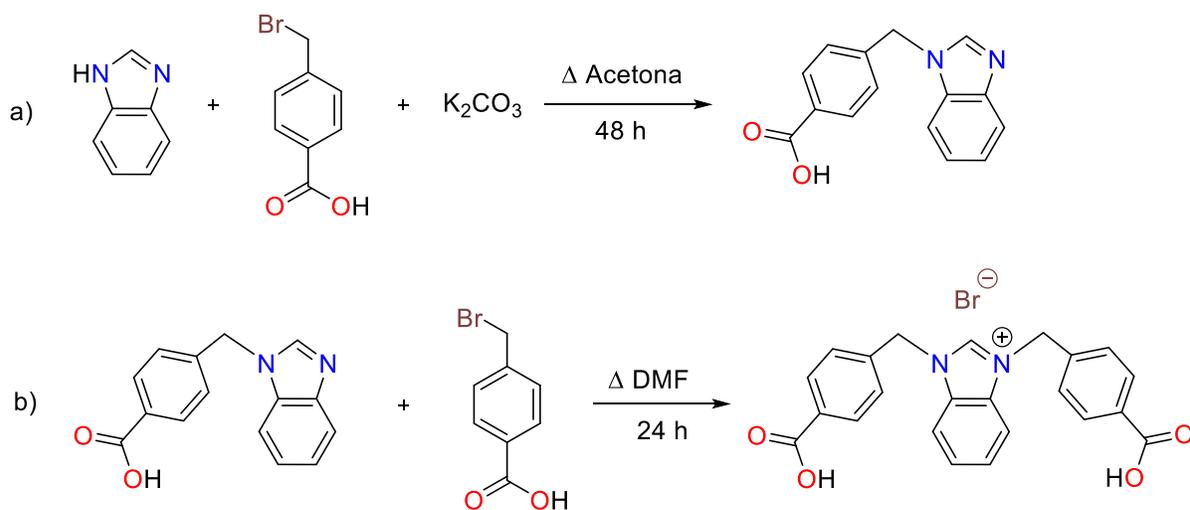
Inicialmente este tipo de compuestos se formaban a partir de la pérdida de agua por lo que fueron llamados “anhidrobases” pero posteriormente se demostró que estas

“anhidrobases” se formaban a partir de compuestos que contenían nitrógenos *orto* entre sí por lo que el nombre fue descartado [5].

En la literatura existen diversas rutas de síntesis para la obtención de sales cuaternarias de bencimidazol se muestra una gran similitud con sus análogos imidazólicos, lo que permite proponer diversas rutas de síntesis ya descritas para los análogos imidazólicos.

Una de las rutas de síntesis más utilizada es a partir del bencimidazol con ayuda de una base (NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc.) para favorecer la desprotonación del hidrógeno de la unidad N–H, formando así el bencimidazoluro, para posteriormente adicionar uno o dos equivalentes de halogenuro de alquilo para formar el bencimidazol *N*-alquilado o la sal simétrica o asimétrica de bencimidazolio según se requiera.

A continuación, se muestra la ruta de síntesis para la formación de sales cuaternarias de bencimidazolio utilizada por Villegas y colaboradores [6] (Esquema 1.2) utilizada como precursor de carbenos NHC.



**Esquema 1.2.** Ruta de síntesis para sal cuaternaria de bencimidazol.

## I.3 OBJETIVOS.

### I.3.1 Objetivo general.

Sintetizar sales de bencimidazolio simétricas y asimétricas, funcionalizadas con grupos alilo e isopropilo que permitan estudiar su reactividad con sales de plata(I), para la formación de complejos metálicos de tipo NHC.

### I.3.2 Objetivos específicos.

1. Sintetizar al compuesto monosustituido (*i*-pr)Bim (**1**) a partir de 1H-bencimidazol y 2-cloropropano.
2. Sintetizar a la sal simétrica  $\{(i\text{-pr})_2\text{Bimo}\}\text{I}$  (**2**) a partir de 1H-bencimidazol o de **1** con 2-yodopropano.
3. Sintetizar a la sal asimétrica  $\{(i\text{-pr})\text{MeBimo}\}\text{I}$  (**3**) a partir de 1-metil-bencimidazol y 2-yodopropano.
4. Sintetizar la sal asimétrica  $\{(\text{All})\text{MeBimo}\}\text{Cl}$  (**4**) a partir de 1-metil-bencimidazol y cloruro de alilo.
5. Caracterizar las sales de bencimidazolio mediante técnicas espectroscópicas en solución de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y en estado sólido.

## I.4 PARTE EXPERIMENTAL.

### I.4.1 Materiales y reactivos.

Todas las reacciones fueron realizadas en material de vidrio, cánulas y disolventes fueron secados previamente según lo descrito en la literatura [20]. Los disolventes utilizados fueron evaporados a vacío bajo presión reducida.

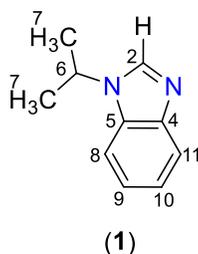
Todos los reactivos utilizados fueron grado reactivo de la marca Aldrich.

Los productos obtenidos fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas en solución tales como la resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia de infrarrojo y en estado sólido por difracción de rayos x de monocristal cuando fue posible.

Los experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN) para los núcleos  $^1\text{H}$  (400 MHz) y  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (100 MHz) se obtuvieron en un equipo Bruker 400 MHz utilizando como disolventes  $\text{CDCl}_3$ . Los experimentos de infrarrojo se obtuvieron en un espectrómetro GX Perkin Elmer Ft-IR system. Los experimentos de ESI-HRMS se obtuvieron en un espectrómetro marca Bruker modelo micrOTOF II.

## I.5 SÍNTESIS DE COMPUESTOS.

### I.5.1 Síntesis de 3-isopropilbencimidazol (*i*-pr)Bim (1).



En un matraz Schlenk de 50 mL bajo condiciones anhidras se colocaron 0.204 g (1.73 mmol) de 1H-bencimidazol y 0.066 g (2.76 mmol) de hidruro de sodio, en 8 mL de CH<sub>3</sub>CN secado previamente, la reacción transcurrió por 2 h a temperatura ambiente. Finalizado este tiempo se agregó 0.16 mL (1.73 mmol) de 2-cloropropano; la mezcla de reacción fue llevada a temperatura de reflujo por 72 horas con agitación constante, finalizado el tiempo de reacción el producto fue extraído con ayuda de una cánula y el disolvente fue evaporado mediante presión reducida. El producto final se observó como un líquido viscoso de color ámbar, correspondiente al compuesto (*i*-pr)Bim (1) en un rendimiento del 89% (0.483 g).

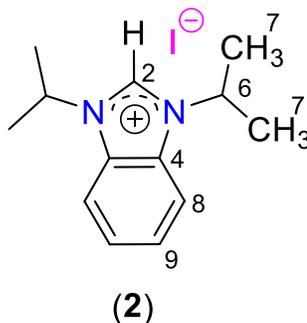
#### Datos espectroscópicos:

**RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ (ppm):** 8.00 (1H, s, H<sup>2</sup>), 7.81 (1H, A, H<sup>11</sup>), 7.44 (1H, B, H<sup>8</sup>), 7.31 (1H, C, H<sup>10</sup>), 7.26 (1H, D, H<sup>9</sup>), 4.64 (1H, sept, H<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sup>1</sup><sub>H-<sup>1</sup>H</sub>=6.73 Hz), 1.63 (1H, d, H<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J<sup>1</sup><sub>H-<sup>1</sup>H</sub>=6.74 Hz).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ (ppm):** 144.0 (C<sup>4</sup>), 140.18 (C<sup>2</sup>), 133.27 (C<sup>5</sup>), 122.67 (C<sup>9</sup>), 122.10 (C<sup>10</sup>), 120.49 (C<sup>11</sup>), 110.23 (C<sup>8</sup>), 47.72 (C<sup>6</sup>), 22.63 (C<sup>7</sup>).

**IR (Csl) ν (cm<sup>-1</sup>):** 2978 (C-H<sub>ali</sub> st), 1672 (C=C st), 1611 (C=N st), 1493 (CH<sub>3</sub> δ), 1460 (CH<sub>2</sub> δ), 1404 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> δ sy), 1231 (N-C=N st), 750 (Anillo δ).

### I.5.2 Síntesis de yoduro de 1,3-diisopropilbencimidazolio $\{(i\text{-pr})_2\text{Bimo}\}^+\text{I}^-$ (**2**).



**Metodología A:** En un matraz Schlenk de 20 mL provisto con un agitador magnético se hizo reaccionar 0.1 g (0.84 mmol) de 1H-benzimidazol y 0.03 g (1.35 mmol) de hidruro de sodio disueltos en 1 mL de DMF por media hora a temperatura ambiente en condiciones anhidras. Posteriormente se agregaron 0.085 mL (0.84 mmol) de 2-yodopropano, la mezcla se dejó a 80 °C por 48 h. Finalizado el tiempo de reacción el producto fue precipitado con éter etílico anhidro y lavado con acetato de etilo (6×2 mL), posteriormente el disolvente fue evaporado a vacío bajo presión reducida. El compuesto  $\{(i\text{-pr})_2\text{Bimo}\}^+\text{I}^-$  (**2**) se obtuvo como un sólido cristalino de color blanco con un rendimiento del 67% (0.19 g).

**Metodología B:** En un matraz Schlenk de 20 mL provisto con un agitador magnético se hizo reaccionar 0.1 g (0.621 mmol) del compuesto **1** y 0.058 mL (0.921 mmol) de 2-yodopropano disueltos en 1 mL de DMF, la reacción transcurrió a 80 °C por 48 horas, finalizado el tiempo de reacción el producto obtenido fue purificado mediante lavados con acetato de etilo (6×2 mL). El compuesto **2** se obtuvo con un rendimiento del 74% (0.15 g).

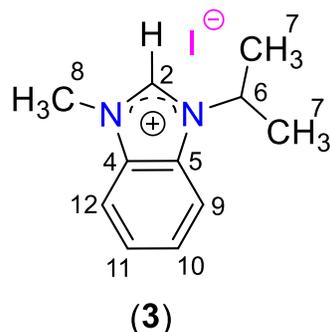
Datos espectroscópicos:

**RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 10.93 (1H, s,  $\text{H}^2$ ). 7.80 (1H, AA',  $\text{H}^8$ ), 7.65 (1H, BB',  $\text{H}^9$ ), 5.22 (1H, sept,  $\text{H}^6$ ,  $^3J_{\text{H}-\text{H}}=6.77$  Hz), 1.88 (1H, d,  $\text{H}^7$ ,  $^3J_{\text{H}-\text{H}}=6.79$  Hz).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  (ppm):** 139.8 ( $\text{C}^2$ ), 130.9 ( $\text{C}^4$ ), 127.2 ( $\text{C}^9$ ), 114.1 ( $\text{C}^8$ ), 52.7 ( $\text{C}^6$ ), 22.40 ( $\text{C}^7$ ).

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3005 (C–H<sub>ali</sub> st), 2605 (C–C<sub>ar</sub> st), 1561 (N–C=C st), 1486 (CH<sub>2</sub>  $\delta$ ), 1425 (CH<sub>3</sub>  $\delta$  as), 1367 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  $\delta$  sy), 1205 (N–C=N<sup>+</sup>), 1144 (CH<sub>3</sub>  $\gamma$ ), 980 (C–N st), 764 (Anillo  $\delta$ ).

### I.5.3 Síntesis de yoduro de yoduro de 3-isopropil-1-metilbencimidazolio {(i-pr)MeBimo}I (3)



En un matraz Schlenk de 20 mL provisto con un agitador magnético se hizo reaccionar 0.2 g (1.51 mmol) de 1-metilbencimidazol y 0.15 mL (0.51 mmol) de 2-yodopropano disueltos en 1 mL de DMF, la mezcla se llevó a 80 °C por 48 h, finalizado el tiempo de reacción el producto fue precipitado con éter etílico anhidro y lavado con acetato de etilo (9×2 mL). Posteriormente el disolvente fue evaporado a vacío bajo presión reducida. El compuesto {(i-pr)MeBimo}I (3) se obtuvo como un sólido cristalino de color blanco con un rendimiento del 83% (0.38 g).

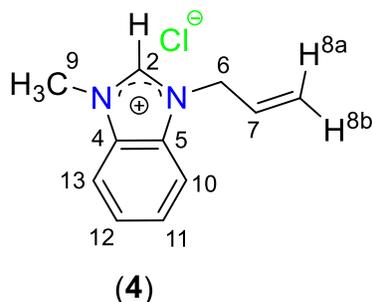
#### Datos espectroscópicos:

**RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 11.20 (1H, s, H<sup>2</sup>), 7.75 (1H, A, H<sup>12</sup>), 7.73 (1H, B, H<sup>9</sup>), 7.69 (1H, C, H<sup>11</sup>), 7.68 (1H, D, H<sup>10</sup>), 4.99 (1H, sept, H<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>=6.84 Hz), 4.36 (1H, s, H<sup>8</sup>), 1.86 (1H, d, H<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>=6.79 Hz).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  (ppm):** 141.3 (C<sup>2</sup>), 132.6 (C<sup>4</sup>), 130.5 (C<sup>5</sup>), 127.5 (C<sup>11</sup>), 127.4 (C<sup>10</sup>), 113.5 (C<sup>12</sup>), 113.3 (C<sup>9</sup>), 52.1 (C<sup>6</sup>), 34.3 (C<sup>8</sup>), 22.6 (C<sup>7</sup>).

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2994 (C–H<sub>ali</sub> st), 2860 (CH<sub>3</sub>–N st), 1618 (C–C<sub>ar</sub> st), 1565 (N–C=C st), 1472 (CH<sub>2</sub>  $\delta$ ), 1431 (CH<sub>3</sub>  $\delta$  as), 1350 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  $\delta$  sy), 1213 (N–C=N<sup>+</sup> st), 1121 (CH<sub>3</sub>  $\gamma$  st), 839 (C–N st), 758 (Anillo  $\delta$ ).

#### I.5.4 Síntesis de cloruro de cloruro de 3-ailil-1-metilbencimidazolio {(All)MeBimo}Cl (4)



En un matraz Schlenk de 20 mL provisto con un agitador magnético se colocaron 0.3 g (2.27 mmol) de 1-metilbencimidazol y 0.28 mL (3.40 mmol) de cloruro de alilo disueltos en 1 mL de DMF, la mezcla calentó a 80 °C por 4 días, una vez transcurrido el tiempo de reacción el producto fue precipitado con éter etílico anhidro y lavado con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5×2 mL), posteriormente el disolvente fue evaporado a vacío bajo presión reducida. El compuesto {(All)MeBimo}Cl (4) se obtuvo como un sólido cristalino de color blanco con un rendimiento del 79% (0.372 g).

Datos espectroscópicos:

**RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ (ppm):** 11.56 (1H, s, H<sup>2</sup>), 7.71 (1H, A, H<sup>11</sup>), 7.69 (1H, B, H<sup>10</sup>), 7.64 (1H, C, H<sup>12</sup>), 7.62 (1H, D, H<sup>13</sup>), 6.09 (1H, ddt, H<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H-1H</sub>=6.05 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-1H</sub>=10.22 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-1H</sub>=16.08 Hz), 5.47 (1H, d, H<sup>8a</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H-1H</sub>=17.21 Hz), 5.45 (1H, d, H<sup>8b</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H-1H</sub>=10.05 Hz) 5.30 (1H, d<sub>ancho</sub>, H<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H-1H</sub>=6.08), 4.30 (1H, s, H<sup>9</sup>).

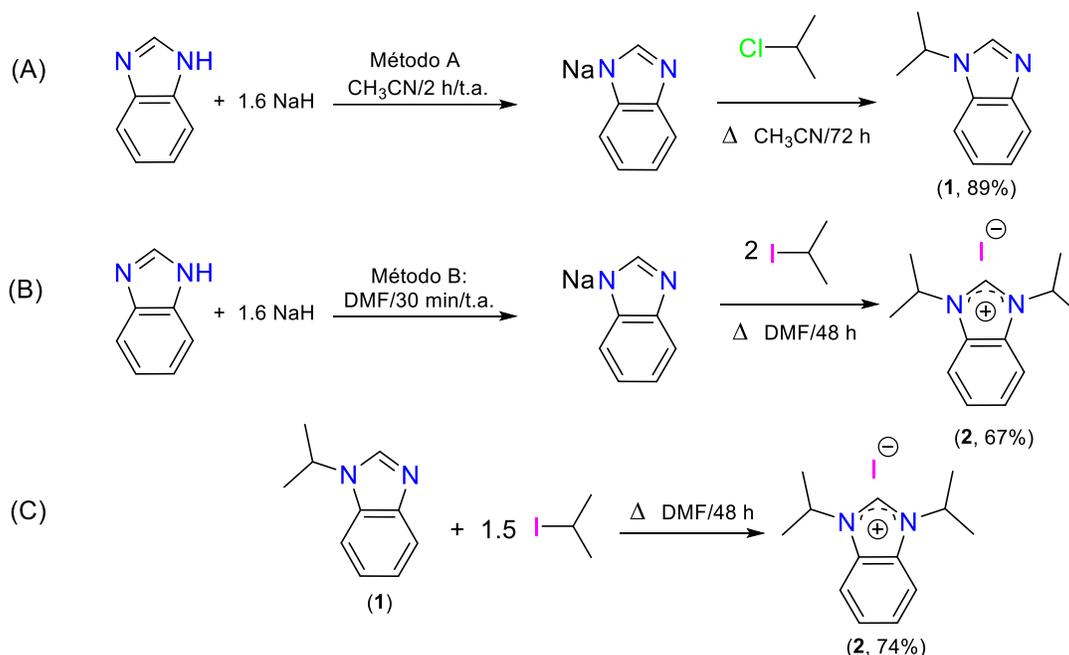
**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ (ppm):** 144.6 (C<sup>2</sup>), 132.35 (C<sup>4</sup>), 131.3 (C<sup>5</sup>), 129 (C<sup>7</sup>), 127.3 (C<sup>11</sup>), 127.3 (C<sup>12</sup>), 121.8 (C<sup>8</sup>), 112.9 (C<sup>10</sup>), 113.9 (C<sup>13</sup>), 50.6 (C<sup>6</sup>), 33.8 (C<sup>9</sup>).

**IR (KBr) ν (cm<sup>-1</sup>):** 2977 (C-H<sub>ali</sub> st), 2772 (CH<sub>3</sub>-N, CH<sub>2</sub>-N st), 1625 (C-C<sub>ar</sub> st), 1572 (N-C=C st), 1444 (CH<sub>3</sub> δ as), 1419 (CH<sub>2</sub>-C=C δ), 1361 (CH<sub>2</sub> δ as) 1202 (N-C=N<sup>+</sup>), 1000 (CH=CH<sub>2</sub>), 936 (C-N st), 777 (Anillo δ).

## I.6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### I.6.1 Síntesis de los compuestos 3-isopropilbencimidazol (*i*-pr)Bim (**1**) y 1,3-diisopropilbencimidazolio $\{(i\text{-pr})_2\text{Bimo}\}^{\pm}$ (**2**).

La síntesis del derivado monosustituido **1** se llevó a cabo mediante una reacción de desprotonación del 1*H*-bencimidazol, mediante el empleo de hidruro de sodio como base fuerte lo que lleva a la formación de la especie intermediaria benzoimidazolda de sodio. Esta especie se puede formar en acetonitrilo por 2 horas a temperatura ambiente en presencia de 1.6 equivalentes de hidruro de sodio (Método A). La reacción *in situ* de esta especie con un equivalente de 2-cloropropano a reflujo de acetonitrilo por 72 horas llevó a la formación del compuesto monosustituido (*i*-pr)Bim (**1**) en buenos rendimientos, esquema 1.3A.



**Esquema 1.3.** Síntesis del compuesto **1** y la sal simétrica **2**.

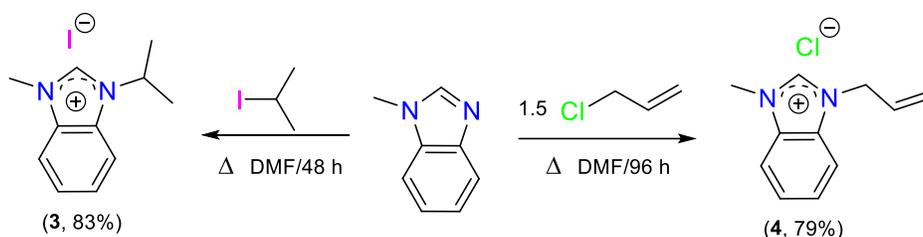
La formación de la sal simétrica  $\{(i\text{-pr})_2\text{Bimo}\}^{\pm}$  (**2**), se llevó a cabo mediante dos rutas: Una de ellas implica la formación de la especie intermediaria a partir de la reacción de 1*H*-bencimidazol en DMF por media hora a temperatura ambiente y en presencia de 1.6 equivalentes de hidruro de sodio (Método B), la reacción *in situ*

con dos equivalentes de 2-yodopropano a reflujo de DMF por 48 h dio el compuesto **2** en rendimiento moderado, esquema 1.3B.

La otra ruta implica la reacción de la especie monosustituida **1** en presencia de 1.5 equivalentes de 2-yodopropano a reflujo de DMF por 48 h permitió obtener a **2** en un rendimiento del 74%, que implica una mejora que el obtenido en la reacción de síntesis *in situ*, esquema 1.3C.

### 1.6.2 Síntesis del compuesto yoduro de 3-isopropil-1-metilbencimidazolio {(i-pr)MeBimo}I (**3**) y cloruro de 3-alil-1-metilbencimidazolio {(All)MeBimo}Cl (**4**).

La formación de las sales asimétricas {(i-pr)MeBimo}I (**3**) y {(All)MeBimo}Cl (**4**) se llevaron a cabo mediante la reacción *in situ* de un equivalente de 1-metilbencimidazol con un equivalente de 2-yodopropano o 1.5 equivalentes de cloruro de alilo a reflujo de DMF por 48 y 96 h respectivamente dio el compuesto **3** y **4** en rendimientos moderados, esquema 1.4.



**Esquema 1.4.** Síntesis de las sales asimétricas **3** y **4**.

En la **Tabla 1.1** se presentan las propiedades físicas de los compuestos **1** a **4**, específicamente los puntos de fusión y su solubilidad en distintos disolventes. Se observa una tendencia clara de los compuestos **1** a **3** hacia disolventes polares y disolventes clorados. Sin embargo, el compuesto **4** presenta una disminución de solubilidad en disolventes clorados, aunque mantiene algunas características similares a los compuestos anteriores.

En cuanto a los puntos de fusión, los compuestos **2** y **3** exhiben valores superiores a 190 °C, aunque en el caso del compuesto **4** se observa una leve

disminución en comparación con el compuesto **2** y **3**. Este comportamiento está relacionado con el contraíón, esto es debido a la polarizabilidad.

de estos [7], que para los compuestos **2** y **3** es distinto: en el compuesto **2** y **3** el contraíón es yodo, mientras que en el compuesto **4** es cloro. Esta variación en la naturaleza del contraíón afecta tanto su punto de ebullición como la solubilidad de los compuestos [7], lo que explica las diferencias observadas en estas propiedades.

**Tabla 1.1.** Propiedades físicas de **1** a **4**.

<i>Compuesto</i>	<b>Soluble</b>	<b>No soluble</b>	<b>Parcialmente soluble</b>	<b>Punto de fusión</b>
<i>1</i>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Etanol, THF, CH <sub>3</sub> CN	Agua, Hexano, Pentano	Acetona, CHCl <sub>3</sub> , Ciclohexano	-----
<i>2</i>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Agua, Acetona, Etanol CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CN.	THF, Hexano, Ciclohexano, Pentano.	-----	190-192 °C
<i>3</i>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Agua, Acetona, Etanol CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CN.	THF, Hexano, Ciclohexano, Pentano.	-----	200-203 °C
<i>4</i>	Agua, Etanol, CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Acetona, THF, Hexano, Ciclohexano, Pentano	-----	116-119 °C

### I.6.3 Caracterización por espectroscopia de masas ESI-HRMS de los compuestos 2, 3 y 4.

Se realizó un análisis ESI-HRMS en modo positivo de la sal  $[(i\text{-pr})_2\text{BzIm}][\text{I}]$  (**2**) (Figura 1.1) para corroborar su peso molecular en donde se encontró que el fragmento más abundante corresponde al valor  $[\text{M}-\text{I}]^+$  en  $m/z=203.153854$  que confirma la composición elemental  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2$  ( $m/z$  teórica: 203.154275, ppm: 2.1) que corresponde al catión  $\{(i\text{-pr})_2\text{Bimo}\}^+$  (**2**).

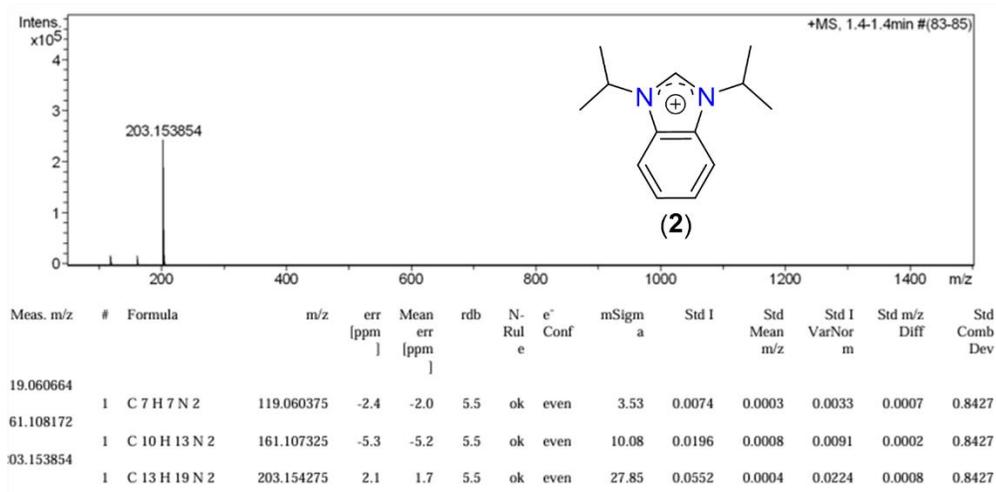
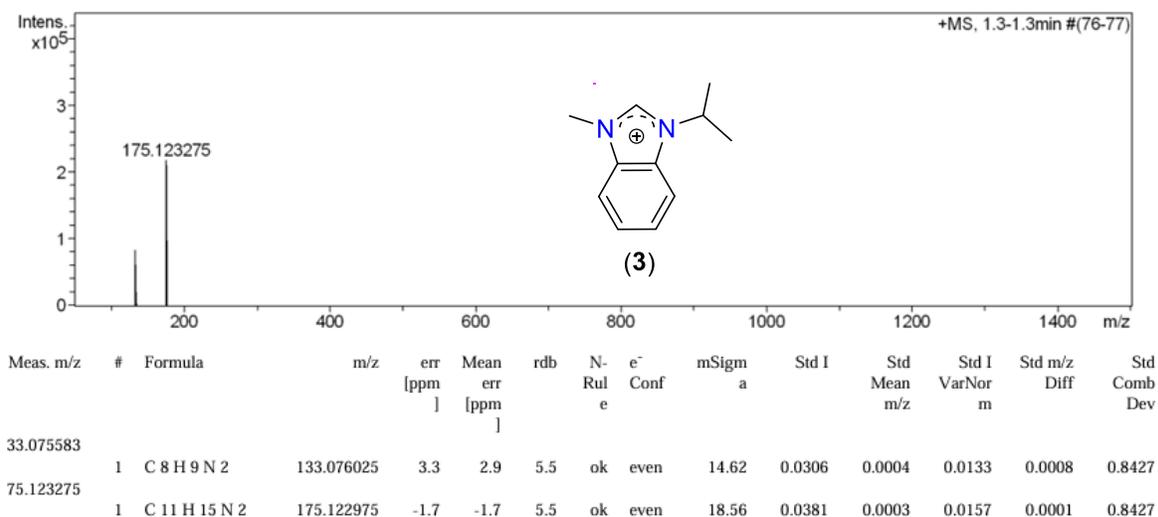


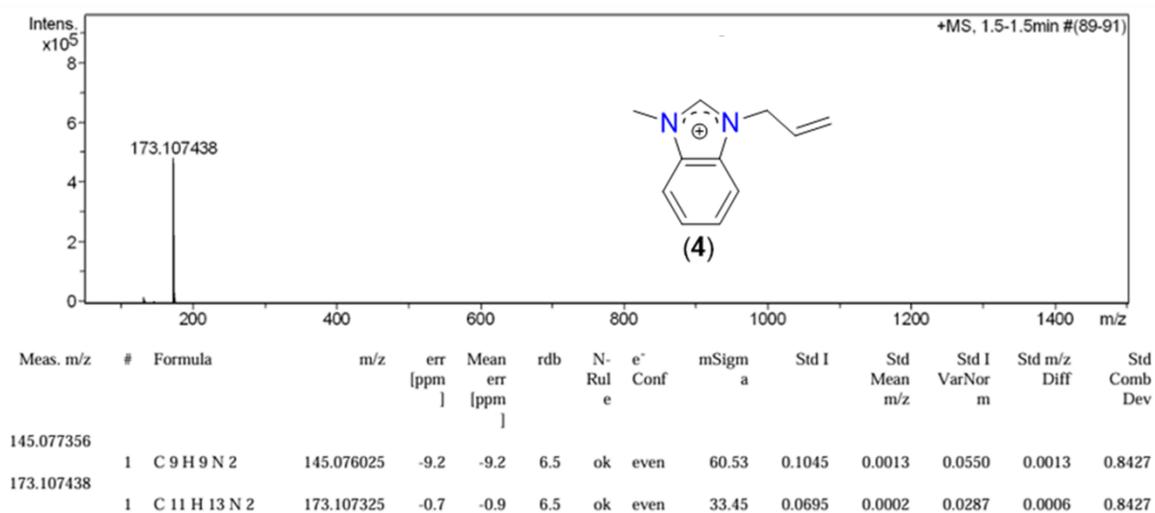
Figura 1.1. Espectro ESI-HRMS del compuesto **2**, obtenido en acetonitrilo.

Para corroborar el peso del compuesto **3** se realizó un análisis ESI-HRMS en modo positivo (Figura 1.2) en donde se encontró que el fragmento más abundante corresponde a  $[\text{M}-\text{I}]^+$  en  $m/z=175.123275$  que confirma la composición elemental  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2$  ( $m/z$  teórica: 175.122975, ppm: -1.7) que corresponde al catión  $\{(i\text{-pr})\text{MeBimo}\}^+$  (**3**).



**Figura 1.2.** Espectro ESI-HRMS del compuesto **3**, obtenido en acetonitrilo.

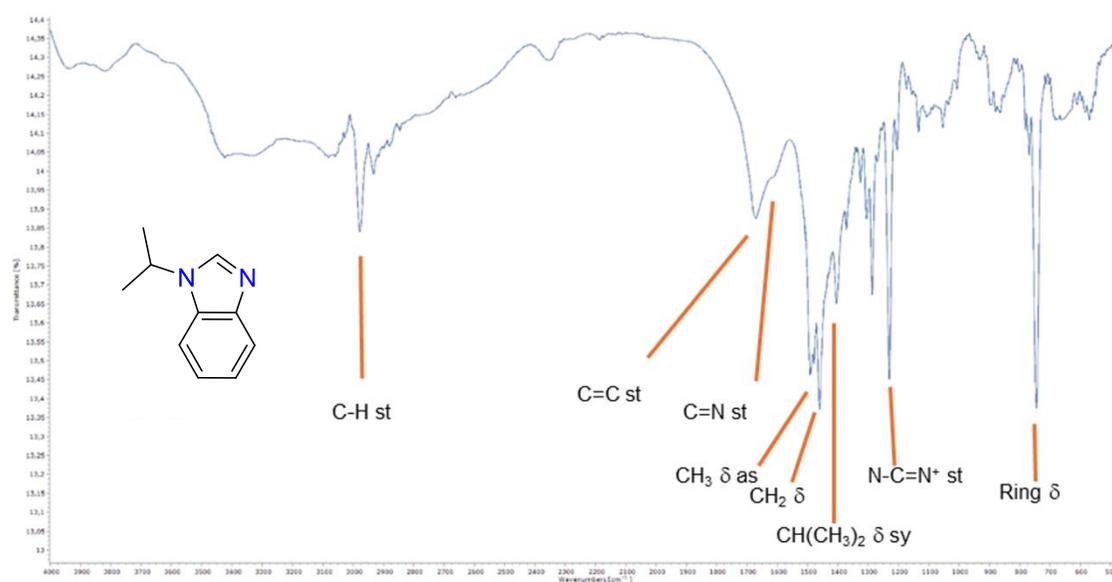
Para corroborar el peso del compuesto **4** se llevó a cabo un análisis de ESI-HRMS en modo positivo (Figura 1.3) del compuesto **4** en donde se encontró que el fragmento más abundante corresponde a  $[M-Cl]^+$  en  $m/z=173.107438$  que confirma la composición elemental  $C_{11}H_{13}N_2$  ( $m/z$  teórica: 173.107325, ppm: -0.7) que corresponde al catión  $\{(All)MeBimo\}^+$  (**4**)



**Figura 1.3.** Espectro ESI-HRMS del compuesto **4** en acetonitrilo.

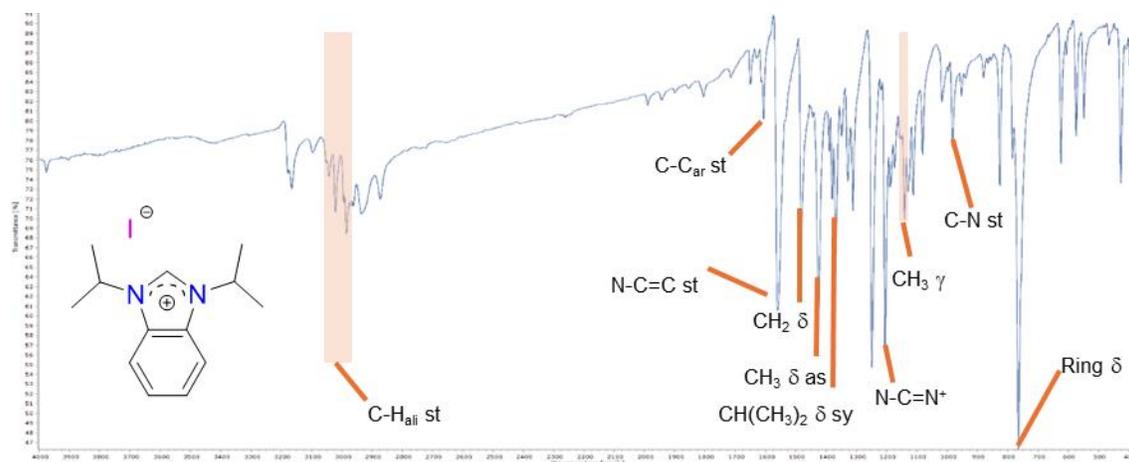
## I.6.4 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo (IR) de los compuestos 1, 2, 3 y 4.

En el espectro de IR de **1** que se muestra en la figura 1.4 se observa la banda de estiramiento del fragmento C–H para carbonos alifáticos en  $2978\text{ cm}^{-1}$ . También es posible observar la banda de estiramiento correspondiente al fragmento N–C=C en  $1611\text{ cm}^{-1}$  y la banda asignada para N–C=N en  $1231\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al compuesto sustituido de bencimidazol. Asimismo, en  $1404\text{ cm}^{-1}$  se pueden apreciar las bandas correspondientes al fragmento isopropilo.



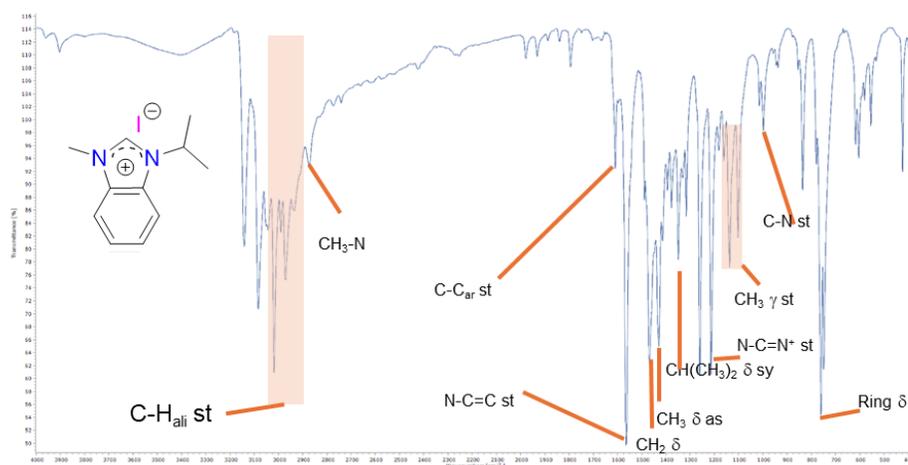
**Figura 1.4.** Espectro de infrarrojo del compuesto **1**, en película de Csl a t.a.

En el espectro de IR de **2** que se muestra en la figura 1.5 se observa la banda de estiramiento del fragmento C-H para carbonos alifáticos en  $3005\text{ cm}^{-1}$ . También es posible observar la banda de estiramiento correspondiente al fragmento N-C=C en  $1561\text{ cm}^{-1}$  y la banda asignada para N-C=N<sup>+</sup> en  $1205\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la sal de bencimidazolio. Asimismo, en  $1367\text{ cm}^{-1}$  se pueden apreciar las bandas correspondientes al fragmento isopropilo.



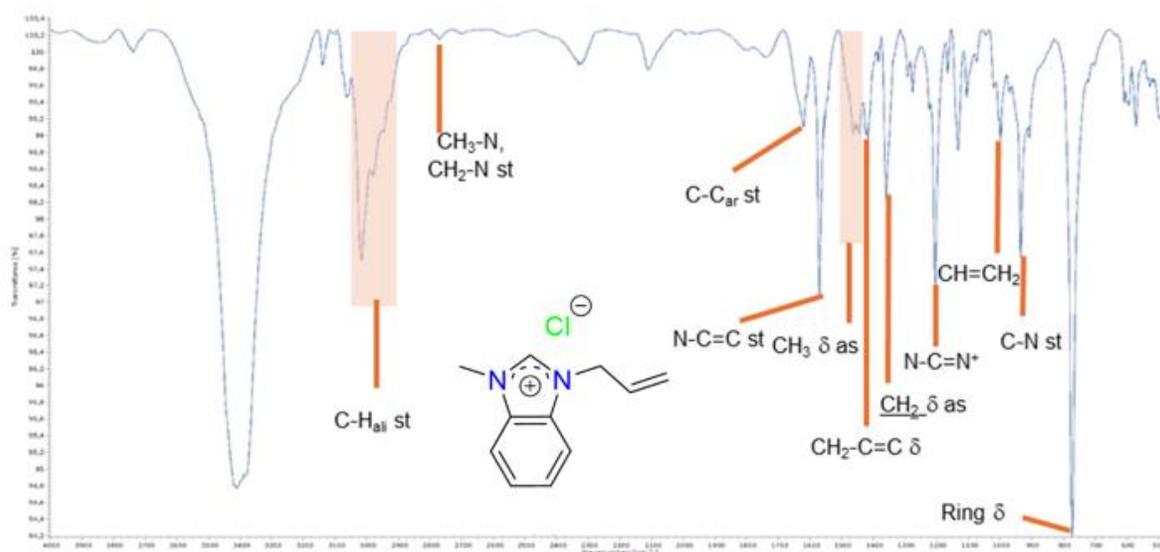
**Figura 1.5.** Espectro de infrarrojo del compuesto **2**, en pastilla de KBr a t.a.

En el espectro de IR de **3** que se muestra en la figura 1.6 se observa la banda de estiramiento del fragmento C–H para carbonos alifáticos en  $2994\text{ cm}^{-1}$ , por otro lado, se observa la banda de estiramiento para  $\text{CH}_2\text{-N}$  y  $\text{CH}_3\text{-N}$  en  $2860\text{ cm}^{-1}$ . También es posible observar la banda de estiramiento correspondiente al fragmento C-C de grupos aromáticos en  $1618\text{ cm}^{-1}$ , en  $1565\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda de estiramiento asignada para  $\text{N-C=C}$  y la banda de  $\text{N-C=N}^+$  en  $1213\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la sal de bencimidazolio. Asimismo, en  $1350\text{ cm}^{-1}$  se pueden apreciar las bandas correspondientes al fragmento isopropilo.



**Figura 1.6.** Espectro de infrarrojo del compuesto **3**, en pastilla de KBr a t.a.

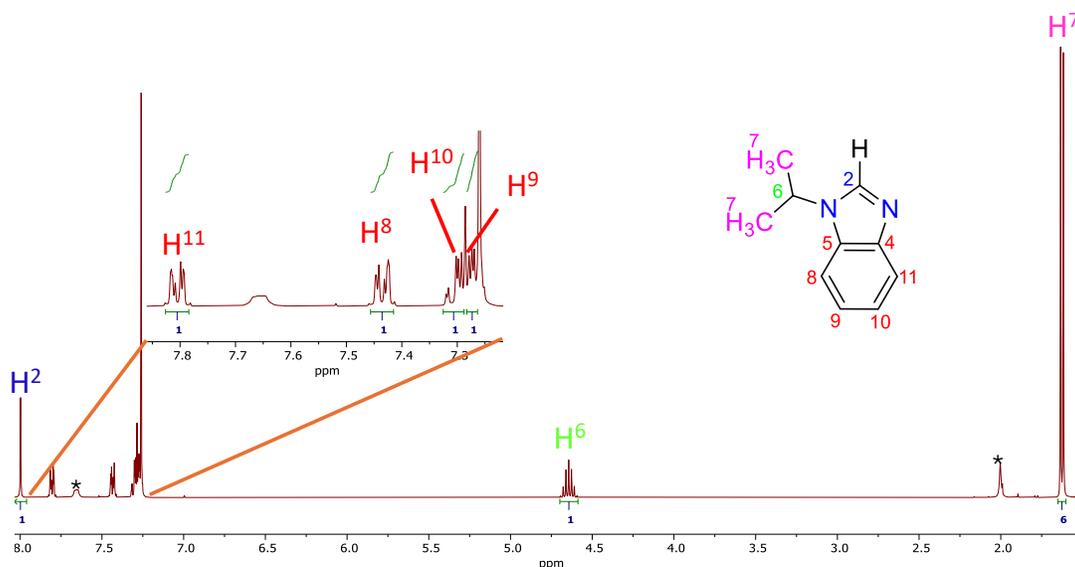
En el espectro de IR de **4** que se muestra en la figura 1.7 se observa la banda de estiramiento del fragmento C-H en  $2977\text{ cm}^{-1}$ ; por otro lado, se observa la banda de deformación para  $\text{CH}_2\text{-C}=\text{C}$  en  $1419\text{ cm}^{-1}$ . También es posible observar la banda de estiramiento correspondiente al fragmento  $\text{N}=\text{C}=\text{C}$  en  $1572\text{ cm}^{-1}$  y la banda correspondiente para  $\text{N}=\text{C}=\text{N}^+$  en  $1202\text{ cm}^{-1}$  de la sal de bencimidazolio. Asimismo, en  $1000\text{ cm}^{-1}$  se puede apreciar la banda  $\text{CH}=\text{CH}_2$  correspondiente al alqueno terminal de la cadena alifática.



**Figura 1.7.** Espectro de infrarrojo del compuesto **4**, en pastilla de KBr a t.a.

### I.6.5 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ $\{^1\text{H}\}$ del compuesto (*i-pr*)Bim (**1**).

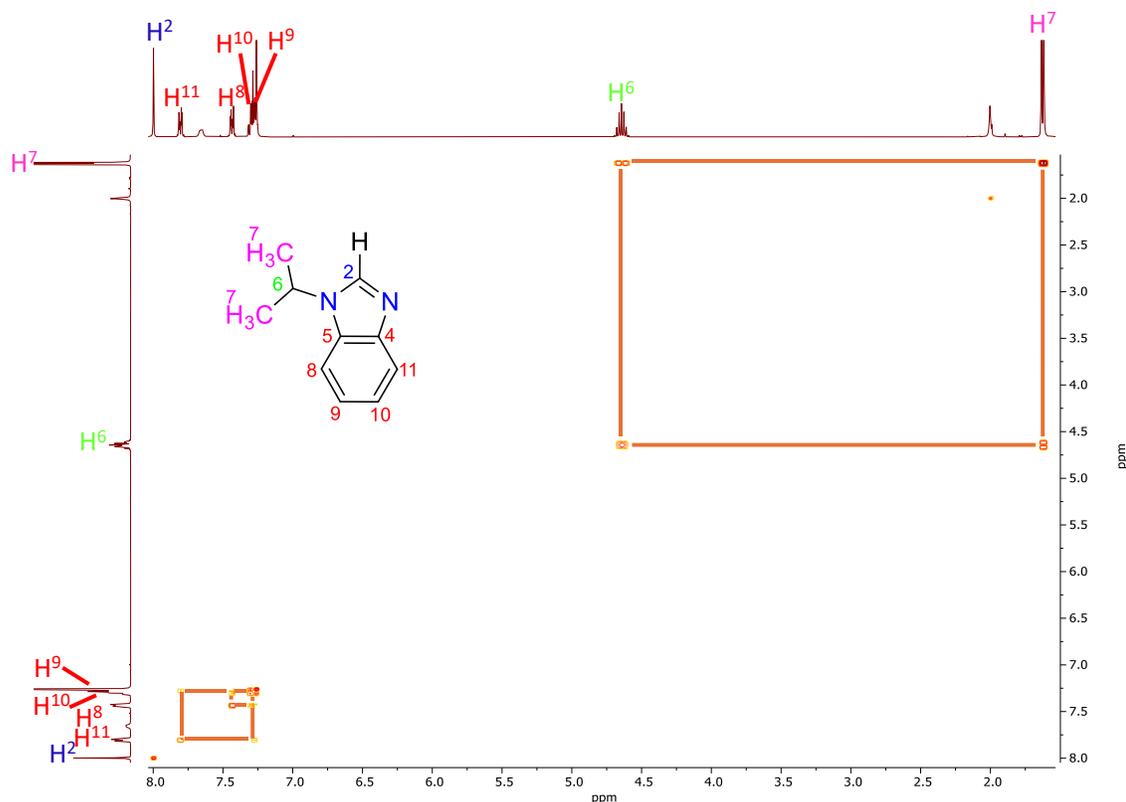
En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (figura 1.8) muestra a frecuencias altas una señal simple que se asigna al  $\text{H}^2$  del anillo de bencimidazol en 8.00 ppm, además de un sistema ABCD para los hidrógenos  $\text{H}^{11}$ ,  $\text{H}^8$ ,  $\text{H}^{10}$  y  $\text{H}^9$ , entre 7.81 y 7.26 ppm, a frecuencias bajas se observan las señales correspondientes para  $\text{H}^6$  como séptuple (sept) en 4.64 ppm y la señal perteneciente a  $\text{H}^7$  con una multiplicidad doble (d) en 1.63 ppm correspondientes al fragmento isopropilo del anillo de bencimidazol.



\*Impurezas

**Figura 1.8.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 400 MHz del compuesto **1**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

La asignación de señales de protón se corroboró mediante un experimento de dos dimensiones gCOSY (Figura 1.9) en el cual se observa la correlación a tres y cuatro enlaces correspondientes a  $\text{H}^{11}$  en 7.81 ppm con  $\text{H}^{10}$  y  $\text{H}^9$  en 7.31 ppm y 7.26 ppm respectivamente, por otro lado, se observa la correlación a tres y cuatro enlaces de  $\text{H}^8$  en 7.44 ppm con  $\text{H}^{10}$  y  $\text{H}^9$  en 7.31 y 7.26 ppm respectivamente, por último, se observa la correlación a 3 enlaces de  $\text{H}^6$  en 4.64 ppm con  $\text{H}^7$  en 1.63 ppm.



**Figura 1.9.** Espectro de gCOSY del compuesto **1**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a

t.a.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **1**, figura 1.10, se pueden observar 9 señales; a frecuencias altas se puede observar la señal asignada para  $\text{C}^4$  en 144.0 ppm,  $\text{C}^2$  en 140.2 ppm,  $\text{C}^5$  en 133.8 ppm,  $\text{C}^9$  en 122.7 ppm,  $\text{C}^{10}$  en 122.1 ppm,  $\text{C}^8$  en 110.2 ppm y  $\text{C}^{11}$  en 120.5 ppm. Finalmente, a frecuencias bajas se observan 2 señales corresponden al  $\text{C}^6$  en 47.7 ppm y  $\text{C}^7$  en 22.6 ppm.

La asignación inequívoca de las señales  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se corroboró mediante experimentos de dos dimensiones, en el experimento gHSQC (Figura 1.11) se puede identificar las señales de protón unidos a sus respectivos carbonos. La señal de  $\text{H}^2$  en 8.00 ppm con  $\text{C}^2$  en 140.2 ppm,  $\text{H}^{11}$  en 7.81 ppm con  $\text{C}^{11}$  en 120.5 ppm,  $\text{H}^8$  en 7.44 ppm con  $\text{C}^8$  en 110.3 ppm,  $\text{H}^{10}$  en 7.31 ppm con  $\text{C}^{10}$  en 122.1 ppm,  $\text{H}^9$  en 7.26 ppm con  $\text{C}^9$  en 122.7 ppm,  $\text{H}^6$  en 4.64 ppm con  $\text{C}^6$  en 47.7 y finalmente  $\text{H}^7$  en 1.63 ppm con  $\text{C}^7$  en 22.6 ppm.

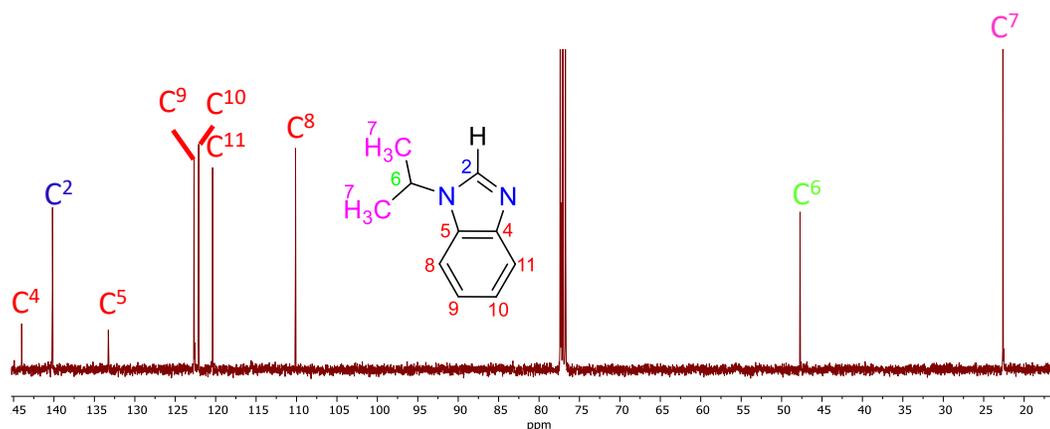


Figura 1.10. Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a 100 MHz del compuesto **1**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

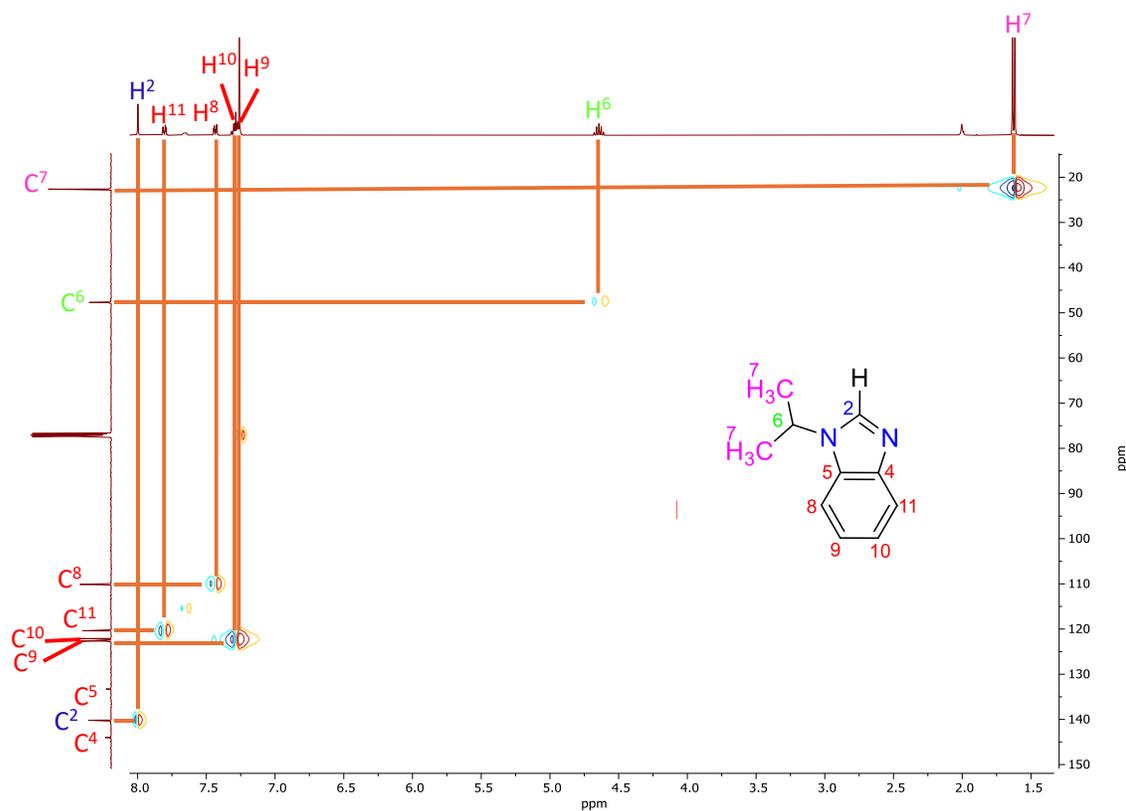
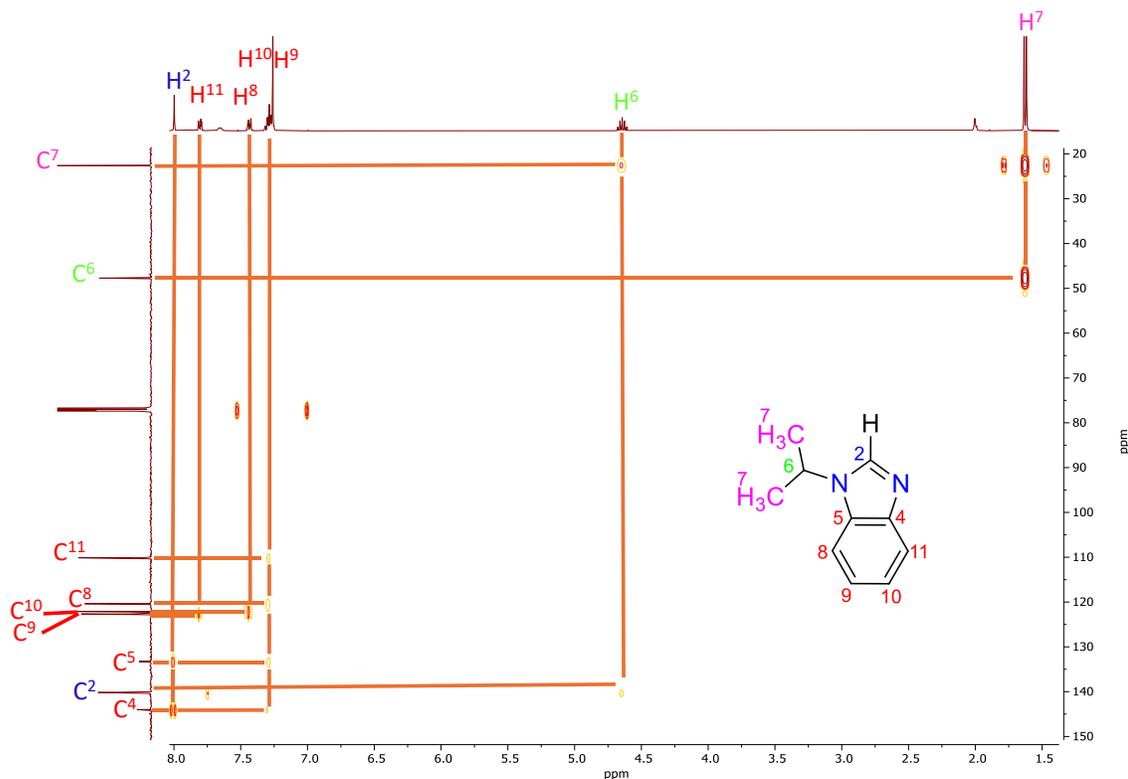


Figura 1.11. Espectro de gHSQC del compuesto **1**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

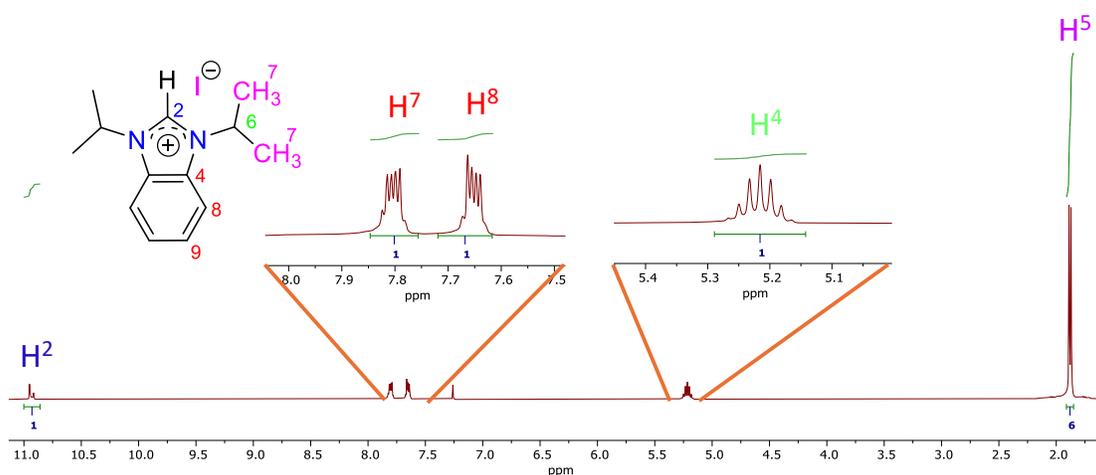
En el espectro gHMBC mostrado en la figura 1.12 se pueden observar las correlaciones a tres enlaces para el H<sup>2</sup> en 8.00 ppm con C<sup>4</sup> y C<sup>5</sup> en 144.0 ppm y 133.3 ppm respectivamente, la señal correspondiente a H<sup>11</sup> en 7.81 ppm muestra correlaciones a 2 y 3 enlaces con C<sup>10</sup> en 122.1 ppm y C<sup>9</sup> en 122.7 ppm, la señal correspondiente a H<sup>8</sup> en 7.44 ppm tiene correlaciones a 2 y 3 enlaces con C<sup>9</sup> en 122.7 ppm y C<sup>10</sup> en 122.1 ppm; la señal correspondiente a H<sup>10</sup> en 7.31 ppm observa las correlaciones a 3 enlaces con C<sup>4</sup> en 144.0 ppm y C<sup>8</sup> en 110.2 ppm; la señal asignada como H<sup>9</sup> en 7.26 ppm tiene correlaciones a 3 enlaces con C<sup>5</sup> en 133.3 ppm y C<sup>11</sup> en 120.5 ppm; la señal del H<sup>6</sup> en 4.64 ppm muestra correlación a 3 enlaces con C<sup>2</sup> en 140.2 ppm así como la correlación a 2 enlaces con C<sup>7</sup> en 22.6 ppm, finalmente se observa la correlación a 2 enlaces de H<sup>7</sup> con C<sup>6</sup> en 47.7 ppm.



**Figura 1.12.** Espectro de gHMBC del compuesto **1**, obtenido en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

### 1.6.6 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ $\{^1\text{H}\}$ del compuesto $\{(i\text{-pr})_2\text{Bimo}\}$ (2)

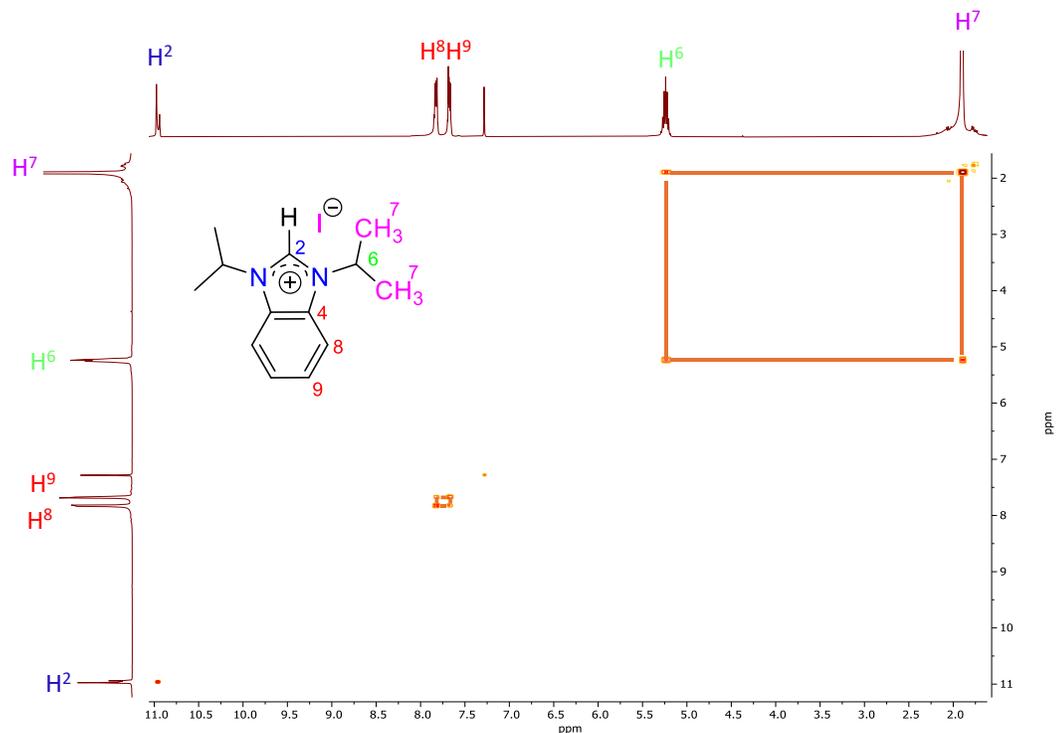
En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  mostrado en la figura 1.13 se observa a frecuencias altas una señal simple correspondiente al  $\text{H}^2$  del anillo imidazólico en 10.93 ppm, además de un sistema AA' para  $\text{H}^8$  en 7.80 ppm y un sistema BB' para  $\text{H}^9$  en 7.65 ppm; a frecuencias bajas se observan las señales correspondientes para  $\text{H}^6$  con multiplicidad séptuple (sept) en 5.22 ppm y la señal perteneciente a  $\text{H}^7$  como un doble (d) en 1.88 ppm correspondientes al fragmento isopropilo del anillo imidazólico.



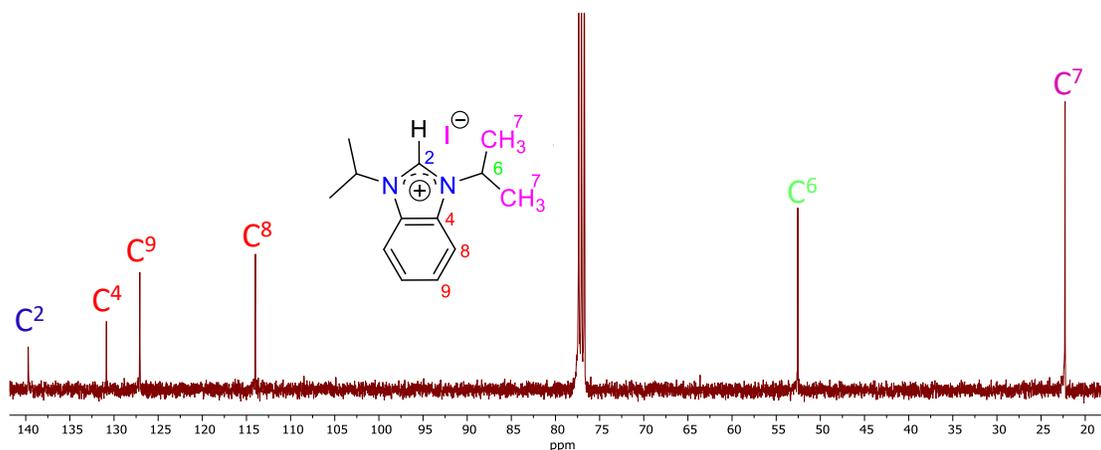
**Figura 1.13.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 400 MHz del compuesto **2**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

La asignación de las señales de protón se corroboró mediante un experimento de dos dimensiones gCOSY (Figura.1.14) en el cual se observa la correlación a 3 enlaces de  $\text{H}^8$  en 7.80 ppm con  $\text{H}^9$  en 7.65 ppm, finalmente se observa la correlación a 3 enlaces de  $\text{H}^6$  en 5.22 ppm con  $\text{H}^7$  en 1.88 ppm.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **2**, figura 1.15, se pueden observar 6 señales, a frecuencias altas se puede observar la señal asignada para  $\text{C}^2$  en 139.8 ppm, el  $\text{C}^4$  en 130.9 ppm, el carbono  $\text{C}^9$  en 127.2 ppm, el  $\text{C}^8$  en 114.1 ppm y a frecuencias bajas 2 señales que corresponden al  $\text{C}^6$  en 52.7 ppm y al  $\text{C}^7$  en 22.4 ppm.



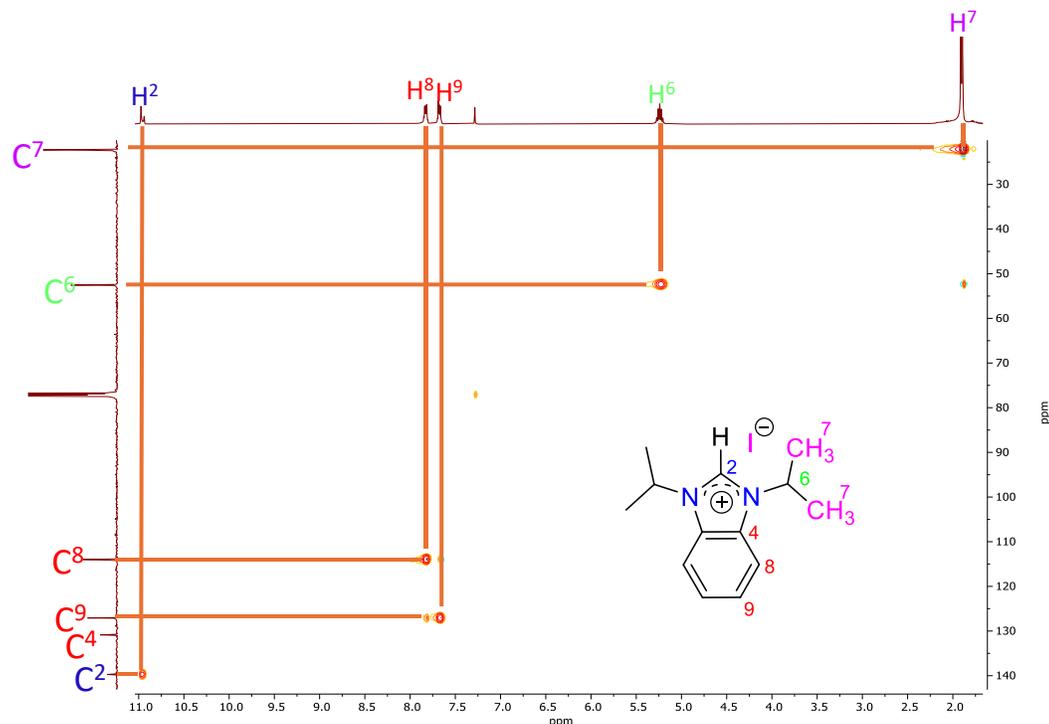
**Figura 1.14.** Espectro de gCOSY del compuesto **2**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a



**Figura 1.15.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a 100 MHz del compuesto **2**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

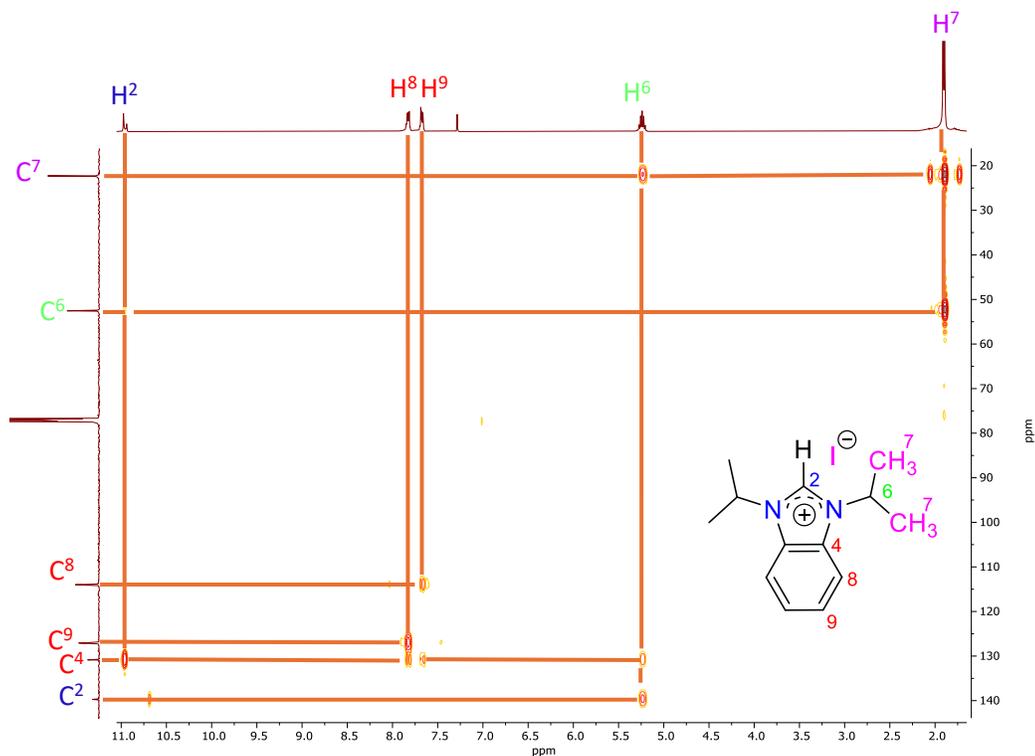
La asignación inequívoca de las señales  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  nuevamente se corroboró mediante experimentos de dos dimensiones, en el experimento gHSQC (Figura 1.16) se puede identificar las señales de protón unidos a sus respectivos carbonos,

el H<sup>2</sup> en 10.93 ppm con el C<sup>2</sup> en 139.8 ppm, el H<sup>8</sup> en 7.80 ppm con la señal en 141.1 ppm, el protón H<sup>9</sup> en 7.65 ppm con su C<sup>9</sup> en 127.2 ppm, la señal del H<sup>6</sup> en 5.22 ppm con el carbono en 52.7 ppm y finalmente H<sup>7</sup> en 1.88 ppm con su C<sup>7</sup> en 22.40 ppm.



**Figura 1.16.** Espectro de gHSQC del compuesto **2**, obtenido en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

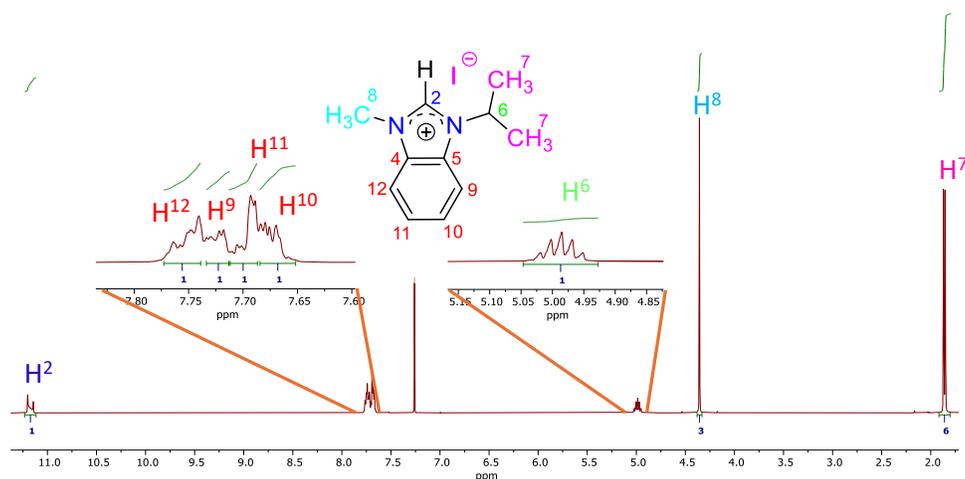
En el espectro gHMBC mostrado en la figura 1.17 se pueden observar las correlaciones a 3 enlaces para el H<sup>2</sup> en 10.93 ppm con C<sup>4</sup> y C<sup>6</sup> en 130.9 ppm y 52.7 ppm respectivamente; la señal correspondiente a H<sup>8</sup> en 7.80 ppm observa correlaciones a 2 enlaces con C<sup>9</sup> en 127.2 ppm y C<sup>4</sup> en 130.9 ppm; la señal del H<sup>9</sup> en 7.65 ppm tiene correlaciones a 2 enlaces con C<sup>9</sup> en 127.2 ppm y a 3 enlaces con C<sup>4</sup> en 130.9 ppm; la señal correspondiente a H<sup>6</sup> en 5.22 ppm presenta correlaciones a 3 enlaces con C<sup>4</sup> en 130.9 ppm y C<sup>2</sup> en 139.8 ppm, además se observan la correlación a 2 enlaces con C<sup>7</sup> en 22.4 ppm, finalmente la señal asignada como H<sup>7</sup> en 1.88 ppm se observa la correlación a 2 enlaces con C<sup>6</sup> en 52.7 ppm.



**Figura 1.17.** Espectro de gHMBC del compuesto **2**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

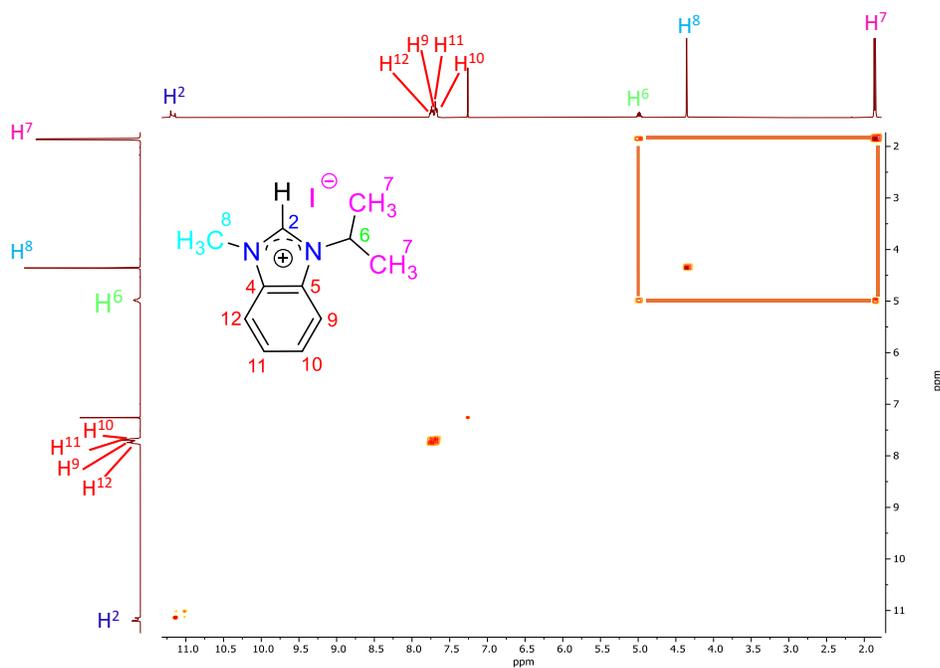
### I.6.7 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ [ $^1\text{H}$ ] del compuesto $\{(i\text{-pr})\text{MeBimo}\}^{\text{I}}$ (**3**).

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  mostrado en la figura 1.18 se observa a frecuencias altas una señal simple correspondiente al  $\text{H}^2$  ácido del anillo imidazólico en 11.20 ppm, además de un sistema ABCD para los hidrógenos  $\text{H}^{10}$ ,  $\text{H}^{11}$ ,  $\text{H}^{12}$  y  $\text{H}^{13}$ , entre 7.75 y 7.68 ppm; a frecuencias bajas se observan las señales correspondientes para  $\text{H}^6$  como séptuple (sept) en 4.99 ppm, una señal simple perteneciente a  $\text{H}^8$  en 4.36 ppm que corresponde al fragmento metilo del anillo imidazólico y la señal de  $\text{H}^7$  con una multiplicidad doble en 1.86 ppm que pertenece al fragmento metilo terminal de isopropilo del anillo imidazólico.



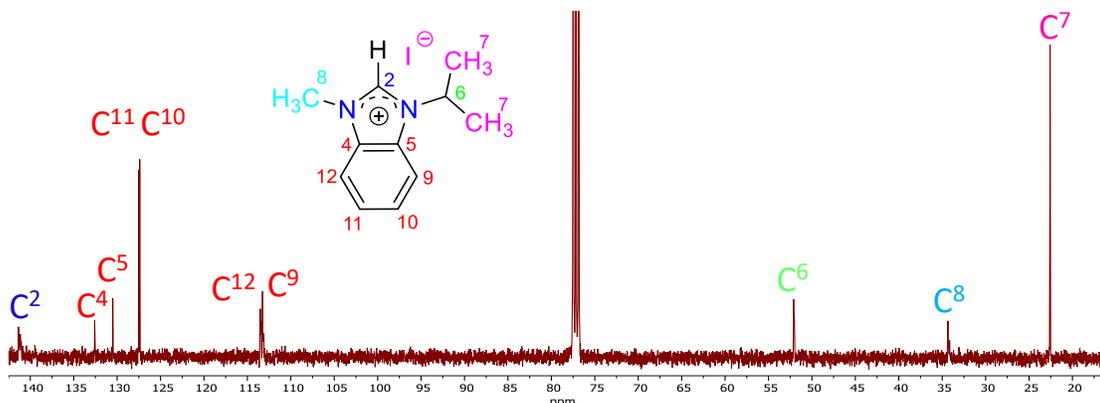
**Figura 1.18.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 400 MHz del compuesto **3**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

La asignación de señales de protón se corroboró mediante un experimento de dos dimensiones gCOSY (Figura 1.19) en donde se observan las correlaciones a tres y cuatro enlaces correspondientes a los protones aromáticos asignados como  $\text{H}^{12}$  en 7.75 ppm  $\text{H}^{11}$  en 7.69 ppm  $\text{H}^{10}$  en 7.68 ppm y  $\text{H}^9$  en 7.73 ppm además se observa la correlación a 3 enlaces de  $\text{H}^6$  en 4.99 ppm con  $\text{H}^7$  en 1.86 ppm.



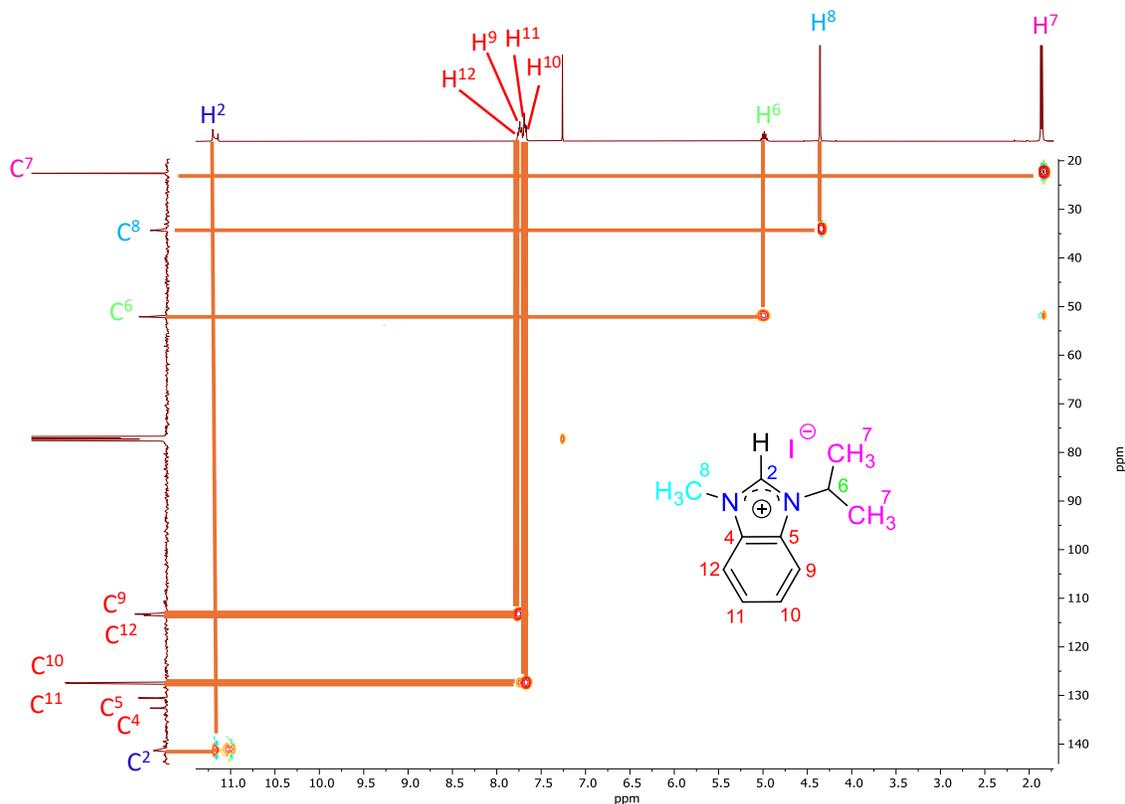
**Figura 1.19.** Espectro de gCOSY del compuesto **3**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **3**, figura 1.20, se pueden observar 10 señales, a frecuencias altas se puede observar la señal asignada para  $\text{C}^2$  en 141.3 ppm, el  $\text{C}^4$  en 132.6 ppm,  $\text{C}^5$  en 130.5 ppm, la señal de  $\text{C}^{11}$  en 127.5 ppm, el carbono  $\text{C}^{10}$  en 127.4 ppm, el  $\text{C}^{12}$  en 113.5 ppm y  $\text{C}^9$  en 113.3 ppm. Finalmente, en frecuencias bajas se observan 3 señales correspondientes a  $\text{C}^6$  en 52.1 ppm,  $\text{C}^8$  en 34.3 ppm y  $\text{C}^7$  en 22.6 ppm.



**Figura 1.20.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a 100 MHz del compuesto **3**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

La asignación correcta de las señales  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se corroboró mediante experimentos de dos dimensiones, en el experimento gHSQC (Figura 1.21) se pueden identificar las señales de los protones unidos a sus respectivos carbonos,  $\text{H}^2$  en 11.20 ppm con su  $\text{C}^2$  en 141.3 ppm, el  $\text{H}^{12}$  en 7.75 ppm con el  $\text{C}^{12}$  en 113.5 ppm,  $\text{H}^9$  en 7.73 ppm su respectivo carbono en 113.3 ppm, el protón  $\text{H}^{11}$  en 7.69 ppm con el  $\text{C}^{11}$  en 127.5 ppm, la señal de  $\text{H}^{10}$  en 7.68 ppm con el carbono en 127.4 ppm,  $\text{H}^6$  en 4.99 ppm con  $\text{C}^6$  en 52.1, el  $\text{H}^8$  en 4.36 ppm la señal en 34.3 ppm y el protón  $\text{H}^7$  en 1.86 ppm con su  $\text{C}^7$  en 22.6 ppm.



**Figura 1.21.** Espectro de gHSQC del compuesto **3**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

En el espectro gHMBC mostrado en la figura 1.22 se pueden observar las correlaciones a tres enlaces para  $\text{H}^2$  en 11.20 ppm con los carbonos cuaternarios  $\text{C}^4$  y  $\text{C}^5$  en 132.6 ppm y 130.5 ppm respectivamente, la señal correspondiente a  $\text{H}^{12}$  en 7.75 ppm tiene correlaciones a 3 enlaces con  $\text{C}^{10}$  en 127.4 ppm y a 2 enlaces con  $\text{C}^4$  en 132.6 ppm; la señal correspondiente a  $\text{H}^9$  en 7.73 ppm observa correlación a 2 enlaces con  $\text{C}^5$  en 130.5 ppm; la señal del  $\text{H}^{11}$  en 7.69 ppm tiene correlación a 3 enlaces con  $\text{C}^4$  en 132.6 ppm; el  $\text{H}^{10}$  en 7.68 ppm presenta correlación a 2 enlaces con  $\text{C}^9$  en 113.3 ppm; además de la correlación a 3 enlaces con  $\text{C}^5$  en 130.5 ppm; la señal asignada como  $\text{H}^6$  en 4.99 ppm tiene correlaciones a 3 enlaces con  $\text{C}^2$  en 141.3 y con  $\text{C}^5$  en 130.5 ppm así como una correlación a 2 enlaces con  $\text{C}^7$  en 22.6 ppm; la señal del protón  $\text{H}^8$  en 4.36 ppm mantiene correlaciones a 4 enlaces con  $\text{C}^2$  en 141.3 ppm y  $\text{C}^4$  en 132.6 ppm, finalmente se observa la correlación a 2 enlaces de  $\text{H}^7$  en 1.86 ppm con  $\text{C}^6$  en 52.1 ppm.

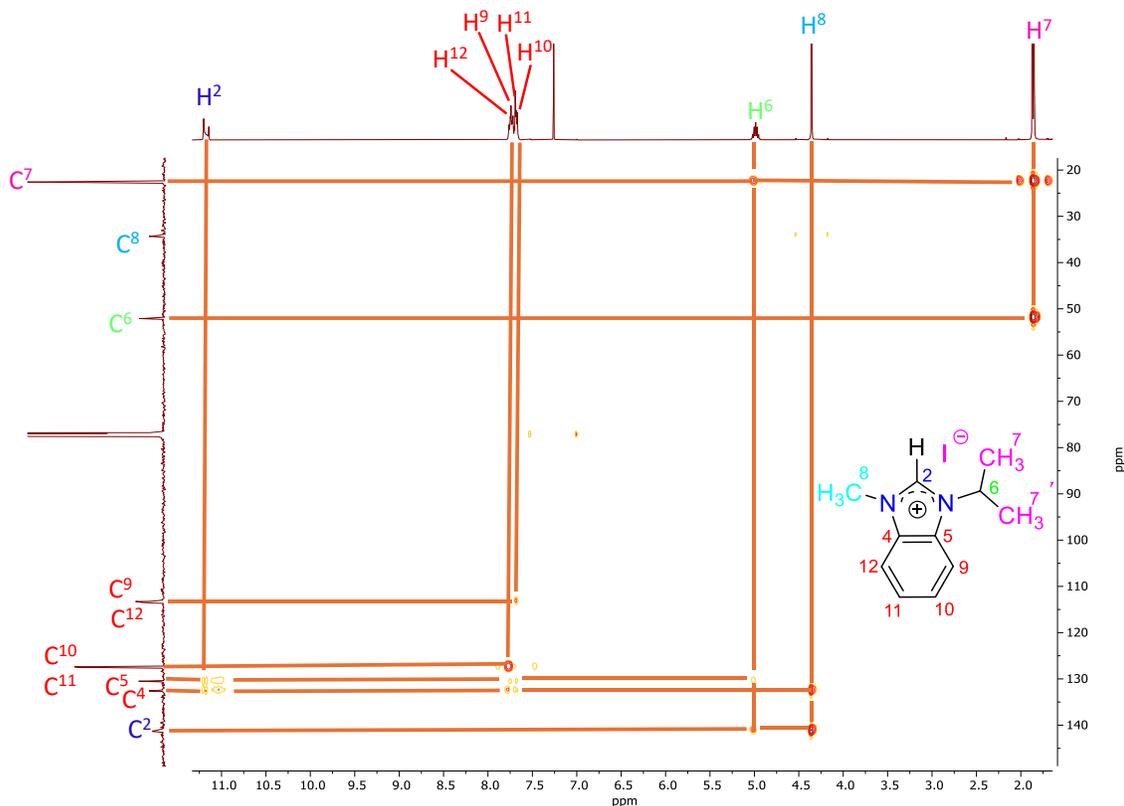
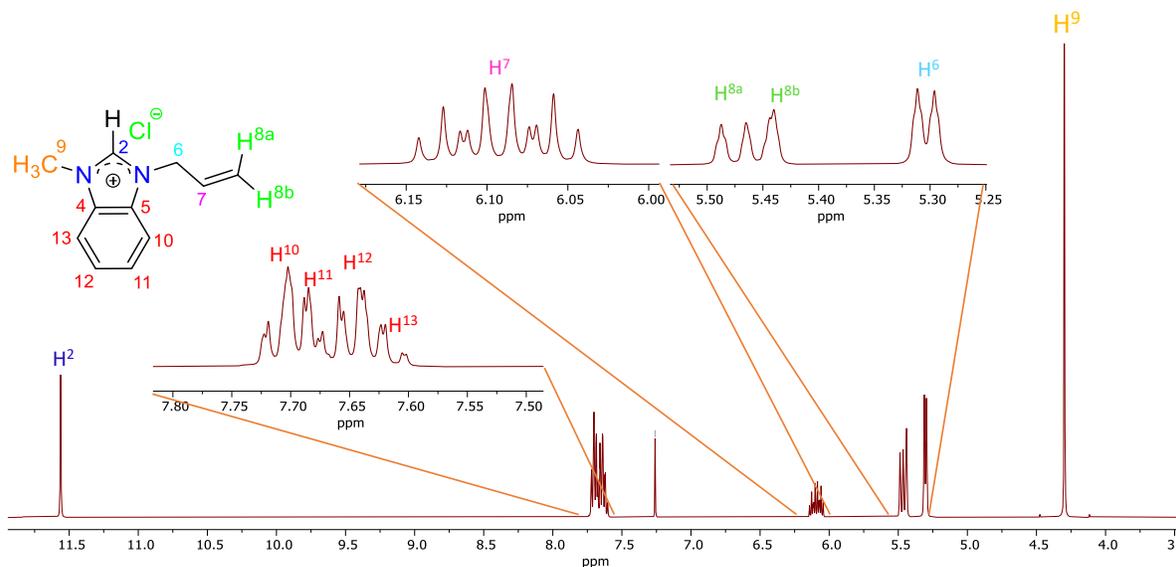


Figura 1.22. Espectro de gHMBC del compuesto **3**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

### 1.6.8 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ $\{^1\text{H}\}$ del compuesto $\{(\text{AlI})\text{MeBimo}\}\text{Cl}$ (**4**)

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  mostrado en la figura 1.23 se observa a frecuencias altas una señal simple correspondiente al  $\text{H}^2$  del anillo imidazólico en 11.56 ppm, además de un sistema ABCD para los hidrógenos  $\text{H}^{10}$ ,  $\text{H}^{11}$ ,  $\text{H}^{12}$  y  $\text{H}^{13}$ , entre 7.71 y 7.62 ppm, a frecuencias bajas se observan las señales correspondientes para:  $\text{H}^7$  con una multiplicidad doble de dobles de triples (ddt) en 6.09 ppm, se observan 2 señales dobles traslapadas pertenecientes a los protones 8, una señal doble en 5.47 ppm asignada para  $\text{H}^{8a}$  y una señal doble en 5.45 ppm para  $\text{H}^{8b}$ , en 5.30 ppm se observa una señal doble ancha para  $\text{H}^6$ . Por último, se observa una señal simple en 4.30 ppm para  $\text{H}^9$  correspondiente al fragmento metilo del anillo imidazólico.



**Figura 1.23.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 400 MHz del compuesto **4**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

La asignación de señales de protón se corroboró mediante un experimento de dos dimensiones gCOSY (Figura 1.24) en el cual se observa la correlación a 4 enlaces de  $\text{H}^2$  en 11.56 ppm con  $\text{H}^9$  en 4.30 ppm, por otro lado, se observa la correlación a 3 enlaces de  $\text{H}^7$  en 6.09 ppm con  $\text{H}^{8a}$  en 5.47 ppm,  $\text{H}^{8b}$  en 5.45 ppm y  $\text{H}^6$  en 5.30 ppm de la cadena alifática. Finalmente se observan las correlaciones a 2 y 3 enlaces entre  $\text{H}^{11}$  en 7.69 ppm,  $\text{H}^{10}$  en 7.71 ppm y  $\text{H}^{12}$  en 7.64 ppm con  $\text{H}^{13}$  en 7.62 ppm,  $\text{H}^{12}$  en 7.64 ppm y  $\text{H}^{11}$  en 7.69 ppm.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **4**, figura 1.25, se pueden observar 13 señales asignadas de la siguiente forma: a frecuencias altas se puede observar la señal para el  $\text{C}^2$  en 144.6 ppm,  $\text{C}^4$  en 132.35 ppm,  $\text{C}^5$  en 131.35,  $\text{C}^7$  en 129.8,  $\text{C}^{11}$  y  $\text{C}^{12}$  en 127.3 ppm,  $\text{C}^8$  en 121.8,  $\text{C}^{10}$  en 112.9 ppm y  $\text{C}^{13}$  en 113.9 ppm. Finalmente, a frecuencias bajas se observan 2 señales correspondientes a  $\text{C}^6$  en 50.6 ppm y  $\text{C}^9$  en 33.8 ppm.

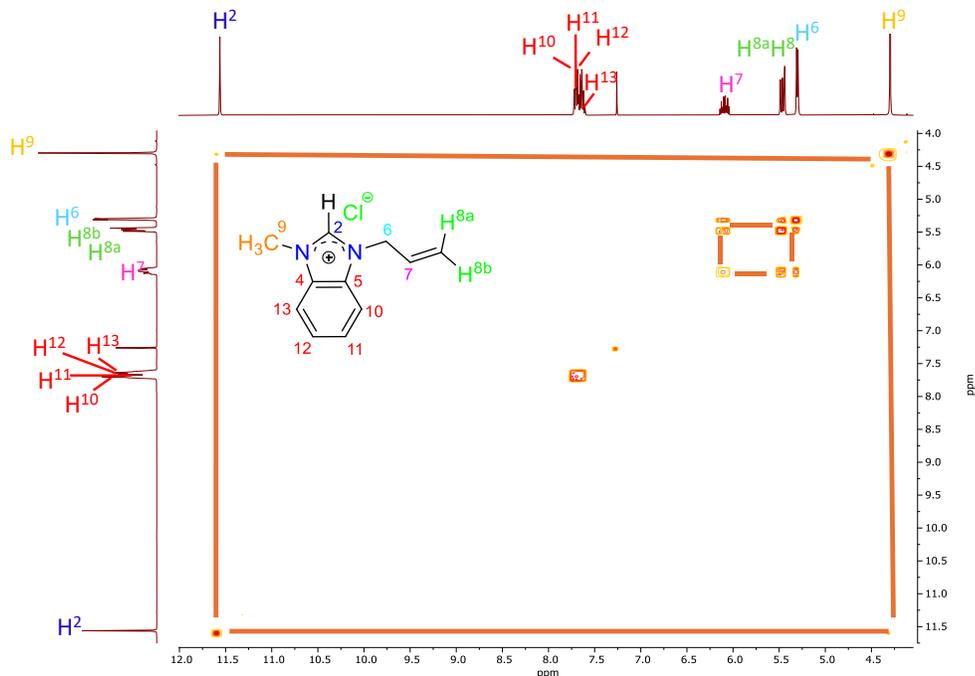


Figura 1.24. Espectro gCOSY del compuesto **4**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a

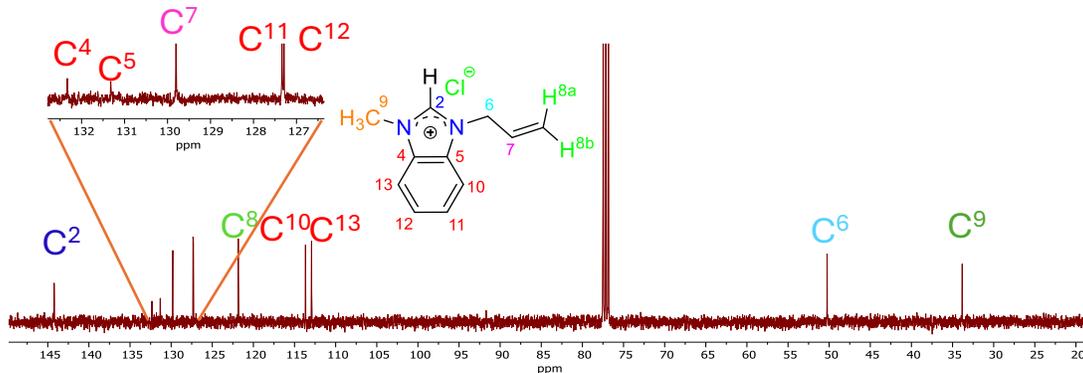
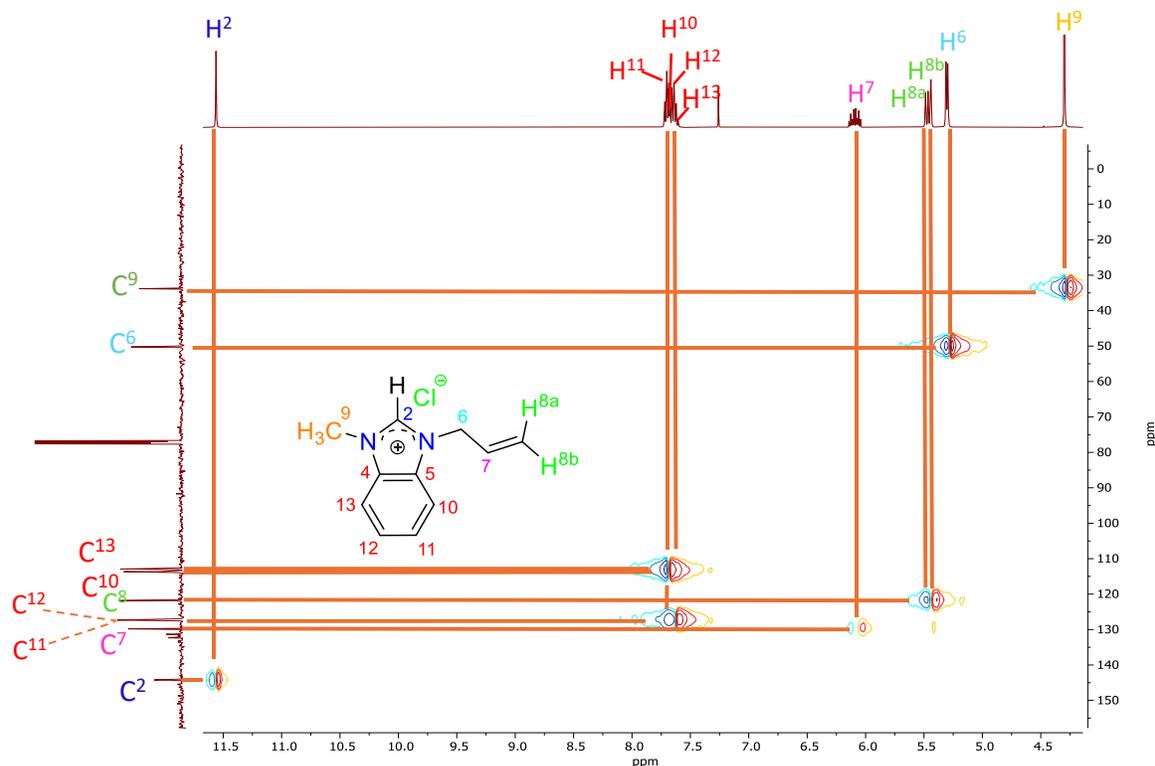


Figura 1.25. Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a 100 MHz del compuesto **4**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

La asignación correcta de las señales  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se corroboró mediante experimentos de dos dimensiones, en el experimento gHSQC (Figura 1.26) se puede identificar las señales de protón unidos a sus respectivos carbonos,  $\text{H}^2$  en 11.56 ppm con  $\text{C}^2$  en 144.6 ppm,  $\text{H}^{10}$  en 7.71 ppm con  $\text{C}^{10}$  en 112.9 ppm,  $\text{H}^{11}$  en 7.69 ppm con  $\text{C}^{11}$  en 127.3 ppm,  $\text{H}^{12}$  en 7.64 ppm con  $\text{C}^{12}$  en 127.3 ppm,  $\text{H}^{13}$  en

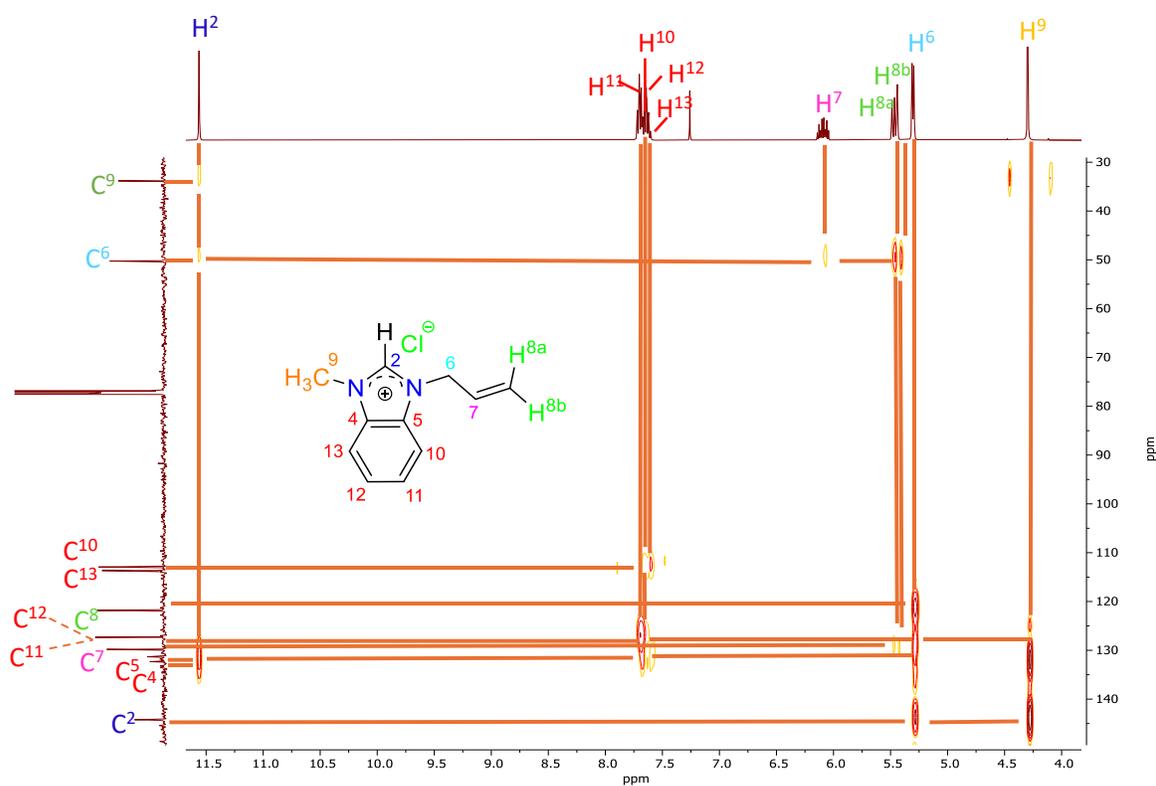
7.64 ppm con C<sup>13</sup> en 113.9 ppm, H<sup>7</sup> en 6.09 con C<sup>7</sup> en 129.8, H<sup>8a</sup> y H<sup>8b</sup> en 5.47 y 5.45 respectivamente con C<sup>8</sup> en 121.8 ppm, H<sup>6</sup> en 5.30 ppm con C<sup>6</sup> en 50.6 ppm y finalmente H<sup>9</sup> en 4.30 ppm con C<sup>9</sup> en 33.8 ppm.



**Figura 1.26.** Espectro de gHSQC del compuesto **4**, obtenido en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

En el espectro gHMBC mostrado en la figura 1.27 se pueden observar las correlaciones a 3 enlaces para H<sup>2</sup> en 11.56 ppm con C<sup>4</sup> y C<sup>5</sup> en 132.4 ppm y 131.3 ppm respectivamente, también se observa la correlación a 4 enlaces con C<sup>6</sup> y C<sup>9</sup> en 50.6 ppm y 33.8 ppm respectivamente; la señal correspondiente a H<sup>11</sup> en 7.69 ppm tiene correlaciones a 3 enlaces con C<sup>5</sup> en 131.3 ppm y C<sup>13</sup> en 112.9 ppm y correlación a 2 enlaces con C<sup>12</sup> en 127.3 ppm; la señal correspondiente a H<sup>10</sup> en 7.71 ppm muestra correlaciones a 2 enlaces con C<sup>11</sup> en 127.3 ppm y C<sup>5</sup> en 131.3 ppm y se tiene una correlación a 3 enlaces con C<sup>4</sup> en 132.4 ppm y C<sup>12</sup> en 127.3 ppm; la señal del H<sup>12</sup> en 7.64 ppm tiene correlaciones a 2 enlaces con C<sup>11</sup> en 127.3 ppm y C<sup>10</sup> en 112.9 ppm y se observan las correlaciones a 3 enlaces con C<sup>4</sup> en 132.4 ppm y C<sup>13</sup> en 113.9 ppm; la señal asignada como H<sup>13</sup> en 7.62 ppm tiene

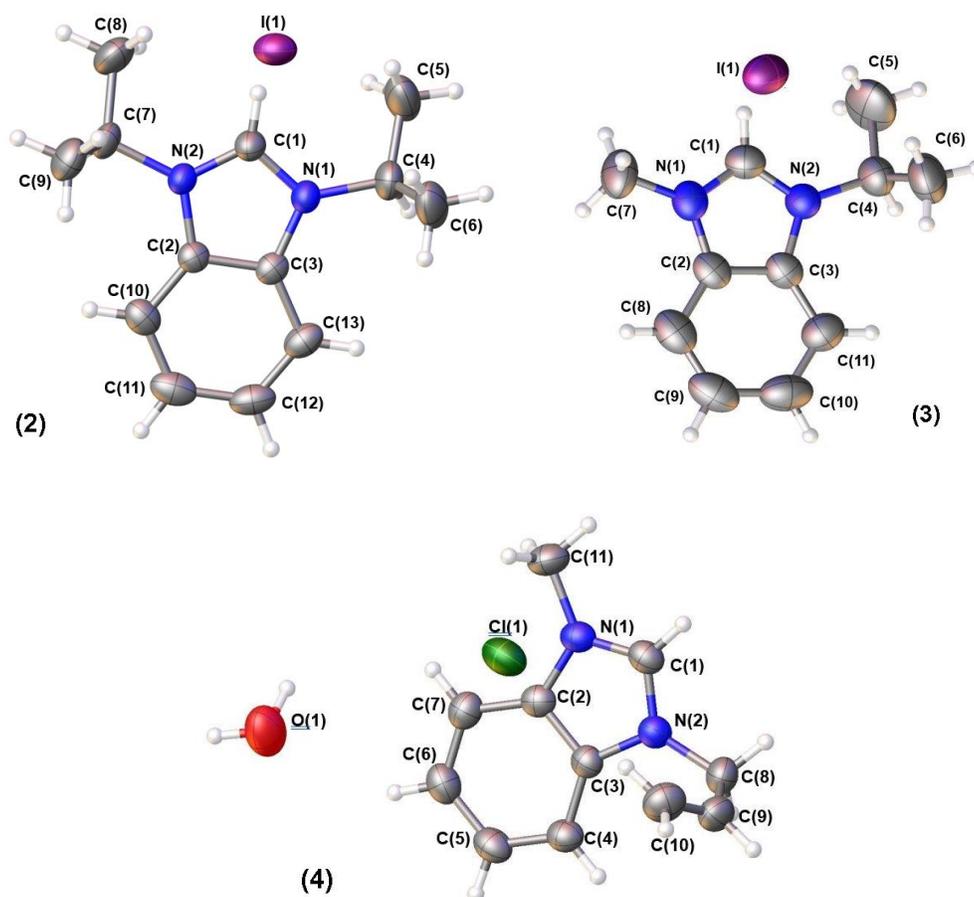
correlación a 2 enlaces con C<sup>4</sup> en 132.3 ppm, correlación a 3 enlaces con C<sup>5</sup> en 131.3 ppm y correlación a 4 enlaces con C<sup>10</sup> en 112.9 ppm; la señal del H<sup>7</sup> en 5.98 ppm tiene la correlación a 2 enlaces con C<sup>6</sup> en 50.6 ppm; mientras que las señales de H<sup>8a</sup> y H<sup>8b</sup> en 5.47 ppm y 5.45 ppm, respectivamente presentan correlación a 2 enlaces con C<sup>7</sup> en 129.0 ppm, correlación a 3 enlaces con C<sup>6</sup> en 50.6 ppm; así como la señal de H<sup>6</sup> en 5.04 ppm presenta correlación a 2 enlaces con C<sup>7</sup> en 129.0 ppm, a 3 enlaces con C<sup>8</sup> en 121.8 y con C<sup>2</sup> en 144.6 ppm. Finalmente se observan las correlaciones a 3 enlaces de H<sup>9</sup> en 4.30 ppm con C<sup>2</sup> en 144.6 ppm y C<sup>4</sup> en 132.4 ppm.



**Figura 1.27.** Espectro de gHMBC del compuesto **4**, obtenido en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

### I.6.9 Caracterización por difracción de rayos X de monocristal de 2, 3 y 4.

Fue posible obtener cristales para realizar un estudio por difracción de Rayos X de monocristal para las sales **2** a **4**. Los cristales se obtuvieron por difusión y evaporación lenta de una mezcla 2:3 de acetonitrilo:acetato de etilo a temperatura ambiente para **2** y **3**; y para la sal **4** los cristales se obtuvieron a baja temperatura en cloroformo, además, las soluciones de **3** y **4** se mantuvieron en ausencia de luz. En la figura 28 se muestran los diagramas ORTEP de las estructuras de los compuestos y la tabla 1.2 muestra distancias y ángulos de enlace y torsión seleccionados.



**Figura 1.28.** Estructuras ORTEP de los compuestos **2** a **4**. Las elipsoides se muestra con un 50% de probabilidad.

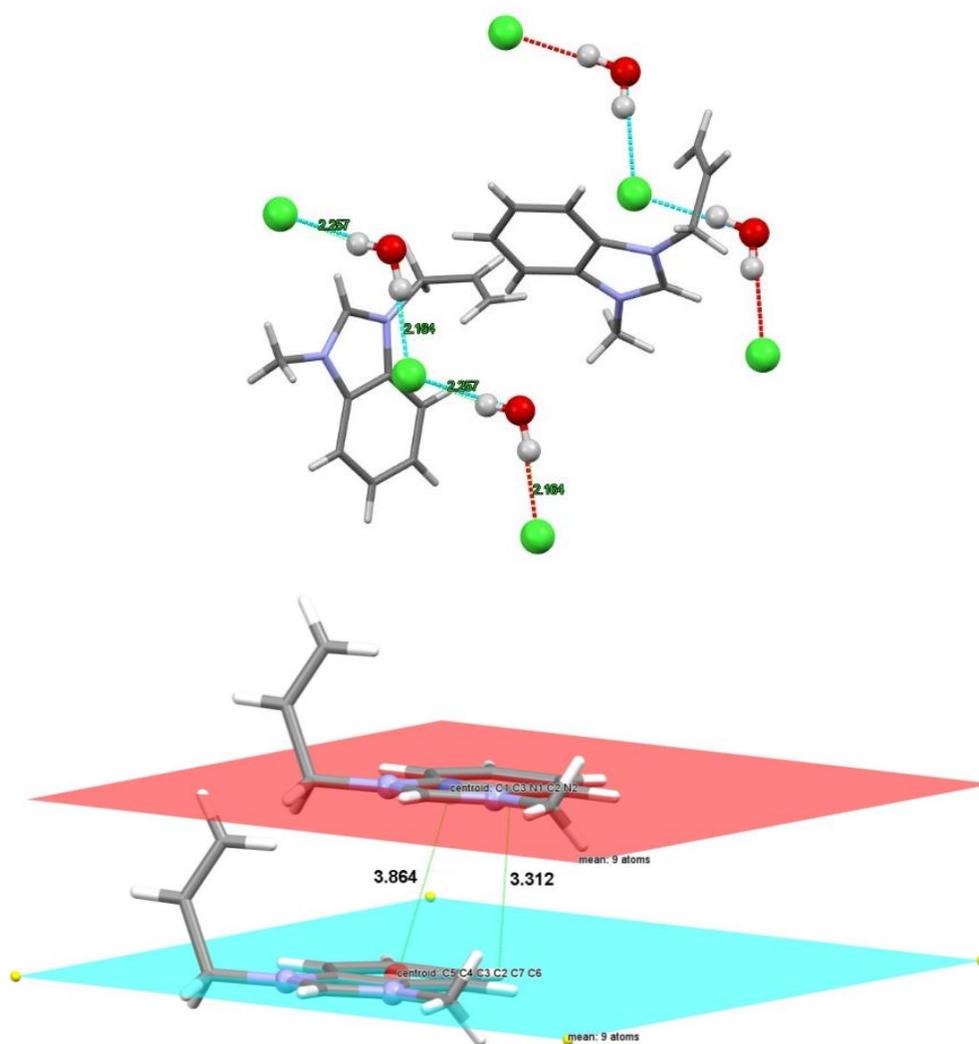
El compuesto **2** cristalizó en un sistema ortorrómbico con grupo espacial  $P2_12_12_1$ , el compuesto **3** cristalizó en un sistema monoclinico con grupo espacial  $P2_1/n$ . y el compuesto **4** cristalizó en un sistema monoclinico con grupo espacial  $P2_1$ . Para las sales **2** y **3** la unidad asimétrica contiene una molécula del catión bencimidazolio y el anión yoduro como contraión, ninguna presenta inclusión de moléculas de disolventes hu EQRAVéspedes. La sal **4** contiene además del catión bencimidazolio y del anión cloruro, una molécula de agua.

Las distancias de enlace N1-C1 y N2-C2 son similares en todos los compuestos, considerando la desviación estándar (3s), por lo que se puede decir que existe una deslocalización electrónica en el fragmento N-C-N del anillo de 5 miembros. Los tres compuestos tienen un ángulo N1-C1-N2 de aproximadamente  $110^\circ$  y se puede observar también que uno de los grupos  $\text{CH}_3$  del isopropilo en **2** y **3**, así como el grupo alilo en **4**, se encuentran por arriba del plano de bencimidazolio con ángulos diedros C1-N1-C-C de  $108.8(3)^\circ$ ,  $100.9(6)^\circ$  y  $100.1(3)^\circ$  respectivamente.

**Tabla 1.2.** Distancias y ángulos de enlace y torsión selectos de las estructuras de **2 a 4**.

<b>Distancia (Å)</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4·H<sub>2</sub>O</b>
N1-C1	1.321(4)	1.326(6)	1.337(3)
N2-C1	1.330(3)	1.322(6)	1.316(3)
N1-C3	1.388(4)	1.389(6)	1.395(3)
N2-C2	1.392(3)	1.389(6)	1.390(3)
C2-C3	1.391(4)	1.386(7)	1.386(3)
<b>Ángulos (°)</b>			
N1-C1-N2	110.9(3)	110.9(4)	110.4(2)
<b>Ángulos de torsión (°)</b>			
C1-N1-C8-C9	-	-	100.1(3)
C1-N1-C4(7)-C6(9)	108.8(3)/112.8(3)	100.9(6)	-
C1-N1-C4(7)-C5(6)	-15.6(4)/11.9(4)	-24.8(7)	-

Para el compuesto **4** en el empaquetamiento cristalino se observan interacciones tipo puente de hidrógeno O–H···Cl de 2.164 Å y 2.257 Å cuyos valores son mayores que la suma de los radios covalentes [ $\Sigma_{\text{rcov}}(\text{H}, \text{Cl}) = 1.33 \text{ \AA}$ ] y menores que la suma de los radios de van der Waals [ $\Sigma_{\text{rvdW}}(\text{H}, \text{Cl}) = 2.95 \text{ \AA}$ ]. Por otro lado, también se observa en el empaquetamiento una interacción de tipo  $\pi$ - $\pi$  apilada desplazada que existen entre los centroides de los anillos de bencimidazolio que se encuentran a 3.864 Å y cuyos planos se encuentran paralelos uno de otro a una distancia de 3.312 Å, en la figura 1.29 se muestran las interacciones débiles y de tipo  $\pi$ - $\pi$ , así como la distancia entre centroides y los planos paralelos.



**Figura 1.29.** Diagrama de empaquetamiento cristalino de **4**·H<sub>2</sub>O, que muestra interacciones intermoleculares de tipo  $\pi$ - $\pi$ .

**CAPÍTULO 2.**  
**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN**  
**DE CARBENOS NHC DE Ag(I) A**  
**PARTIR DE SALES DE**  
**BENCIMIDAZOLIO.**

## II.1 INTRODUCCIÓN.

Los carbenos *NHC* son compuestos de alto interés en la actualidad, esto es debido a su gran campo de aplicación, desde la catálisis en reacciones como el acoplamiento cruzado de Suzuki, metalofarmacéutica y como agentes antimicrobianos muy efectivos, lo que los han convertido en una herramienta fundamental para la sociedad moderna [8].

Los complejos NHC-M derivados de sales de azolio simétricas y asimétricas han revolucionado numerosos aspectos en la síntesis orgánica y la química de coordinación gracias a su alta estabilidad, eficacia, versatilidad y amplia gama de aplicaciones además de proporcionar herramientas para la formación de enlaces carbono-carbono y carbono-heteroátomo [9], así como la estabilización de especies metálicas transitorias con estados de oxidación bajos como Ag (I), Au(I), Ni(I), Pd(I), Cu(I) [10].

Estos complejos se distinguen de otras especies por su estructura molecular la cual consiste en un anillo heterocíclico que contienen átomos de nitrógeno con un enlace doble adyacente a ellos, gracias a esto tienen propiedades únicas como una alta donación de electrones y una baja basicidad comparados con sus análogos fosfinas y aminas [11].

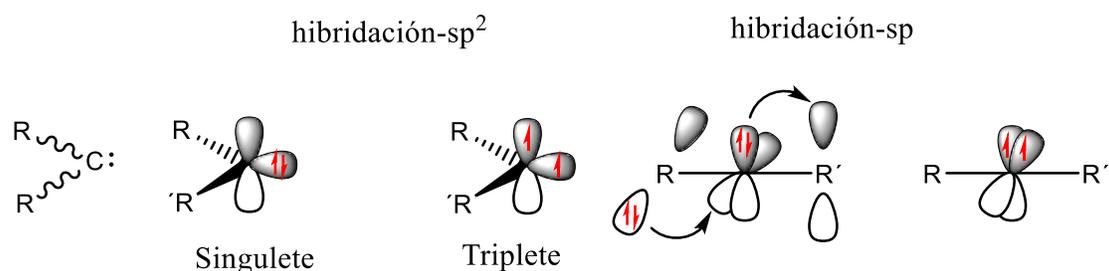
El descubrimiento y la investigación continua acerca de los carbenos *N*-heterocíclicos ha posicionado a los carbenos NHC como una herramienta indispensable para la innovación y desarrollo de nuevos compuestos.

En este capítulo se profundizará acerca del análisis, síntesis y caracterización de los carbenos NHC-Ag derivadas de sales de bencimidazolio simétricas y asimétricas haciendo énfasis en los métodos de síntesis y técnicas espectroscópicas utilizadas para determinar su estructura y propiedades.

## II.2 GENERALIDADES.

### II.2.1 Carbenos.

Los carbenos son especies neutras que contienen un carbono divalente neutro, en las que dicho átomo de carbono posee solo seis electrones en su capa de valencia [12]. Gracias a esta característica particular, por mucho tiempo fueron consideradas como especies transitorias inestables muy reactivas hasta que se consiguió aislar y caracterizarlos como compuestos estables [13]. Los carbenos pueden presentar una gran variedad de geometrías y estado de espín electrónico; dependiendo del tipo de hibridación se pueden encontrar con una hibridación  $sp$  (lineales) con dos orbitales  $p$  degenerados en energía o una hibridación  $sp^2$  (angulares) con dos orbitales  $\pi$  y  $\sigma$  que dejan de estar degenerados. El orbital  $\sigma$  contiene un mayor carácter  $s$  estabilizado mientras que el orbital  $p\pi$  no se altera. La mayor parte de los carbenos se encuentran en una estructura angular y la multiplicidad se debe a la diferencia de energía entre el estado singulete y triplete [14] (Figura 2.1).



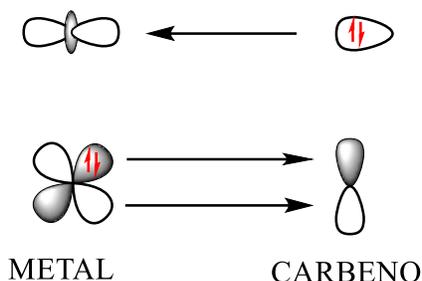
**Figura 2.1.** Estructura electrónica de los carbenos

Los carbenos se encuentran clasificados en tres tipos:

### II. 2.2 Carbenos de tipo Fischer (Buen aceptor $\sigma$ y débil retrodonador $\pi$ ).

Generalmente contienen heteroátomos como pueden ser oxígeno, nitrógeno y azufre, estos generan una gran estabilidad al carbeno en su estado singulete, se caracterizan principalmente por formar un enlace metal-carbeno y

se unen debido a la donación y retrodonación simultánea de electrones (Figura 2.2).



**Figura 2.2.** Interacción orbital metal-carbena en carbenos de Fischer.

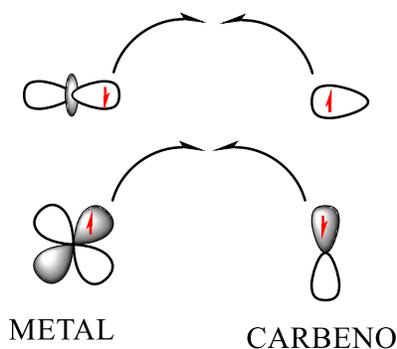
La densidad electrónica del enlace metal-carbena por lo general se encuentra localizada hacia el metal, y el enlace metal-carbono tiene un carácter parcial de enlace doble, que disminuye con la presencia de grupos que estabilizan el carbena [13].

### II.2.3 Carbenos tipo Schrock (Buen aceptor $\sigma$ y buen retrodonador $\pi$ ).

Son compuestos con deficiencia electrónica en donde el carbena está asociado con metales de transición ubicados en los primeros grupos de la tabla periódica (grupo 1-5) con altos estados de oxidación.

En estos complejos no hay presencia de sustituyentes dadores de carbena ni ligantes no aceptores por lo que se genera un campo débil o moderado. Generalmente se utilizan metales de transición como pueden ser el niobio, tántalo y wolframio los cuales se asocian a ligantes con grupos alquilo, halógenos, ciclopentadienilos y fosfinas.

En este tipo de carbenos se forman enlaces covalentes ya que el carbena se encuentra en un estado singlete como se muestra en la figura 2.3.



**Figura 2.3.** Interacción orbital metal-carbena en carbenos de Schrock

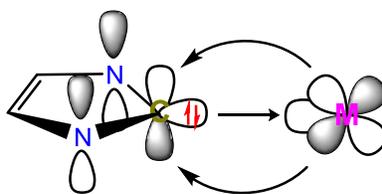
#### II.2.4 Carbenos *N*-heterocíclicos.

De acuerdo con los reportes de la literatura [9] los carbenos *N*-heterocíclicos presentan características electrónicas distintas a los carbenos mencionados anteriormente.

Los carbenos *N*-heterocíclicos fueron descritos por primera vez por Wanzlick [12] y en la actualidad son de gran interés en el desarrollo de nuevas metodologías para la síntesis orgánica. Este tipo de carbenos han demostrado tener aplicación en sistemas catalíticos organometálicos y para la obtención de compuestos orgánicos de interés como amidas, alcoholes, ésteres, entre otros.

Este tipo de carbenos actúan como donadores de dos electrones similar a las fosfinas, pero además presentan una mejor estabilidad térmica, un mayor efecto estérico y un enlace más fuerte hacia metales [13].

Además, los carbenos NHC tienen un comportamiento nucleofílico como los carbenos del tipo Schrock en los cuales presentarán una configuración sp<sup>2</sup> en estado singulete, esto se debe a la estabilización proporcionada por resonancia de los átomos de nitrógeno. El enlace entre metal-carbena no se forma únicamente por el carácter  $\sigma$  donador del carbena, sino que contribuyen en la estabilización metales ricos en electrones por una retrodonación entre los orbitales  $d \rightarrow \pi^*$  o también con metales que presentan una deficiencia en electrones, por medio de una donación tipo  $\pi \rightarrow d$  [14].



**Figura 2.4.** Formación del enlace metal-carbeno.

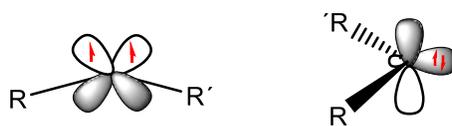
## II.2.5 Historia de los Carbenos.

El primer antecedente de este tipo de compuestos fue realizado en 1855 por Geuter y Hermann, los cuales realizaron la hidrólisis alcalina de cloroformo que producía la formación de un intermediario reactivo de carbono que llamaron diclorocarbeno sin embargo, esta especie fue descartada debido a que aún no se aceptaba la existencia de este tipo de especies ya que eran considerados intermediarios (Figura 2.5) [15].



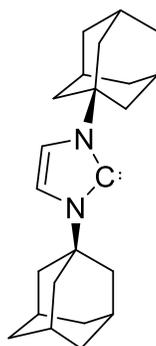
**Figura 2.5.** Síntesis actual propuesta del intermediario “diclorocarbeno”.

Entre los años 1920-1930 después de que fuera aceptada la existencia de especies radicalarias intermediarias, los carbenos tomaron gran importancia en la química orgánica [16]. Posteriormente en el año 1951 Lennard-Jones y Pople con ayuda de la mecánica cuántica descubrieron la existencia de dos estados basales para carbenos metilénicos: singulete y triplete. [12] En el estado triplete, los electrones no enlazantes se encuentran desapareados y poseen una geometría plana con ángulos cercanos a 180° respecto al centro carbenico, en el estado singulete los electrones se encuentran apareados en el mismo orbital, generando una geometría trigonal (Figura 2.6).



**Figura 2.6.** Estados triplete (izquierda) y singulete (derecha) en carbenos.

En 1991, Arduengo y colaboradores obtuvieron la primera estructura de rayos X de un NHC libre, el 1,3-bis(adamantil)imidazol-2-ilideno (Figura 2.7), estabilizado gracias a los grupos voluminosos sobre los átomos de nitrógeno que protegen estéricamente al carbeno. Esto puso de manifiesto que los carbenos libres no tienen por qué ser sólo intermedios de reacción, impulsando así la investigación de carbenos estables [16].



**Figura 2.7.** Primer compuesto NHC libre con estructura de rayos X.

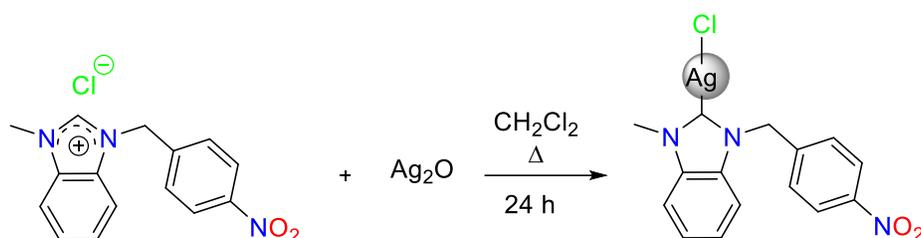
Las primeras aplicaciones catalíticas de los complejos NHC fueron descritas por Herrmann y Enders en 1995 y 1996, respectivamente [17]. Estas especies interesantes, con alta estabilidad química y térmica frente a procesos de oxidación, poseen además aplicaciones catalíticas (estabilizando especies reactivas o metales con número de coordinación bajo), otros tipos de aplicaciones tales como antimicrobianas, antitumorales, o en la fabricación de materiales, estando estrechamente relacionadas con los líquidos iónicos de tipo sales de imidazolio [18].

### II.2.6 Síntesis de carbenos NHC-Ag.

A través de los años los carbenos NHC han tenido gran interés en diversas áreas de la química, esto es debido a su gran facilidad de síntesis y estabilidad en comparación con compuestos ya bien establecidos. Debido a esta estabilidad se han explorado diversas rutas de síntesis.

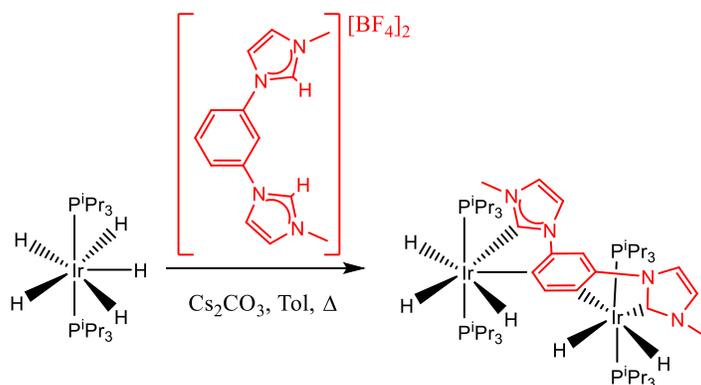
De acuerdo con reportes encontrados en la literatura la ruta de síntesis más

empleada para este tipo de compuestos es descrita por Villegas y colaboradores [6] en la cual a partir de sales cuaternarias de azolio previamente preparadas en presencia de una base de plata como por ejemplo óxido de plata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) o acetato de plata ( $\text{AgOAc}$ ) que tienen como función ser una base desprotonante y a su vez agente portador del metal (Esquema 2.1).



**Esquema 2.1.** Ruta de síntesis para complejo carbenico NHC-Ag.

Por otro lado, Ainhoa y colaboradores [19] proponen el uso de carbonato de cesio ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) como base para la obtención de carbenos NHC-Ir (Esquema 2.2).



**Esquema 2.2.** Síntesis de carbenos NHC a partir de carbonato de cesio.

## **II.3 OBJETIVOS.**

### **II.3.1 Objetivo general.**

Sintetizar sales de bencimidazolio simétricas y asimétricas, funcionalizadas con grupos alilo, metilo e isopropilo que permitan estudiar su reactividad con sales de plata(I), para la formación de complejos metálicos de tipo NHC.

### **II.3.2 Objetivos específicos.**

1. Sintetizar sales de bencimidazolio y estudiar su reactividad con  $\text{Ag}_2\text{O}$  para la formación de complejos carbénicos de  $\text{Ag(I)}$ .
2. Caracterizar los carbenos  $\text{NHC-Ag(I)}$  sintetizados mediante técnicas espectroscópicas en solución de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  además de técnicas espectroscópicas en estado sólido y película en IR.

## II.4 PARTE EXPERIMENTAL.

### II.4.1 Materiales y reactivos.

Todas las reacciones fueron realizadas en material de vidrio, cánulas y disolventes fueron secados previamente según lo descrito en la literatura [20]. Los disolventes utilizados fueron evaporados a vacío bajo presión reducida.

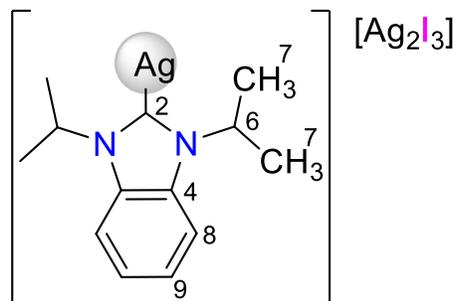
Todos los reactivos utilizados fueron grado reactivo de la marca Aldrich.

Los productos obtenidos fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas en solución tales como la resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia de infrarrojo y en estado sólido por difracción de rayos x de monocristal cuando fue posible.

Los experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN) para los núcleos  $^1\text{H}$  (400 MHz) y  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (100 MHz) se obtuvieron en un equipo Bruker 400 MHz utilizando como disolventes  $\text{CDCl}_3$ . Los experimentos de infrarrojo se obtuvieron en un espectrómetro GX Perkin Elmer Ft-IR system. Los experimentos de ESI-HRMS se obtuvieron en un espectrómetro marca Bruker modelo micrOTOF II.

## II.5 SÍNTESIS DE COMPUESTOS.

### II.5.1 Síntesis de triiododiargentato de 1,3-diisopropilbencimidazolilplata(I) [Ag{(i-pr)<sub>2</sub>Bmil}][Ag<sub>2</sub>I<sub>3</sub>] (**2a**)



(**2a**)

En un matraz bola de 50 mL provisto de un agitador magnético se hizo reaccionar 0.05 g (0.15 mmol) de la sal de bencimidazolio {(i-pr)<sub>2</sub>Bimo}I (**2**) y 0.05 g (0.15 mmol) de carbonato de cesio en 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco, la reacción transcurrió por 30 minutos a temperatura ambiente. Finalizando este tiempo se adicionó 0.18 g (0.075 mmol) de óxido de plata; la mezcla de reacción continuó a temperatura ambiente por 24 h en ausencia de luz con agitación constante, finalizado el tiempo de reacción el producto fue percolado con celita y la solución obtenida fue evaporada a vacío bajo presión reducida, obteniéndose así un sólido al cual se le realizaron lavados con pentano (5x2 mL) posteriormente fue llevado a sequedad a presión reducida, el producto final se observó como un sólido de color blanco correspondiente al compuesto [Ag{(i-pr)<sub>2</sub>Bmil}][Ag<sub>2</sub>I<sub>3</sub>] (**2a**) en un rendimiento del 39% (0.053 g).

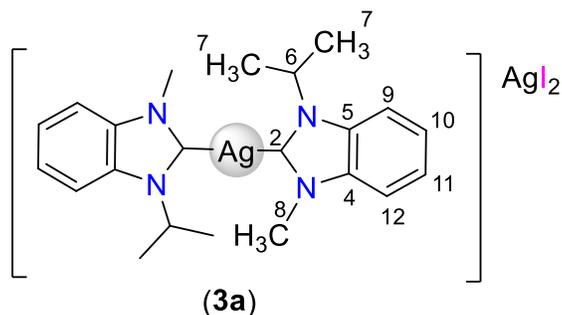
#### Datos espectroscópicos:

**RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ (ppm):** 7.64 (1H, AA', H<sup>8</sup>), 7.37 (1H, BB', H<sup>9</sup>), 5.16 (1H, sept, H<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>=7.02 Hz), 1.77 (1H, d, H<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>=6.92 Hz).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ (ppm):** 185.6 (C<sup>2</sup>), 133.3 (C<sup>4</sup>), 123.7 (C<sup>9</sup>), 112.8 (C<sup>8</sup>), 53.8 (C<sup>6</sup>), 22.7 (C<sup>7</sup>).

**IR (KBr) ν (cm<sup>-1</sup>):** 2947 (C-H<sub>ali</sub> st), 1553 (C-C<sub>ar</sub> st), 1475 (CH<sub>2</sub> δ), 1419 (CH<sub>3</sub> δ as), 1370 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> δ sy), 1140 (CH<sub>3</sub> γ), 1084 (C-N st), 746 (Anillo δ).

## II.5.2 Síntesis de diyodoargentato de bis(3-isopropil-1-metilbencimidazolil)plata(I) [Ag{(i-pr)MeBimil}<sub>2</sub>][AgI<sub>2</sub>] (3a)



En un matraz bola de 50 mL provisto de un agitador magnético se hizo reaccionar 0.05g (0.16 mmol) de la sal de bencimidazolio {(i-pr)MeBimo}I (**3**) y 0.057 g (0.16 mmol) de carbonato de cesio en 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco, la reacción transcurrió por 30 minutos a temperatura ambiente. Finalizando este tiempo se adicionó 0.02 g (0.082 mmol) de óxido de plata; la mezcla de reacción continuó a temperatura ambiente por 24 h en ausencia de luz con agitación constante, finalizado el tiempo de reacción el producto fue percolado con celita y la solución obtenida fue evaporada a vacío bajo presión reducida, obteniéndose así un sólido de color blanco al cual se le realizaron lavados con pentano (5x2 mL) posteriormente fue llevado a sequedad bajo presión reducida, el producto final se observó como un sólido de color blanco correspondiente al compuesto [(i-pr)MeBzImil]<sub>2</sub>Ag][AgI<sub>2</sub>] (**3a**) en un rendimiento del 79% (0.053 g).

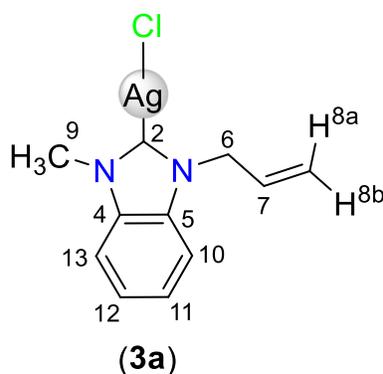
### Datos espectroscópicos:

**RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ (ppm):** 7.61 (1H, A, H<sup>12</sup>), 7.47 (1H, D, H<sup>9</sup>), 7.42 (1H, B, H<sup>11</sup>), 7.37 (1H, C, H<sup>10</sup>), 5.14 (1H, sept, H<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>=6.94 Hz), 4.07 (1H, s, H<sup>8</sup>), 1.74 (1H, d, H<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>=6.95 Hz).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ (ppm):** 192.0 (C<sup>2</sup>), 135.2 (C<sup>4</sup>), 132.6 (C<sup>5</sup>), 124.1 (C<sup>11</sup>), 123.8 (C<sup>10</sup>), 112.5 (C<sup>12</sup>), 111.5 (C<sup>9</sup>), 53.5 (C<sup>6</sup>), 36.1 (C<sup>8</sup>), 22.7 (C<sup>7</sup>).

**IR (KBr) ν (cm<sup>-1</sup>):** 2952 (C-H<sub>ali</sub> st), 2874 (CH<sub>3</sub>-N st), 2855(CH<sub>2</sub>-N st), 1678 (C-C<sub>ar</sub> st), 1471 (CH<sub>2</sub> δ), 1369 (CH<sub>3</sub> δ sy), 1347 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> δ sy), 1140 (CH<sub>3</sub> γ st), 1087 (C-N st), 746 (anillo δ).

### II.5.3 Síntesis de cloro(3-alil-1metilbencimidazolil)plata(I) [AgCl{(Al)MeBzImil}] (4a).



En un matraz bola de 50 mL provisto de un agitador magnético se hizo reaccionar 0.05 g (0.24 mmol) de la sal de bencimidazolio {(Al)MeBimo}Cl (**4**) y 0.08 g (0.25 mmol) de carbonato de cesio en 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco, la reacción transcurrió por 30 minutos a temperatura ambiente. Finalizando este tiempo se adicionó 0.028 g (0.12 mmol) de óxido de plata; la mezcla de reacción continuó a temperatura ambiente por 24 h en ausencia de luz y con agitación constante, finalizado el tiempo de reacción el producto fue percolado con celita y la solución obtenida fue evaporada a vacío bajo presión reducida, obteniéndose así un sólido viscoso de color café al cual se le realizaron lavados con pentano (5x2 mL) posteriormente fue llevado a sequedad a presión reducida, obteniéndose así un sólido de color café correspondiente al compuesto [AgCl{(Al)MeBzImil}] (**4a**). en un rendimiento del 82% (0.063 g).

#### Datos espectroscópicos:

**RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ (ppm):** 7.47 (1H, A, H<sup>10</sup>), 7.47 (1H, B, H<sup>11</sup>), 7.41 (1H, C, H<sup>12</sup>), 7.40 (1H, D, H<sup>13</sup>), 5.98 (1H, ddt, H<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>=5.56 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>=10.71 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>=17.02 Hz), 5.31 (1H, dd, H<sup>8b</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>= 10.38 Hz), 5.23 (1H, dd, H<sup>8a</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>=17.13 Hz), 5.04 (1H, dt, H<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>=1.72 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>=5.65 Hz), 4.05 (1H, s, H<sup>9</sup>).

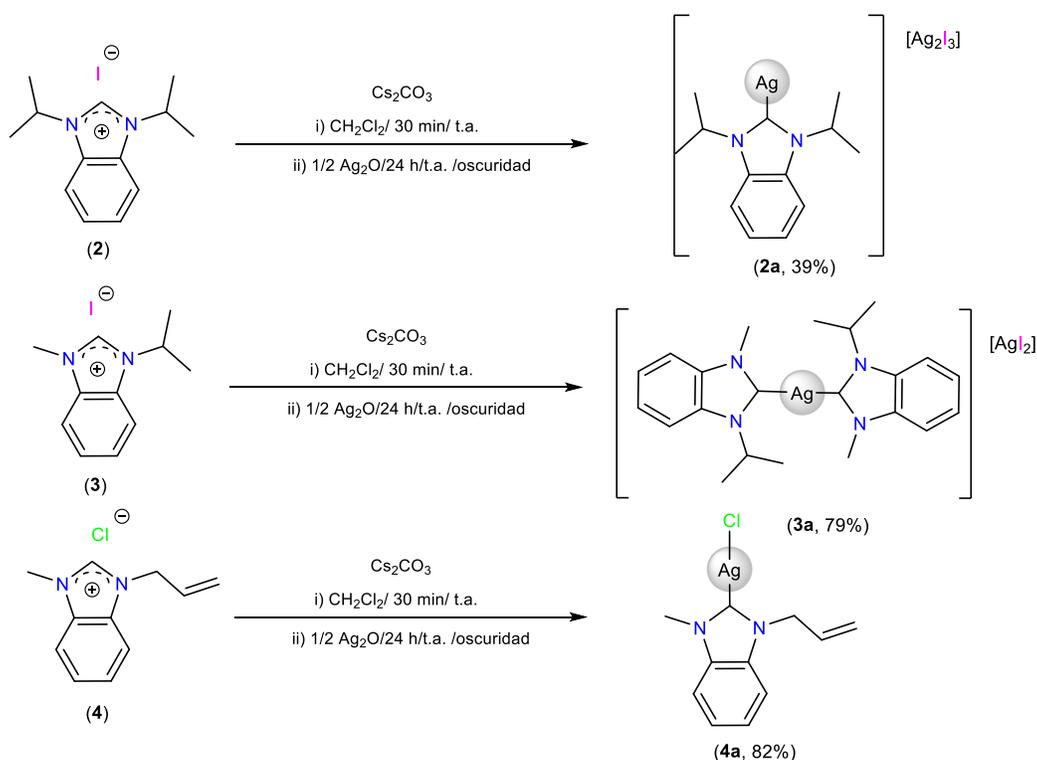
**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ (ppm):** 189.2 (C<sup>2</sup>), 134.6 (C<sup>4</sup>), 133.7 (C<sup>5</sup>), 131.9 (C<sup>7</sup>), 124.4 (C<sup>11</sup>), 124.3 (C<sup>12</sup>), 119.3 (C<sup>8</sup>), 111.9 (C<sup>10</sup>), 111.4 (C<sup>13</sup>), 52.0 (C<sup>6</sup>), 36.0 (C<sup>9</sup>).

**IR (Csl)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2930 (C-H<sub>ali</sub> st), 2858 (CH<sub>3</sub>-N, CH<sub>2</sub>-N st), 1700 (C-C<sub>ar</sub> st), 1486 (CH<sub>3</sub>  $\delta$  as), 1466 (CH<sub>2</sub>-C=C  $\delta$  st), 1386 (CH<sub>2</sub>  $\delta$ ), 1025 (CH=CH<sub>2</sub>), 814 (C-N st), 750 (Anillo  $\delta$ ).

## II.6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### II.6.1 Síntesis de $[\text{Ag}\{(i\text{-pr})_2\text{Bmil}\}][\text{Ag}_2\text{I}_3]$ (**2a**), $[\text{Ag}\{(i\text{-pr})\text{MeBimil}\}_2][\text{AgI}_2]$ (**3a**) y $[\text{AgCl}\{(All)\text{MeBimil}\}]$ (**4a**).

La formación de los complejos de plata **2a**, **3a** y **4a** se llevaron a cabo mediante la reacción de las sales **2**, **3** y **4** respectivamente con carbonato de cesio en una relación estequiométrica 1:1 para **2** y **4** y 2:1 para **3** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente por 30 minutos. Posteriormente se adicionaron 0.5 equivalentes de óxido de plata por 24 h resultando en los compuestos **2a**, **3a** y **4a** en 39, 79 y 82% de rendimiento respectivamente como se muestra en el esquema 2.3}. La estructura de los compuestos fue propuesta en base al estudio por difracción de rayos x de monocristal que se discutirá adelante.



Esquema 2.3. Síntesis de los complejos de plata **2a**, **3a** y **4a**.

En la **Tabla 2.1** se presentan las propiedades físicas de los compuestos **2a** a **4a**, específicamente los puntos de fusión y su solubilidad en distintos disolventes. Se observa una tendencia clara de los compuestos solo hacia disolventes clorados y poca o nula solubilidad hacia solventes polares y apolares

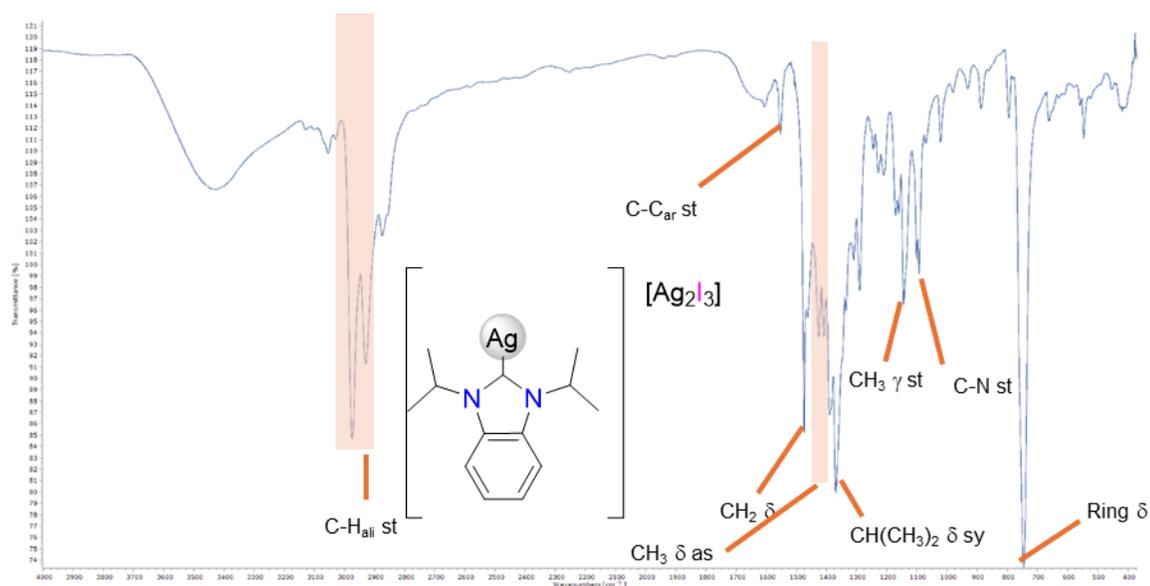
En cuanto a los puntos de fusión, los compuestos **3a** y **4a** exhiben valores superiores a 160 °C, aunque en el caso del compuesto **2a** se observa una disminución en comparación con el compuesto **3a** y **4a**.

**Tabla 2.1.** Propiedades físicas de **2a** a **4a**.

<b>Compuesto</b>	<b>Soluble</b>	<b>No soluble</b>	<b>Punto de fusión</b>
<i>2a</i>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub> .	Agua, Acetona, Etanol, THF, Hexano, Ciclohexano, Pentano, CH <sub>3</sub> CN.	80-83 °C (Funde) 125-128 °C (Descompone)
<i>3a</i>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub>	Agua, Acetona, Etanol, THF, Hexano, Ciclohexano, Pentano, CH <sub>3</sub> CN.	160-163 °C (Descompone)
<i>4a</i>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CN.	Agua, Acetona, Etanol, THF, Hexano, Ciclohexano, Pentano	180-183 °C

## II.6.2 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo (IR) de los compuestos **2a**, **3a** y **4a**

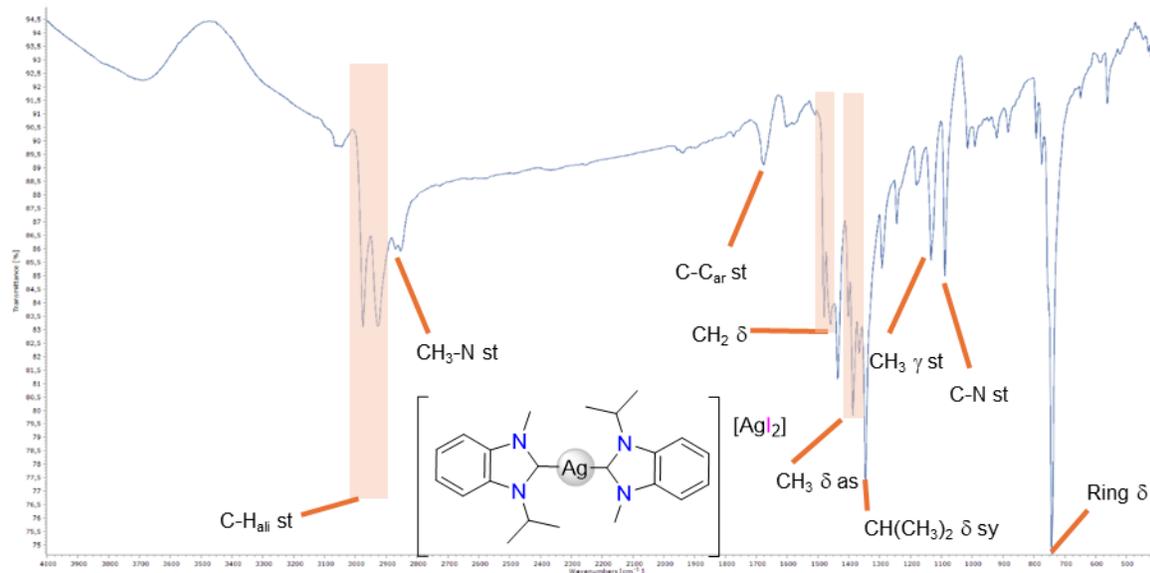
En el espectro de IR del compuesto **2a** mostrado en la figura 2.8 se puede observar la banda de estiramiento del fragmento C-H para alifáticos en  $2947\text{ cm}^{-1}$ . También es posible observar la banda de estiramiento correspondiente al fragmento C-C de aromáticos en  $1553\text{ cm}^{-1}$ , en  $1419\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda de estiramiento asignada para  $\text{CH}_3\ \delta\ \text{as}$ , se observó la ausencia de la banda de  $\text{N-C=N}^+$  en comparación con el espectro de IR correspondiente a la sal de bencimidazolio (**2**) de partida. Asimismo, se puede apreciar las bandas correspondientes al fragmento isopropilo en  $1370\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 2.8.** Espectro de infrarrojo del compuesto **2a**, en pastilla de KBr a t.a.

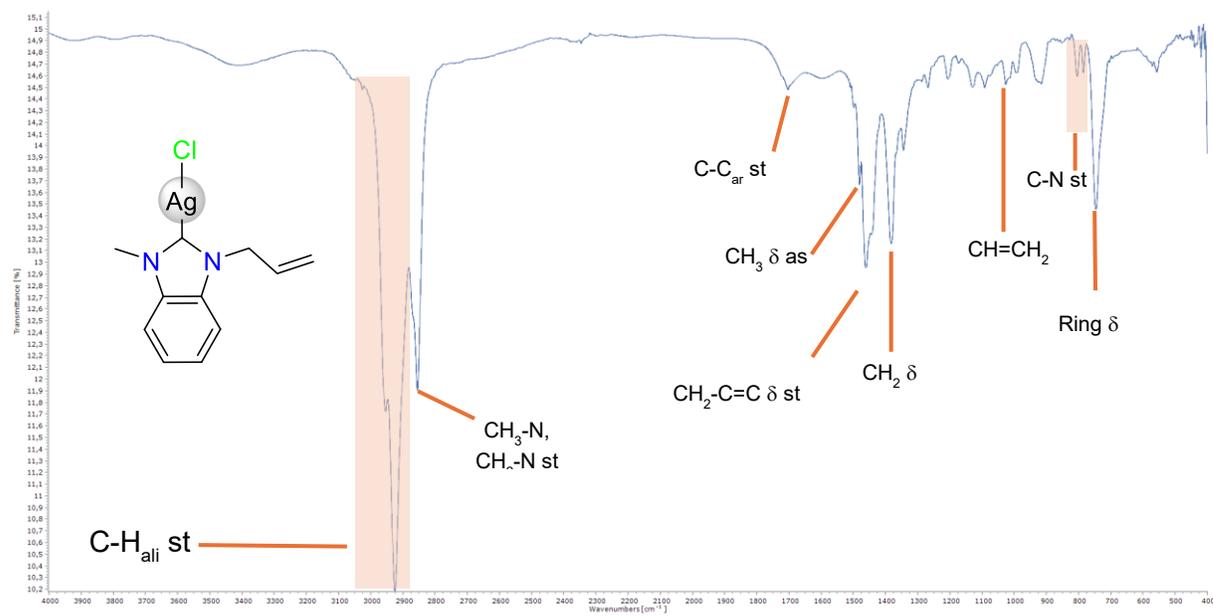
En el espectro de IR de **3a** mostrado en la figura 2.9 se puede observar la banda de estiramiento del fragmento C-H para alifáticos en  $2952\text{ cm}^{-1}$ . También es posible observar la banda de estiramiento correspondiente al fragmento C-C de aromáticos en  $1678\text{ cm}^{-1}$ , en  $1369\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda de estiramiento asignada para  $\text{CH}_3\ \delta\ \text{sy}$ , se observó la ausencia de la banda de  $\text{N-C=N}^+$  en comparación con el espectro de IR correspondiente a la sal de bencimidazolio (**3**)

de partida. Asimismo, en  $1347\text{ cm}^{-1}$  se puede apreciar la banda correspondiente al fragmento isopropilo.



**Figura 2.9.** Espectro de infrarrojo del compuesto **3a**, en pastilla de KBr a t.a.

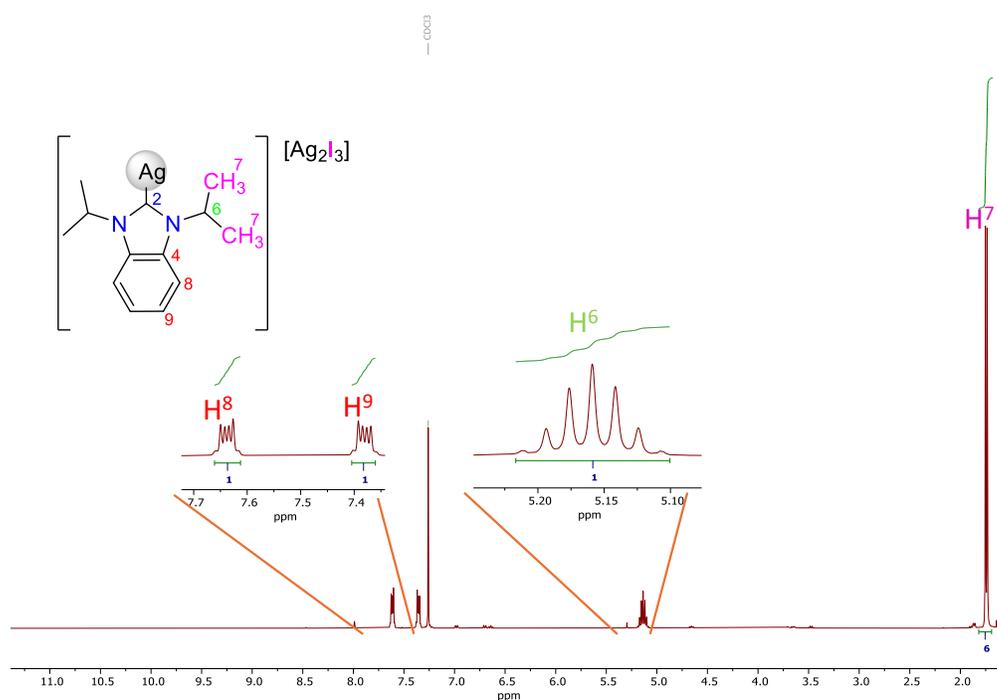
En el espectro de IR de **4a** mostrado en la figura 2.10 se puede observar la banda de estiramiento del fragmento C-H para alifáticos en  $2930\text{ cm}^{-1}$ , por otro lado, se observa la banda de estiramiento para CH<sub>2</sub>-N y CH<sub>3</sub>-N en  $2858\text{ cm}^{-1}$ . También es posible observar la banda de estiramiento correspondiente al fragmento C-C de aromáticos en  $1700\text{ cm}^{-1}$ , en  $1565\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda de estiramiento asignada para CH<sub>3</sub> δ, así mismo no se observa la banda de N-C=N<sup>+</sup> en comparación con el espectro de IR correspondiente a la sal de bencimidazolio (**4**) de partida. Asimismo, en  $1024\text{ cm}^{-1}$  se puede apreciar la banda CH=CH<sub>2</sub> correspondiente al fragmento alqueno de la cadena alifática.



**Figura 2.10.** Espectro de infrarrojo del compuesto **4a**, en pastilla de KBr a t.a.

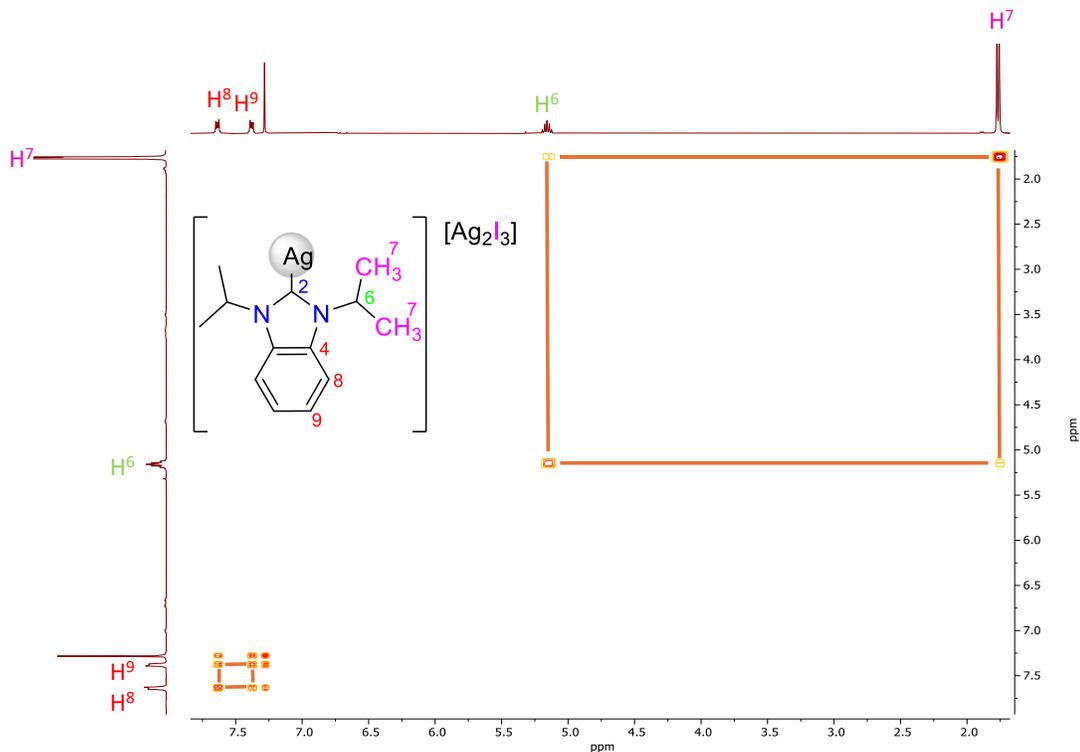
### II.6.3 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Ag}\{(i\text{-pr})_2\text{Bmil}\}][\text{Ag}_2\text{I}_3]$ (**2a**).

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  mostrado en la figura 2.11 no se observa la señal característica del  $\text{H}^2$  imidazólico a frecuencias altas, lo que permite proponer la desprotonación para la formación del enlace  $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-Ag}$ . Por otro lado, a frecuencias altas se observa un sistema  $\text{AA}'$  para  $\text{H}^8$  en 7.64 ppm y un sistema  $\text{BB}'$  para  $\text{H}^9$  en 7.37; a frecuencias bajas se observan las señales correspondientes para  $\text{H}^6$  con una multiplicidad séptuple (sept) en 5.16 ppm y la señal perteneciente a  $\text{H}^7$  con una multiplicidad doble (d) en 1.77 ppm correspondiente al fragmento isopropilo del anillo imidazólico.



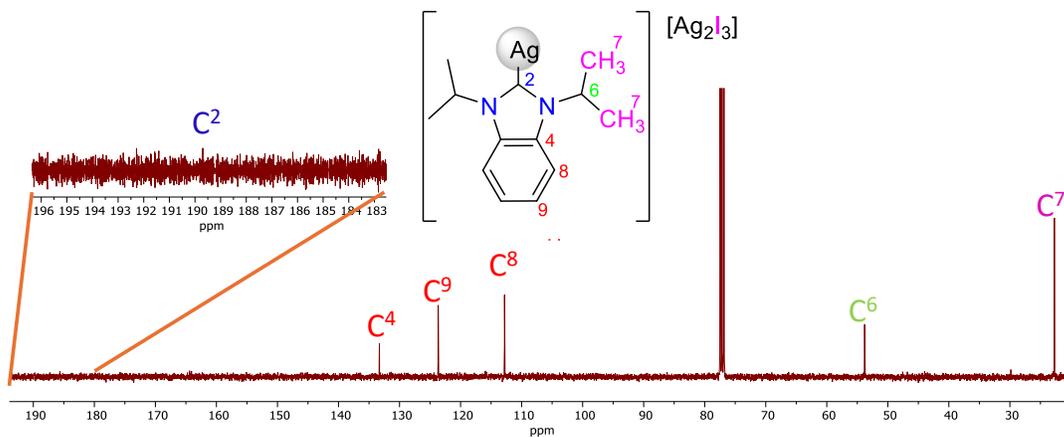
**Figura 2.11.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 400 MHz del compuesto **2a**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

La asignación de las señales de protón se corroboró mediante un experimento de dos dimensiones gCOSY (Figura 2.12) en el cual se observa la correlación a 3 enlaces de  $\text{H}^6$  en 5.16 ppm con  $\text{H}^7$  en 1.77 ppm y se observa la correlación a 3 enlaces de  $\text{H}^8$  en 7.64 ppm con  $\text{H}^9$  en 7.37 ppm.



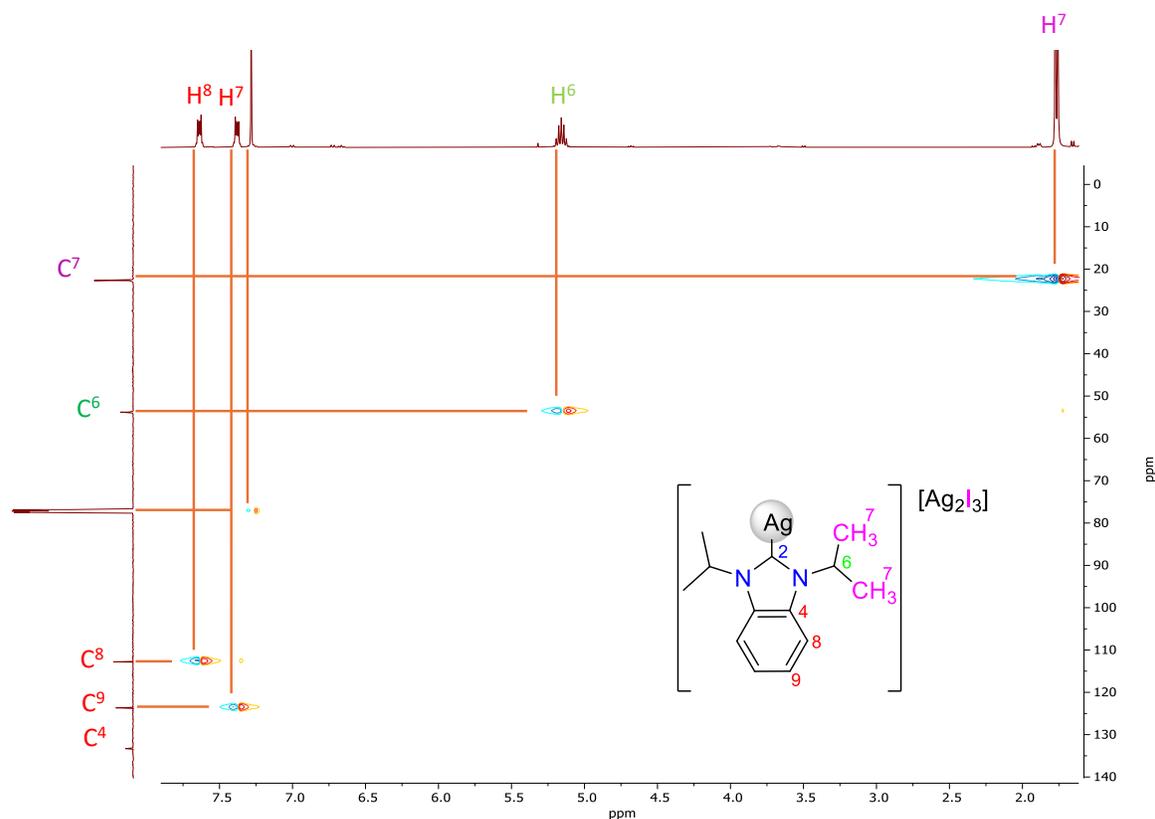
**Figura 2.12.** Espectro de gCOSY del compuesto **2a**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **2a**, figura 2.13, se pueden observar 6 señales asignadas de la siguiente forma: a frecuencias altas se puede observar la señal para  $\text{C}^2$  en 189.1 ppm, para  $\text{C}^4$  en 133.3 ppm,  $\text{C}^9$  en 123.7 ppm,  $\text{C}^8$  en 112.8 ppm y a frecuencias bajas se observan 2 señales correspondientes a  $\text{C}^6$  en 53.7 ppm y  $\text{C}^7$  en 22.7 ppm.



**Figura 2.13.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a 100 MHz del compuesto **2a**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

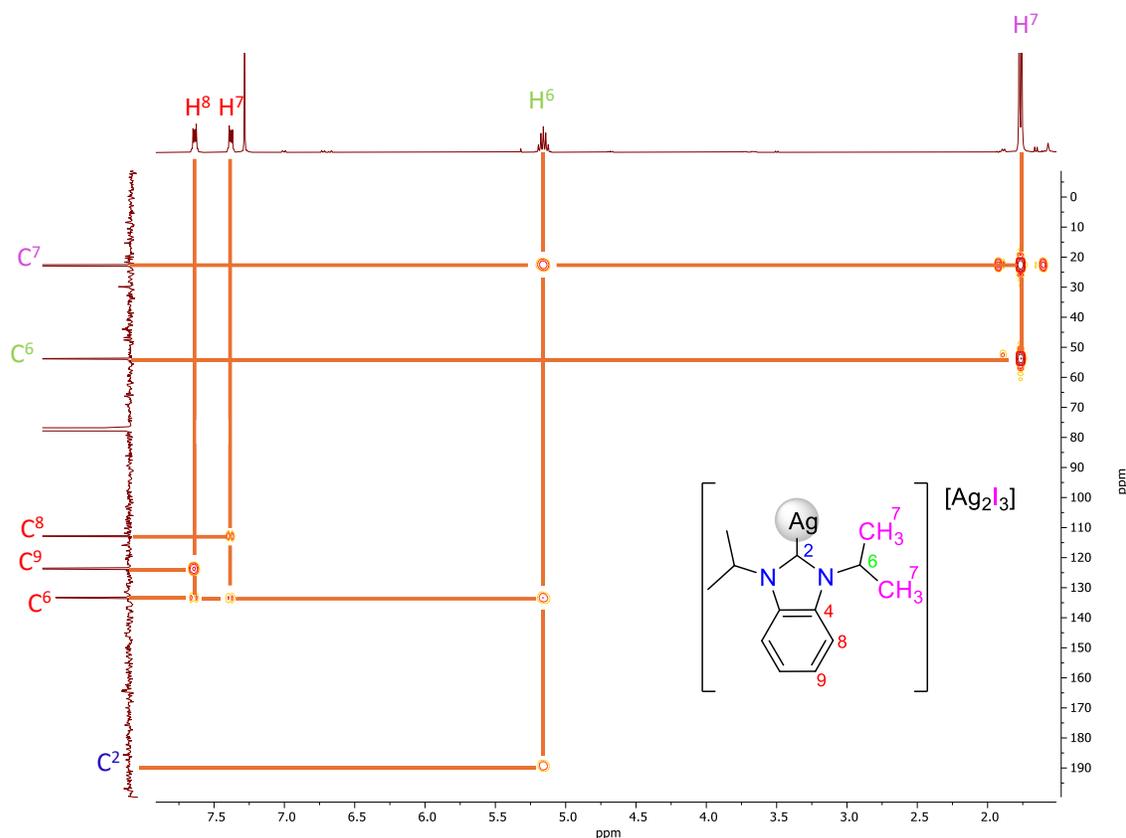
La asignación correcta de las señales  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se corroboró mediante experimentos de dos dimensiones, en el experimento gHSQC (Figura 2.14) se puede identificar las señales de protones unidos a sus respectivos carbonos,  $\text{H}^8$  en 7.64 ppm con  $\text{C}^8$  en 112.8 ppm,  $\text{H}^9$  en 7.37 ppm con  $\text{C}^8$  en 112.8 ppm,  $\text{H}^6$  en 5.16 ppm con  $\text{C}^6$  en 53.8 ppm y finalmente  $\text{H}^7$  en 1.77 ppm con  $\text{C}^7$  en 22.7 ppm.



**Figura 2.14.** Espectro de gHSQC del compuesto **2a**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

En el espectro gHMBC mostrado en la figura 2.15 se pueden observar las correlaciones a 3 enlaces para  $\text{H}^8$  en 7.64 ppm se observa las correlaciones a 2 enlaces con  $\text{C}^9$  en 123.7 ppm y  $\text{C}^4$  en 133.3 ppm; la señal correspondiente a  $\text{H}^9$  en 7.37 ppm se observa las correlaciones a 2 enlaces con  $\text{C}^8$  en 112.8 ppm, por otro lado, se observa una correlación a 3 enlaces con  $\text{C}^4$  en 133.3 ppm; la señal correspondiente a  $\text{H}^6$  en 5.16 ppm se observa las correlaciones a 2 enlaces con  $\text{C}^7$  en 22.7 ppm, además se observan la correlación a 2 enlaces con  $\text{C}^6$  en 53.8 ppm y la más importante con  $\text{C}^2$  en 185.6 ppm, lo que permite asignar el desplazamiento

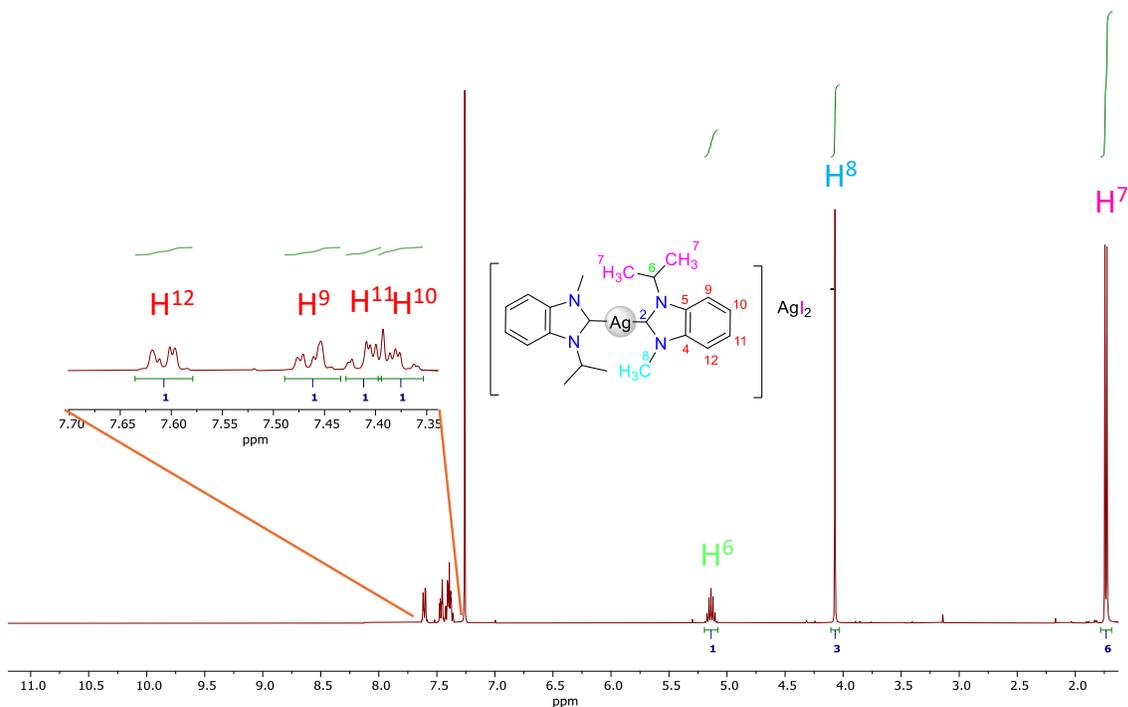
químico del carbono carbénico en el compuesto. Finalmente, la señal asignada como H<sup>7</sup> en 1.77 ppm se observa la correlación a 2 enlaces con C<sup>6</sup> en 53.8 ppm.



**Figura 2.15.** Espectro de gHMBC del compuesto **2a**, obtenido en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

#### II.6.4 Caracterización por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de [Ag{(i-pr)MeBimil}<sub>2</sub>][AgI<sub>2</sub>] (**3a**).

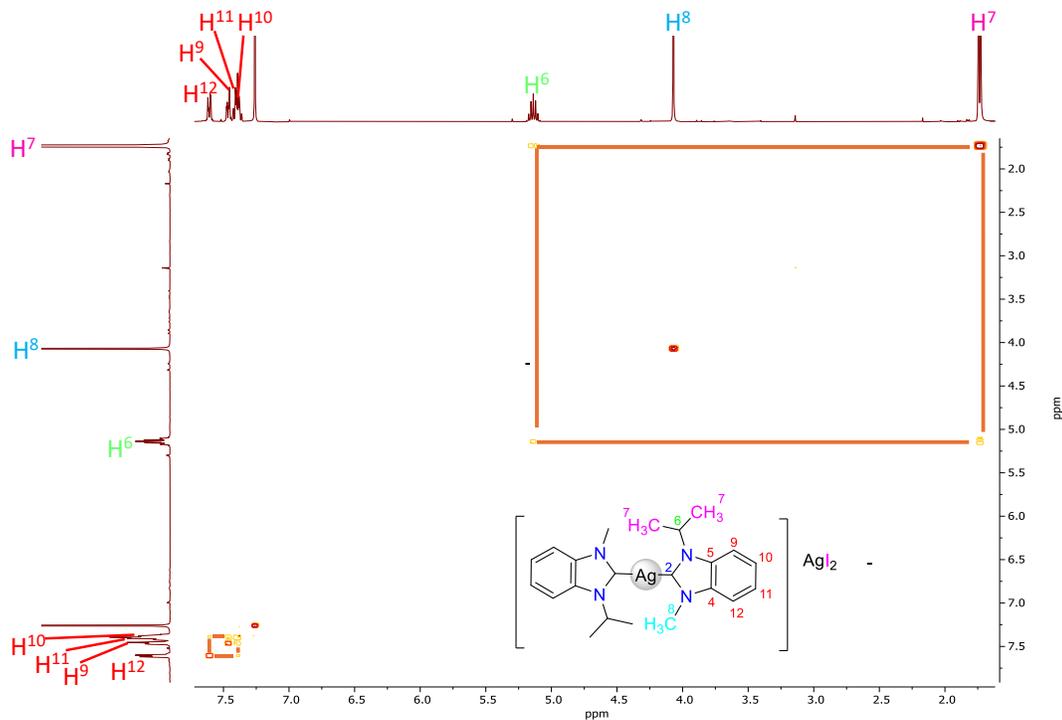
El espectro de RMN de <sup>1</sup>H mostrado en la figura 2.16 a frecuencias altas no se observa la señal característica del H<sup>2</sup> imidazólico, lo que permite proponer la desprotonación para la formación del enlace C<sub>NHC</sub>-Ag. Por otro lado, a frecuencias altas se observa además un sistema ABCD para los hidrógenos H<sup>12</sup>, H<sup>11</sup>, H<sup>10</sup> y H<sup>9</sup> entre 7.61 y 7.37 ppm; a frecuencias bajas se observan las señales correspondientes al H<sup>6</sup> como séptuple (sept) en 4.99 ppm y una señal simple perteneciente a H<sup>8</sup> en 4.36 ppm correspondientes al fragmento metilo del anillo imidazólico. Finalmente se observa al H<sup>7</sup> como señal doble en 1.86 ppm correspondiente al fragmento terminal de isopropilo del anillo imidazólico.



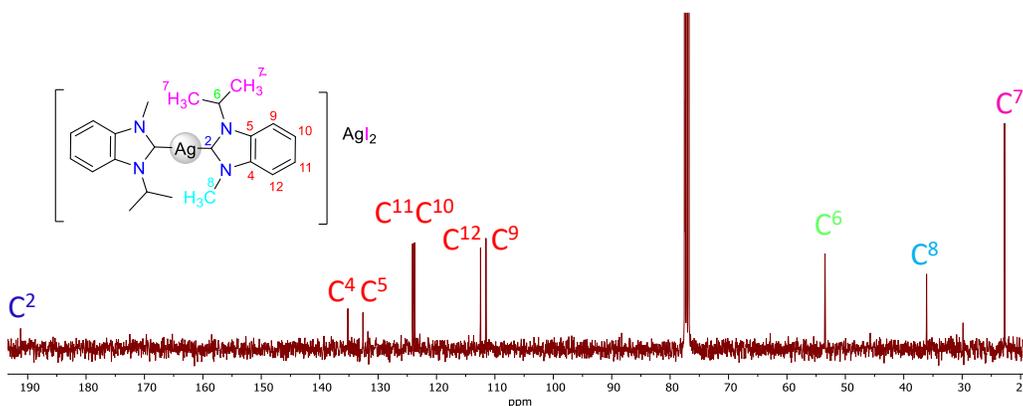
**Figura 2.16.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 400 MHz del compuesto **3a**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

La asignación de las señales de protón se corroboró mediante un experimento de dos dimensiones gCOSY (Figura 2.17) en donde se observan las correlaciones a tres y 4 enlaces correspondientes a los protones aromáticos asignados como  $\text{H}^{12}$  en 7.61 ppm,  $\text{H}^{11}$  en 7.42 ppm,  $\text{H}^{10}$  en 7.37 ppm y  $\text{H}^9$  en 7.47 ppm, además se observa la correlación a 3 enlaces de  $\text{H}^6$  en 5.14 ppm con  $\text{H}^7$  en 1.74 ppm.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **3a**, figura 2.18, se pueden observar 10 señales: a frecuencias altas se puede observar la señal asignada para  $\text{C}^2$  en 192.0 ppm,  $\text{C}^4$  en 135.2 ppm,  $\text{C}^5$  en 132.6 ppm,  $\text{C}^{11}$  en 124.1 ppm,  $\text{C}^{10}$  en 123.8 ppm,  $\text{C}^{12}$  en 112.5 ppm y  $\text{C}^9$  en 111.53 ppm. Finalmente, a frecuencias bajas se observan 3 señales correspondientes a  $\text{C}^6$  en 53.5 ppm,  $\text{C}^8$  en 36.1 ppm y  $\text{C}^7$  en 22.7 ppm



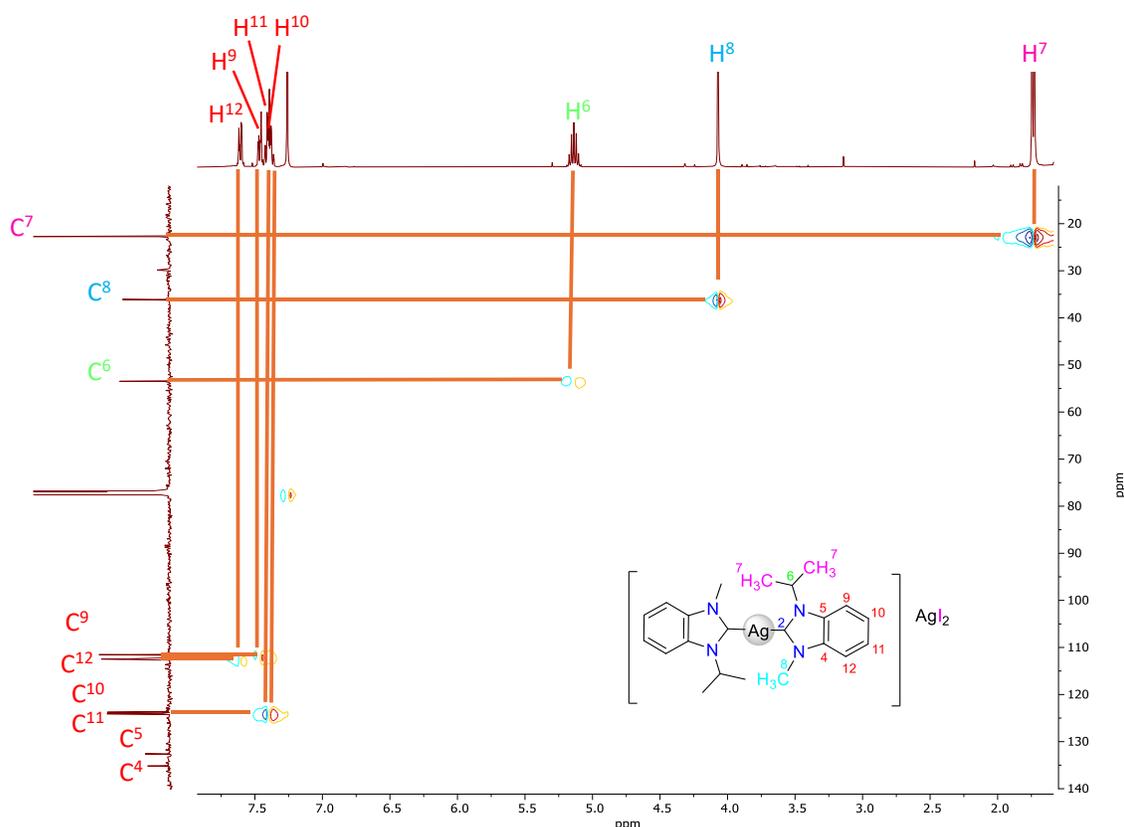
**Figura 2.17.** Espectro de gCOSY del compuesto **3a**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.



**Figura 2.18.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **3a**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

La asignación inequívoca de las señales de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se corroboró mediante experimentos de dos dimensiones, en el experimento gHSQC (Figura 2.19) se pueden identificar las señales de protón unidos a sus respectivos carbonos,  $\text{H}^{12}$  en 7.61 ppm con  $\text{C}^{12}$  en 112.5 ppm,  $\text{H}^9$  en 7.47 ppm con  $\text{C}^9$  en 111.5 ppm,  $\text{H}^{11}$  en 7.42 ppm con  $\text{C}^{11}$  en 124.1 ppm,  $\text{H}^{10}$  en 7.37 ppm con  $\text{C}^{10}$  en 22.7 ppm,  $\text{H}^6$  en 5.14 ppm

con C<sup>6</sup> en 53.5, H<sup>8</sup> en 4.07 ppm con C<sup>8</sup> en 36.1 ppm y finalmente H<sup>7</sup> en 1.74 ppm con C<sup>7</sup> en 22.7 ppm.



**Figura 2.19.** Espectro de gHSQC del compuesto **3a**, obtenido en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

En el espectro gHMBC mostrado en la figura 2.20 se pueden observar las correlaciones a tres enlaces para H<sup>12</sup> en 7.61 ppm se observa la correlaciones a 3 enlaces con C<sup>10</sup> en 123.8 ppm y la correlación a 2 enlaces con C<sup>4</sup> en 135.2 ppm; la señal correspondiente a H<sup>9</sup> en 7.47 ppm se observan la correlación a 2 enlaces con C<sup>5</sup> en 132.6 ppm; la señal correspondiente a H<sup>11</sup> en 7.42 ppm se observa las correlaciones a 3 enlaces con C<sup>9</sup> en 132.6 ppm; la señal asignada como H<sup>10</sup> en 7.37 ppm se observa la correlación a 2 enlaces con C<sup>9</sup> en 111.5 ppm, además de mostrar la correlación a 3 enlaces con C<sup>5</sup> en 132.6 ppm; la señal del H<sup>6</sup> en 5.14 ppm tiene correlación a 3 enlaces con el C<sup>2</sup> en 192.0, lo que confirma el desplazamiento químico del carbono carbénico y correlación con C<sup>5</sup> en 132.6 ppm así como con el C<sup>7</sup> en 22.7 ppm a 2 enlaces; la señal correspondiente a H<sup>8</sup> en 4.07 ppm presenta

dos correlaciones a 4 enlaces con C<sup>2</sup> en 192.0 ppm y C<sup>4</sup> en 135.2 ppm, finalmente se observa la correlación a 2 enlaces de H<sup>7</sup> en 1.74 ppm con C<sup>6</sup> en 53.5 ppm.

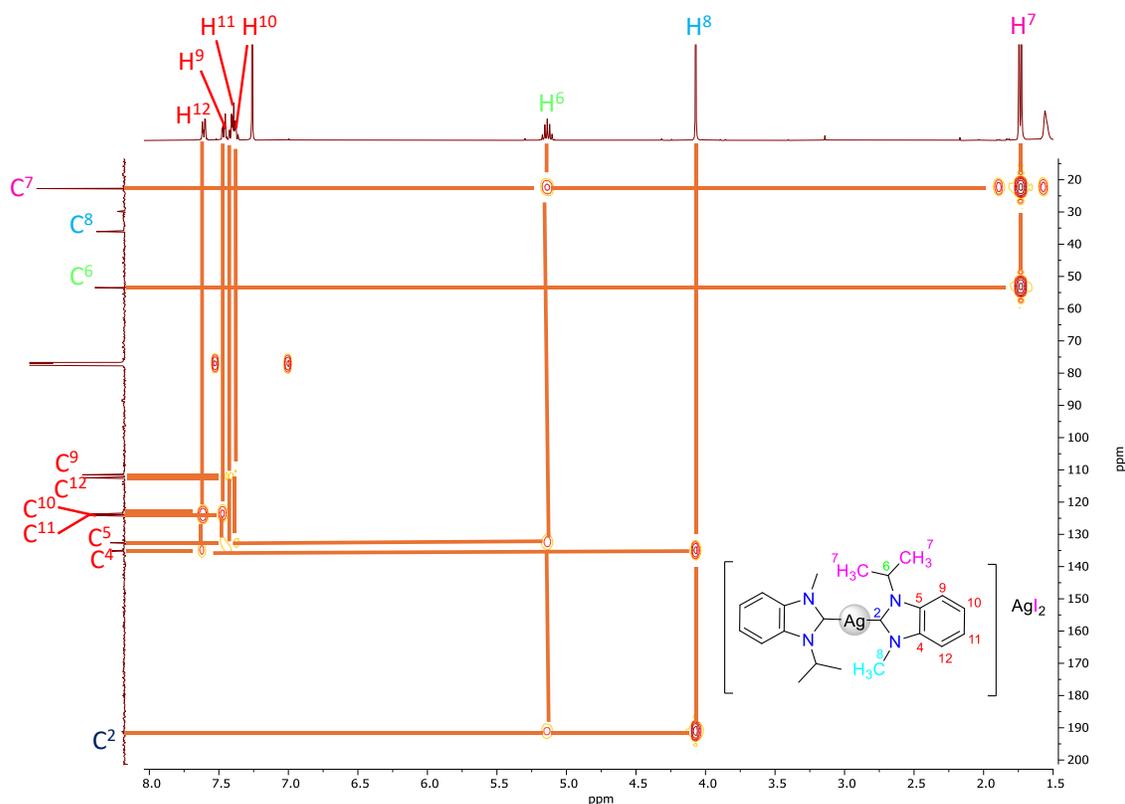
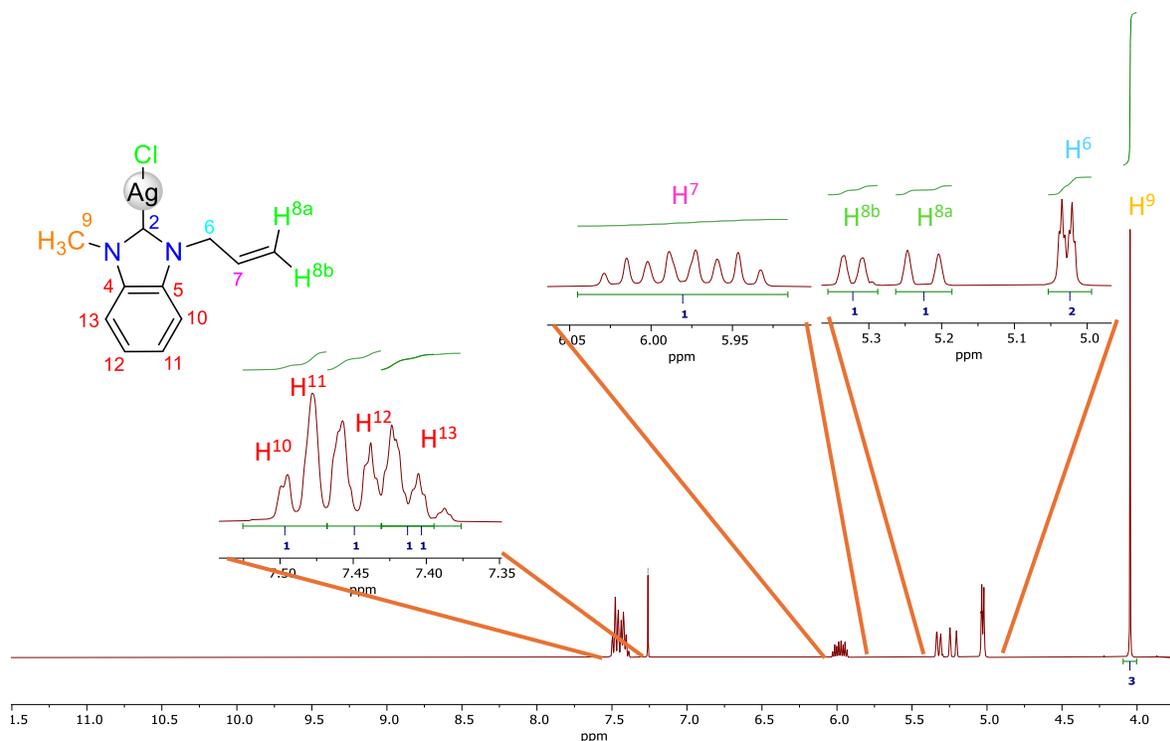


Figura 2.20. Espectro de gHMBC del compuesto **3a**, obtenido en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

#### II.6.4 Caracterización por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de [AgCl{(All)MeBimil}] (**4a**).

En el espectro de RMN de <sup>1</sup>H mostrado en la figura 2.21 no se observa la señal característica del H<sup>2</sup> imidazólico a frecuencias altas, lo que permite proponer la desprotonación para la formación del enlace C<sub>NHC</sub>-Ag. Por otro lado en frecuencias altas se observa un sistema ABCD para los hidrógenos H<sup>10</sup>, H<sup>11</sup>, H<sup>12</sup> y H<sup>13</sup>, entre 7.47 y 7.40 ppm; a frecuencias bajas se observan las señales correspondientes para: H<sup>7</sup> que cuenta con una multiplicidad doble de dobles triple (ddt) en 5.98 ppm, para los protones H<sup>8b</sup> y H<sup>8a</sup> se observan dos señales dobles en 5.31 ppm y 5.23 ppm respectivamente los cuales fueron asignadas correctamente gracias a sus respectivas constantes de acoplamiento siendo estas <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 10.38 Hz y <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 17.13 Hz respectivamente, se observa una señal doble de triples (dt) en 5.04

ppm para H<sup>6</sup> y por último se observa una señal simple en 4.05 ppm para H<sup>9</sup> correspondiente al fragmento metilo del anillo imidazólico.

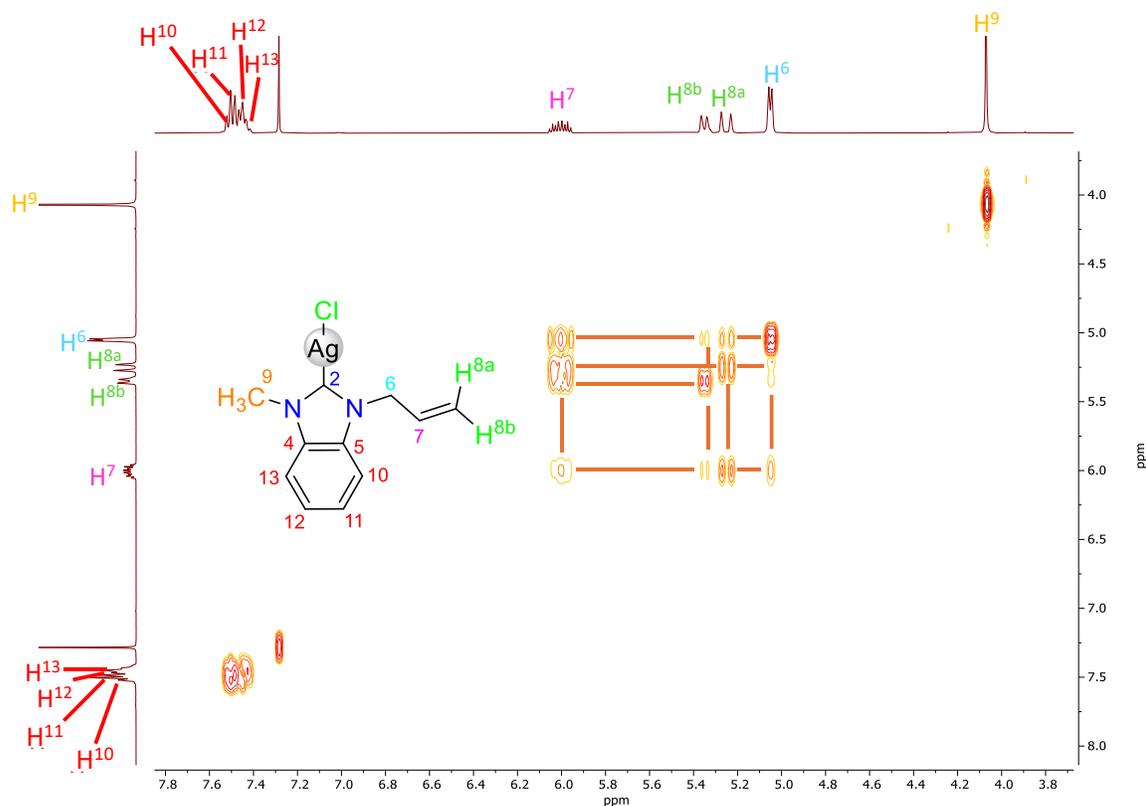


**Figura 2.21.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto **4a**, obtenido en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

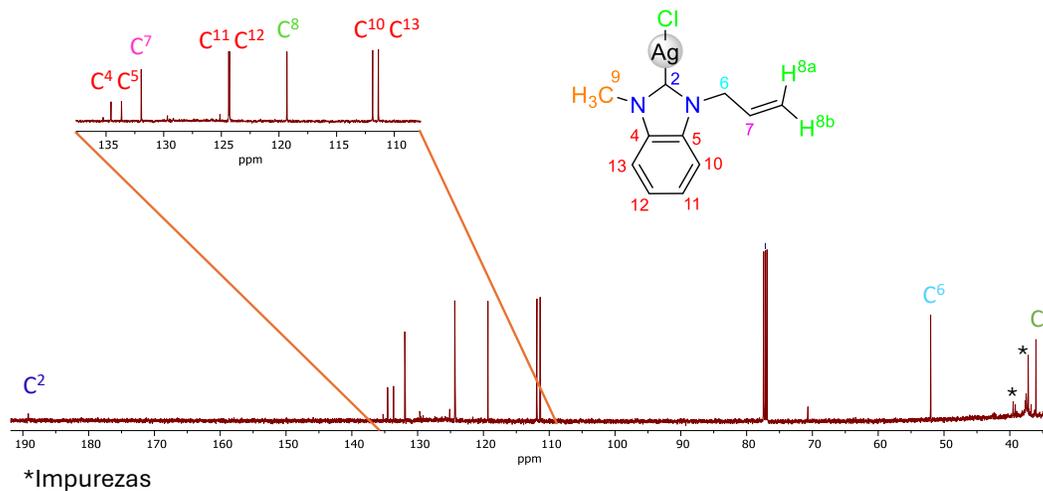
La asignación de las señales de protón se corroboró mediante un experimento de dos dimensiones gCOSY (Figura 2.22) en el cual se observa la correlación a 3 enlaces de H<sup>7</sup> en 5.98 con H<sup>8a</sup> en 5.23 ppm, H<sup>8b</sup> en 5.31 ppm y H<sup>6</sup> en 5.04 ppm, por otro lado, se observan las correlaciones a 2 enlaces de H<sup>8a</sup> y H<sup>8b</sup> en 5.31 ppm y 5.04 ppm respectivamente, así como su correlación a 4 enlaces con H<sup>6</sup> en 5.04 ppm. Finalmente se observan las correlaciones a 2 y 3 enlaces entre H<sup>10</sup> en 7.47 ppm, H<sup>11</sup> en 7.47 ppm y H<sup>12</sup> en 7.41 ppm con H<sup>13</sup> en 7.40 ppm, H<sup>12</sup> en 7.41 ppm y H<sup>11</sup> en 7.47 ppm.

En el espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del compuesto **4a**, figura 2.23, se pueden observar 13 señales asignadas de la siguiente forma: a frecuencias altas se puede observar la señal asignada para C<sup>2</sup> en 189.2 ppm, C<sup>4</sup> en 134.6 ppm, C<sup>5</sup> en 133.7, C<sup>7</sup> en 131.9 ppm, C<sup>11</sup> en 124.4 ppm, C<sup>12</sup> en 124.3 ppm, C<sup>8</sup> en 119.3, C<sup>10</sup> en 111.9

ppm y C<sup>13</sup> en 111.4 ppm. Finalmente, en frecuencias bajas se observan 2 señales correspondientes a C<sup>6</sup> en 52.0 ppm y C<sup>9</sup> en 36.0 ppm.

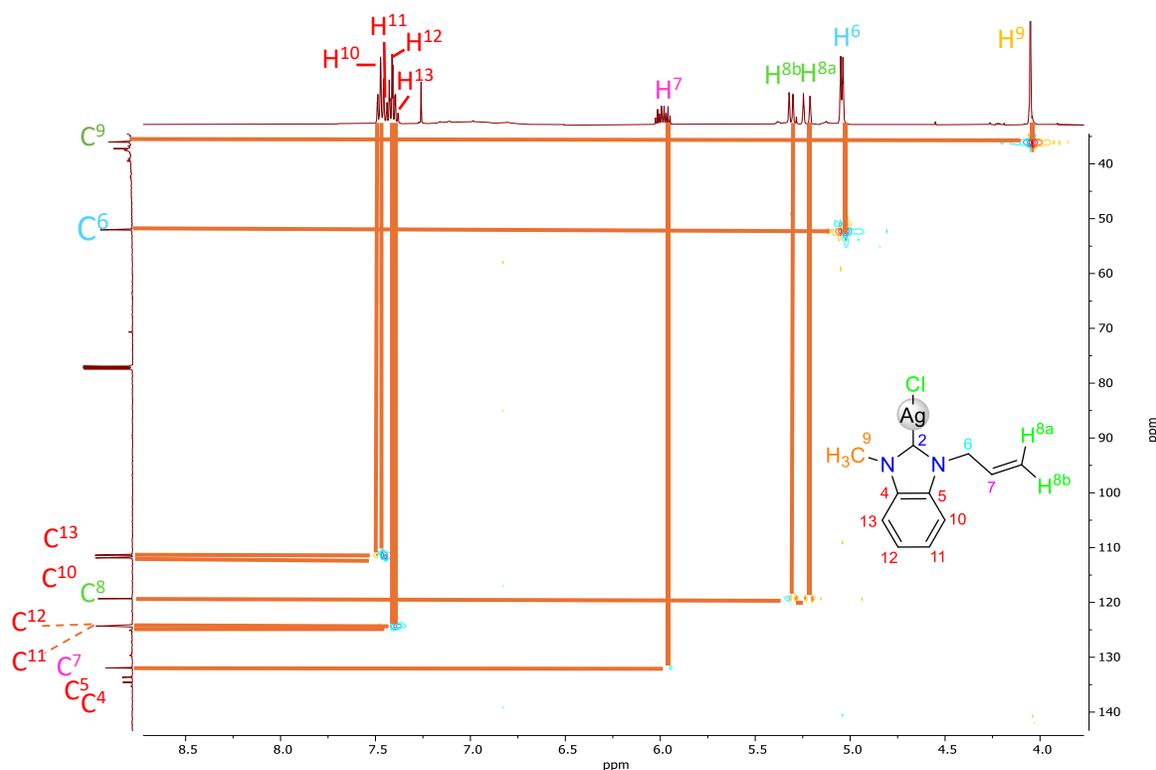


**Figura 2.22.** Espectro de gCOSY del compuesto **4a**, obtenido en CDCl<sub>3</sub> a t.a.



**Figura 2.23.** Espectro de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del compuesto **4a**, obtenido en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

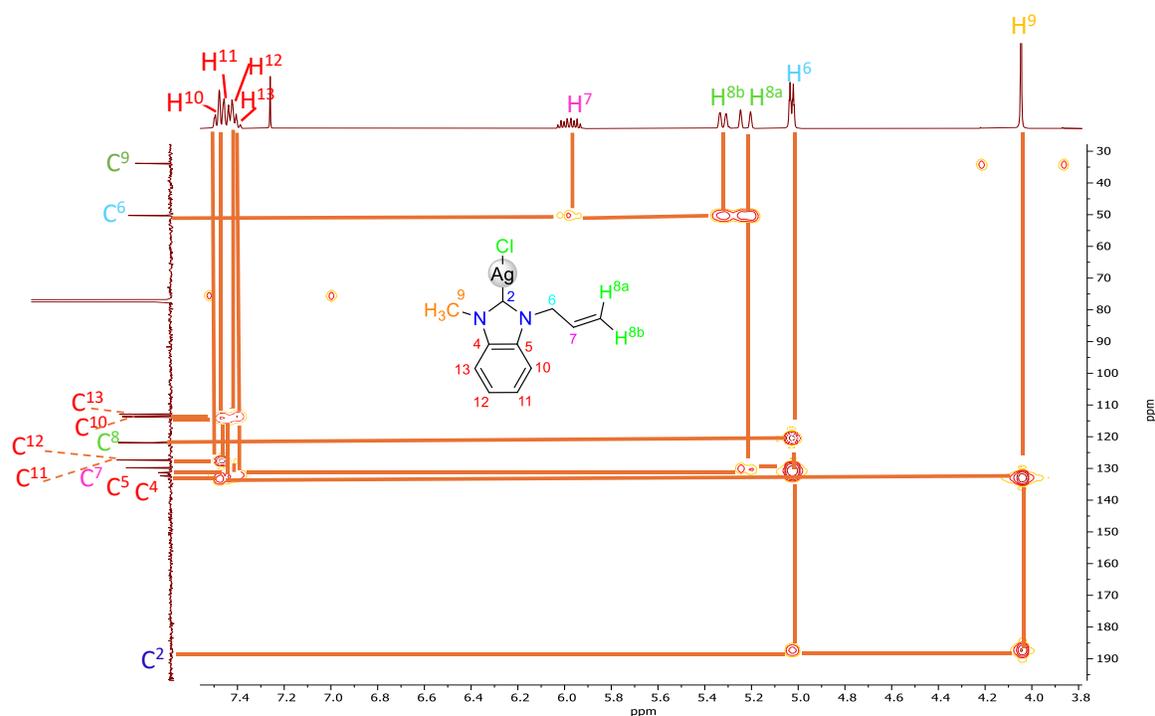
La asignación correcta de las señales de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se corroboró mediante experimentos de dos dimensiones, en el experimento gHSQC (Figura 2.24) se puede identificar las señales de protón unidos a sus respectivos carbonos,  $\text{H}^{11}$  en 7.47 ppm con  $\text{C}^{11}$  en 124.4 ppm,  $\text{H}^{10}$  en 7.47 ppm con  $\text{C}^{10}$  en 111.9 ppm,  $\text{H}^{12}$  en 7.41 ppm con  $\text{C}^{12}$  en 124.3 ppm,  $\text{H}^{13}$  en 7.40 ppm con  $\text{C}^{13}$  en 111.4 ppm,  $\text{H}^7$  en 5.98 con  $\text{C}^7$  en 131.9 ppm,  $\text{H}^{8b}$  y  $\text{H}^{8a}$  en 5.31 y 5.23 ppm respectivamente con  $\text{C}^8$  en 119.3 ppm,  $\text{H}^6$  en 5.04 ppm con  $\text{C}^6$  en 52.0 ppm y finalmente  $\text{H}^9$  en 4.05 ppm con  $\text{C}^9$  en 36.0 ppm.



**Figura 2.24.** Espectro de gHSQC del compuesto **4a**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

En el espectro gHMBC mostrado en la figura 2.25 se pueden observar las correlaciones a 2 enlaces para  $\text{H}^{11}$  en 7.47 ppm con  $\text{C}^{12}$  en 124.3 ppm, se observa la correlación a 3 enlaces con  $\text{C}^5$  en 133.7 ppm; la señal correspondiente a  $\text{H}^{10}$  en 7.47 ppm se observa la correlación a 4 enlaces con  $\text{C}^{13}$  en 111.4 ppm, se observa las correlaciones a 3 enlaces con  $\text{C}^5$  en 133.7 ppm y  $\text{C}^{12}$  en 124.3 ppm; la señal correspondiente a  $\text{H}^{12}$  en 7.41 ppm se observan las correlaciones a 2 enlaces con

C<sup>11</sup> en 124.4 ppm, se observan las correlaciones a 3 enlaces con C<sup>10</sup> en 111.9 ppm y C<sup>4</sup> en 134.6 ppm; la señal asignada como H<sup>13</sup> en 7.40 ppm se observa la correlación a 2 enlaces con C<sup>4</sup> en 134.6 ppm, se observa la correlación a 3 enlaces con C<sup>5</sup> en 133.7 ppm y la correlación a 4 enlaces con C<sup>10</sup> en 111.9 ppm; la señal asignada como H<sup>7</sup> en 5.98 ppm se observa la correlación a 2 enlaces con C<sup>6</sup> en 52.0 ppm; la señal asignada como H<sup>8a</sup> y H<sup>8b</sup> en 5.23 ppm y 5.31 ppm respectivamente se observan la correlación a 2 enlaces con C<sup>7</sup> en 131.9 ppm, también se observa la correlación a 3 enlaces con C<sup>6</sup> en 52.0 ppm; la señal asignada como H<sup>6</sup> en 5.04 ppm se observa la correlación a 2 enlaces con C<sup>7</sup> en 131.9 ppm, se observa las correlaciones a 3 enlaces con C<sup>8</sup> en 119.3 ppm, C<sup>2</sup> en 189.2 y C<sup>5</sup> en 133.7 ppm; finalmente se observan las correlaciones a 3 enlaces de H<sup>9</sup> en 4.05 ppm con C<sup>4</sup> en 134.6 ppm y C<sup>2</sup> en 189.2 ppm.

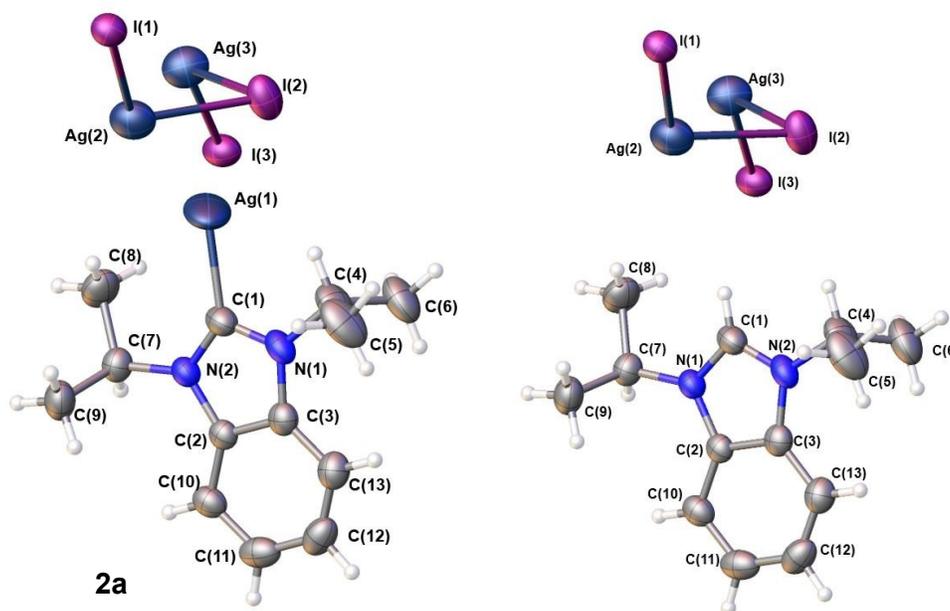


**Figura 2.25.** Espectro de gHMBC del compuesto **4a**, obtenido en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

## II.6.6 Caracterización por difracción de rayo X de monocristal de 2a, 3a y 4a.

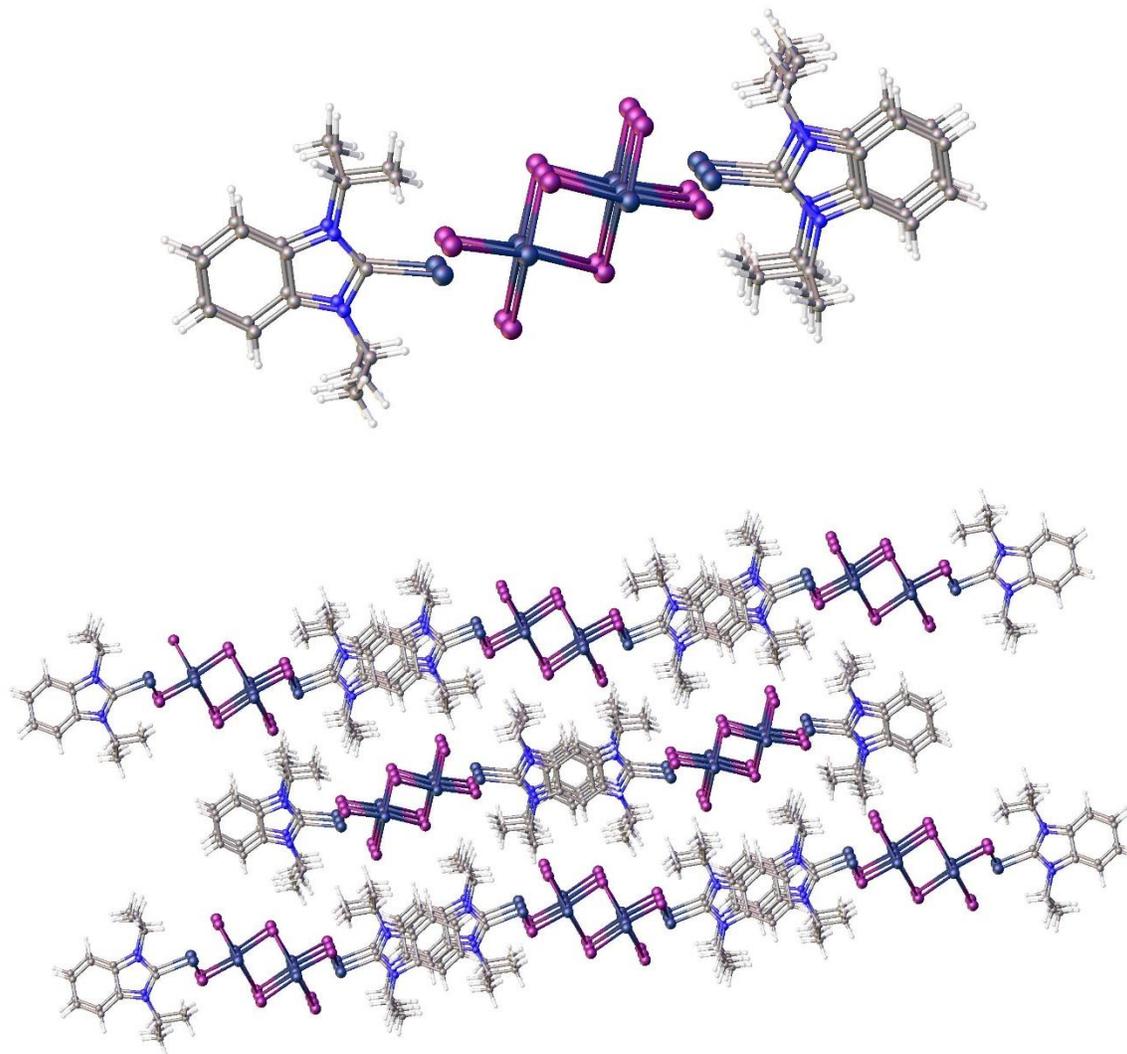
Los cristales de los compuestos **2a** a **4a** se emplearon para realizar un estudio por difracción de Rayos X de monocristal, los cuales se obtuvieron por difusión y evaporación lenta de una mezcla 2:3 de diclorometano:pentano a temperatura ambiente y en ausencia de luz.

El compuesto  $[\text{Ag}\{(i\text{-pr})_2\text{Bmil}}\}][\text{Ag}_2\text{I}_3]$  (**2a**) cristalizó en un sistema monoclinico con grupo espacial  $P2_1/c$ . La unidad asimétrica contiene una especie carbénica de plata catiónica y como contraión a la especie  $[\text{Ag}_2\text{I}_3]^-$ . La estructura molecular de **2a** se muestra en la figura 2.25; este tipo de estructuras conteniendo al anión no es muy común, principalmente al tener asociada una especie carbénica de tipo catiónico. Cabe mencionar que en el cristal se encontró también la especie catiónica correspondiente a la sal de bencimidazolio, teniendo el mismo contraión (figura 2.25) con un porcentaje de ocupación de la sal de 85% mientras que solamente el 15% corresponde al carbeno metálico.



**Figura 2.25.** Estructuras ORTEP de  $[\text{Ag}\{(i\text{-pr})_2\text{Bmil}}\}][\text{Ag}_2\text{I}_3]$  (**2a**) y  $[(i\text{-pr})_2\text{BzImo}][\text{Ag}_2\text{I}_3]$ . Las elipsoides se muestra con un 50% de probabilidad.

El empaquetamiento cristalino el anión  $[Ag_2I_3]^-$  forma una estructura poliédrica que genera una escalera polimérica de poliyodoargentatos en zig-zag en la dirección del eje cristalográfico  $a$ , ver figura 2.26

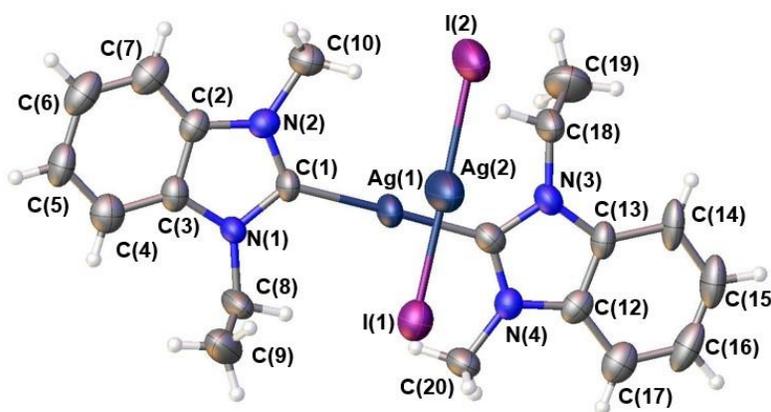


**Figura 2.26.** Diagrama de empaquetamiento cristalino de  $[Ag\{(i\text{-pr})_2\text{Bmil}\)][Ag_2I_3]$   
(2a)

En la unidad asimétrica de **2a** se encontró una distancia de enlace Ag1-I2 de 2.449(5) Å, Ag1-Ag2 de 2.727(5) Å, esta última distancia indica una interacción argentofílica fuerte, ya que la distancia es menor que la suma de los  $\Sigma_{\text{roov}}(\text{Ag}, \text{Ag}) = 2.9$  Å, se propone que el centro metálico presenta una geometría trigonal

distorsionada, ya que la suma de los ángulos [C1-Ag1-I2=146.0(4), C1-Ag1-Ag2=140.0(4) y Ag2-Ag1-I2=65.75(12)°] es de 351.75°. Las otras distancias Ag-I en el poliedro tiene un valor promedio de 2.8364 Å [ $\Sigma_{\text{rcov}}(\text{Ag}, \text{I}) = 2.84 \text{ \AA}$  y  $\Sigma_{\text{rvdW}}(\text{Ag}, \text{I}) = 3.7 \text{ \AA}$ ] [21], lo que resulta en la estabilización de una estructura poliédrica con interacciones Ag-I que estabiliza a la especie carbénica catiónica. Las distancias encontradas son similares para otros compuestos descritos del tipo [(NHC)Ag][Ag<sub>4</sub>I<sub>6</sub>] (2.7052 - 2.8507Å) [22].

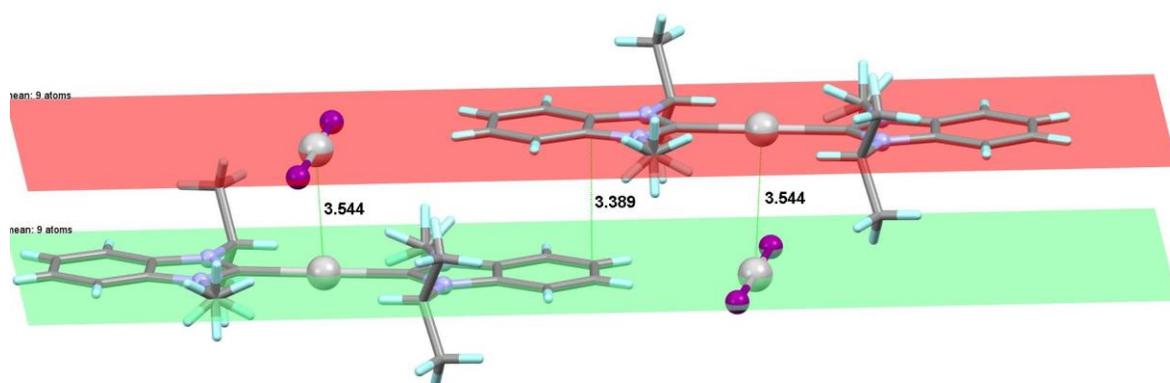
El compuesto [(*i*-pr)MeBzImil]<sub>2</sub>Ag][AgI<sub>2</sub>] (**3a**) cristalizó en un sistema ortorrómbico con grupo espacial Cmc2<sub>1</sub>. La unidad asimétrica contiene una molécula de una especie biscarbénica de plata además del contraión [AgCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, en la figura 2.27 se muestra el diagrama ORTEP de **3a**. Cabe mencionar que la estructura presenta un desorden de posición en los hidrógenos de los grupos metilo. La geometría alrededor del átomo de plata es lineal de acuerdo con el ángulo de enlace C1-Ag1-C11 de 178.8(5)° cercano a 180°.



**Figura 2.27.** Estructura ORTEP de [Ag{(*i*-pr)MeBimil}<sub>2</sub>][AgI<sub>2</sub>] (**3a**). Las elipsoides se muestra con un 50% de probabilidad

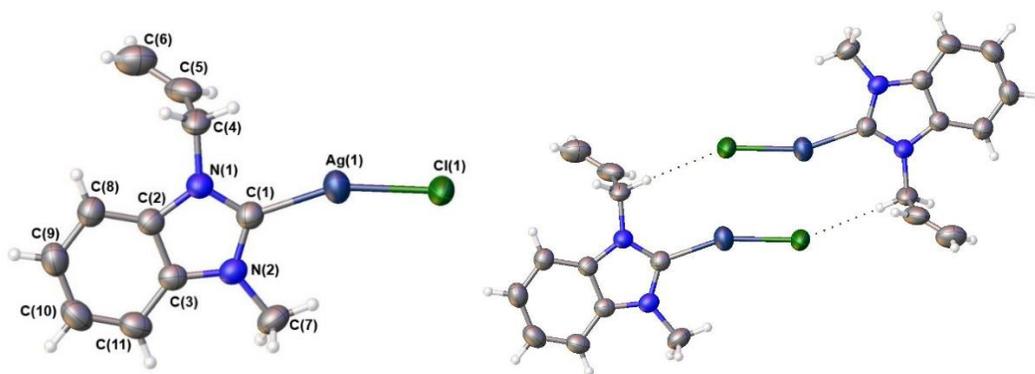
El empaquetamiento cristalino del compuesto **3a** muestra una interacción de tipo π-π apilada que existe entre los anillos de bencimidazolilideno y cuyos planos

se encuentran paralelos uno de otro a una distancia de 3.389 Å como se muestra en la figura 2.28



**Figura 2.28.** Diagrama de empaquetamiento cristalino de [Ag{(i-pr)MeBimil}2][AgI2] (**3a**) que muestra interacciones intermoleculares de tipo  $\pi$ - $\pi$  y la distancia de no enlace Ag1...Ag2 de 3.544(1) Å.

En la figura 2.29 se muestra el diagrama ORTEP del compuesto [AgCl{(Al)MeBzImil}] (**4a**), el cual cristalizó en un sistema triclinico con un grupo espacial  $P-1$ . La estructura del compuesto se presenta como un dímero, este se genera por simetría (código de simetría:  $1-x, -y, 2-z$ ) a partir de la unidad asimétrica que contiene al fragmento (NHC)AgCl y se observa un ángulo obtuso C1-Ag1-Cl1 de  $159.62(4)^\circ$ , lo que lleva a la formación de un rombo que contiene dos átomos de cloro y dos átomos de plata. Los otros dos ángulos de enlace alrededor de la Ag son C1-Ag1-Cl1' y Cl1-Ag1-Cl1' con valores de  $111.53(4)$  y  $88.02(2)^\circ$  cuya suma resulta en  $359.17^\circ$  indicando una geometría trigonal ligeramente distorsionada alrededor del átomo de plata. Los anillos de bencimidazolilideno se encuentran fuera del plano que forman los dos átomos de plata y los dos átomos de cloro en la estructura dimérica con un ángulo interplanar de  $12.92^\circ$ , ver figura 2.30 lo que crea la distorsión en la geometría trigonal alrededor del átomo metálico.



**Figura 2.29.** Estructura ORTEP de  $[AgCl\{(All)MeBimil\}]$  (**4a**). Las elipsoides se muestra con un 50% de probabilidad

Para el compuesto **4a** la distancia de enlace Ag1-Cl1 es de 2.3785(5) Å, mientras que el valor de la distancia de enlace Ag1-Cl1' es de 2.9462(5) Å, que es mayor que la suma de los radios covalentes [ $\Sigma_{rcov}(Ag, Cl) = 2.47$  Å] pero menor que la suma de los radios de vdW [ $\Sigma_{rvdW}(Ag, Cl) = 3.47$  Å], lo que forma la estructura dimérica en el empaquetamiento cristalino. Para **4a** también se observa una interacción débil de tipo puente de hidrógeno intermolecular H...Cl de 2.921 Å ligeramente menor que la suma de los radios de van der Waals [ $\Sigma_{rvdW}(H, Cl) = 2.95$  Å], lo que hace que el empaquetamiento cristalino crezca entre los ejes *a* y *c*, ver figura 2.30.

En la tabla 2.2, se resumen las distancias y ángulos de enlace más importantes de las estructuras de los compuestos **2a** a **4a**. Se puede ver que las distancias de enlace entre el átomo de carbono carbénico y el centro metálico Ag1-C1 con valores de 2.113(8) para **2a**, 2.096(15) para **3a** y 2.0902(15) Å para **4a**, son similares,

Para los compuestos **3a** y **4a** las distancias de no-enlace Ag...Ag encontradas Ag1...Ag2 de 3.5441 Å y Ag1...Ag1' de 3.8499(3) Å respectivamente son mayores que la suma de radios vdW [ $\Sigma_{rvdW}(Ag, Ag) = 3.44$  Å] [21] lo que indica que no hay interacciones argentofílicas entre átomos de plata en estas estructuras. Vale la pena mencionar que las distancias de enlace Ag-Ag que se han descrito varían entre 2.97



**Tabla 2.2.** Distancias y ángulos de enlace selectos de las estructuras de **2a** a **4a**.

<b>Distancia (Å)</b>	<b>2a</b>	<b>3a</b>	<b>4a</b>
<i>N1-C1</i>	1.329(8)	1.363(16)	1.3503(19)
<i>N2-C1</i>	1.391(8)	1.328(18)	1.3868(18)
<i>Ag1-C1</i>	2.096(8)	2.096(15)	2.0902(15)
<i>Ag1-C11</i>	-	2.096(15)	-
<i>Ag1-I2 o Cl1</i>	2.449(5)	-	2.3785(5)
<i>Ag1-Cl1'</i>	-	-	2.9462(5)
<i>Ag2-I1</i>	2.9119(8)	2.570(2)	-
<i>Ag2-I2</i>	2.8203(9)	2.592(2)	-
<i>Ag3-I2</i>	2.8087(8)	-	-
<i>Ag3-I3</i>	2.8045(8)	-	-
<i>Ag1...Ag2 o Ag1'</i>	2.729(5)	3.544(1)	3.8499(3)
<i>Ag1-Ag3</i>	3.395(7)	--	-
<i>Ag2-Ag3</i>	3.795(1)	-	-
<b>Ángulos (°)</b>			
<i>C1-Ag1-C11</i>	-	178.8(5)	-
<i>C1-Ag1-I2 o Cl1</i>	146.0(4)	-	159.62(4)
<i>C1-Ag1-Cl1'</i>	-	-	111.53(4)
<i>Cl1-Ag1-Cl1'</i>	-	-	88.02(2)
<i>C1-Ag1-Ag2</i>	140.0(4)	-	-
<i>Ag2-Ag1-I2</i>	65.75(12)	-	-

## CONCLUSIONES.

- Se llevó a cabo la síntesis del compuesto monosustituido 3-isopropilbencimidazol (**1**) en un buen rendimiento, su formación fue corroborada en solución por medio de RMN e IR.
- Las sales de bencimidazolio yoduro de 1,3-bisisopropilbencimidazolio (**2**), yoduro de 3-isopropil-1-metilbencimidazolio (**3**) y cloruro de 3-alil-1-metilbencimidazolio (**4**) se sintetizaron con rendimientos moderados, su formación fue corroborada en solución por medio de RMN, IR y por ESI-HRMS.
- La sal simétrica yoduro de 1,3-bisisopropilbencimidazolio (**2**) se obtuvo por medio de dos posibles rutas sintéticas en la cual se corroboró que la ruta B es más adecuada para su obtención y mejora de rendimiento; en ambas rutas su obtención fue corroborada en solución por medio de RMN e IR.
- Se determinó la estructura molecular de los compuestos (**2**), yoduro de 3-isopropil-1-metilbencimidazolio (**3**) y cloruro de 3-alil-1-metilbencimidazolio (**4**) mediante un estudio de difracción de rayos x de monocristal.
- El complejo de plata triyododiargentato de 1,3-bisisopropilbencimidazolilplata(I) (**2a**) se obtuvo en un rendimiento bajo, su formación fue corroborada en solución por medio de RMN e IR.
- Los complejos de plata diyodoargentato de bis(3-isopropil-1-metilbencimidazolil)plata(I) (**3a**) y (3-alil-1-metilbencimidazolil)cloroplata(I) (**4a**) se obtuvieron en rendimientos moderados, su formación fue corroborada en solución por medio de RMN e IR.
- Se determinó la estructura molecular de los compuestos triyododiargentato de 1,3-bisisopropilbencimidazolilplata(I) (**2a**) y (3-alil-1-metilbencimidazolil)cloroplata(I) (**4a**) mediante un estudio de difracción de rayos x de monocristal con lo cual se corroboró sus estructuras monocarbenicas y para el compuesto **4a** su estructura dimerica en empaquetamiento cristalino.
- Se determinó la estructura molecular de los compuestos bis(3-isopropil-1-metilbencimidazolil)plata(I) (**3a**) mediante un estudio de difracción de rayos x de monocristal con lo cual se corroboró su estructura biscarbenica y la formación de una escalera poliédrica de poliyodoargentatos.

## BIBLIOGRAFÍA.

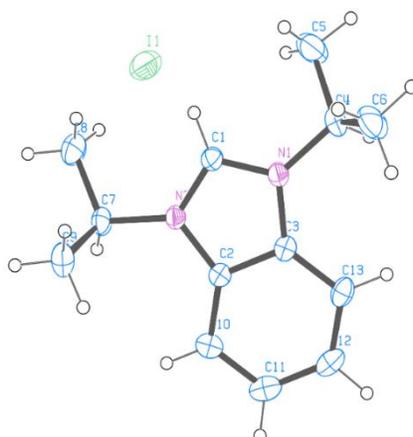
- [1]. Váquiro-Reyes, I. Y., Aragón-Muriel, A., & Polo-Cerón, D. (2019). Síntesis, caracterización y evaluación farmacológica de nuevos complejos metálicos derivados de híbridos heteroaromáticos (benzimidazol/oxadiazol). *Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas/Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas*, 48(3).  
<https://doi.org/10.15446/rcciquifa.v48n3.84959>
- [2]. Özkay, Y., Tunalı, Y., Karaca, H., & Işıklıdağ, İ. (2011). Antimicrobial activity of a new series of benzimidazole derivatives. *Archives of pharmacal research*, 34, 1427-1435.
- [3]. Melo Hernández, S. (2020). Síntesis y estudio de la actividad antimicrobiana de sales de benzimidazol N, N-disustituidas [Tesis de doctoral] Universidad de los Andes.
- [4]. Díaz Duran, J. P. (2018). Actividad antimicrobiana y antifúngica de derivados de benzimidazoles [Tesis doctoral] Universidad de los Andes.
- [5]. Wright, J. B. (1951). The chemistry of the benzimidazoles. *Chemical reviews*, 48(3), 397-541.
- [6]. Villegas, M. (2022). *Estudio de la reactividad de sales cuaternarias de azolio como precursores para la formación de carbenos NHC de Ag, Ag y de MOF de Zn* [Tesis de maestría]. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- [7]. Ramis Cortés, R. (2014). Estudio teórico y cristalográfico de interacciones no covalentes de tipo enlace de halógeno [Tesis de maestría]. Universitat de les Illes Balears.

- [8]. González-Abrego, D. O., Zuno-Cruz, F. J., Carpio-Granillo, M., Andrade-López, N., Cruz-Borbolla, J., Martínez-Macias, C., Mendoza Espinoza, D., Rosales-Hoz, M.J, Leyva, M., Torres Lubieán J. R., Lopez Jiménez, J. A., Jancik, V., Sánchez-Cabrera, G. (2017). Synthetic, spectroscopic and structural behavior of unsaturated functionalized N-heterocyclic carbene complexes of group 11. *Polyhedron*, 137, 97-111.
- [9]. Prencipe, F., Zanfardino, A., Di Napoli, M., Rossi, F., D'errico, S., Piccialli, G., Mangiatordi, F. G., Saviano, M., Ronga, L., Varcamonti, M., Tesauro, D. (2021). Silver (I) N-heterocyclic carbene complexes: A winning and broad spectrum of antimicrobial properties. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(5), 2497.
- [10]. García Rodríguez, L. (2015). *Carbenos Metales-N-heterocíclicos: aportaciones a un nuevo concepto en química organometálica*. [Tesis doctoral]. Universidad de Oviedo.
- [11]. Leitgeb, A., & Slugovc, C. (2010). NHC Bearing Ruthenium Carbene Complexes as Initiators for Ring Opening Metathesis Polymerisation. In *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis* (pp. 81-90). Springer.
- [12]. De Fremont, P., Marion, N., & Nolan, S. P. (2009). Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 253(7-8), 862-892.
- [13]. Castarlenas, R. (2011). Carbenos y Metales de Transición: el Tándem ideal para el Diseño de Catalizadores Eficaces *Real Academia de Ciencias*. Zaragoza (66) 7-29.

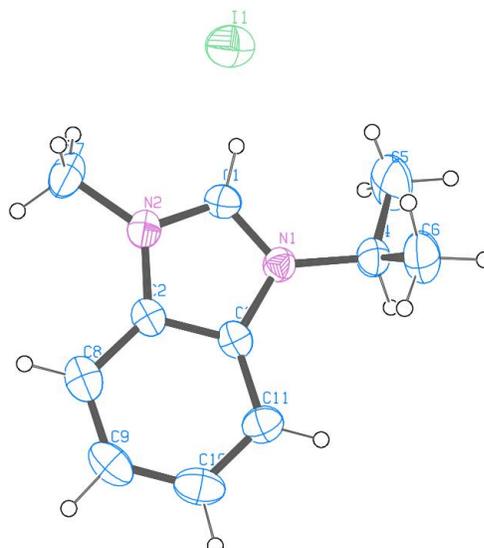
- [14]. Conejero, S. (2009). Carbenos estables con estructura electrónica de tipo singlete: una nueva y excepcional familia de ligandos. *Anales de Química de la RSEQ*, (1), 25-32.
- [15]. Pasteur, L. (1964). Organic Chemistry I. en *A History of Chemistry* (pp. 749-800). Palgrave, Londres.
- [16]. Fracaroli, A. M. Síntesis de heterociclos azufrados a partir de Complejos Carbeno de Fisher: estudio de sus propiedades fisicoquímicas [Tesis doctoral] Universidad Nacional de Córdoba.
- [17]. García Rodríguez, A. (2016). Síntesis y aplicaciones de N-carbenos heterocíclicos quirales soportados [Tesis de maestría] Universidad de Valladolid.
- [18]. Slimani, I., Mansour, L., Abutaha, N., Harrath, A. H., Al-Tamimi, J., Gürbüz, N., & Hamdi, N. (2020). Synthesis, structural characterization of silver (I)-NHC complexes and their antimicrobial, antioxidant and antitumor activities. *Journal of King Saud University-Science*, 32(2), 1544-1554.
- [19]. Sanz, A. S. T. (2020). *Síntesis de complejos de iridio (III) con ligandos carbeno n-heterocíclicos y estudio de las propiedades fotofísicas de los complejos fosforescentes* [Tesis Doctoral], Universidad de Zaragoza.
- [20]. Perrin, D., Armarego, W, (1988). *Purification of laboratory chemicals*, New York, EUA: Pergamon Press.
- [21]. Bondi, A. (1964). Van der Waals Volumes and Radii. *Journal of Physical Chemistry*, 68, 441-451.
- [22]. De Fremont, P., Scott, N. M., Stevens, E. D., Ramnial, T., Lightbody, O. C., Macdonald, C. L., Clyburne, C.D., Nolan, S. P. (2005). Synthesis of well-

- defined N-heterocyclic carbene silver (I) complexes. *Organometallics*, 24(26), 6301-6309.
- [23]. González-Abrego, D. O., Zuno-Cruz, F. J., Carpio-Granillo, M., Andrade-López, N., Cruz-Borbolla, J., Martínez-Macias, C., Mendoza Espinosa D., Rosales-Hoz, M.J, Leyva, M., Torres Lubián, J. T., López Jiménez, J,A., Jancik, V., Sánchez-Cabrera, G. (2017). Synthetic, spectroscopic and structural behavior of unsaturated functionalized N-heterocyclic carbene complexes of group 11. *Polyhedron*, 137, 97-111.
- [24]. Garrison, J. C., & Youngs, W. J. (2005). Ag(I) N-heterocyclic carbene complexes: synthesis, structure, and application. *Chemical Reviews*, 105(11), 3978-4008.

## ANEXOS.

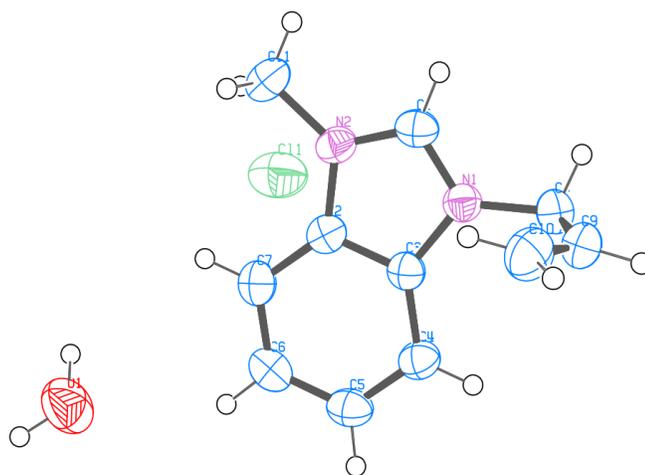


<b>Compuesto [(Ip)<sub>2</sub>BzImo][I]</b>	
<i>Formula empírica</i>	C <sub>10.4</sub> H <sub>15.2</sub> I <sub>0.8</sub> N <sub>1.6</sub>
<i>Peso molecular</i>	264.171
<i>Color y forma del cristal</i>	Bloque amarillo
<i>Sistema cristalino</i>	Ortorombico
<i>Tamaño del cristal (mm)</i>	0.1 × 0.1 × 0.05
<i>Grupo espacial</i>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<i>Dimensiones de celda</i>	
<i>a(Å)</i>	7.0260(7)
<i>b(Å)</i>	12.1910(13)
<i>c(Å)</i>	16.3633(14)
<i>α(°)</i>	90
<i>β(°)</i>	90
<i>γ(°)</i>	90
<i>V(Å<sup>3</sup>)</i>	1401.6(2)
<i>Z</i>	5
<i>P<sub>calc</sub> (gcm<sup>-3</sup>)</i>	1.565
<i>μ (mm<sup>-1</sup>)</i>	2.263
<i>F(000)</i>	654.7
<i>T(K)</i>	295
<i>Rango de 2θ (°)</i>	6.32 a 58.92
<i>Rangos de índices</i>	-9 ≤ h ≤ 6, -9 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 22
<i>Reflexiones colectadas</i>	7238
<i>Reflexiones independientes</i>	3263 [R <sub>int</sub> = 0.0202, R <sub>sigma</sub> = 0.0253]
<i>Restricciones / parámetros</i>	3263/0/149
<i>Índices R final [I ± 2σ(I)]</i>	R <sub>1</sub> = 0.0246, wR <sub>2</sub> = 0.0540
<i>Índice R final</i>	R <sub>1</sub> = 0.0282, wR <sub>2</sub> = 0.0565
<i>(GOF) en F<sup>2</sup></i>	1.032
<i>Picos Max, min. (eÅ<sup>-3</sup>)</i>	0.41/-0.59

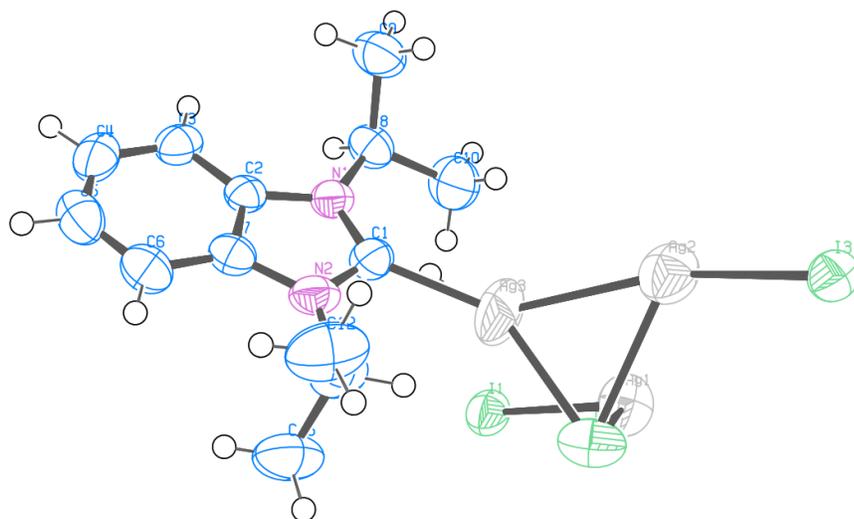


**Compuesto [(Ip)MeBzImo][I]**

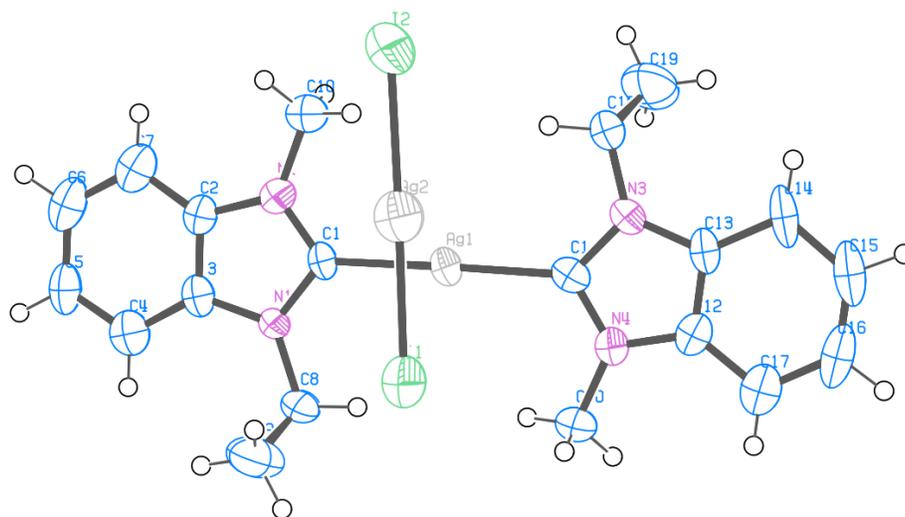
<i>Formula empírica</i>	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub>
<i>Peso molecular</i>	302.160
<i>Color y forma del cristal</i>	Bloque amarillo
<i>Sistema cristalino</i>	monoclinico
<i>Tamaño del cristal (mm)</i>	0.05 × 0.05 × 0.02
<i>Grupo espacial</i>	P2 <sub>1</sub> /n
<i>Dimensiones de celda</i>	
<i>a</i> (Å)	9.6202(10)
<i>b</i> (Å)	12.2123(12)
<i>c</i> (Å)	10.6976(9)
<i>α</i> (°)	90
<i>β</i> (°)	92.822(9)
<i>γ</i> (°)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1255.3(2)
<i>Z</i>	4
<i>P</i> <sub>calc</sub> (gcm <sup>-3</sup> )	1.599
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	2.519
<i>F</i> (000)	590.7
<i>T</i> (K)	294
<i>Rango de 2θ</i> (°)	6.48 a 59.4
<i>Rangos de índices</i>	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 14
<i>Reflexiones colectadas</i>	15136
<i>Reflexiones independientes</i>	3212 [R <sub>int</sub> = 0.0796, R <sub>sigma</sub> = 0.0619]
<i>Restricciones / parámetros</i>	3212/0/130
<i>Índices R final</i> [ <i>I</i> ± 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0468, wR <sub>2</sub> = 0.1022
<i>Índice R final</i>	R <sub>1</sub> = 0.0972, wR <sub>2</sub> = 0.1346
<i>(GOF) en F<sup>2</sup></i>	1.027
<i>Picos Max, min.</i> (eÅ <sup>-3</sup> )	0.89/-1.52

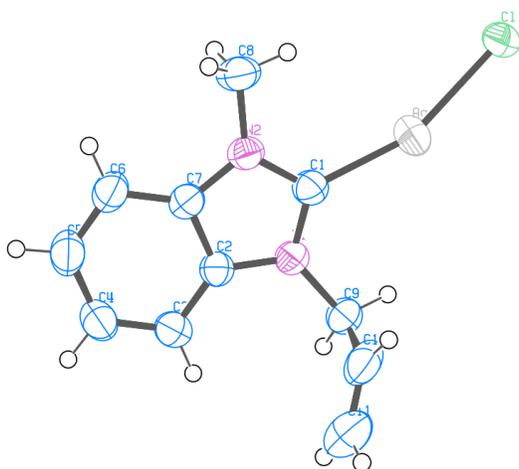


<b>Compuesto [(Al)MeBzImo][Cl]</b>	
<i>Formula empírica</i>	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> ClO
<i>Peso molecular</i>	226.70
<i>Color y forma del cristal</i>	Bloque incoloro
<i>Sistema cristalino</i>	Monoclinico
<i>Tamaño del cristal (mm)</i>	0.29 × 0.15 × 0.1
<i>Grupo espacial</i>	P2 <sub>1</sub>
<i>Dimensiones de celda</i>	
<i>a(Å)</i>	5.2841(3)
<i>b(Å)</i>	14.0545(9)
<i>c(Å)</i>	8.0898(5)
<i>α(°)</i>	90
<i>β(°)</i>	104.594(2)
<i>γ(°)</i>	90
<i>V(Å<sup>3</sup>)</i>	581.41(6)
<i>Z</i>	2
<i>P<sub>calc</sub> (gcm<sup>-3</sup>)</i>	1.295
<i>μ (mm<sup>-1</sup>)</i>	0.305
<i>F(000)</i>	240.0
<i>T(K)</i>	293.00
<i>Rango de 2θ (°)</i>	5.204 to 57.586
<i>Rangos de índices</i>	-7 ≤ h ≤ 7, -18 ≤ k ≤ 19, -10 ≤ l ≤ 10
<i>Reflexiones colectadas</i>	21911
<i>Reflexiones independientes</i>	3019 [R <sub>int</sub> = 0.0676, R <sub>sigma</sub> = 0.0445]
<i>Restricciones / parámetros</i>	3019/3/138
<i>Índices R final [I ± 2σ(I)]</i>	R <sub>1</sub> = 0.0364, wR <sub>2</sub> = 0.0805
<i>Índice R final</i>	R <sub>1</sub> = 0.0596, wR <sub>2</sub> = 0.0895
<i>(GOF) en F<sup>2</sup></i>	1.020
<i>Picos Max, min. (eÅ<sup>-3</sup>)</i>	0.14/-0.15



<b>Compuesto</b>	<b>[(Ip)<sub>2</sub>BzImil}Ag][Ag<sub>2</sub>I<sub>3</sub>]</b>
Formula empírica	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> Ag <sub>2.15</sub> I <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
Peso molecular	815.250
Color y forma del cristal	Bloque marrón
Sistema cristalino	Monoclínico
Tamaño del cristal (mm)	0.05 × 0.05 × 0.02
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n
Dimensiones de celda	
a(Å)	7.3425(3)
b(Å)	14.9525(6)
c(Å)	17.8254(8)
α(°)	90
β(°)	97.498(4)
γ(°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	1940.29(14)
Z	4
P <sub>calc</sub> (gcm <sup>-3</sup> )	2.791
μ (mm <sup>-1</sup> )	6.926
F(000)	1470.9
T(K)	293
Rango de 2θ (°)	6.22 a 52.74
Rangos de índices	-9 ≤ h ≤ 9, -18 ≤ k ≤ 18, -22 ≤ l ≤ 22
Reflexiones colectadas	27773
Reflexiones independientes	3957 [R <sub>int</sub> = 0.0415, R <sub>sigma</sub> = 0.0258]
Restricciones / parámetros	3957/0/195
Índices R final [I ± 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0379, wR <sub>2</sub> = 0.0707
Índice R final	R <sub>1</sub> = 0.0514, wR <sub>2</sub> = 0.0755
(GOF) en F <sup>2</sup>	1.041
Picos Max, min. (eÅ <sup>-3</sup> )	2.19/-1.71





<b>Compuesto [AgCl{(Al)MeBzImil}]</b>	
<i>Formula empírica</i>	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ClAg
<i>Peso molecular</i>	315.552
<i>Color y forma del cristal</i>	Bloque incoloro
<i>Sistema cristalino</i>	Triclinico
<i>Tamaño del cristal (mm)</i>	0.34 × 0.27 × 0.11
<i>Grupo espacial</i>	P-1
<i>Dimensiones de celda</i>	
<i>a(Å)</i>	7.8821(7)
<i>b(Å)</i>	8.3652(8)
<i>c(Å)</i>	9.4392(8)
<i>α(°)</i>	82.382(3)
<i>β(°)</i>	86.968(3)
<i>γ(°)</i>	69.982(3)
<i>V (Å<sup>3</sup>)</i>	579.60(9)
<i>Z</i>	2
<i>P<sub>calc</sub> (gcm<sup>-3</sup>)</i>	1.808
<i>μ (mm<sup>-1</sup>)</i>	1.936
<i>F(000)</i>	310.7
<i>T(K)</i>	297.07
<i>Rango de 2θ (°)</i>	4.36 a 72.8
<i>Rangos de índices</i>	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15
<i>Reflexiones colectadas</i>	42777
<i>Reflexiones independientes</i>	5616 [R <sub>int</sub> = 0.0348, R <sub>sigma</sub> = 0.0184]
<i>Restricciones / parámetros</i>	5616/0/138
<i>Índices R final [I ± 2σ(I)]</i>	R <sub>1</sub> = 0.0262, wR <sub>2</sub> = 0.0610
<i>Índice R final</i>	R <sub>1</sub> = 0.0484, wR <sub>2</sub> = 0.0705
<i>(GOF) en F<sup>2</sup></i>	1.029
<i>Picos Max, min. (eÅ<sup>-3</sup>)</i>	0.67/-0.47

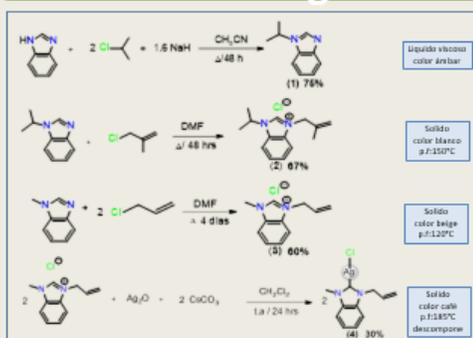
# Sales de bencimidazolio asimétricas como precursores de carbenos N-heterocíclicos. QCO-C-04

Rangel Moreno, David<sup>1</sup>; Villegas Fernández, Milton Horacio<sup>1</sup>; Zuno Cruz, Francisco Javier<sup>1</sup>; Sánchez Cabrera, Gloria<sup>1</sup>.  
<sup>1</sup>Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. e-mail: [ra334751@uaeh.edu.mx](mailto:ra334751@uaeh.edu.mx), [gloriosa@uaeh.edu.mx](mailto:gloriosa@uaeh.edu.mx)

## Introducción

En los últimos años, se ha demostrado que las sales de bencimidazolio simétricas y asimétricas son precursores eficientes para la generación in situ de carbenos N-heterocíclicos (NHC) de plata(I), que son compuestos estables y altamente activos en diversas reacciones catalíticas [1]. Las sales de azolio presentan una alta estabilidad térmica y química, lo que las hace adecuadas para su uso en reacciones de acoplamiento cruzado, síntesis de compuestos heterocíclicos y otras aplicaciones en síntesis orgánica [2]. La obtención de complejos NHC de plata(I) es un tema de investigación activo en la química de coordinación y organometálica debido a su importancia por sus diversas aplicaciones, por ejemplo, por su actividad antibacteriana [3].

## Metodología



## Resultados

Figura 1: Espectro de RMN <sup>1</sup>H de (1) en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

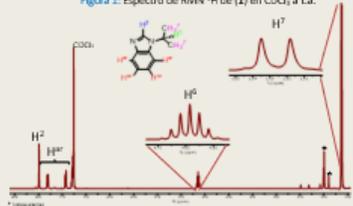


Figura 2: Espectro de RMN <sup>1</sup>H de (2) en D<sub>2</sub>O a t.a.

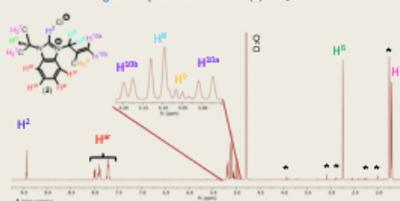


Tabla 1. Bandas de IR características correspondientes a PrEt<sub>3</sub> (1).

IR, cm <sup>-1</sup> en película en ventana de CaI	
Compuesto	(1)
<C-H (arom)	2980
CHCl <sub>3</sub>	2943
<C-H (alifático)	2250
N-C-H	1330

Tabla 2. Bandas de IR características correspondientes a [(Me)(PrEt<sub>2</sub>)C] (2)

IR, cm <sup>-1</sup> en pastilla de KBr	
Compuesto	[(Me)(PrEt <sub>2</sub> )C] (2)
<C-H (aromático)	2978
<C-H (alifático)	2985
C-H	1560
CH-C-C	1376
N-C-H <sup>+</sup>	1186

Tabla 3. Bandas de IR características correspondientes a [(Al)(MeEt<sub>2</sub>)C] (3).

IR, cm <sup>-1</sup> en pastilla de KBr	
Compuesto	[(Al)(MeEt <sub>2</sub> )C] (3)
<C-H (arom)	3027
<C-H (alifático)	2127, 2111
C-H	1572
CH-C-C	1363
N-C-H <sup>+</sup>	1200

Figura 3: Espectro de RMN <sup>1</sup>H de (3) en CDCl<sub>3</sub> a t.a.



Tabla 4. Bandas de IR características correspondientes a [(Ag)(Al)(MeEt<sub>2</sub>)C] (4).

IR, cm <sup>-1</sup> en pastilla de KBr	
Compuesto	[AgCl]([Al)(MeEt <sub>2</sub> )C] (4)
<C-H (arom)	2925
CH-Cl	2852
<C-H (alifático)	2847
CH-C-C	1708
N-C-H <sup>+</sup>	—
C-N	767

Figura 4: Espectro de RMN <sup>1</sup>H de (4) en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

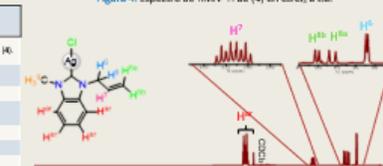
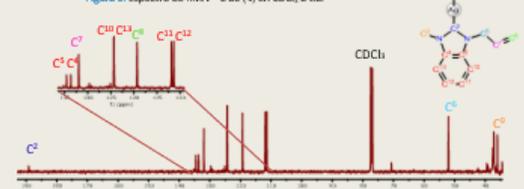


Figura 5: Espectro de RMN <sup>13</sup>C de (4) en CDCl<sub>3</sub> a t.a.



## Conclusiones

- Se llevó a cabo la síntesis del compuesto mono sustituido [(p)Bzim] (1) derivado del ligando 2-cloropropano con un rendimiento del 88% y se caracterizó por RMN de <sup>1</sup>H e IR.
- Se llevó a cabo la síntesis de la sal asimétrica de bencimidazolio [(Me)(PrEt<sub>2</sub>)C] (2) con un rendimiento de 67%, en donde se llevó a cabo la sustitución en los nitrógenos los grupos isopropilo y metililo y fue caracterizado por RMN de <sup>1</sup>H e IR.
- Fue posible realizar la síntesis de la sal asimétrica [(Al)(MeEt<sub>2</sub>)C] (3) derivado de la cuaternización del anillo imidazólico a partir del metilbencimidazol y el grupo funcional alilo, obteniéndose con un rendimiento del 78%. El compuesto también fue caracterizado por RMN de <sup>1</sup>H e IR.
- Se llevó a cabo la síntesis del complejo [AgCl]([Al)(MeEt<sub>2</sub>)C] (4) utilizando carbonato de cesio como base para la deprotonación de la sal de bencimidazolio [(Al)(MeEt<sub>2</sub>)C] (3), metodología que fue la que mejores resultados dio para la síntesis de dicho compuesto. El complejo metálico fue asignado inequívocamente por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C en una y dos dimensiones.

## Referencias

- [1] Bourke, S. C., & Cosantini, G. Coord. Chem. Reviews, 2014, 266-267, 92-107.
- [2] Carpio-Granillo, M., Zuno-Cruz, F. J., Sánchez-Cabrera, G., Rojo-Gómez, E. G., González-Abrego, D. O., Coronel-Olivares, C., Caviedes, M. F., Andrade-López, N., Rossales-Hoz, M. J., & Leyva, M. A. Polyhedron, 2022, 217, 115726.
- [3] Bashir, S., Sarfraz, M., Tahir, M. N., & Waseem, A. Chemistry Select, 2019, 4(36), 10624-10637.

## Agradecimientos

- A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por las instalaciones y equipos utilizados, a los proyectos de investigación UAEH-DIDI-DCBI-QUI-23-019, UAEH-DIDI-DCBI-QUI-23-013 y al Proyecto UAEH PAO-2022-1380.
- Reconocimiento especial por el apoyo experimental recibido del M. en C. Milton Villegas Fernández.
- A la Universidad Tecnológica de San Juan del Río por ser anfitrión de esta reunión académica y al comité organizador por hacer posible la realización de este congreso.



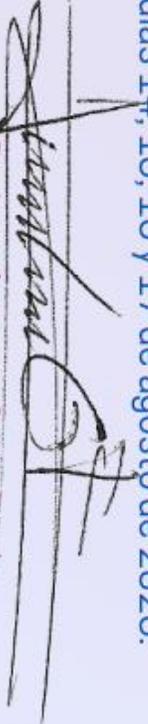
## XI Encuentro de Química Inorgánica San Juan del Río, Querétaro, 2023

Se otorga la presente constancia de participación a:

**Rangel Moreno, David; Villegas Fernández, Milton  
Horacio; Zuno Cruz, Francisco Javier; Sánchez  
Cabrera, Gloria**

Por la presentación del cartel titulado "**Sales de bencimidazolio asimétricas como precursores de carbenos N-heterocíclicos**", en el marco del XI Encuentro de Química Inorgánica en las instalaciones de la Universidad Tecnológica de San Juan del Río en la ciudad de San Juan del Río, Querétaro, celebrado los días 14, 15, 16 y 17 de agosto de 2023.

  
Dr. René Antaño López  
Director General CIDETEQ

  
Dr. Luis Antonio Ortiz-Frade  
Coordinador EQI 2023



UNIVERSIDAD DE  
GUANAJUATO



SOCIEDAD QUÍMICA  
DE MÉXICO, A.C.