



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**LICENCIATURA EN QUÍMICA**

**TESIS**

**COMPLEJOS DE Sb(III) Y Bi(III) SOPORTADOS  
POR LIGANTES ZWITTERIÓNICOS TIPO NHC-  
CSNAr Y MIC-CSNAr: SÍNTESIS Y  
CARACTERIZACIÓN**

**Para obtener el título de**

**Licenciada en Química**

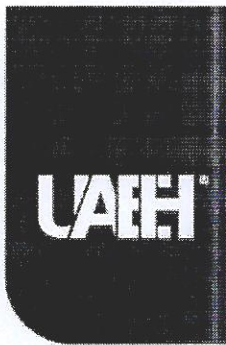
**PRESENTA**

Adi Jahaziel Martínez Martell

**Director**

Dr. Daniel Mendoza Espinosa

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 28 de noviembre de 2024

Número de control: ICBI-D/2386/2024

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 a la Egresada de la Licenciatura en Química **Adi Jahaziel Martínez Martell**, quien presenta el trabajo de titulación "**Complejos de Sb(III) y Bi(III) soportados por ligantes zwitteriónicos tipo NHC-CSNAr y MIC-CSNAr: síntesis y caracterización**", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

**Presidente:** Dra. Verónica Salazar Pereda

**Secretario:** Dr. Simplicio González Montiel

**Vocal:** Dr. Daniel Mendoza Espinosa

**Suplente:** Dr. David Rendón Nava

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\_jcbi@uaeh.edu.mx,  
vergarar@uaeh.edu.mx



## AGRADECIMIENTOS

La realización de este trabajo es el resultado no solo de esfuerzo académico, sino del apoyo de personas especiales que hicieron de este proceso una experiencia enriquecedora.

*A mis padres*, cuyo amor y sacrificio me han dado la oportunidad de llegar hasta aquí. Gracias por enseñarme la importancia del esfuerzo y la perseverancia. Su ejemplo ha sido mi mayor inspiración, y sin su confianza y apoyo inquebrantables, este sueño no habría sido posible.

*A mi hermano*, Miguel, por ser mi mejor amigo y mi mayor aliado. Gracias por estar siempre ahí para mí, por cada broma y momento de diversión en los que me ayudabas a mantenerme tranquila. Esta dedicatoria es para ti, con la esperanza de que te sientas tan orgulloso de mí como yo lo estoy de ti y siempre encuentres inspiración para alcanzar tus propios sueños.

*A mis queridas amigas*, Michelle y Sherly, gracias por su apoyo incondicional y su cariño a lo largo de estos años. Han sido mi refugio en los momentos difíciles y mi compañía en cada logro. Gracias por creer en mi cuando yo no soy capaz de hacerlo. Por escucharme durante horas, motivarme y recordarme siempre mi capacidad para superar cualquier obstáculo. Esta dedicatoria es para ustedes, porque su amistad ha sido mi mayor tesoro a lo largo de este camino.

*A mi querido amigo*, Adrián, por nunca dejar de creer en mí. Gracias por tu apoyo, ya sea con palabras de aliento o simplemente con tu compañía en los momentos que más lo necesitaba. Gracias por tu amistad sincera y por ser una fuente de alegría durante este proceso.

*A mi asesor y amigo*, Mtro. Amador Flores Ávila. Gracias por enseñarme con paciencia y por los momentos compartidos en el laboratorio en la realización de este trabajo. Gracias por cada conversación sincera, por cada momento de ánimo cuando las cosas se ponían difíciles y por tu capacidad de hacer que todo parezca más sencillo. Eres un gran ejemplo para mí.

*A mi asesor*, el Dr. Daniel Mendoza Espinosa, le agradezco profundamente la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación. Gracias por brindarme su tiempo, por escuchar mis ideas y por siempre impulsarme a alcanzar mi máximo potencial. Su confianza en mis capacidades ha sido un motor fundamental para culminar este trabajo.

*A mi otra mitad*, Brandon, no solo quiero agradecerte por apoyarme en esta meta, sino por todo lo que haces por mí día a día. Tu amor incondicional, tu paciencia infinita y tu aliento constante me han dado la fuerza para seguir adelante, incluso en los momentos más difíciles. Has sido mi mayor fuente de inspiración durante todo este proceso. Gracias por creer en mí cuando yo misma dudaba, por acompañarme en cada paso y por darme la tranquilidad y seguridad que necesitaba para avanzar.

A cada uno de ustedes, quienes me guiaron, alentaron y brindaron su confianza, les agradezco profundamente.

## ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS .....	VII
ÍNDICE DE ESQUEMAS .....	X
ÍNDICE DE TABLAS .....	XII
ÍNDICE DE COMPUESTOS.....	XIII
ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS.....	XIV
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. CARBENOS .....	1
1.2. CLASIFICACIÓN DE CARBENOS .....	2
1.2.1. CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS CLÁSICOS (NHCs).....	2
1.2.2. CARBENOS MESOIÓNICOS (MICs).....	5
2. ANTECEDENTES.....	7
2.1. ADUCTOS ZWITTERIÓNICOS Y SU UTILIZACIÓN PARA LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS.....	7
2.2. COMPLEJOS DE ANTIMONIO Y BISMUTO SOPORTADOS POR CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS.....	13
3. JUSTIFICACIÓN.....	18
4. OBJETIVOS.....	19
4.1. OBJETIVO GENERAL.....	19
4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19

## CAPÍTULO 1

5. SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE ANTIMONIO Y BISMUTO SOPORTADOS POR LIGANTES ZWITTERIÓNICOS TIPO NHC•CSNAr Y MIC•CSNAr .....	21
5.1. INTRODUCCIÓN. BETAÍNAS TIPO NHC•CSNAr.....	21
5.2. PARTE EXPERIMENTAL.....	23

5.2.1.	SÍNTESIS DE BETAÍNAS TIPO NHC•CSNPh Y MIC•CSNPh .....	23
5.2.2.	SÍNTESIS DE COMPLEJOS TIPO NHC•CSNPh CON Sb(III) y Bi(III).....	25
5.2.3.	SÍNTESIS DE COMPLEJOS TIPO MIC•CSNPh CON Sb(III) y Bi(III).....	26
5.3.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	28
5.3.1.	SÍNTESIS DE BETAÍNAS TIPO NHC•CSNPh Y MIC•CSNPh .....	28
5.3.2.	SÍNTESIS DE COMPLEJOS TIPO NHC•CSNPh CON Sb(III) y Bi(III).....	31
5.3.3.	SÍNTESIS DE COMPLEJOS TIPO MIC•CSNPh CON Sb(III) y Bi(III).....	40

## CAPÍTULO 2

6.	SÍNTESIS DE ADUCTOS ZWITTERIÓNICOS TIPO NHC•N <sub>3</sub> Mes Y MIC•N <sub>3</sub> Mes 48	
6.1.	INTRODUCCIÓN. AZIDAS.....	48
6.2.	PARTE EXPERIMENTAL.....	49
6.3.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	51
7.	CONCLUSIONES .....	54
8.	REFERENCIAS .....	56
9.	ANEXOS. ESPECTROS DE RMN DE <sup>1</sup> H Y <sup>13</sup> C .....	62

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representación esquemática de un carbeno .....	1
<b>Figura 2.</b> Geometría, hibridación y estructura electrónica de los carbenos .....	1
<b>Figura 3.</b> Síntesis del primer carbeno libre aislable reportado por Bertrand et al. ...	2
<b>Figura 4.</b> Estructura de NHCs reportados en la literatura .....	3
<b>Figura 5.</b> a) Primeros complejos soportados por NHCs b) Primer carbeno libre aislado IAd.....	3
<b>Figura 6.</b> Estabilización electrónica proporcionada por los átomos de nitrógeno en el imidazol-2-ilideno.....	4
<b>Figura 7.</b> Estructuras y siglas más comunes de carbenos clásicos N-heterocíclicos .....	4
<b>Figura 8.</b> Estructura de MICs reportados en la literatura .....	5
<b>Figura 9.</b> a) Primer complejo <b>A</b> reportado por Crabtree y los respectivos complejos de Huynh <b>B</b> y Albrecht <b>C</b> b) Primeros MICs libres caracterizados por Bertrand et al. en 2010 .....	6
<b>Figura 10.</b> Aductos zwitteriónicos de tipo betaína obtenidos a partir de carbenos NHCs y MICs y sus respectivas estructuras de resonancia .....	7
<b>Figura 11.</b> Estructuras de aductos zwitteriónicos tipo betaína reportados en la literatura .....	8
<b>Figura 12.</b> Aductos zwitteriónicos tipo NHC-CDI simétricos y asimétricos .....	12
<b>Figura 13.</b> Espectros de RMN (400 MHz) de $^1\text{H}$ (izquierda) y $^{13}\text{C}$ (100 MHz, derecha) del ligante zwitteriónico <b>1</b> en $\text{CDCl}_3$ .....	29

<b>Figura 14.</b> Espectros de RMN (400 MHz) de $^1\text{H}$ (izquierda) y $^{13}\text{C}$ (100 MHz, derecha) del ligante zwitteriónico <b>2</b> en $\text{CDCl}_3$ .....	30
<b>Figura 15.</b> Comparación de espectros RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) entre el ligante zwitteriónico $\text{NHC}\cdot\text{CSNPh}$ <b>1</b> y los complejos de antimonio <b>1a</b> y bismuto <b>1b</b> .....	34
<b>Figura 16.</b> Comparación de espectros RMN $^{13}\text{C}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) entre el ligante zwitteriónico $\text{NHC}\cdot\text{CSNPh}$ <b>1</b> y los complejos de antimonio <b>1a</b> y bismuto <b>1b</b> .....	35
<b>Figura 17.</b> Diagrama de correlación HSQC $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ para el complejo <b>1a</b> en $\text{CDCl}_3$ . .....	36
<b>Figura 18.</b> Diagrama de correlación HSQC $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ para el complejo <b>1b</b> en $\text{CDCl}_3$ .....	37
<b>Figura 19.</b> Espectro de infrarrojo del ligante zwitteriónico <b>1</b> en película .....	38
<b>Figura 20.</b> Espectro de infrarrojo del complejo $\text{NHC}\cdot\text{CSNPh}\cdot\text{SbCl}_3$ <b>1a</b> en película .....	38
<b>Figura 21.</b> Espectro de infrarrojo del complejo $\text{NHC}\cdot\text{CSNPh}\cdot\text{BiCl}_3$ <b>1b</b> en película. .....	39
<b>Figura 22.</b> Comparación de espectros de infrarrojo entre el ligante zwitteriónico $\text{NHC}\cdot\text{CSNPh}$ <b>1</b> y los complejos de antimonio <b>1a</b> y bismuto <b>1b</b> . .....	39
<b>Figura 23.</b> Comparación de espectros RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) entre el ligante zwitteriónico $\text{MIC}\cdot\text{CSNPh}$ <b>2</b> y los complejos de antimonio <b>2a</b> y bismuto <b>2b</b> . .....	42
<b>Figura 24.</b> Comparación de espectros RMN $^{13}\text{C}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) entre el ligante zwitteriónico $\text{MIC}\cdot\text{CSNPh}$ <b>2</b> y los complejos de antimonio <b>2a</b> y bismuto <b>2b</b> . .....	43
<b>Figura 25.</b> Diagrama de correlación HSQC $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ para el complejo <b>2a</b> en $\text{CDCl}_3$ . .....	44
<b>Figura 26.</b> Espectro de infrarrojo del ligante zwitteriónico <b>2</b> en película .....	45



<b>Figura 27.</b> Espectro de infrarrojo del complejo MIC•CSNPh•SbCl <sub>3</sub> <b>2a</b> en película. .....	45
<b>Figura 28.</b> Espectro de infrarrojo del complejo MIC•CSNPh•BiCl <sub>3</sub> <b>2b</b> en película.	46
<b>Figura 29.</b> Comparación de espectros de infrarrojo entre el ligante zwitteriónico MIC•CSNPh <b>2</b> y los complejos de antimonio <b>2a</b> y bismuto <b>2b</b> .....	46
<b>Figura 30.</b> Espectros de RMN (400 MHz) de <sup>1</sup> H (izquierda) y <sup>13</sup> C (100 MHz, derecha) del ligante zwitteriónico <b>3</b> en CDCl <sub>3</sub> .....	52
<b>Figura 31.</b> Espectros de RMN (400 MHz) de <sup>1</sup> H (izquierda) y <sup>13</sup> C (100 MHz, derecha) del ligante zwitteriónico <b>4</b> en CDCl <sub>3</sub> .....	53

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Formación de NHCs por desprotonación de sales de azolio y su reacción con alenos y heteroalenos .....	8
<b>Esquema 2.</b> Síntesis de SIPh•CO <sub>2</sub> por hidrólisis de aductos zwitteriónicos más complejos .....	9
<b>Esquema 3.</b> Síntesis de complejos de tantalio(V) soportados por ligantes tipo NHC•CO <sub>2</sub> .....	10
<b>Esquema 4.</b> Formación de betaínas tipo NHC•CS <sub>2</sub> y sus posibles modos de coordinación con centros metálicos .....	10
<b>Esquema 5.</b> Complejos de manganeso(I) soportados por ligantes tipo NHC•CS <sub>2</sub> .....	11
<b>Esquema 6.</b> Síntesis del primer aducto de antimonio estabilizado con NHCs .....	13
<b>Esquema 7.</b> Síntesis del primer estibinideno soportado por carbeno reportado por Hudnall et al. ....	14
<b>Esquema 8.</b> Síntesis del complejo [(6-Dipp)SbCl <sub>3</sub> ] reportado por Jones et al. ....	14
<b>Esquema 9.</b> Síntesis de aductos de SbCl <sub>3</sub> ( <b>A</b> ), SbCl <sub>2</sub> Ph ( <b>B</b> ) y SbCl <sub>2</sub> Mes ( <b>C</b> ) con NHCs.....	15
<b>Esquema 10.</b> Síntesis de los primeros aductos de bismuto estabilizados por NHCs reportados por Dutton et al.....	15
<b>Esquema 11.</b> Síntesis de los aductos de bismuto estabilizados por NHCs reportados por Goicoechea et al. ....	16
<b>Esquema 12.</b> Síntesis del aducto NHC–Bi <b>VI</b> y del compuesto de dibismuteno <b>VII</b> reportados por Tamm et al. ....	17

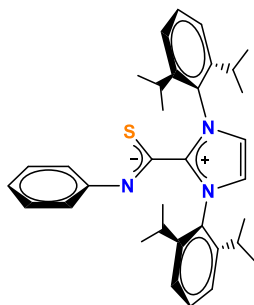
<b>Esquema 13.</b> Síntesis de una betaína tipo aNHC•CSNAr reportada por Enders et al. ....	21
<b>Esquema 14.</b> Síntesis de un ligante zwitteriónico tipo IPr•SCNPh y el complejo [(IPr•SCNPh) <sub>2</sub> [CuI <sub>2</sub> ] reportado por Rungthanaphatsophon et al.....	22
<b>Esquema 15.</b> Síntesis del ligante zwitteriónico tipo NHC•CSNPh <b>1</b> . ....	24
<b>Esquema 16.</b> Síntesis del ligante zwitteriónico tipo MIC•CSNPh <b>2</b> . ....	25
<b>Esquema 17.</b> Síntesis de los complejos tipo NHC•CSNPh con antimonio y bismuto. ....	26
<b>Esquema 18.</b> Síntesis de los complejos tipo MIC•CSNPh con antimonio y bismuto. ....	27
<b>Esquema 19.</b> Síntesis de un ligante tipo NHC•N <sub>3</sub> TerMes y los respectivos complejos con metales del grupo 11 reportados por George et al. ....	48
<b>Esquema 20.</b> Síntesis del aducto zwitteriónico tipo NHC•N <sub>3</sub> Mes <b>3</b> . ....	49
<b>Esquema 21.</b> Síntesis del aducto zwitteriónico tipo MIC•N <sub>3</sub> Mes <b>4</b> . ....	50

## ÍNDICE DE TABLAS

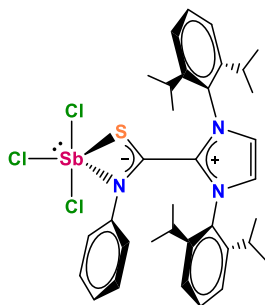
<b>Tabla 1.</b> Datos relevantes de rendimiento y desplazamientos en espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ para el ligante zwitteriónico <b>1</b> y los complejos con Sb(III) <b>1a</b> y Bi(III) <b>1b</b> .....	31
<b>Tabla 2.</b> Datos relevantes de desplazamientos en espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}$ para el ligante zwitteriónico <b>1</b> y los complejos con Sb(III) <b>1a</b> y Bi(III) <b>1b</b> .....	32
<b>Tabla 3.</b> Datos relevantes de rendimiento y desplazamientos en espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ para el ligante zwitteriónico <b>2</b> y los complejos con Sb(III) <b>2a</b> y Bi(III) <b>2b</b> .....	41
<b>Tabla 4.</b> Datos relevantes de desplazamientos en espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}$ para el ligante zwitteriónico <b>2</b> y los complejos con Sb(III) <b>2a</b> y Bi(III) <b>2b</b> .....	41

# ÍNDICE DE COMPUESTOS

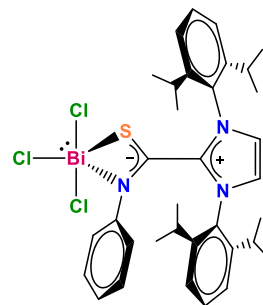
## CAPÍTULO 1



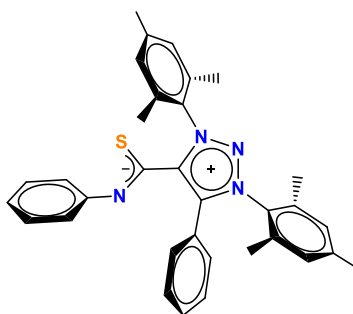
1



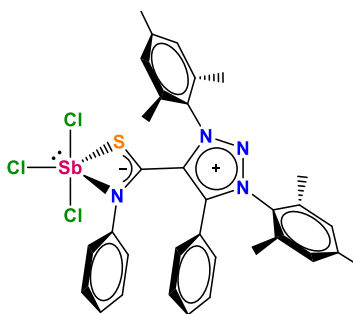
1a



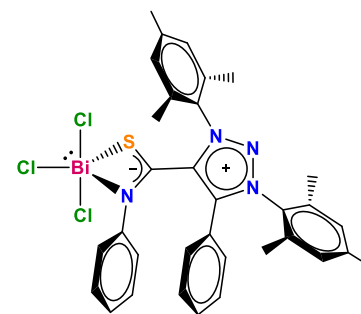
1b



2

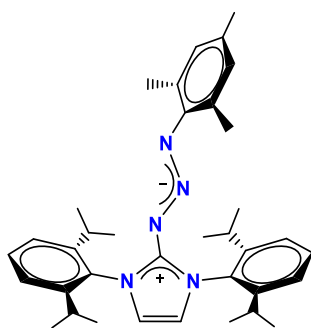


2a

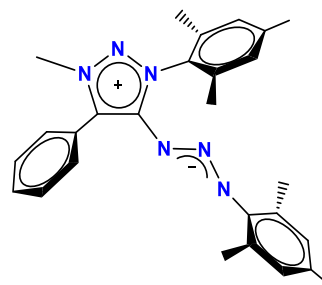


2b

## CAPÍTULO 2



3



4

## ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

ITM	1,3,4,5-tetrametilimidazol-2-ilideno
IAd	1,3-bis(1-adamantil)imidazol-2-ilideno
6-Dipp	1,3-bis(2,6-di-isopropilfenil)-4,5,6-hexahidropirimidina-2-ilideno
IPr o IDipp	1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno
SIPr	1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazolin-2-ilideno
IMes	1,3-bis(mesitil)imidazol-2-ilideno
SIMes	1,3-bis(mesitil)imidazolin-2-ilideno
ItBu	1,3-bis(tert-butil)imidazol-2-ilideno
SIPh•CO <sub>2</sub>	1,3-difenilimidazolinio-2-carboxilato
IMe	1,3-dimetilimidazol-2-ilideno
Dipp	2,6-diisopropilfenil
AcOEt	acetato de etilo
Ar	arilo
TerMesN <sub>3</sub>	azida de 2,6-bis(2,4,6-trimetilfenil)fenilo
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	benceno
KHMDS	bis(trimetilsilil)amida de potasio
MIC	carbeno mesoiónico
NHC	carbeno N-heterocíclico clásico
CDI	carbodiimida
<sup>13</sup> C	carbono trece
CDCl <sub>3</sub>	cloroformo deuterado
ClIMes	cloruro de 1,3-bis(mesitil)imidazol-2-ilideno
J	constante de acoplamiento
δ	desplazamiento químico
DCM	diclorometano
DMSO	dimetilsulfóxido

CO <sub>2</sub>	dióxido de carbono
CS <sub>2</sub>	disulfuro de carbono
d	doblete
eq	equivalente(s)
Et <sub>2</sub> O	éter etílico
CSNPh	fenilisotiocianato
Ph	fenilo
°C	grados Celsius
g	gramo(s)
Hz	Hertz
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
hr	hora(s)
idz	imidazol
<sup>i</sup> Pr	isopropilo
MesN <sub>3</sub>	mesitilazida
Mes	mesitilo
mg	miligramo(s)
mL	mililitro(s)
mmol	milimol
min	minuto
m	multiplete
N <sub>2</sub>	nitrógeno molecular
ppm	partes por millón
<sup>1</sup> H	protón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
sept	septuplete
s	singulete
R	sustituyente

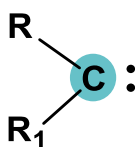
T.A.	temperatura ambiente
THF	tetrahidrofurano
SbCl <sub>3</sub>	tricloruro de antimonio
BiCl <sub>3</sub>	tricloruro de bismuto
TPT	trifeniltetrazólio
TMS-OTf	trifluorometanosulfonato de trimetilsililo
T	tripleto
WCA	tris(pentafluorofenil)borano
tz	triazol



## 1. INTRODUCCIÓN

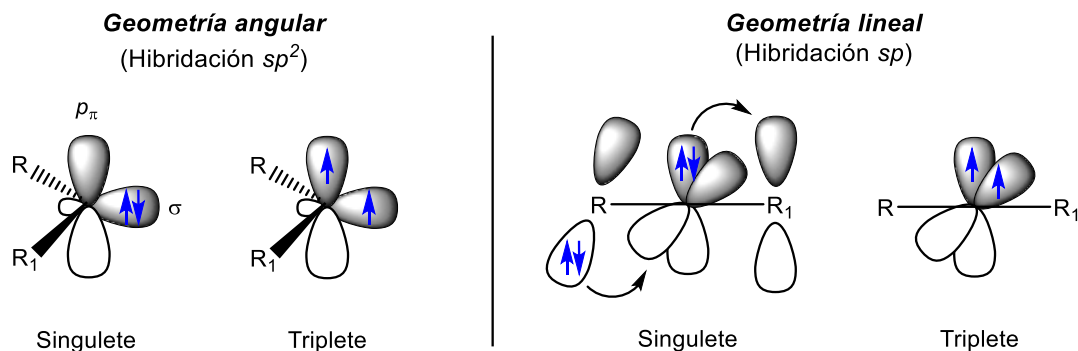
### 1.1. CARBENOS

Definidos por la fórmula general  $R_2C$ , los carbenos son especies químicas neutras que contienen un átomo de carbono divalente con solo seis electrones en su capa de valencia (Figura 1). Su octeto incompleto les confiere una alta reactividad e inestabilidad que durante décadas representó un obstáculo importante en su estudio.<sup>1</sup>



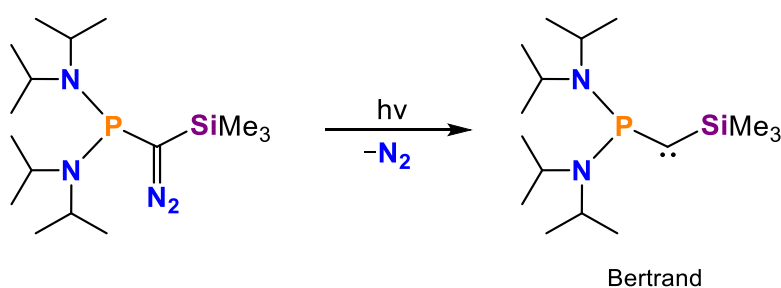
**Figura 1.** Representación esquemática de un carbeno.<sup>1</sup>

En función del tipo de hibridación, los carbenos pueden adoptar diferentes geometrías: especies lineales, con dos orbitales  $p$  degenerados (hibridación  $sp$ ), o especies angulares, donde los orbitales  $p_\pi$  y  $\sigma$  no presentan degeneración en la energía (hibridación  $sp^2$ ). Por otro lado, en función de la disposición de los electrones en los orbitales no enlazantes, se distinguen dos configuraciones: carbenos en estado singulete o triplete. El primero, de capa cerrada con dos electrones apareados en el nivel de más baja energía ( $\sigma$ ) dejando un orbital vacío ( $p_\pi$ ) y el segundo, de capa abierta, con un electrón en cada orbital con espines paralelos (Figura 2).<sup>2</sup>



**Figura 2.** Geometría, hibridación y estructura electrónica de los carbenos.<sup>2</sup>

En sus inicios, estas especies se consideraron únicamente como intermediarios transitorios en reacciones orgánicas. Sin embargo, con el transcurso de los años, varios grupos de investigación centraron sus esfuerzos en la síntesis de carbenos estables a fin de comprender su reactividad y estructura. Fue en 1988 cuando Bertrand et al. informaron la preparación del primer carbeno aislable estabilizado por interacciones favorables con sustituyentes adyacentes de fósforo y silicio (Figura 3).<sup>3</sup> Aunque inicialmente Bertrand no reconoció la naturaleza carbénica de su descubrimiento, en un artículo publicado en 1989 se refirió por primera vez a esta especie como un carbeno estable, hecho que marcó el comienzo de una nueva área de investigación cuya expansión continúa en la actualidad.<sup>4</sup>



**Figura 3.** Síntesis del primer carbeno libre aislable reportado por Bertrand et al.<sup>3</sup>

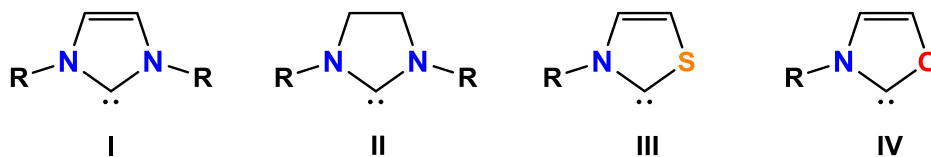
## 1.2. CLASIFICACIÓN DE CARBENOS

### 1.2.1. CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS CLÁSICOS (NHCs)

Desde su descubrimiento, la popularidad de los NHCs ha crecido significativamente hasta posicionarlos como componentes clave de la química de coordinación. Sus notables propiedades de enlace con los metales de transición y los metales del bloque principal han estimulado el desarrollo de estrategias prácticas y eficientes para su síntesis, lo que facilita su aplicación como ligantes en innovadoras áreas de estudio.<sup>5</sup>

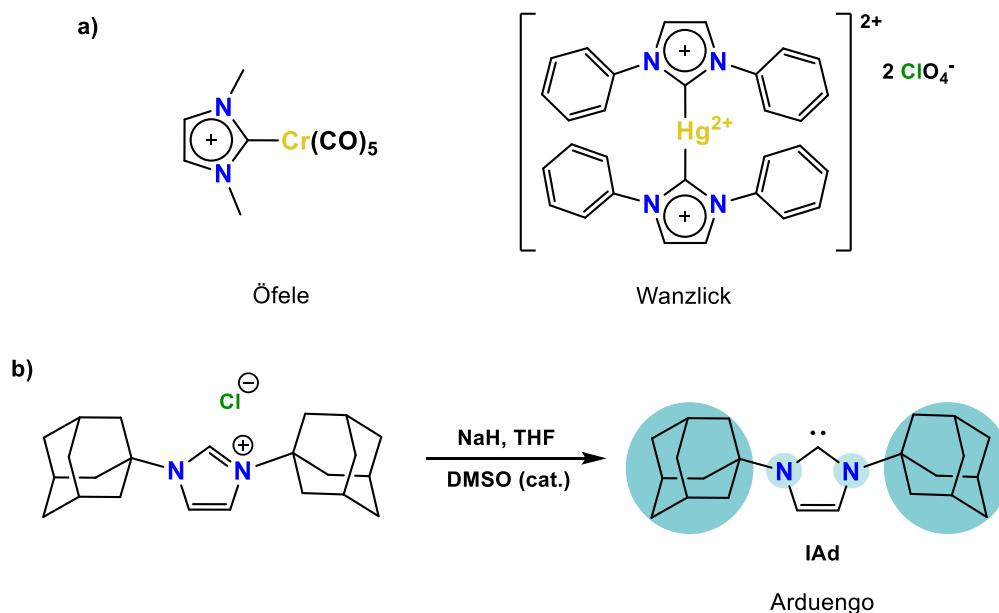
Se define como NHC a una especie que contiene un carbono carbénico, en estado singulete, estabilizado por dos heteroátomos vecinos (N, S, O) en un arreglo de anillo. Bajo este criterio, pueden existir diferentes clases de NHCs con diversos patrones de sustitución, tamaños de anillo y grados de estabilización inducida por

los heteroátomos presentes, entre los que se destacan el imidazol-2-ilideno **I** y su derivado saturado imidazolidin-2-ilideno **II**, tiazol-2-ilideno **III** y oxazol-2-ilideno **IV** (Figura 4).<sup>6</sup>



**Figura 4.** Estructura de NHCs reportados en la literatura.<sup>6</sup>

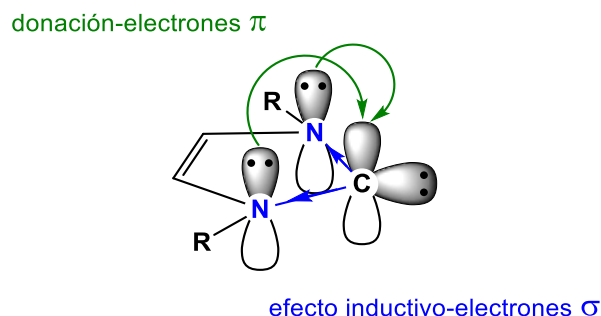
Si bien, los primeros complejos con metales de transición soportados por NHCs fueron sintetizados en 1968 por Öfele<sup>7</sup> y Wanzlick<sup>8</sup>, no fue hasta 1991 que Arduengo et al.<sup>9</sup> reportaron el primer NHC cristalino y estable **IAd** mediante la desprotonación de la sal cloruro de 1,3-bis(1-adamantil)-imidazol con hidruro de sodio (Figura 5).



**Figura 5.** a) Primeros complejos soportados por NHCs b) Primer carbeno libre aislado IAd.<sup>7-9</sup>

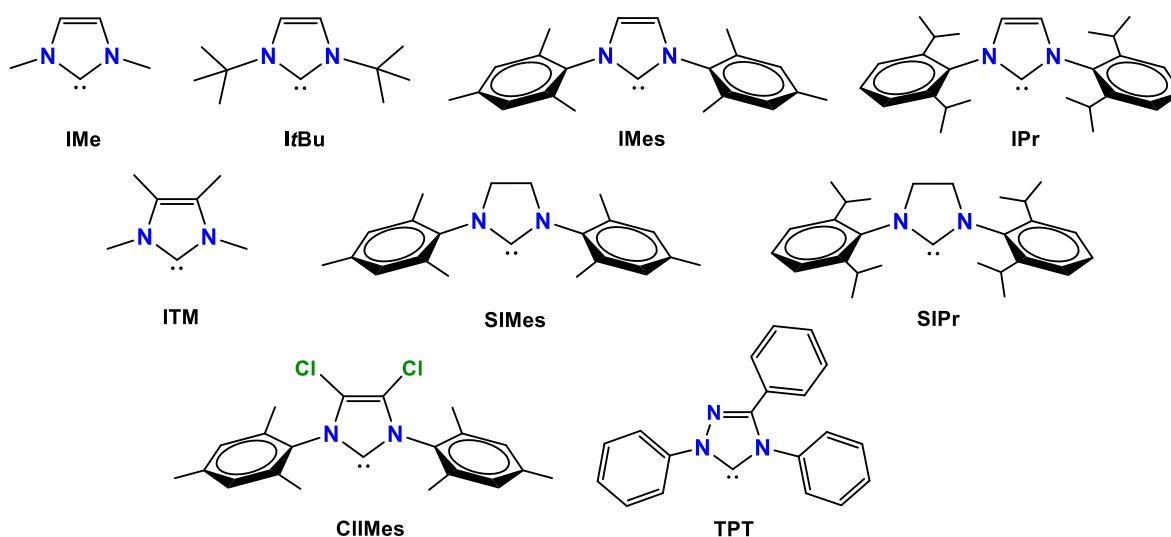
La estructura del compuesto **IAd** puede utilizarse para ejemplificar los principios de estabilización electrónicos y estéricos aplicables a los NHCs en general. En primer lugar, el estado fundamental singlete observado comúnmente en NHCs de tipo **I** y **II** es posible gracias a dos factores principales: (1) la donación  $\pi$  proveniente del par de electrones libres del nitrógeno al orbital vacío  $p_{\pi}$  del carbeno y (2) el efecto

inductivo de los átomos de nitrógeno que, al ser más electronegativos, atraen la densidad electrónica del carbeno (Figura 6). Por otro lado, estructuralmente, los NHCs suelen contar con grupos voluminosos adyacentes al carbono carbénico, lo que ayuda a estabilizar cinéticamente la especie al desfavorecer estéricamente su dimerización a la correspondiente olefina.<sup>1</sup>



**Figura 6.** Estabilización electrónica proporcionada por los átomos de nitrógeno en el imidazol-2-ilideno.<sup>1</sup>

Los NHCs se distinguen por su alta estabilidad térmica, bajo costo, facilidad de preparación y carácter no tóxico. Sin embargo, el fácil ajuste de sus propiedades estructurales (Figura 7) así como su gran capacidad de donación electrónica son las características esenciales que explican su aplicación como ligantes en múltiples áreas de la ciencia moderna, tales como: la organometálica, la catálisis, la química médica, la ciencia de los materiales y la organocatálisis.<sup>10,11</sup>

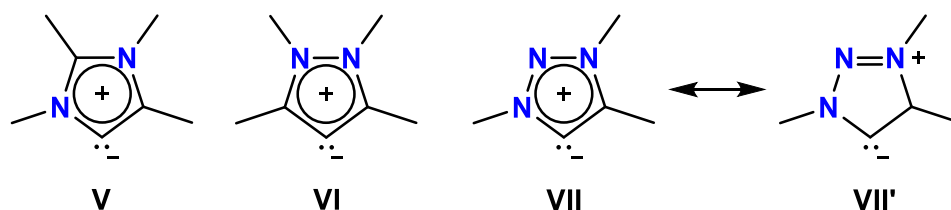


**Figura 7.** Estructuras y siglas más comunes de carbenos clásicos N-heterocíclicos.<sup>2</sup>

## 1.2.2. CARBENOS MESOIÓNICOS (MICs)

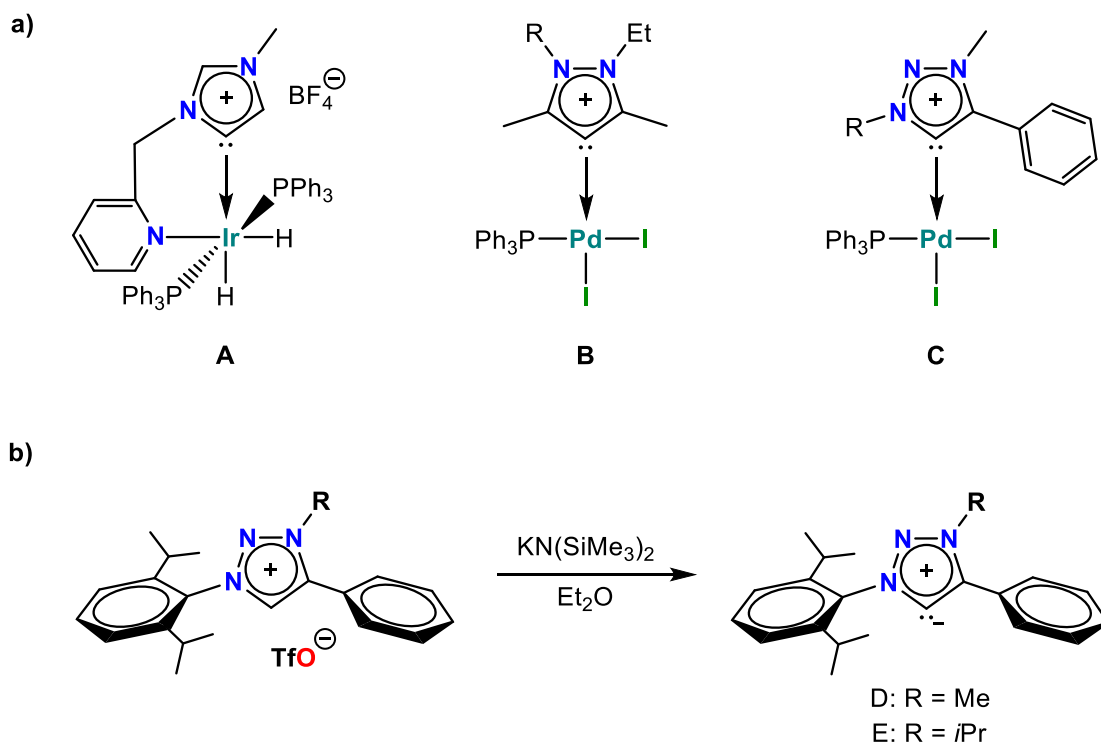
Los MICs ofrecen un enfoque alternativo o complementario a los NHCs en la química de coordinación. Su estabilidad mejorada y su mayor capacidad de donación  $\sigma$ , con respecto a sus análogos clásicos, los posicionan como excelentes candidatos para abordar desafíos actuales como el acceso a complejos metálicos tridimensionales de alto estado de oxidación y la estabilización de elementos del grupo principal altamente reactivos, cuya aplicación más destacable se encuentra en procesos en catálisis homogénea.<sup>12</sup>

La diferencia entre un MIC y un NHC radica en que, además de la formación del carbeno en una posición diferente al **C2**, como es típico en los NHCs anormales (aNHC), resulta imposible representar su estructura en una forma canónica neutra ya que son compuestos dipolares con cargas parcial o totalmente deslocalizadas. Algunos MICs reportados en la literatura son: imidazol-5-ilideno (**V**), pirazol-4-ilideno (**VI**) y 1,2,3-triazol-5-ilideno (**VII**, **VII'**) (Figura 8).<sup>13</sup>



**Figura 8.** Estructura de MICs reportados en la literatura.<sup>13</sup>

En 2001, Crabtree et al. reportaron el novedoso complejo de iridio **A** en el que se observaba la formación de un enlace en la posición **C5** de un anillo de imidazol.<sup>14</sup> En investigaciones más recientes, Huynh et al.,<sup>15</sup> así como Albrecht et al.<sup>16</sup>, demostraron que las sales de pirazolio y 1,2,3-triazolio podían utilizarse como precursores de complejos metálicos de tipo **B** y **C** (Figura 9a). No obstante, fue hasta el año 2010 cuando Bertrand et al.<sup>13</sup> lograron aislar y caracterizar cristalográficamente los primeros MICs (**D**, **E**), mediante la desprotonación de las sales de triazolio correspondientes (Figura 9b).



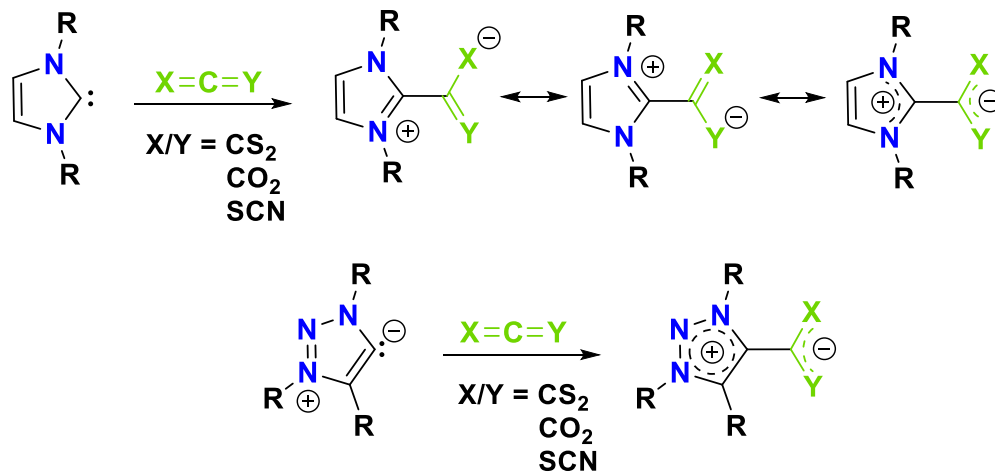
**Figura 9.** a) Primer complejo **A** reportado por Crabtree<sup>14</sup> y los respectivos complejos de Huynh<sup>15</sup> **B** y Albrecht<sup>16</sup> **C** b) Primeros MICs libres caracterizados por Bertrand et al. en 2010.<sup>13</sup>

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. ADUCTOS ZWITTERIÓNICOS Y SU UTILIZACIÓN PARA LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS

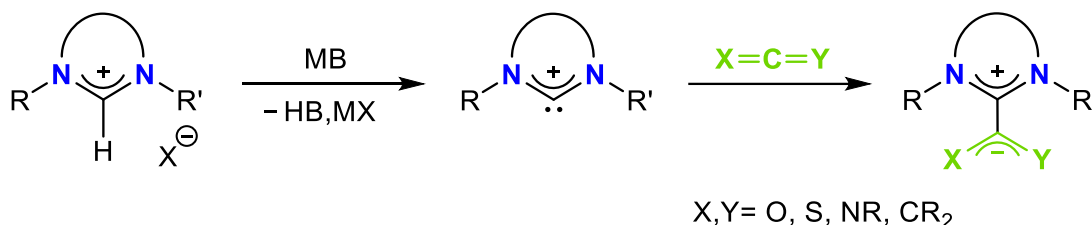
El nombre zwitterión tiene su origen en el término alemán *zwitter* que significa *hermafrodita*. Formalmente, la IUPAC establece que los zwitteriones son “compuestos neutros que tienen cargas eléctricas unitarias formales de signo opuesto”.<sup>17</sup> Esta definición abarca una amplia variedad de compuestos, como los aminoácidos en su punto isoeléctrico, y los iluros en los cuales un átomo con carga formal negativa, generalmente un carbanión, está directamente enlazado a un heteroátomo con carga formal positiva.<sup>18</sup>

Además de sus aplicaciones convencionales, los NHCs tienen la capacidad de ser funcionalizados con otras moléculas pequeñas para generar aductos neutros y estables. El carácter nucleofílico del carbono divalente central permite la formación de aductos zwitteriónicos mediante el ataque nucleofílico a un electrófilo adecuado. El uso de alenos, cetenos o heteroalenos del tipo  $X=C=Y$  como electrófilos da lugar a aductos denominados betaínas, un tipo de zwitterión que sólo puede representarse mediante formas de resonancia con cargas formales en el que la carga positiva se localiza en el anillo de azolio (Figura 10).<sup>19</sup>



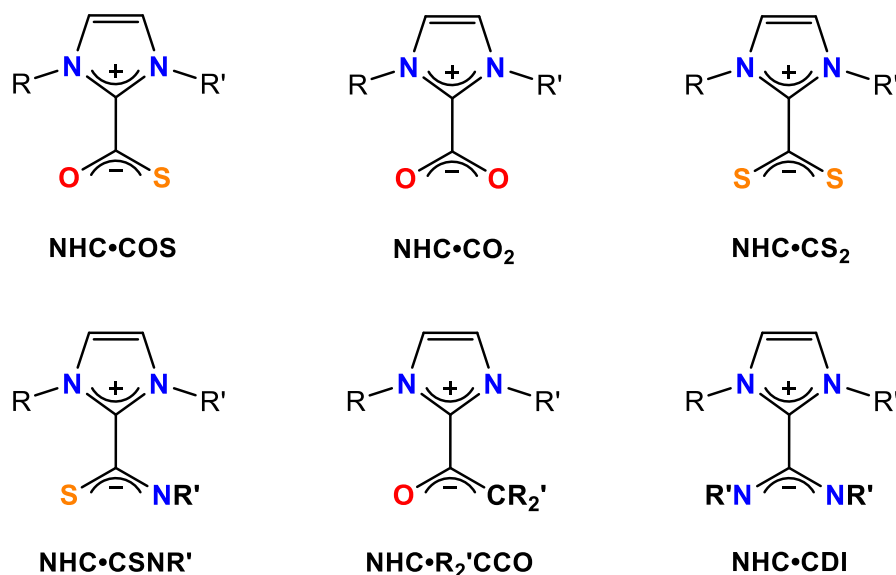
**Figura 10.** Aductos zwitteriónicos de tipo betaína obtenidos a partir de carbenos NHCs y MICs y sus respectivas estructuras de resonancia.<sup>19</sup>

La estrategia más común y efectiva reportada en la literatura para sintetizar este tipo de aductos involucra dos pasos. Primero, la desprotonación de la correspondiente sal de azolio con una base fuerte (MB) como hidruro de sodio o bis(trimetilsilil)amida de potasio para generar el carbeno. Segundo, la adición del electrófilo de tipo aleno, ceteno o heteroaleno para generar el producto zwitteriónico **NHC•CXY** (Esquema 1).<sup>20</sup>



**Esquema 1.** Formación de NHCs por desprotonación de sales de azolio y su reacción con alenos y heteroalenos.<sup>20</sup>

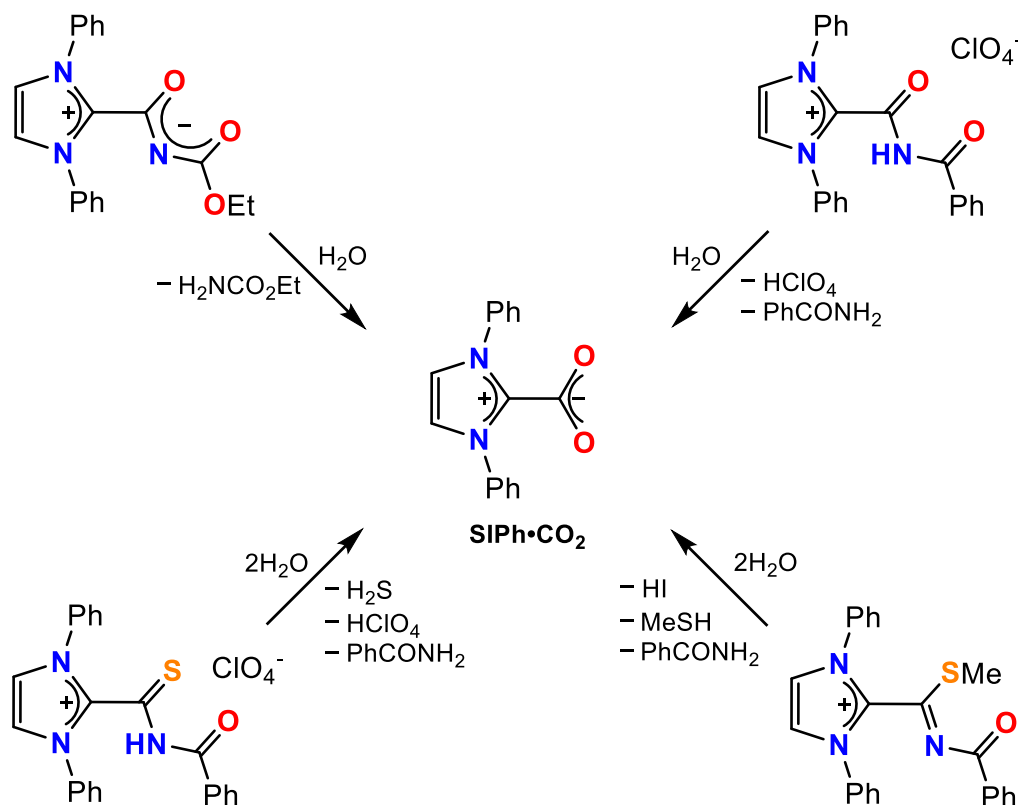
Dependiendo de la naturaleza de su fracción aniónica, las betaínas NHC muestran una amplia variedad de reactividades. Hasta la fecha, se ha documentado y revisado en diversas fuentes la formación de aductos estables y cristalinos de NHC-betaína con electrófilos como COS, CS<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, así como reactivos orgánicos de mayor peso molecular como isotiocianatos, isocianatos y carbodiimidas (Figura 11).<sup>20</sup>



**Figura 11.** Estructuras de aductos zwitteriónicos tipo betaína reportados en la literatura.<sup>20</sup>



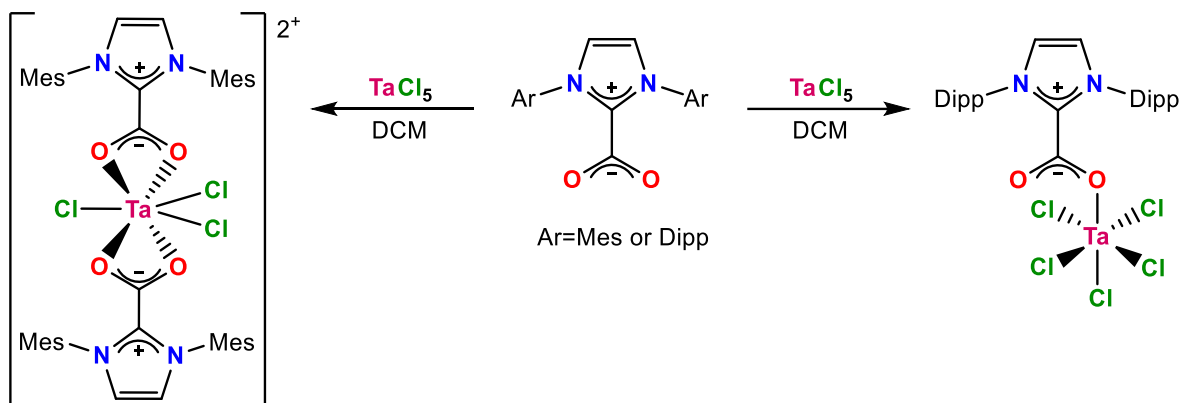
El primer informe sobre la síntesis de un zwitterión tipo NHC•CO<sub>2</sub> fue realizado en 1974. Durante el curso de sus investigaciones sobre betaínas, Schössler y Regitz<sup>21</sup> observaron la formación de SIPh•CO<sub>2</sub> por hidrólisis de aductos zwitteriónicos más complejos en diversas condiciones experimentales (Esquema 2).



**Esquema 2.** Síntesis de SIPh•CO<sub>2</sub> por hidrólisis de aductos zwitteriónicos más complejos.<sup>21</sup>

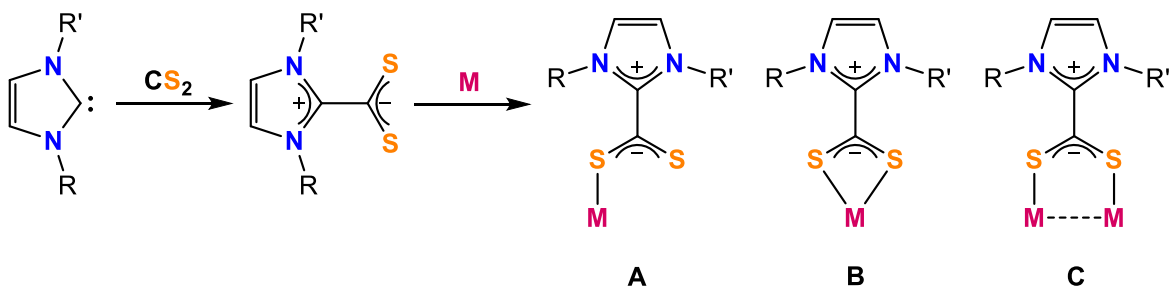
La síntesis de este tipo de betaínas por carboxilación directa de un carbeno libre con CO<sub>2</sub> fue reportada por primera vez por Kuhn et al.<sup>22</sup> en 1999, quienes emplearon 1,3-diisopropil-4,5-dimetilimidazolin-2-ilideno como material de partida. Cuatro años más tarde, Louie et al.<sup>23</sup> simplificaron el procedimiento al desprotonar sales de imidazolio con terc-butóxido de potasio bajo una atmósfera de CO<sub>2</sub>, evitando así el aislamiento de carbenos libres sensibles al aire y a la humedad. A partir de ese punto, diversos grupos de investigación han aplicado la secuencia de desprotonación/carboxilación para obtener una amplia gama de zwitteriones NHC•CO<sub>2</sub> a partir de todo tipo de sales de azolio.<sup>24</sup>

Recientemente, se ha centrado la atención en el diseño y síntesis de complejos metálicos que integran ligantes  $\text{NHC}\cdot\text{CO}_2$ . En 2016, Zhenhong et al.<sup>25</sup> sintetizaron complejos de tantalio con los ligantes  $\text{IMes}\cdot\text{CO}_2$  y  $\text{IDipp}\cdot\text{CO}_2$  (Esquema 3). Mediante cristalografía de rayos X, se confirmó que la unidad carboxilato se conservaba en estos complejos y se coordinaba de forma mono- o bidentada al centro metálico.



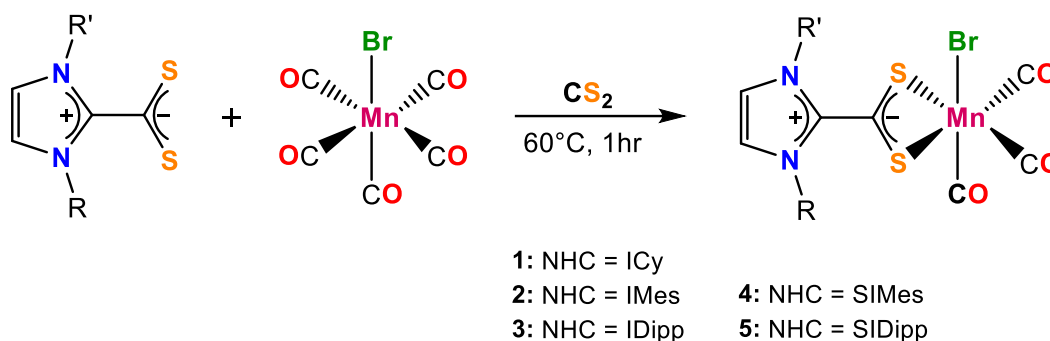
**Esquema 3.** Síntesis de complejos de tantalio(V) soportados por ligantes tipo  $\text{NHC}\cdot\text{CO}_2$ .<sup>25</sup>

Desde su primer informe en 1965 por Winberg y Coffman<sup>26</sup>, la química de los aductos tipo  $\text{NHC}\cdot\text{CS}_2$  permaneció casi inexplorada. Sin embargo, en la última década han surgido como una clase prometedora de compuestos en el campo de la química de coordinación debido a sus características estructurales únicas y sus aplicaciones versátiles. La investigación en torno a la química de compuestos zwitteriónicos que forman enlaces  $\text{M}-\text{S}$  obtuvo un creciente interés debido a su potencial como ligantes. Su versatilidad se deriva de su capacidad para adoptar diversos modos de coordinación: de manera monodentada (**A**), bidentada (**B**), e incluso puentes bidentados a uno o varios centros metálicos (**C**) (Esquema 4).<sup>27</sup>



**Esquema 4.** Formación de betaínas tipo  $\text{NHC}\cdot\text{CS}_2$  y sus posibles modos de coordinación con centros metálicos.<sup>27</sup>

En 2017, Beltrán et al.<sup>28</sup> sintetizaron cinco complejos de manganeso mediante la reacción de  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  con una serie de ligantes zwitteriónicos tipo  $\text{NHC}\cdot\text{CS}_2$ . Distintas técnicas como el análisis elemental, espectrometría de masas de alta resolución, difracción de rayos X de monocristal y RMN confirmaron la sustitución de dos grupos carbonilo del complejo de partida y la coordinación bidentada del centro metálico con el zwitterión, lo que resultó en complejos con una geometría octaédrica distorsionada (Esquema 5).



**Esquema 5.** Complejos de manganeso(I) soportados por ligantes tipo  $\text{NHC}\cdot\text{CS}_2$ .<sup>28</sup>

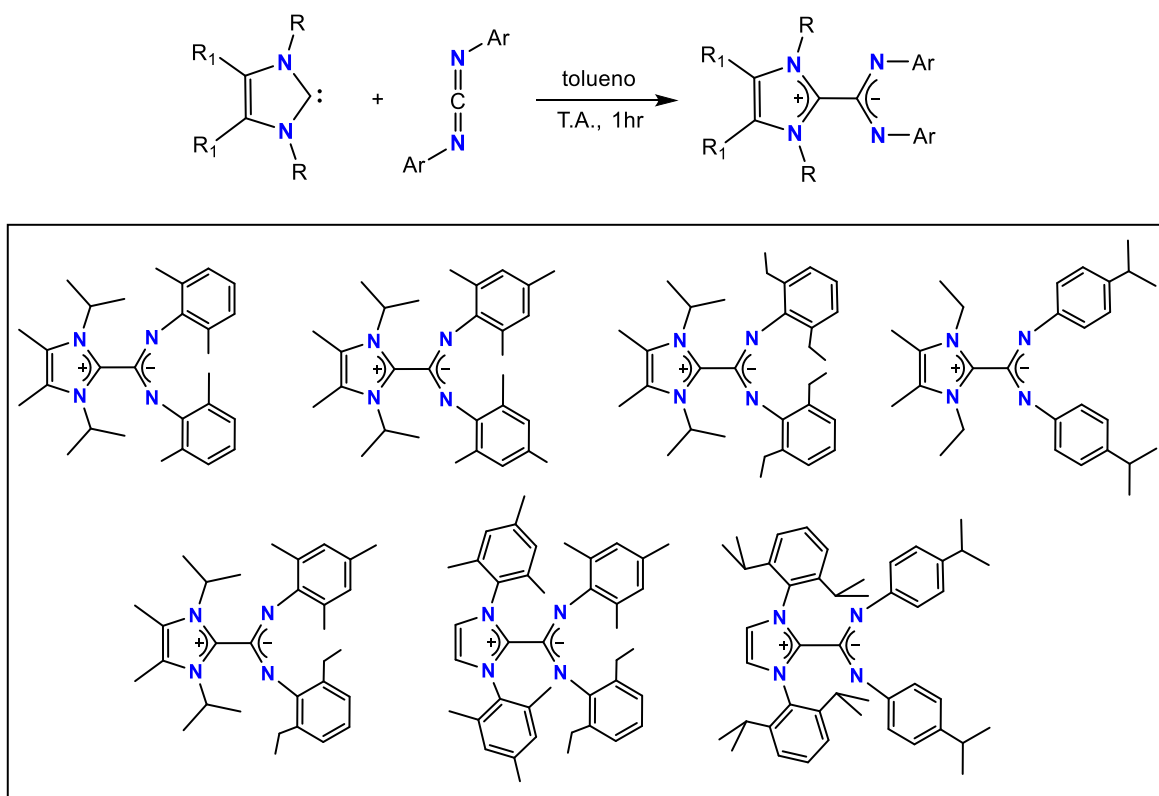
Por otro lado, aunque el primer aducto zwitteriónico con carbodiimida fue propuesto por Takamizawa et al.<sup>29</sup> en 1974, no fue hasta 1999 que Kuhn et al.<sup>30</sup> reportaron el primer  $\text{NHC}\cdot\text{CDI}$  ( $\text{CDI}$  = carbodiimida) estable y aislable obtenido a partir de la reacción de 1,3-diisopropil-4,5-dimetilimidazol-2-ilideno con diisopropilcarbodiimida.

El método estandarizado para obtener este tipo de aductos implica la adición directa de un carbeno libre a una CDI libre en el solvente orgánico apropiado a temperatura ambiente, lo que da como resultado productos, a menudo de colores brillantes, que pueden ser purificados fácilmente mediante lavados con solventes orgánicos no polares.<sup>31-34</sup>

La RMN es una herramienta práctica para monitorear la formación de los aductos  $\text{NHC}\cdot\text{CDI}$ . En RMN de  $^1\text{H}$ , es común observar un cambio en el desplazamiento de las señales correspondientes a los sustituyentes de CDI hacia campo alto tras la adición del NHC libre debido a la protección impartida por la región amidinato cargada negativamente.<sup>33</sup> En RMN de  $^{13}\text{C}$ , para NHCs insaturados, el pico de carbono carbénico oscila entre 205-220 ppm en el NHC libre y entre 140-152 ppm

en el aducto NHC•CDI.<sup>34</sup> Para los NHCs saturados, el carbono carbénico está más desprotegido y las resonancias de carbeno libre y NHC•CDI aparecen alrededor de 241-245 ppm y 164-166 ppm, respectivamente.<sup>31,35</sup>

En 2016, Baishya et al. sintetizaron una serie de nuevos aductos NHC-carbodiimida (NHC•CDI) de tipo simétrico y asimétrico. La síntesis se llevó a cabo mediante la adición directa de carbodiimidias sustituidas simétricas y asimétricas con distintos carbenos N-heterocíclicos (<sup>Me</sup>I/Me, <sup>Me</sup>I/Et, IMes, IPr) a temperatura ambiente (Figura 12).<sup>34</sup>



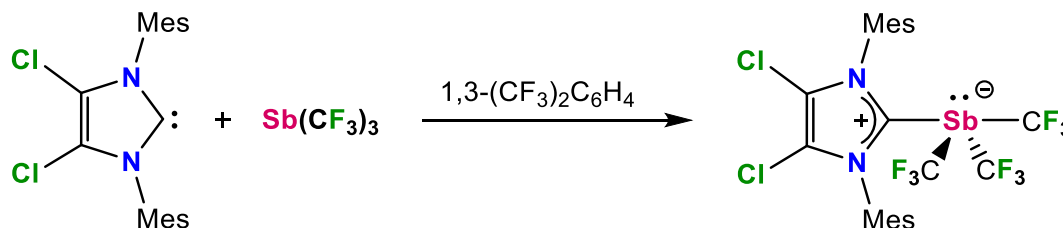
**Figura 12.** Aductos zwitteriónicos tipo NHC-CDI simétricos y asimétricos.<sup>34</sup>

La síntesis realizada por Baishya et al. demostró que la modificación de sustituyentes de los aminidatos, en combinación con el marco igualmente modular de los NHCs, aumenta la estabilidad de los ligantes NHC•CDI. Esto da como resultado compuestos neutros netos que son más tolerantes a las condiciones ambientales que al mismo tiempo conservan un fuerte carácter básico de Lewis en los nitrógenos de CDI. Lo anterior los posiciona como ligandos idóneos para aislar complejos metálicos de todos los elementos de la tabla periódica.<sup>34,36</sup>

## 2.2. COMPLEJOS DE ANTIMONIO Y BISMUTO SOPORTADOS POR CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS

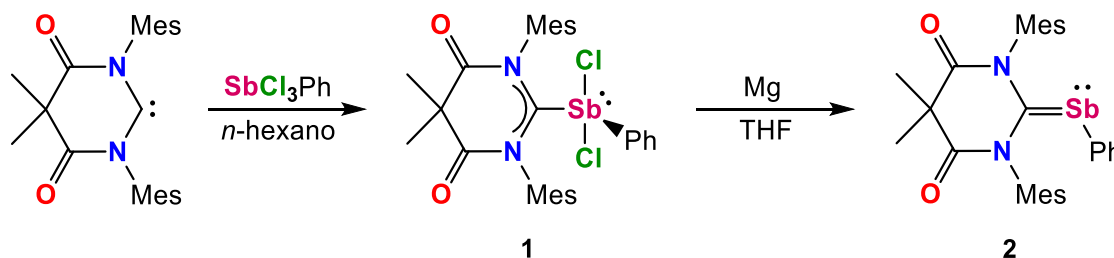
Al presentar una fuerte capacidad  $\sigma$ -donadora, los NHCs son capaces de estabilizar una amplia gama de especies metálicas con números de valencia y coordinación bajos. Las investigaciones realizadas con base a dicha característica obtuvieron resultados exitosos en la síntesis de complejos con elementos del grupo principal.<sup>37</sup> Sin embargo, a diferencia de la química altamente desarrollada para elementos ligeros del grupo 15, como nitrógeno y fósforo, el alcance de las investigaciones relacionadas con arsénico, antimonio y bismuto es muy escaso.<sup>38</sup>

El primer aducto NHC–Sb fue reportado por Arduengo et al.<sup>39</sup> en 1999. Su síntesis consistió en el tratamiento de ClIMes con tris(trifluorometil)antimonio (Esquema 6). En estado sólido, el centro de antimonio adopta una geometría pseudo bipiramidal trigonal, en la que la ocupación de una posición axial por el ligando ClIMes sugiere que su electronegatividad efectiva es mayor que la de los grupos  $\text{CF}_3$ .



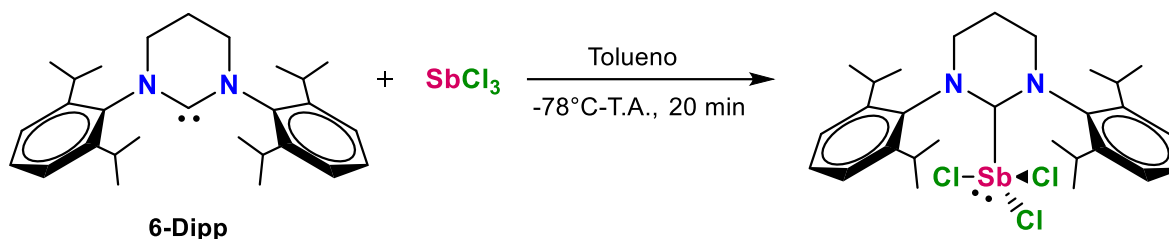
**Esquema 6.** Síntesis del primer aducto de antimonio estabilizado con NHCs.<sup>39</sup>

En 2014, Hudnall et. al.<sup>40</sup> reportaron el primer estibideno soportado por carbeneo (**2**). Este fue obtenido mediante la reacción de un diamidocarbeneo con diclorofenilstibina para producir el aducto de Sb(III) [ $\text{SbCl}_2\text{Ph}$ ] (**1**) y la reducción del mismo con magnesio (Esquema 7).



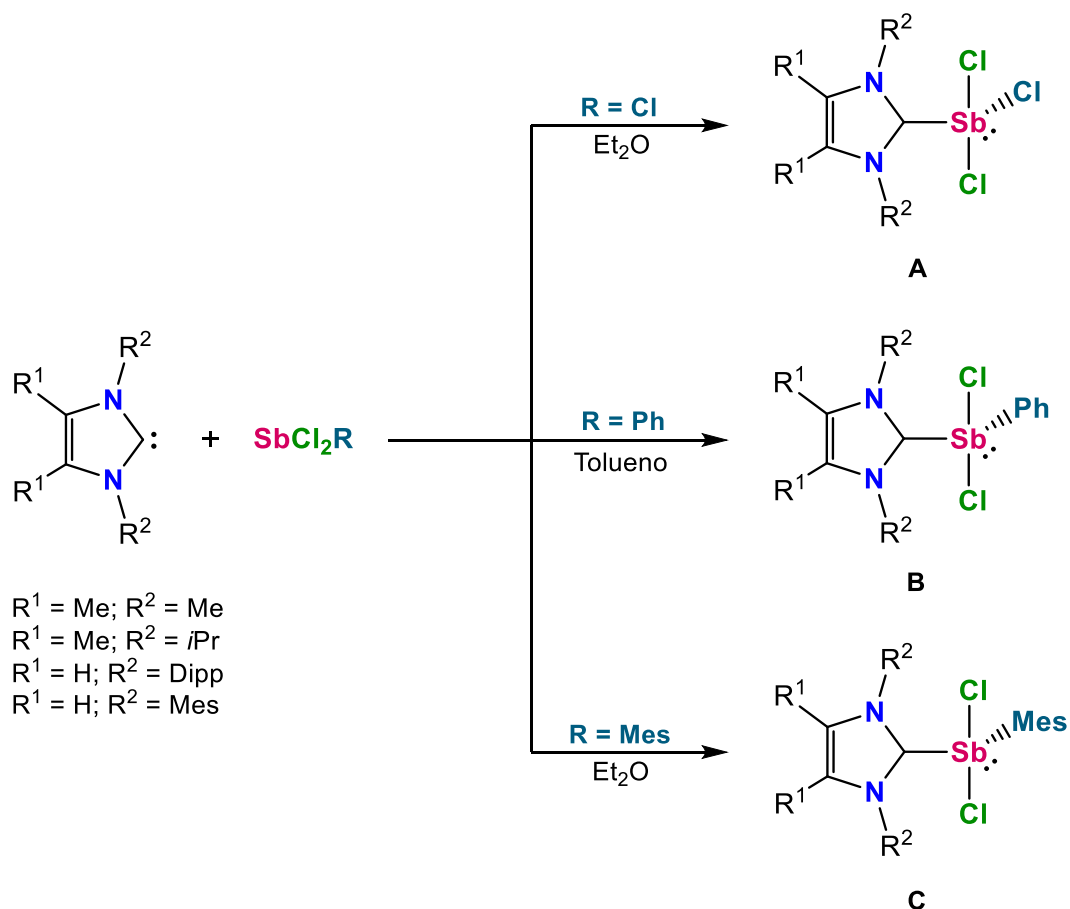
**Esquema 7.** Síntesis del primer estibinideno soportado por carbeno reportado por Hudnall et al.<sup>40</sup>

Por otro lado, Jones et al.<sup>41</sup> reportaron en el mismo año la síntesis de un aducto de tricloruro de antimonio estabilizado con un NHC de anillo expandido 6-Dipp (Esquema 8). Ahora bien, al intentar reducir dicha especie se obtuvo una mezcla compleja de productos, lo que sugirió que la baja electrofilicidad del NHC expandido o bien, la mayor demanda estérica, impiden la estabilización de las especies de Sb en un estado de oxidación bajo.



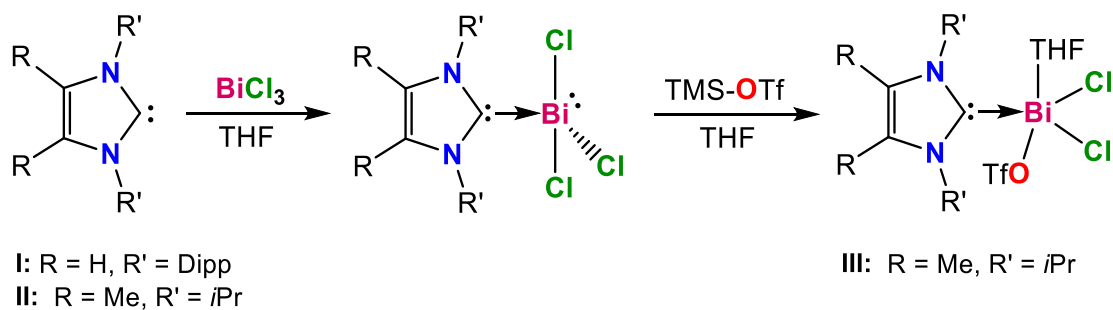
**Esquema 8.** Síntesis del complejo [(6-Dipp)SbCl<sub>3</sub>] reportado por Jones et al.<sup>41</sup>

En 2021, Radius et al.<sup>42</sup> reportaron una serie de aductos de Sb(III) estabilizados por NHCs obtenidos mediante el tratamiento de los ligandos carbénicos con cloruro de antimonio(III) y SbCl<sub>2</sub>R (donde R = Ph, Mes). A través de rayos X, los complejos obtenidos mostraron ser isoestructurales con una geometría pseudo bipiramidal trigonal para el centro de antimonio. En todas las estructuras, dos átomos de cloro ocuparon las posiciones axiales mientras que el ligando NHC y el sustituyente R ocupan las posiciones ecuatoriales (Esquema 9).



**Esquema 9.** Síntesis de aductos de  $\text{SbCl}_3$  (A),  $\text{SbCl}_2\text{Ph}$  (B) y  $\text{SbCl}_2\text{Mes}$  (C) con NHCs.<sup>42</sup>

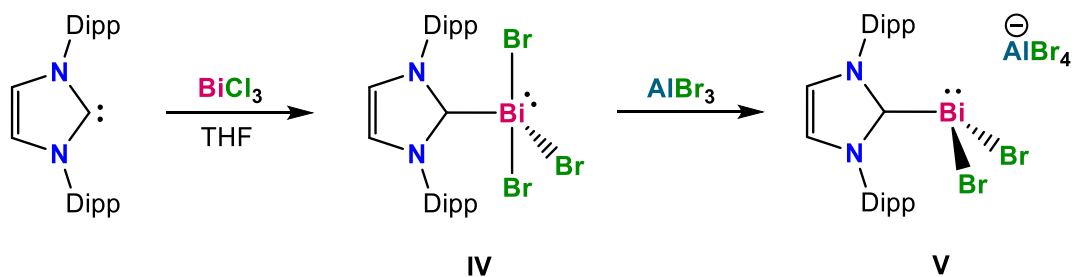
Hasta el momento, la química de los aductos de carbeno con el p-nictógeno más pesado ha sido poco explorada. No fue hasta el año 2014 que Dutton et al.<sup>43</sup> reportaron los primeros aductos de bismuto estabilizados con carbenos (I, II), obtenidos mediante el tratamiento de distintos NHCs con una cantidad equimolar de cloruro de bismuto(III) (Esquema 10).



**Esquema 10.** Síntesis de los primeros aductos de bismuto estabilizados por NHCs reportados por Dutton et al.<sup>43</sup>

Además de mostrar la geometría pseudo bipyramidal trigonal esperada para el átomo de bismuto, el aducto **I** se identificó como un dímero en estado sólido, con una geometría piramidal cuadrada distorsionada alrededor de cada centro de bismuto. Por otro lado, la reacción de **II** con TMS-OTf resultó en el aducto **III** en el que cada átomo de bismuto está coordinado a una molécula de THF de solvatación, lo que da como resultado una geometría octaédrica distorsionada.<sup>43</sup>

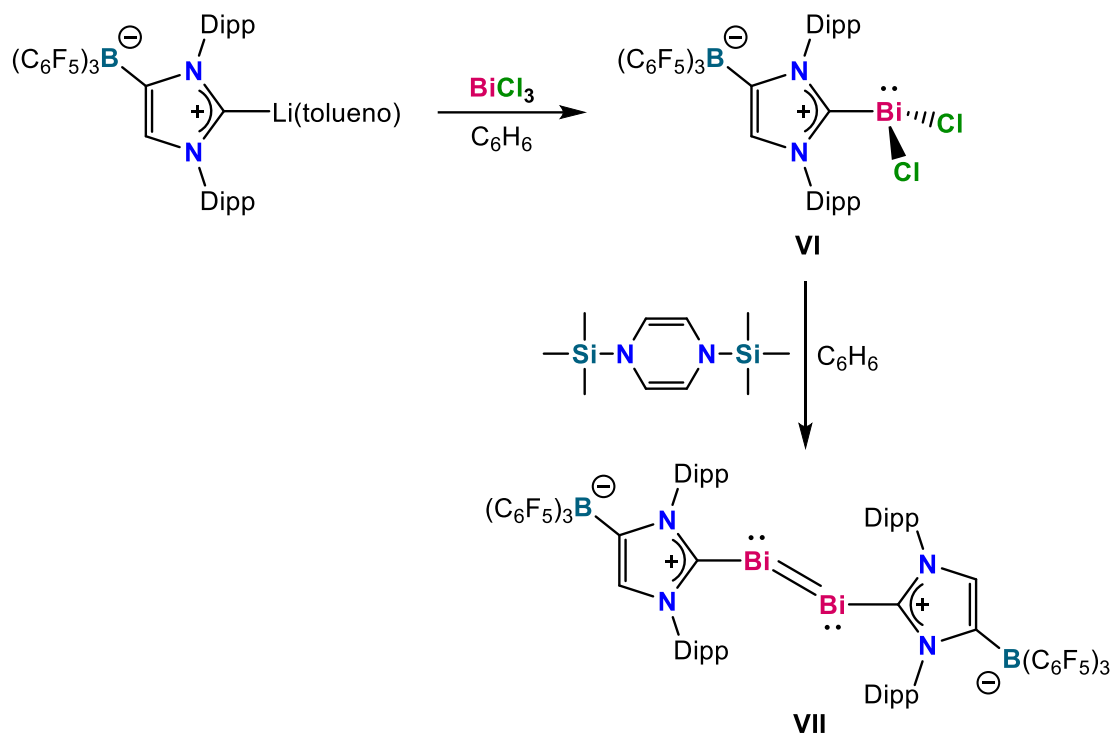
En 2017, Goicoechea et al.<sup>44</sup> reportaron un aducto de tribromuro de bismuto con IDipp (**IV**) que presentó propiedades estructurales similares a los aductos obtenidos previamente por Dutton. Su posterior tratamiento con  $\text{AlBr}_3$  proporcionó la sal tetrabromoaluminato  $[(\text{IDipp})\text{BiBr}_2]\text{AlBr}_4$  (**V**), en la que la parte catiónica puede considerarse formalmente como un ion dibromobismutenio soportado en un NHC (Esquema 11).



**Esquema 11.** Síntesis de los aductos de bismuto estabilizados por NHCs reportados por Goicoechea et al.<sup>44</sup>

En 2021, Tamm et al.<sup>45</sup> presentaron el primer complejo de dibismuto soportado por dos ligandos aniónicos del tipo WCA-NHC. En primer lugar, llevaron a cabo la síntesis de un aducto de dicloruro de bismuto (**VI**) mediante la reacción de metátesis salina del solvato de litio  $(\text{WCA-IDipp})\text{Li}$  (tolueno) con  $\text{BiCl}_3$  en benceno; este se obtuvo como un sólido de color rosa pálido con buen rendimiento (70%). Posteriormente, la reducción de **VI** con 1,4-bis(trimetilsilil)-1,4-dihidropirazina proporcionó el complejo  $(\text{WCA-IDipp})_2\text{Bi}_2$  (**VII**), que presenta un doble enlace bismuto–bismuto (Esquema 12).





**Esquema 12.** Síntesis del aducto NHC–Bi **VI** y del compuesto de dibismuteno **VII** reportados por Tamm et al.<sup>45</sup>

### 3. JUSTIFICACIÓN

Recientemente, los carbenos N-heterocíclicos (NHCs) han encontrado utilidad como ligantes para la formación de complejos con metales de transición. Al ser excelentes donadores sigma, su uso específico en la síntesis de aductos zwitteriónicos mediante la reacción de desprotonación de una sal de azolio en presencia de fenilisotiocianato ha ganado relevancia con la finalidad de estudiar sus efectos estereoelectrónicos.

La síntesis de aductos derivados de NHCs y carbenos mesoiónicos (MICs) no solo brinda la posibilidad de emplearlos como precursores para complejos de metales de transición, sino también como ligantes estabilizadores de especies altamente reactivas tales como antimonio y bismuto, esto debido a la presencia de heteroátomos, como azufre y nitrógeno, que presentan una alta afinidad a dichos elementos del bloque p.

La innovación en el desarrollo de estrategias sintéticas y la caracterización completa de nuevos complejos soportados por ligantes zwitteriónicos con derivados del grupo 15 poco convencionales, establecerá un punto de partida prometedor para el desarrollo de la química de antimonio y bismuto.

## 4. OBJETIVOS

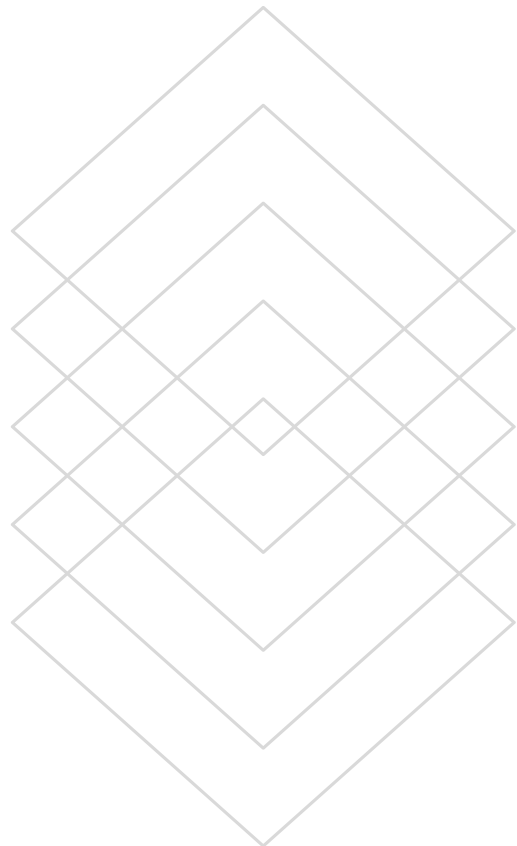
### 4.1. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar una nueva serie de complejos de antimonio y bismuto soportados por ligantes zwitteriónicos de tipo NHC•CSNAr y MIC•CSNAr para evaluar su capacidad como plataformas estabilizadoras de especies altamente reactivas.

### 4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ∞ Sintetizar los ligantes zwitteriónicos a partir de la desprotonación *in situ* de sales de imidazolio y triazolio en presencia de KHMDS y el electrófilo adecuado (SCNPh).
- ∞ Caracterizar los ligantes zwitteriónicos tipo NHC•CSNAr y MIC•CSNAr mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .
- ∞ Sintetizar complejos de antimonio(III) y bismuto(III) a partir de la reacción de las sales halogenadas correspondientes con los ligantes zwitteriónicos.
- ∞ Caracterizar los complejos obtenidos mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y difracción de rayos X.
- ∞ Diseñar, sintetizar y caracterizar una nueva serie de ligantes zwitteriónicos mediante la desprotonación *in situ* de sales de imidazolio y triazolio en presencia de KHMDS y mesitilazida ( $\text{MesN}_3$ ).

# CAPÍTULO 1



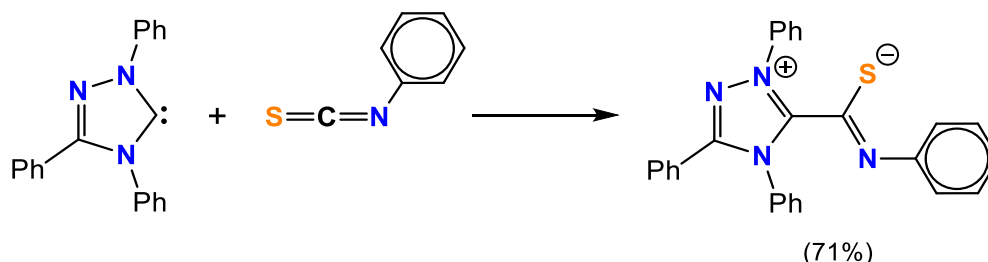
## 5. SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE ANTIMONIO Y BISMUTO SOPORTADOS POR LIGANTES ZWITTERIÓNICOS TIPO NHC•CSNAr Y MIC•CSNAr

### 5.1. INTRODUCCIÓN. BETAÍNAS TIPO NHC•CSNAr

Las betaínas tipo **NHC•CXY** exhiben una amplia gama de reactividades y modos de coordinación con centros metálicos que varían dependiendo de la naturaleza de su fracción aniónica, lo que las convierte en una plataforma prometedora para el diseño de complejos de coordinación con diversas arquitecturas estructurales. Ahora bien, a diferencia de otros electrófilos, el uso de isotiocyanatos ha sido poco explorado.

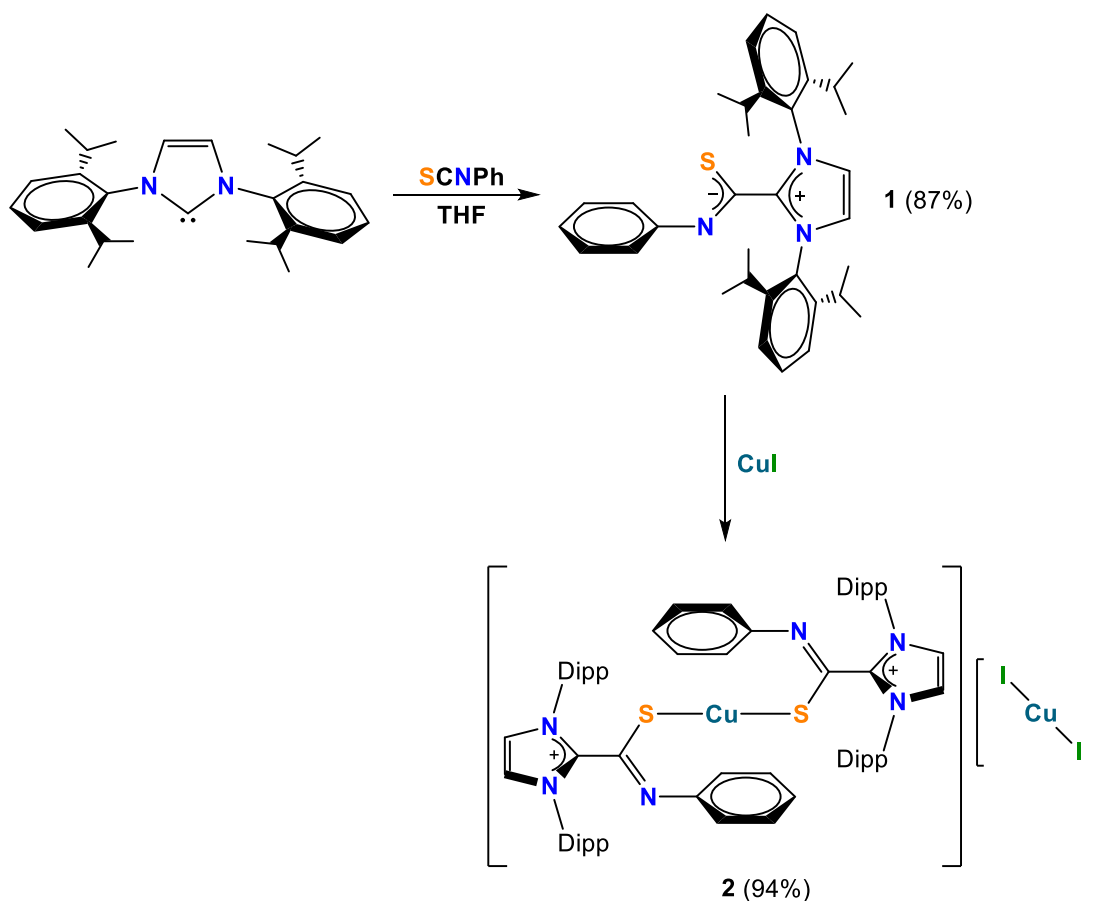
Aunque los primeros aductos tipo NHC•CSNAr fueron reportados en los años 60, fue en 1970 cuando Schönherr y Wanzlick<sup>46</sup> reportaron la estrategia más eficiente para su síntesis; un método que sigue vigente en la actualidad. Esta consiste en la desprotonación de sales de azolio, seguida de la adición *in situ* del carbeno libre con isotiocyanatos adecuados. Posteriormente, diversos estudios demostraron que la reacción con especies de imidazol(id)in-2-ilideno podía llevarse a cabo con éxito a bajas temperaturas, lo que limita reacciones secundarias no deseadas.<sup>47</sup>

Por su parte, Enders et al.<sup>48</sup> demostraron la viabilidad de obtener este tipo de betaínas empleando carbenos anormales. En el marco de sus investigaciones sobre un triazolín-5-ilideno estable, estudiaron su reacción con fenilisotiocianato y lograron aislar de manera eficiente el aducto de betaína correspondiente (Esquema 13).



**Esquema 13.** Síntesis de una betaína tipo aNHC•CSNAr reportada por Enders et al.<sup>48</sup>

En 2021, Rungthanaphatsophon et al.<sup>49</sup> reportaron la síntesis del ligante zwitteriónico tipo IPr•SCNAr (**1**) y su reacción con una cantidad equimolar de yoduro de cobre(I) para dar lugar al complejo  $[(IPr\cdot SCNPh)_2Cu][CuI_2]$  (**2**) (Esquema 14), del cual fue posible obtener cristales de color amarillo brillante aptos para un análisis de difracción de rayos X. Ambos productos fueron caracterizados mediante RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$ ; cabe destacar la aparición de una señal en  $\delta = 166$  y en  $\delta = 159.8$  ppm en los espectros de carbono, la cual corresponde al carbono ipso del fragmento SCNPh en el ligante y en el complejo de cobre, respectivamente.



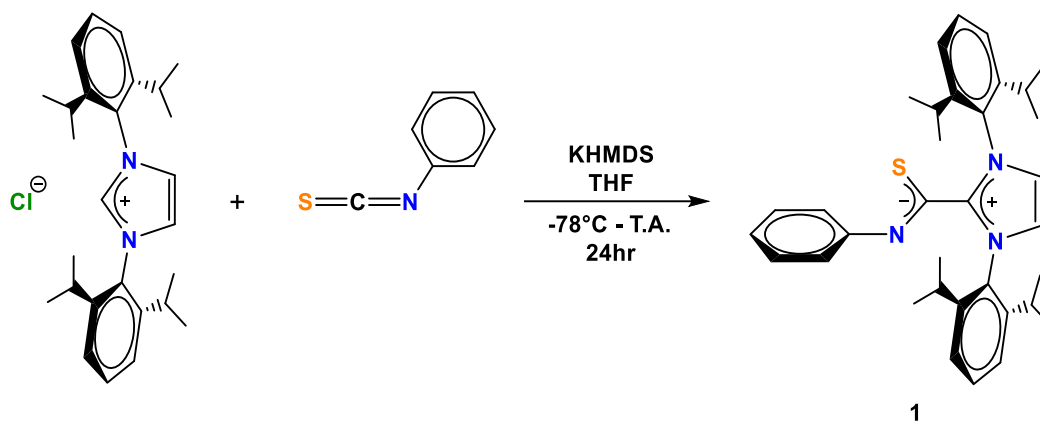
**Esquema 14.** Síntesis de un ligante zwitteriónico tipo IPr•SCNPh y el complejo  $[(IPr\cdot SCNPh)_2[CuI_2]]$  reportado por Rungthanaphatsophon et al.<sup>49</sup>

## 5.2. PARTE EXPERIMENTAL

En este trabajo se utilizaron reactivos y disolventes comercialmente disponibles. Las sales precursoras de NHC y MIC se prepararon siguiendo los procedimientos reportados en la literatura.<sup>50</sup> Los disolventes empleados se secaron siguiendo metodologías estándar. Todas las manipulaciones relacionadas con la síntesis de ligantes zwitteriónicos se efectuaron bajo una atmósfera de argón, mediante técnicas estándar de Schlenk. Los espectros de RMN fueron obtenidos con  $\text{CDCl}_3$  como disolvente en un espectrómetro Buker Ascend (400 MHz).

### 5.2.1. SÍNTESIS DE BETAÍNAS TIPO NHC·CSNPh Y MIC·CSNPh

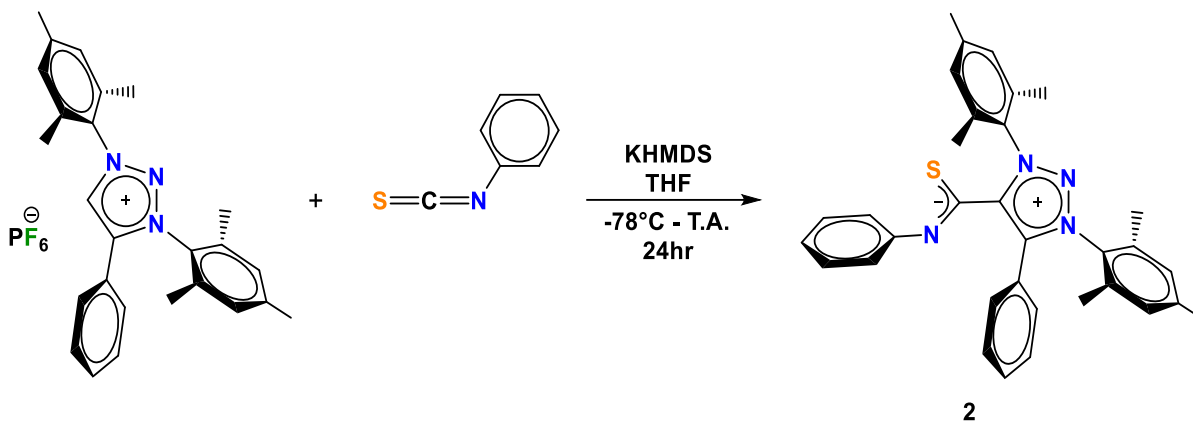
**NHC·CSNPh (1).** En un matraz Schlenk equipado con una barra magnética y colocado en baño refrigerante ( $\text{N}_2$  líquido/acetona), se adicionaron la sal de imidazolio adecuada (200 mg, 0.471 mmol), bis(trimetilsilil)amida de potasio (122 mg, 0.612 mmol) y 5 mL de tetrahidrofurano seco. A continuación, se agregó fenilisotiocianato (95.42 mg, 0.706 mmol). La mezcla resultante se dejó en agitación durante 24 horas. Después de secar bajo presión reducida, se efectuó una extracción con diclorometano (5 mL). El producto se filtró por celita y se eliminó el disolvente a vacío hasta sequedad. Se realizaron lavados con hexano hasta obtener un sólido puro de color amarillo brillante con un rendimiento de 99% (245 mg, 0.468 mmol).  **$^1\text{H RMN}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.48 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Dipp}}$ ), 7.29 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H,  $\text{CH}_{\text{Dipp}}$ ), 7.10 – 7.03 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.79 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.51 (d,  $J = 6.9$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{dz}}$ ), 2.96 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 4H,  $\text{CH}_{\text{ipr}}$ ), 1.35 (d,  $J = 6.7$  Hz, 12H,  $\text{CH}_{3\text{ipr}}$ ), 1.18 (d,  $J = 6.9$  Hz, 12H,  $\text{CH}_{3\text{ipr}}$ ).  **$^{13}\text{C RMN}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 164.35 (NCS), 151.92, 147.82, 146.35, 131.44, 131.07, 129.26 ( $\text{C}_{\text{dz}}$ ), 128.19, 124.90, 124.35, 122.18, 121.30, 121.12, 29.41, 25.76, 23.03.



Esquema 15. Síntesis del ligante zwitteriónico tipo NHC•CSNPh 1.

**MIC•CSNPh (2).** En un matraz Schlenk equipado con una barra magnética y colocado en baño refrigerante ( $N_2$  líquido/acetona), se adicionaron la sal de triazolío adecuada (300 mg, 0.569 mmol), bis(trimetilsilil)amida de potasio (148 mg, 0.739 mmol) y 5 mL de tetrahidrofurano seco. A continuación, se agregó fenilisotiocianato (92 mg, 0.682 mmol). La mezcla resultante se dejó en agitación durante 24 horas. Después de secar bajo presión reducida, se realizó una extracción con diclorometano (5 mL). Después de filtrar por celita, el producto fue purificado por columna cromatográfica con una mezcla de hexano/AcOEt (3:1). Lo anterior dio como resultado un sólido puro de color amarillo pálido con un rendimiento de 98% (289 mg, 0.559 mmol).  $^1H$  RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.75 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 7.41 (d,  $J = 6.1$  Hz, 1H,  $CH_{Ar}$ ), 7.35 (t,  $J = 6.7$  Hz, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 7.22 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 7.06 (s, 4H,  $CH_{Mes}$ ), 6.92 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H,  $CH_{Ar}$ ), 6.79 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 2.41 (s, 6H,  $CH_{3Mes}$ ), 2.39 (s, 6H,  $CH_{3Mes}$ ), 2.09 (s, 6H,  $CH_{3Mes}$ ).  $^{13}C$  RMN (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 167.79 (NCS), 152.47, 145.90, 142.52 ( $C_{tz}$ ), 141.97, 136.79, 135.80, 134.69, 131.18, 131.03, 130.98, 130.19, 129.49, 129.02, 128.85, 128.58, 123.25, 122.65, 121.39, 77.36, 21.44, 21.41, 18.62, 17.74.





Esquema 16. Síntesis del ligante zwitteriónico tipo MIC•CSNPh 2.

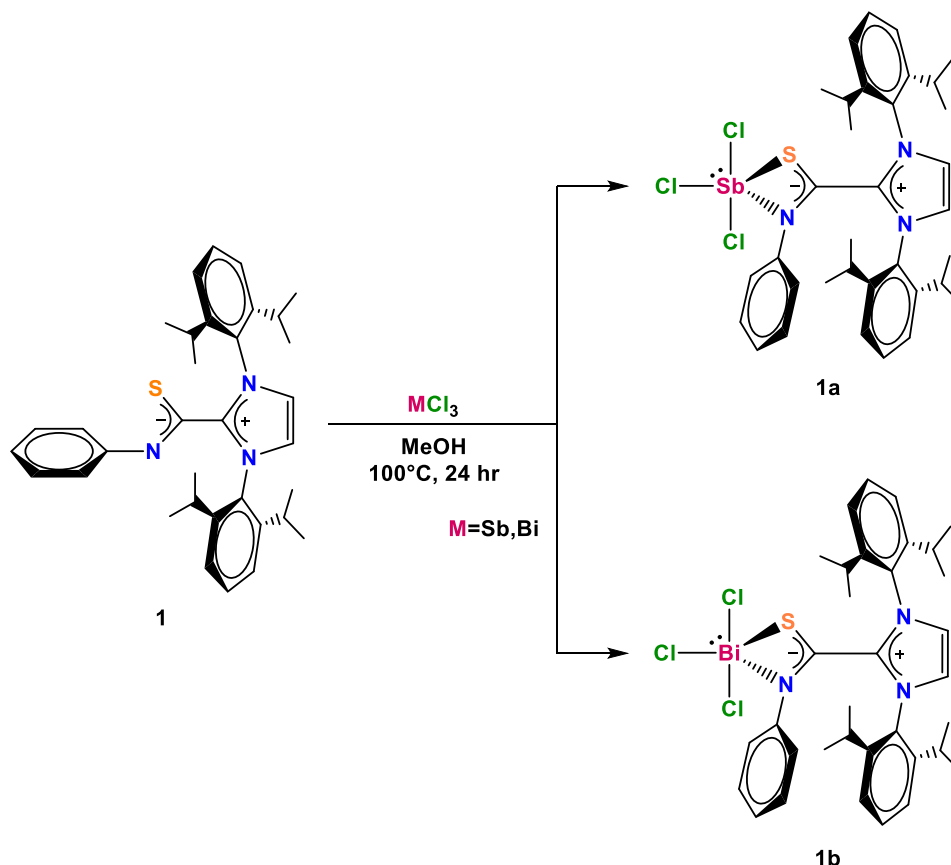
### 5.2.2. SÍNTESIS DE COMPLEJOS TIPO NHC•CSNPh CON Sb(III) y Bi(III)

En un tubo de presión equipado con una barra magnética, se disolvieron el ligante zwitteriónico **1** (70 mg, 0.134 mmol) y el haluro metálico (0.267 mmol) en 5 mL de metanol. La mezcla de reacción se sometió a reflujo a 80°C durante 24 horas. Posteriormente, el solvente se evaporó a vacío, se realizó una extracción con diclorometano (5 mL) y se filtró por celita. Se redujo el volumen de disolvente a 2 mL y se añadieron 10 mL de hexano para inducir la precipitación del producto.

**NHC•CSNPh•SbCl<sub>3</sub> (1a):** Sólido color naranja brillante con un rendimiento del 94% (95 mg, 0.126 mmol). **<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.57 (s, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.13 (s, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.65 (t, J = 7.8 Hz, 2H, CH<sub>Dipp</sub>), 7.42 (d, J = 7.7 Hz, 4H, CH<sub>Dipp</sub>), 7.28 (d, J = 6.6 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.90 (d, J = 7.0 Hz, 2H, CH<sub>idz</sub>), 2.56 (p, J = 6.8 Hz, 4H, CH<sub>ipr</sub>), 1.33 (d, J = 6.4 Hz, 12H, CH<sub>3ipr</sub>), 1.29 (d, J = 6.7 Hz, 12H, CH<sub>3ipr</sub>). **<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 171.70 (NCS), 145.24, 139.89, 135.42, 132.93, 129.78, 129.61, 128.99, 127.23, 125.76, 29.78, 26.10, 23.30.

**NHC•CSNPh•BiCl<sub>3</sub> (1b):** Sólido color naranja brillante con un rendimiento del 98% (110 mg, 0.131 mmol). **<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.61 (s, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.31 (s, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.59 (d, J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>Dipp</sub>), 7.33 (d, J = 6.8 Hz, 4H, CH<sub>Dipp</sub>), 7.20 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.95 (d, J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>idz</sub>), 2.67 – 2.54 (m, 4H, CH<sub>ipr</sub>), 1.28 (d, J = 5.7 Hz, 12H, CH<sub>3ipr</sub>), 1.22 (d, J = 5.7 Hz, 12H, CH<sub>3ipr</sub>). **<sup>13</sup>C RMN** (100

MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 172.38 (NCS), 145.63, 139.39, 135.87, 132.41, 130.00, 129.58, 128.56, 128.08, 125.49, 123.04, 29.56, 26.19, 23.43.



Esquema 17. Síntesis de los complejos tipo NHC•CSNPh con antimonio y bismuto.

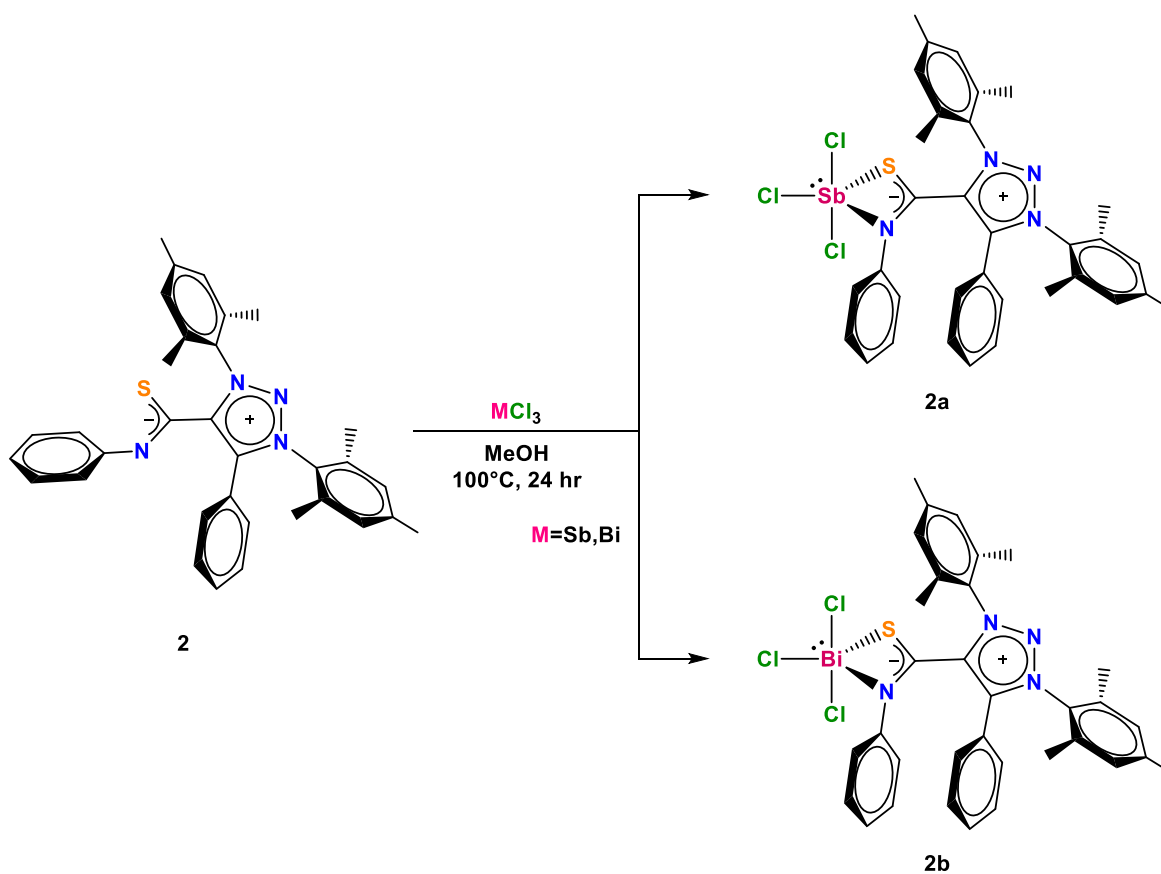
### 5.2.3. SÍNTESIS DE COMPLEJOS TIPO MIC•CSNPh CON Sb(III) y Bi(III)

En un tubo de presión equipado con una barra magnética, se disolvieron el ligante zwitteriónico **2** (70 mg, 0.137 mmol) y el haluro metálico (0.271 mmol) en 5 mL de metanol. La mezcla de reacción se sometió a reflujo a  $80^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Posteriormente, el solvente se evaporó a vacío, se realizó una extracción con diclorometano (5 mL) y se filtró por celita. Se eliminó el disolvente a vacío hasta sequedad.

**MIC•CSNPh•SbCl<sub>3</sub> (2a):** Sólido color ámbar brillante con un rendimiento del 100% (102 mg, 0.137 mmol).  $^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.78 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.55 (m,  $J = 9.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.46 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.36 (t,  $J = 7.8$

Hz, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 7.27 (d,  $J = 7.2$  Hz, 1H,  $CH_{Ar}$ ), 7.09 (s, 4H,  $CH_{Mes}$ ), 2.41 (d,  $J = 4.9$  Hz, 6H,  $CH_{3Mes}$ ), 2.35 (s, 6H,  $CH_{3Mes}$ ), 2.19 (s, 6H,  $CH_{3Mes}$ ).  $^{13}C$  RMN (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 174.25 (NCS), 143.30, 143.03, 139.58, 139.36, 137.71, 135.48, 135.02, 132.70, 130.40, 130.08, 130.01, 129.82, 129.32, 129.18, 128.22, 123.14, 121.40, 21.48, 21.44, 18.84, 18.25.

**MIC•CSNPh•BiCl<sub>3</sub> (2b):** Sólido color ámbar brillante con un rendimiento del 100% (114 mg, 0.137 mmol).  $^1H$  RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.81 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 7.51 (s, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 7.41 (s, 3H,  $CH_{Ar}$ ), 7.29 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 7.12 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H,  $CH_{Ar}$ ), 7.03 (d,  $J = 7.0$  Hz, 4H,  $CH_{Mes}$ ), 2.33 (s, 6H,  $CH_{3Mes}$ ), 2.31 (s, 6H,  $CH_{3Mes}$ ), 2.16 (s, 6H,  $CH_{3Mes}$ ).  $^{13}C$  RMN (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 173.94 (NCS), 143.11, 142.78, 139.61, 139.50, 137.66, 135.52, 135.07, 132.73, 130.40, 130.16, 130.12, 129.95, 129.22, 129.18, 128.05, 122.99, 120.74, 21.47, 21.42, 19.00, 18.42.



**Esquema 18.** Síntesis de los complejos tipo MIC•CSNPh con antimonio y bismuto.

## 5.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.3.1. SÍNTESIS DE BETAÍNAS TIPO NHC•CSNPh Y MIC•CSNPh

De acuerdo a lo reportado en la literatura, se decidió emplear sales de imidazolio y triazolío que contienen sustituyentes voluminosos para el diseño de los ligantes zwitteriónicos, con el objetivo de proporcionar una protección estérica efectiva hacia los centros de antimonio y bismuto en los complejos generados.

Como se muestra en los Esquemas 15 y 16, para la síntesis de los ligantes NHC•CSNPh (**1**) y MIC•CSNPh (**2**) se siguió la metodología estándar para la obtención de betaínas tipo NHC•CXY. Esto implicó la generación *in situ* del carbeno a partir de la desprotonación selectiva de la sal precursora con una base fuerte, seguida de la adición del electrófilo SCNPh en un solvente aprótico.

El procedimiento se realizó bajo atmósfera inerte de argón para preservar el carbeno generado, se aumentó el tiempo de reacción y se redujo la temperatura en contraste con lo informado en la literatura. Lo anterior resultó en la obtención de los productos deseados, con mínimos pasos de purificación y rendimientos del 99 y 98% para **1** y **2**, respectivamente.

El seguimiento de la formación de las betaínas mediante RMN de  $^1\text{H}$  reveló la desaparición de la señal simple perteneciente a los protones ácidos en las sales de imidazolio y triazolío ( $\delta = 9.0\text{-}10.0$  ppm), lo que indica la adición exitosa del electrófilo en la posición carbénica (**C2** en **1** y **C5** en **2**). Así mismo, fue posible observar la aparición de nuevas señales en la zona aromática pertenecientes al fenilo del nuevo fragmento SCNPh. Por otro lado, en los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  se destaca la aparición de una señal a  $\delta = 164.35$  en **1** y  $\delta = 167.79$  ppm en **2** perteneciente al carbono ipso del fragmento SCNPh, cuyos desplazamientos son congruentes con lo reportado en la literatura.<sup>49</sup> De igual manera, se observa un incremento en el número de señales a frecuencias altas en ambos ligantes, que corresponden a los carbonos del fenilo del fragmento CSNPh (Figuras 13 y 14).

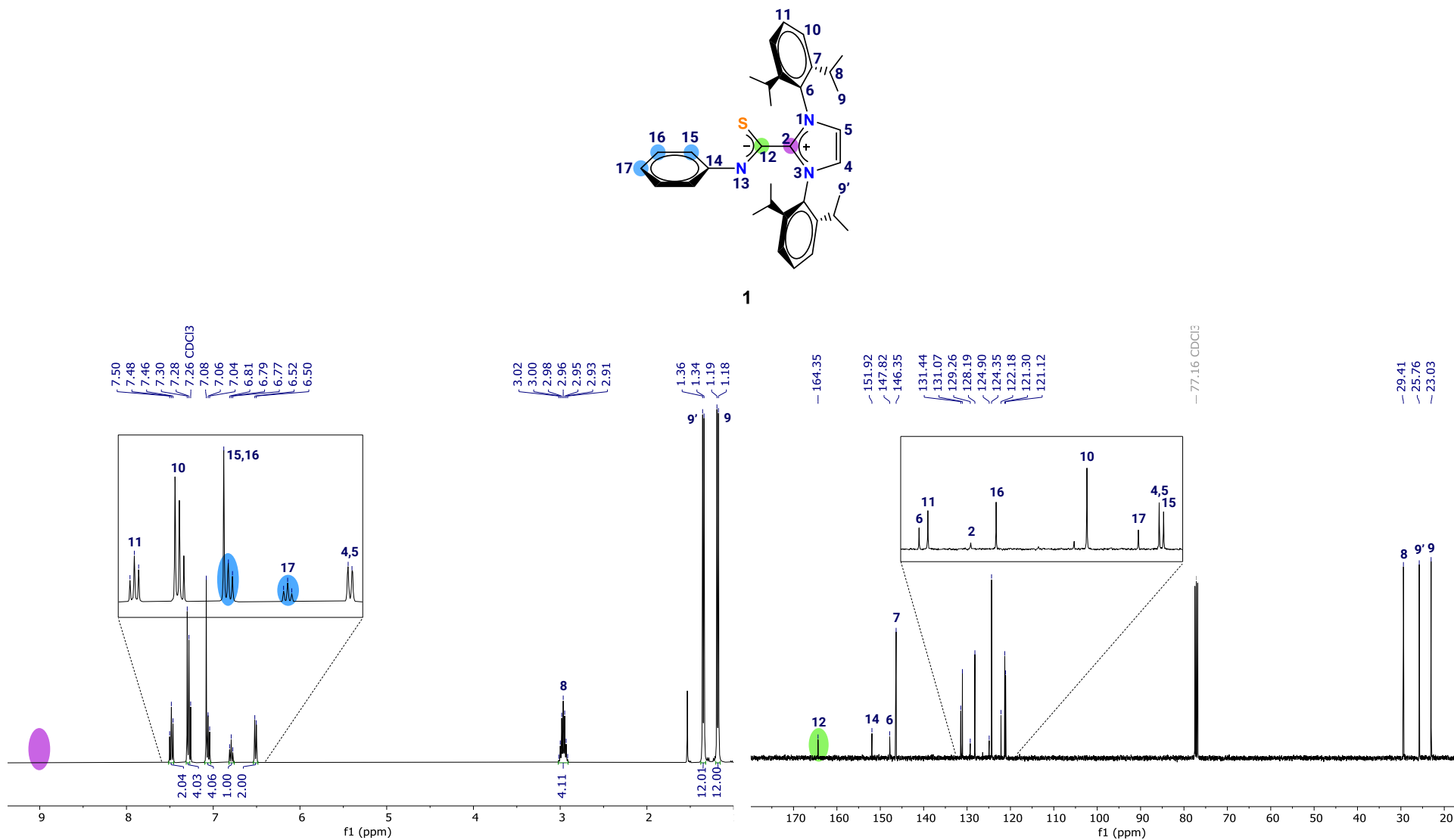
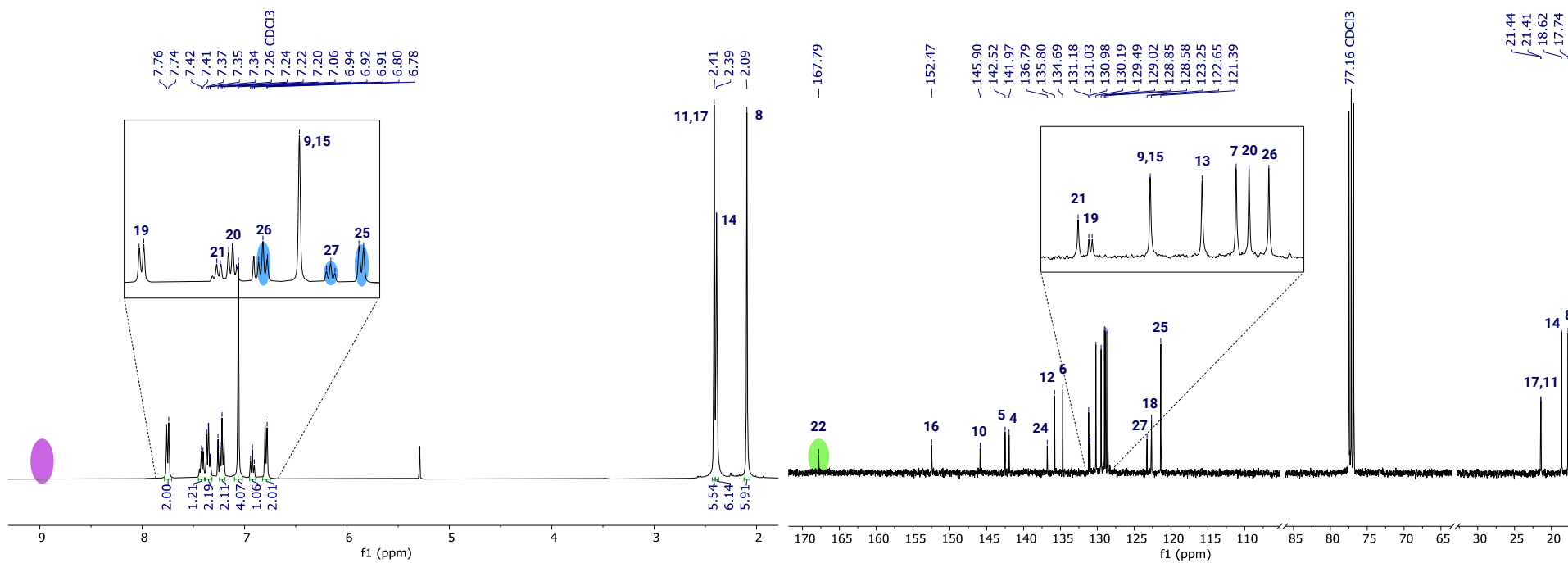
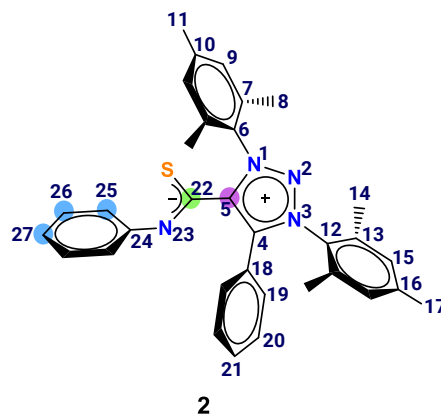


Figura 13. Espectros de RMN (400 MHz) de <sup>1</sup>H (izquierda) y <sup>13</sup>C (100 MHz, derecha) del ligante zwitteriónico **1** en CDCl<sub>3</sub>.



**Figura 14.** Espectros de RMN (400 MHz) de  $^1\text{H}$  (izquierda) y  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, derecha) del ligante zwitteriónico **2** en  $\text{CDCl}_3$ .

### 5.3.2. SÍNTESIS DE COMPLEJOS TIPO NHC•CSNPh CON Sb(III) y Bi(III)

Para explorar la capacidad de coordinación de **1**, se probó su reactividad en la formación de los complejos **1a** y **1b** mediante un método *in situ* que consistió en la reacción del ligante zwitteriónico tipo NHC•CSNPh en presencia de la respectiva sal de cloruro de antimonio(III) o cloruro de bismuto(III), a reflujo en metanol durante 24 horas (Esquema 17). Después del proceso de purificación, los complejos se obtuvieron como sólidos de color naranja brillante con rendimientos del 94 y 98%, respectivamente.

La formación de los complejos **1a** y **1b** fue confirmada mediante espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . Inicialmente, en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  se destacó el cambio de desplazamiento de tres señales en la zona aromática hacia frecuencias más altas, en comparación con el espectro del ligante **1** (Figura 15). Se hizo uso del diagrama en dos dimensiones HSQC de ambos complejos para asignar dichas señales de manera inequívoca (Figuras 17 y 18). Las correlaciones C–H observadas en los diagramas, debidas a los acoplamientos a un enlace  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , permitieron identificar que dichas señales corresponden a los protones **H15**, **H16** y **H17** pertenecientes al fenilo del fragmento CSNPh en ambos complejos. Cabe destacar que si bien, las tres señales se desplazan hacia frecuencias mayores, lo que indica un efecto de desprotección, el cambio es más evidente para los protones en las posiciones *orto* y *para* (Tabla 1).

**Tabla 1.** Datos relevantes de rendimiento y desplazamientos en espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  para el ligante zwitteriónico **1** y los complejos con Sb(III) **1a** y Bi(III) **1b**.

Compuesto	Rendimiento (%)	$\delta$ $^1\text{H}$ (ppm) H15	$\delta$ $^1\text{H}$ (ppm) H16	$\delta$ $^1\text{H}$ (ppm) H17
<b>1</b>	99	7.06	7.06	6.79
<b>1a</b>	94	8.16	7.27	8.57
<b>1b</b>	98	8.31	7.21	8.61

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  confirman la formación de **1a** y **1b** al presentar la misma tendencia en cuanto a cambios de desplazamiento en comparación con el

ligante **1** (Figura 16). En primer lugar, se destaca el cambio hacia frecuencias más altas de la señal correspondiente al carbono ipso (**C12**) del fragmento SCNPh en los complejos. En cuanto a las señales pertenecientes al fenilo **C15**, **C16** y **C17**, nuevamente se puede observar un cambio de desplazamiento que es más evidente para los carbonos en posiciones *orto* y *para* (Tabla 2).

**Tabla 2.** Datos relevantes de desplazamientos en espectroscopía de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el ligante zwitteriónico **1** y los complejos con Sb(III) **1a** y Bi(III) **1b**.

Compuesto	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) C12	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) C15	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) C16	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) C17
<b>1</b>	164.3	121.1	128.1	122.1
<b>1a</b>	171.7	127.2	129.6	135.4
<b>1b</b>	172.3	128.0	130.0	135.8

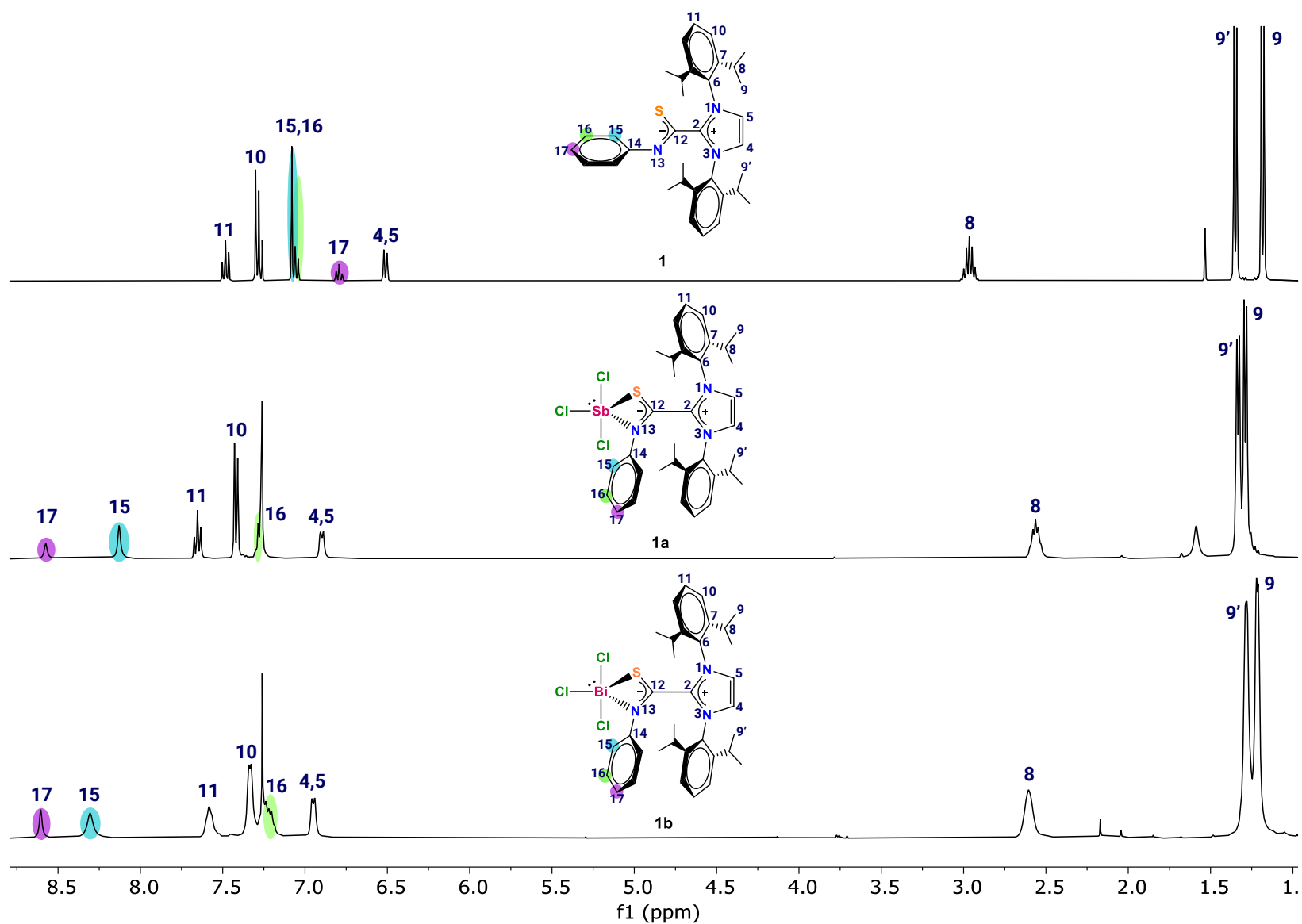
Para explicar esta tendencia es importante recordar que los ligantes zwitteriónicos estabilizan especies metálicas mediante un efecto donador. En comparación con el ligante **1**, en el que la densidad electrónica se encuentra principalmente entre los átomos del fragmento CSNPh, el efecto donador que estabiliza al átomo de Sb o Bi tiene como consecuencia una menor densidad electrónica en el átomo de nitrógeno, lo que a su vez resulta en una desprotección en los protones de las posiciones *orto* y *para*, por lo que las señales se desplazan hacia campo alto en el espectro.

Los cambios de desplazamiento observados en RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  también pueden ser explicados mediante el efecto del átomo pesado. Átomos como Sb y Bi poseen una gran densidad electrónica localizada incluso en orbitales d y f, lo cual puede inducir cambios en la densidad electrónica de átomos vecinos más ligeros, como carbono e hidrógeno, ocasionando que se desplacen a campos más altos.

Así mismo, es importante destacar que la presencia de átomos pesados también tiende a acortar los tiempos de relajación de los núcleos cercanos, lo que se traduce en un ensanchamiento de las señales en el espectro. Esto se observa claramente puesto que, al compararlos con el ligante, los complejos poseen señales cada vez más anchas a medida que aumenta el tamaño del átomo metálico.



La caracterización por difracción de rayos X no pudo llevarse a cabo debido a dificultades en el proceso de cristalización. Las estructuras propuestas para los complejos **1a** y **1b** se fundamentan en las características reportadas en la literatura para ligantes zwitteriónicos y complejos de antimonio y bismuto. Dado que las betaínas tipo **NHC•CXY** han mostrado la capacidad para adoptar diversos modos de coordinación, siendo el bidentado el modo más común<sup>27</sup>, se propone que los complejos obtenidos son neutros con una geometría pseudo bipiramidal trigonal.



**Figura 15.** Comparación de espectros RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) entre el ligante zwitteriónico NHC-CSNPh **1** y los complejos de antimonio **1a** y bismuto **1b**.

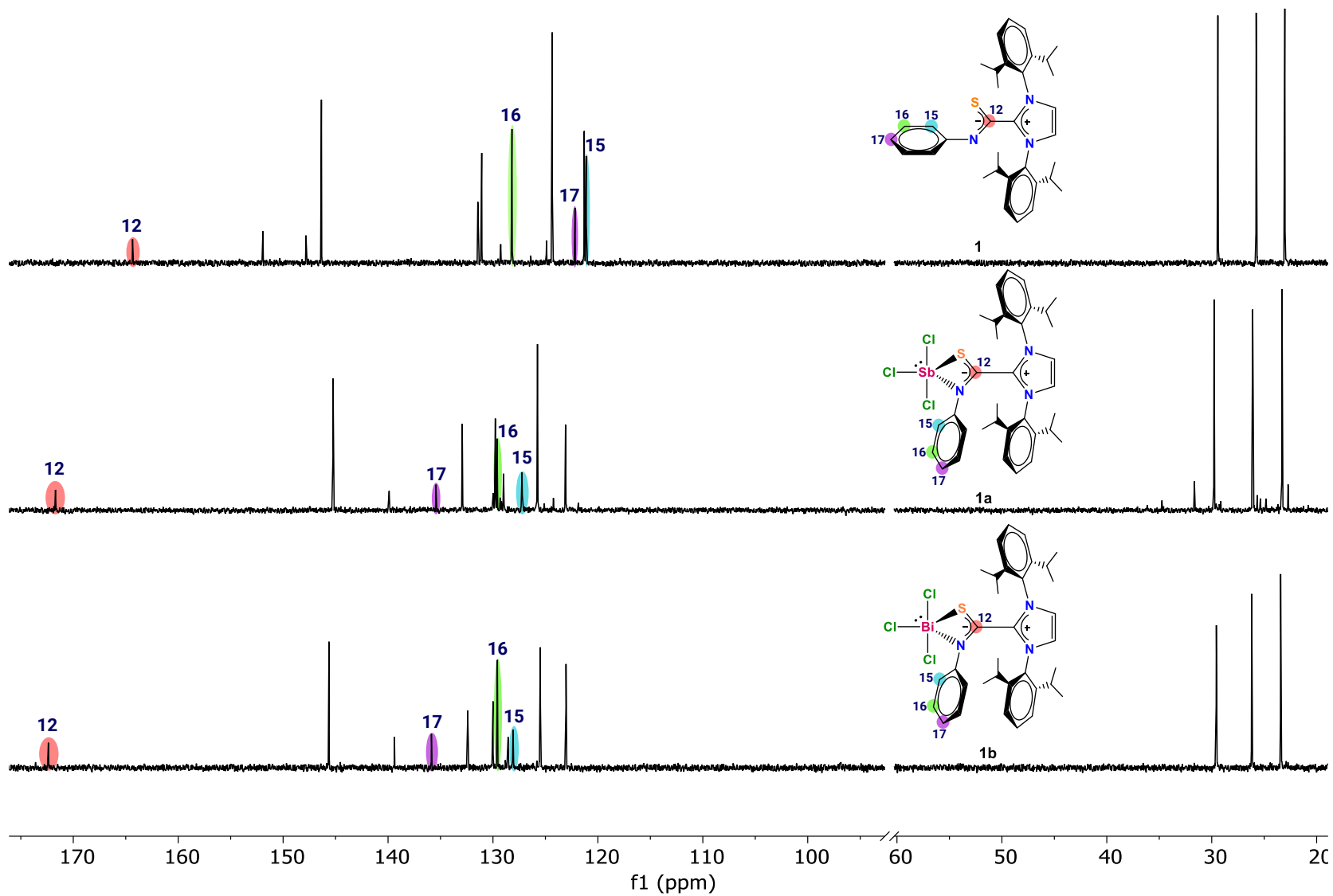


Figura 16. Comparación de espectros RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) entre el ligante zwitteriónico NHC•CSNPh **1** y los complejos de antimonio **1a** y bismuto **1b**.

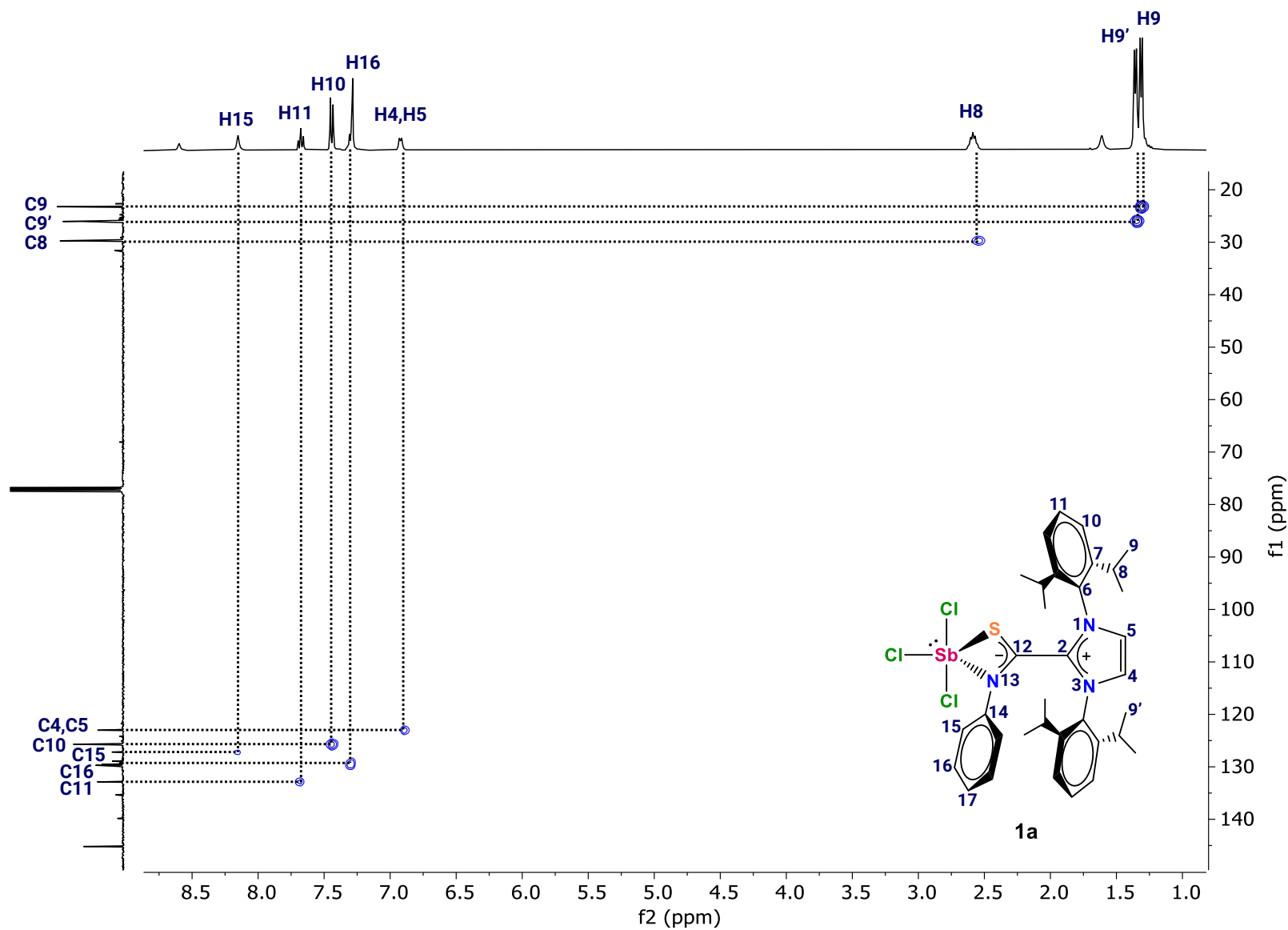


Figura 17. Diagrama de correlación HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  para el complejo **1a** en  $\text{CDCl}_3$ .

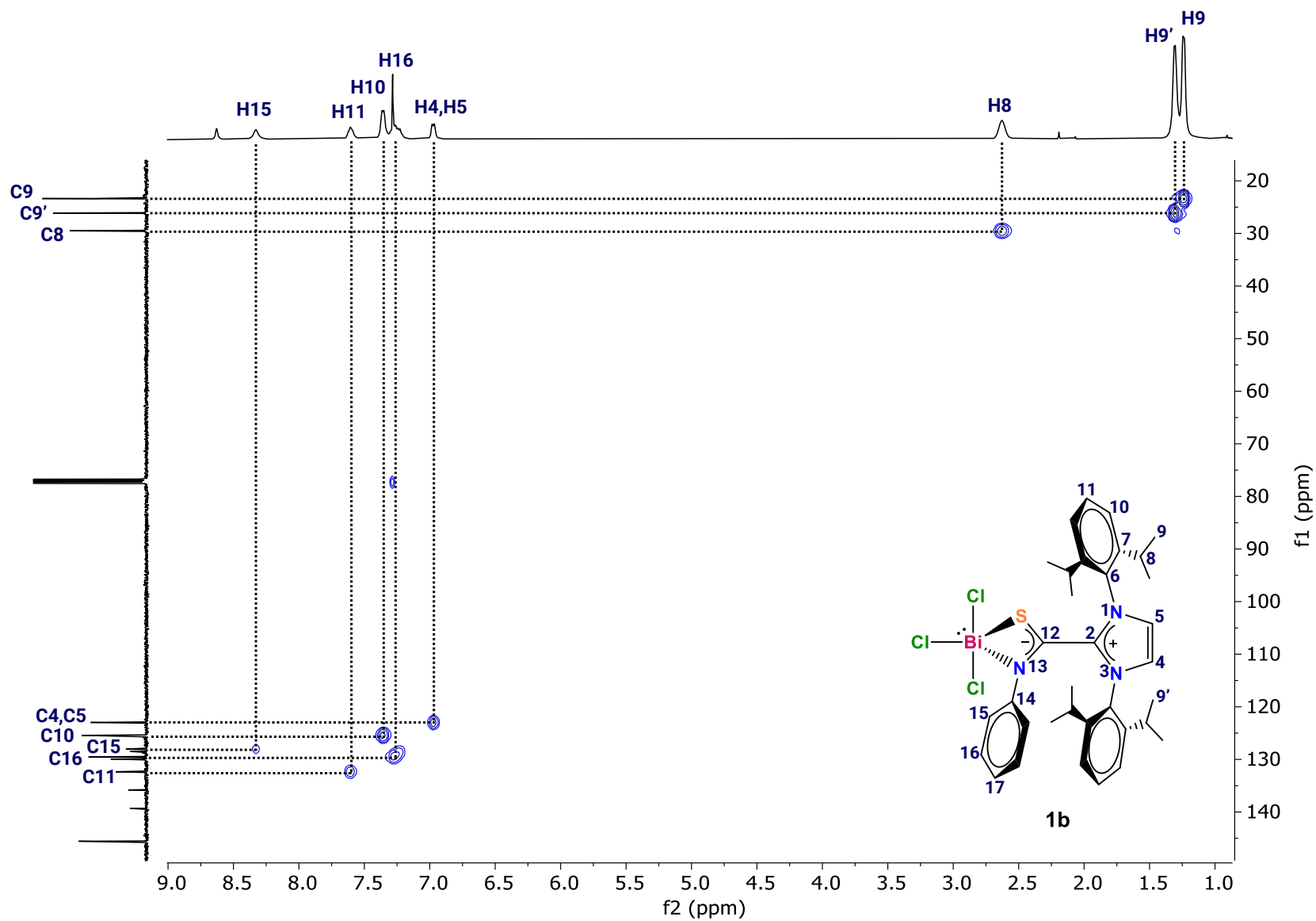
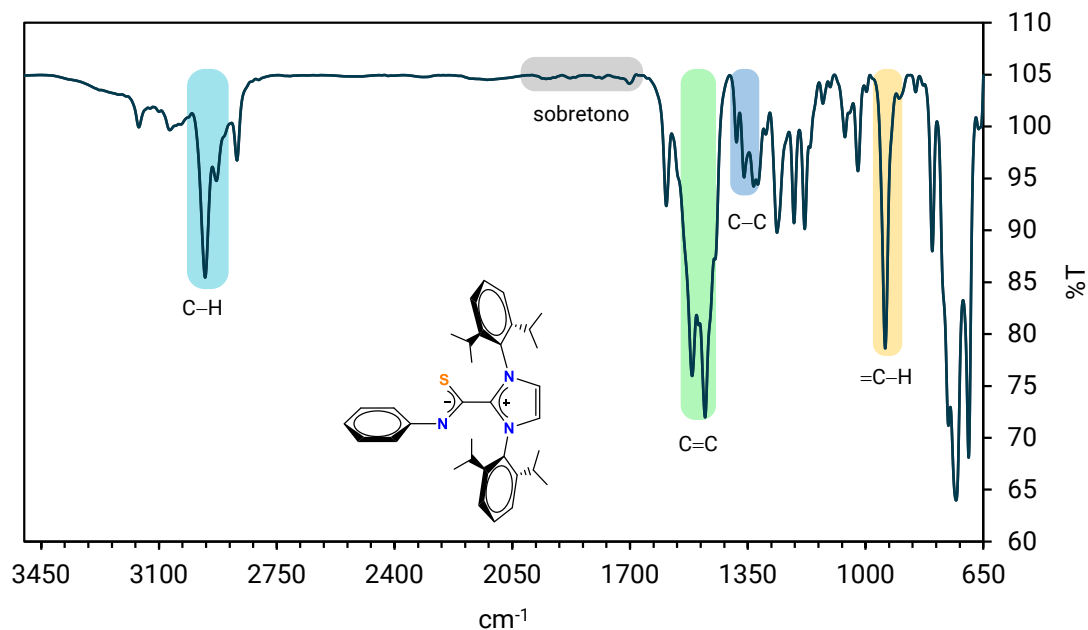
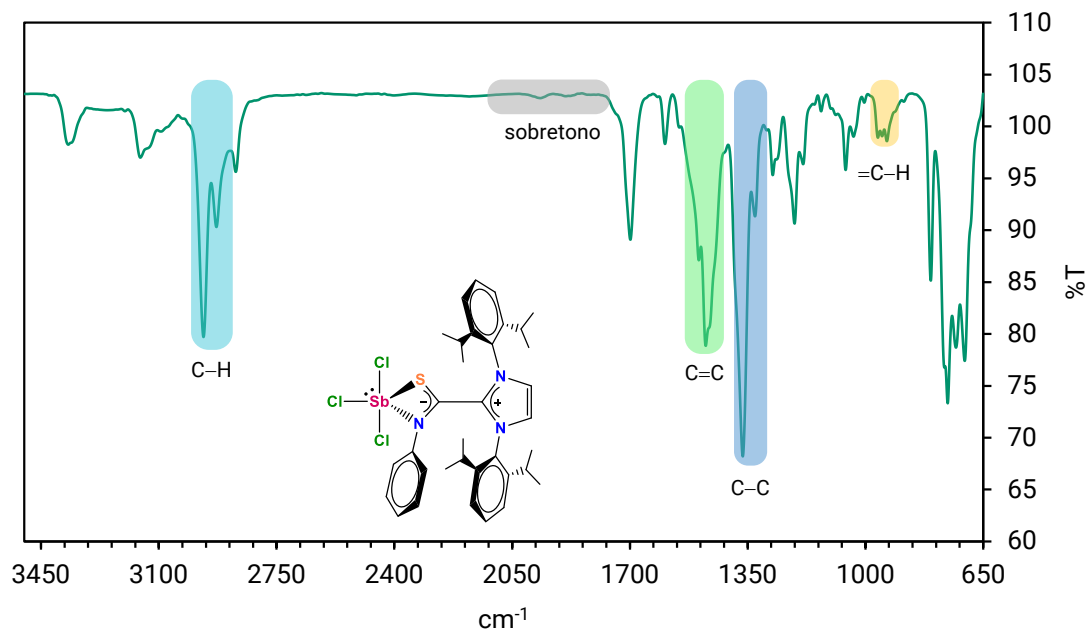


Figura 18. Diagrama de correlación HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  para el complejo **1b** en  $\text{CDCl}_3$ .

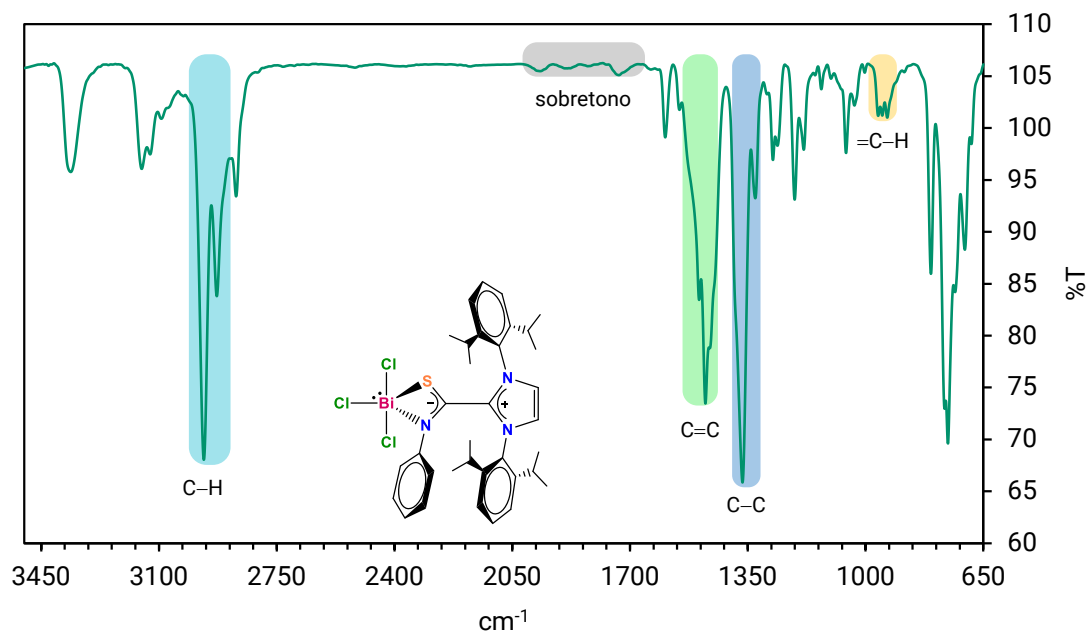
Se optó por llevar a cabo la caracterización del ligante **1** y los complejos **1a** y **1b** mediante espectroscopía de infrarrojo. Los espectros fueron obtenidos en película a través de ATR en un espectrómetro FT-IR Perkin-Elmer System.



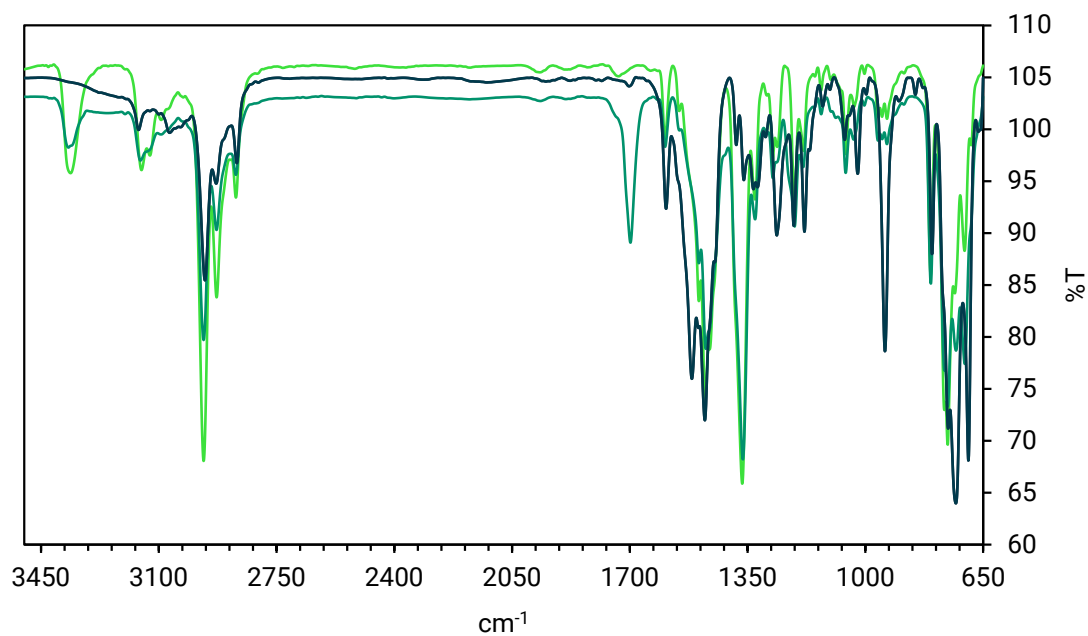
**Figura 19.** Espectro de infrarrojo del ligante zwitteriónico **1** en película.



**Figura 20.** Espectro de infrarrojo del complejo NHC•CSNPh•SbCl<sub>3</sub> **1a** en película.



**Figura 21.** Espectro de infrarrojo del complejo  $\text{NHC}\cdot\text{CSNPh}\cdot\text{BiCl}_3$  **1b** en película.



**Figura 22.** Comparación de espectros de infrarrojo entre el ligante zwitteriónico  $\text{NHC}\cdot\text{CSNPh}$  **1** y los complejos de antimonio **1a** y bismuto **1b**.

Al comparar los espectros, se puede observar que existen cambios en las intensidades de las señales localizadas en la región conocida como “huella dactilar”. Se destacan tres señales: una en  $1470\text{ cm}^{-1}$ , cuya intensidad disminuye en los complejos con respecto al ligante; una en  $1340\text{ cm}^{-1}$ , con una mayor intensidad en los complejos; y una en  $940\text{ cm}^{-1}$ , que muestra una disminución significativa en los complejos. Estos cambios, al estar presentes en una región del espectro que es característica de cada compuesto, sugieren que los complejos **1a** y **1b** fueron obtenidos exitosamente.

### 5.3.3. SÍNTESIS DE COMPLEJOS TIPO MIC•CSNPh CON Sb(III) y Bi(III)

Tras la exitosa obtención de los complejos **1a** y **1b**, se empleó una metodología similar para la preparación de **2a** y **2b**. Por lo tanto, la reacción del ligante zwitteriónico tipo MIC•CSNPh en presencia de la respectiva sal de cloruro de antimonio (III) o cloruro de bismuto (III) permitió obtener los complejos como sólidos de color ámbar con el máximo rendimiento (Esquema 18). Cabe destacar que los complejos **2a** y **2b** mostraron una mayor estabilidad en solución que los complejos soportados por el ligante clásico, así como una reducción en su capacidad higroscópica.

La formación de los complejos **2a** y **2b** fue monitoreada mediante espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . Nuevamente, en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  se destacó el cambio de desplazamiento de tres señales en la zona aromática hacia frecuencias más altas, en comparación con el espectro del ligante **2** (Figura 23). Se hizo uso del diagrama en dos dimensiones HSQC del complejo **2a** para diferenciar de manera inequívoca las señales de los dos fenilos presentes (Figura 25). Las correlaciones C–H observadas permitieron identificar que las señales que experimentan dichos cambios de desplazamiento corresponden a los protones **H25**, **H26** y **H27**, pertenecientes al fenilo del fragmento CSNPh en ambos complejos. Cabe destacar que, al igual que en los complejos soportados por el ligante clásico, el cambio es más evidente para los protones en las posiciones *orto* y *para* (Tabla 3).



**Tabla 3.** Datos relevantes de rendimiento y desplazamientos en espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  para el ligante zwitteriónico **2** y los complejos con Sb(III) **2a** y Bi(III) **2b**.

Compuesto	Rendimiento (%)	$\delta$ $^1\text{H}$ (ppm) H25	$\delta$ $^1\text{H}$ (ppm) H26	$\delta$ $^1\text{H}$ (ppm) H27
<b>2</b>	98	6.79	7.22	6.92
<b>2a</b>	100	7.78	7.36	7.28
<b>2b</b>	100	7.81	7.29	7.12

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  confirman la formación de **2a** y **2b** al presentar la misma tendencia en cuanto a cambios de desplazamiento en comparación con el ligante **2** (Figura 24). En primer lugar, se destaca el cambio hacia frecuencias más altas de la señal correspondiente al carbono ipso (**C22**) del fragmento SCNPh en los complejos. En cuanto a las señales pertenecientes al fenilo **C25**, **C26** y **C27**, nuevamente se puede observar un cambio de desplazamiento que es más evidente para los carbonos en posiciones *orto* y *para* (Tabla 4).

**Tabla 4.** Datos relevantes de desplazamientos en espectroscopía de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el ligante zwitteriónico **2** y los complejos con Sb(III) **2a** y Bi(III) **2b**.

Compuesto	$\delta$ $^{13}\text{C}$ (ppm) C22	$\delta$ $^{13}\text{C}$ (ppm) C25	$\delta$ $^{13}\text{C}$ (ppm) C26	$\delta$ $^{13}\text{C}$ (ppm) C27
<b>2</b>	167.7	121.1	128.1	122.1
<b>2a</b>	174.2	123.1	129.1	128.2
<b>2b</b>	173.9	122.9	129.1	128.0

La caracterización de los complejos **2a** y **2b** por difracción de rayos X no pudo llevarse a cabo debido a dificultades en el proceso de cristalización, por lo que se propone que los complejos obtenidos son neutros con una geometría pseudo bipyramidal trigonal para los centros de Sb(III) y Bi(III).

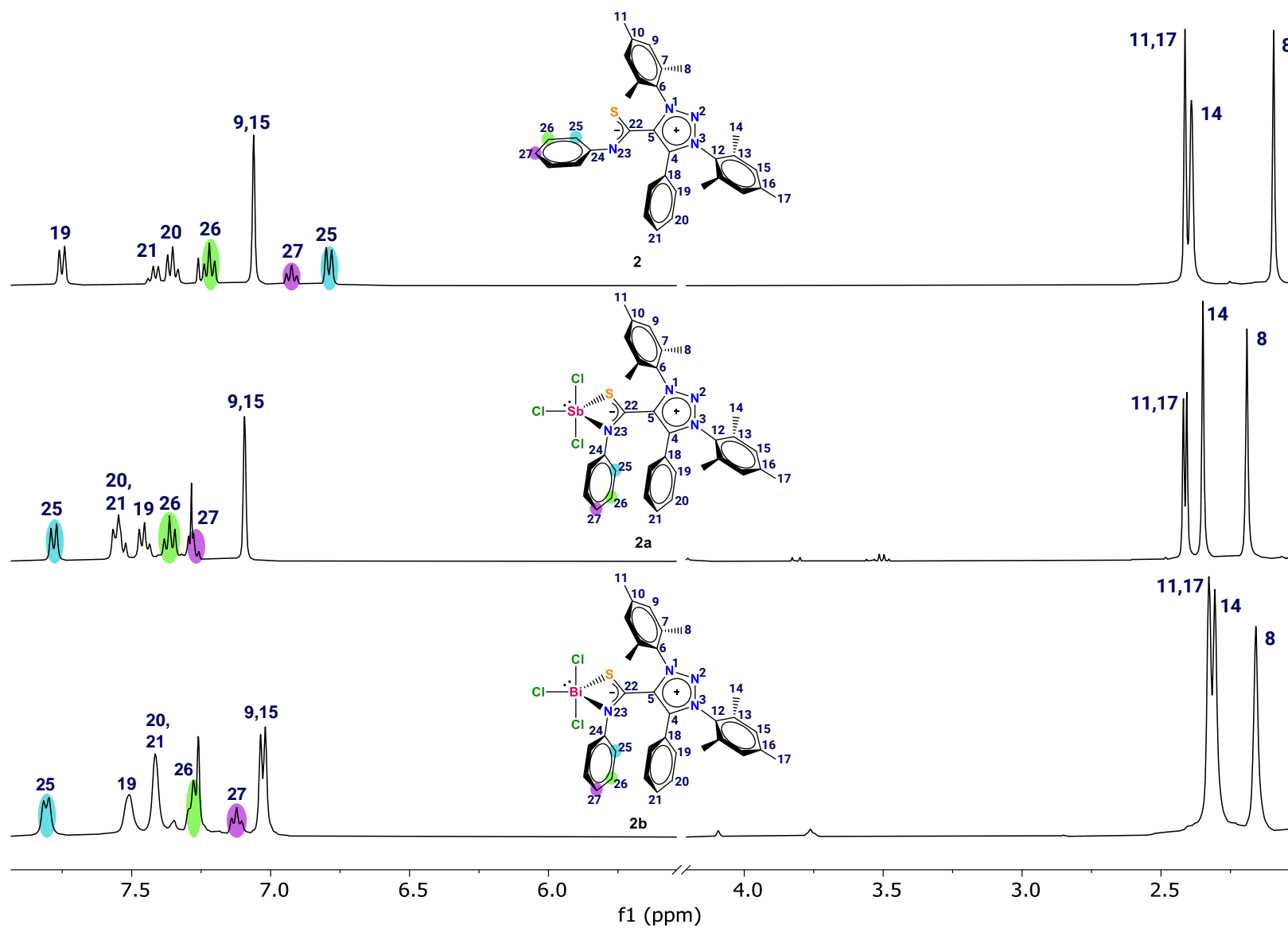


Figura 23. Comparación de espectros RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) entre el ligante zwitteriónico MIC•CSNPh **2** y los complejos de antimonio **2a** y bismuto **2b**.

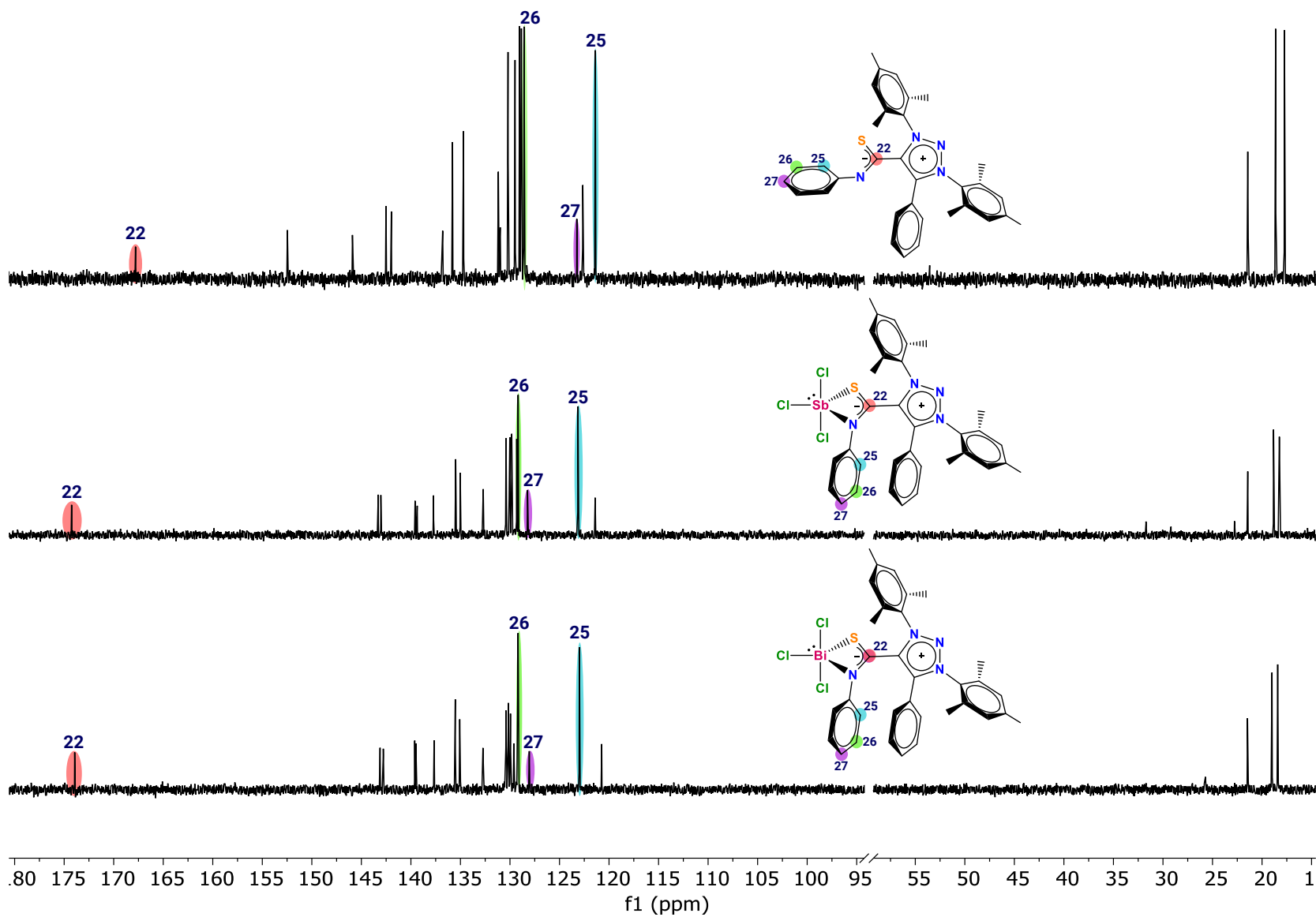


Figura 24. Comparación de espectros RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) entre el ligante zwitteriónico MIC-CSNPh **2** y los complejos de antimonio **2a** y bismuto **2b**.

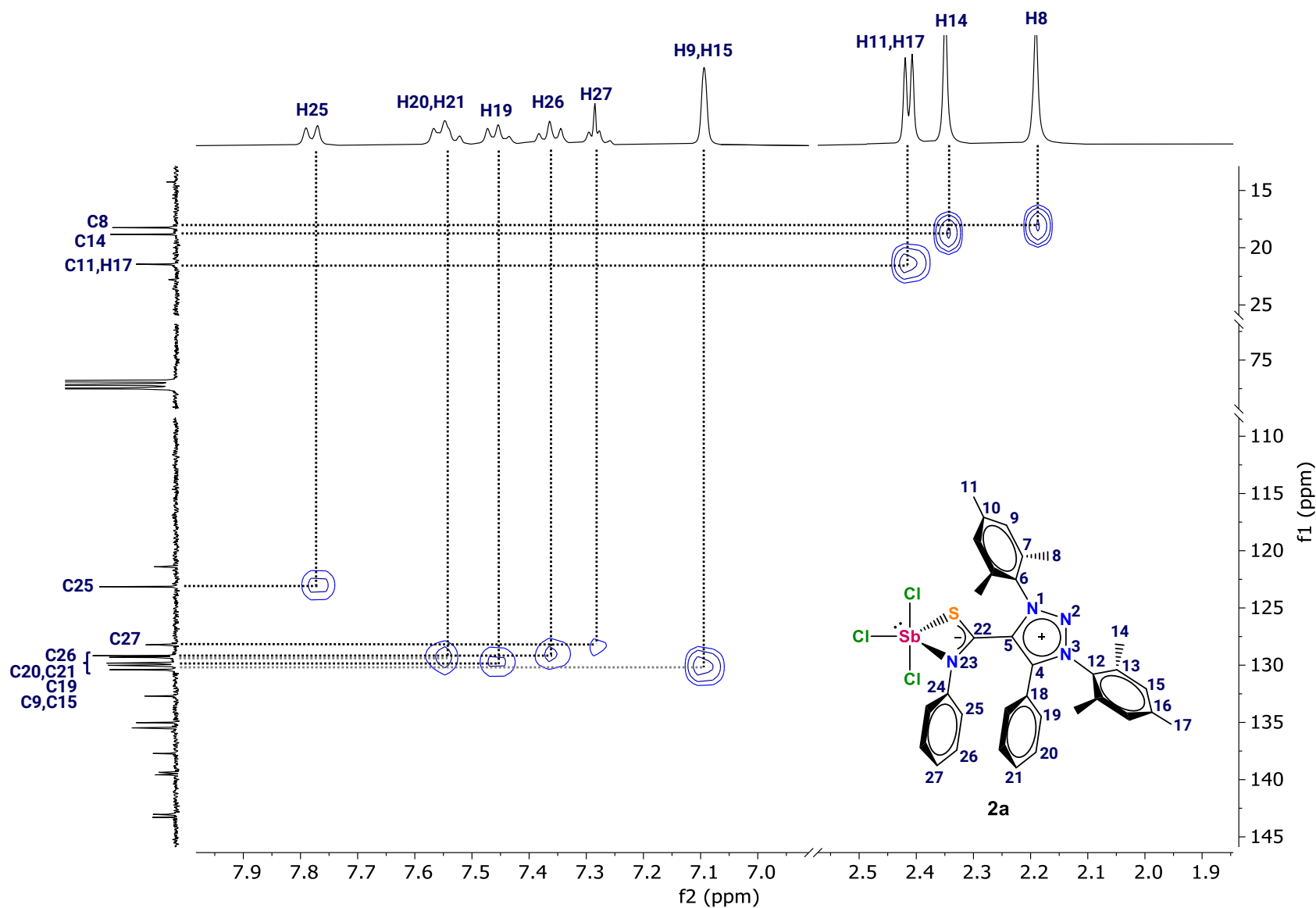
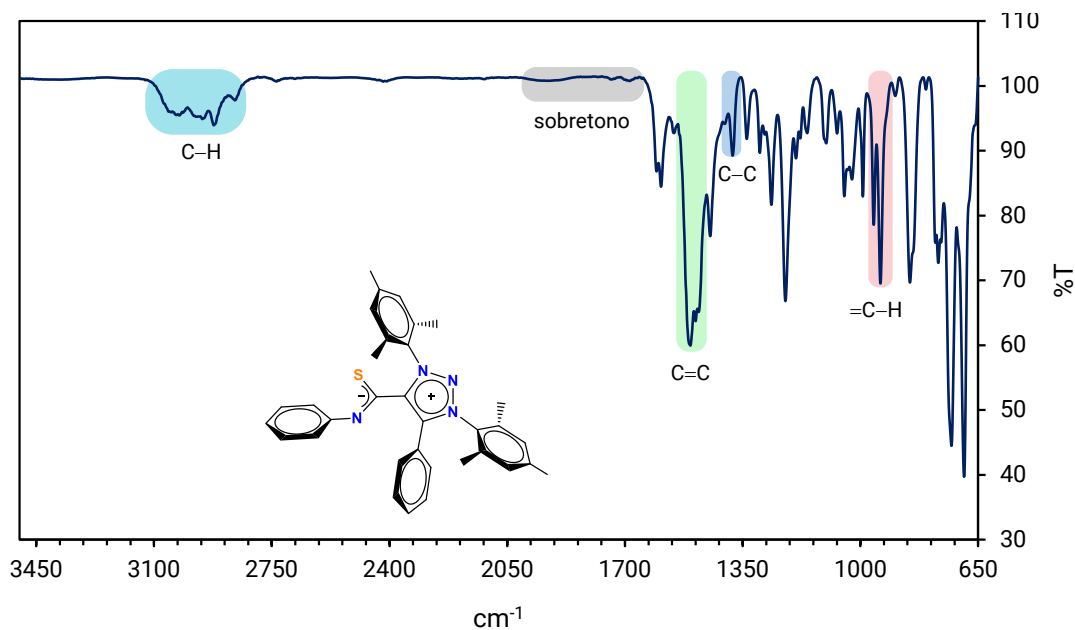
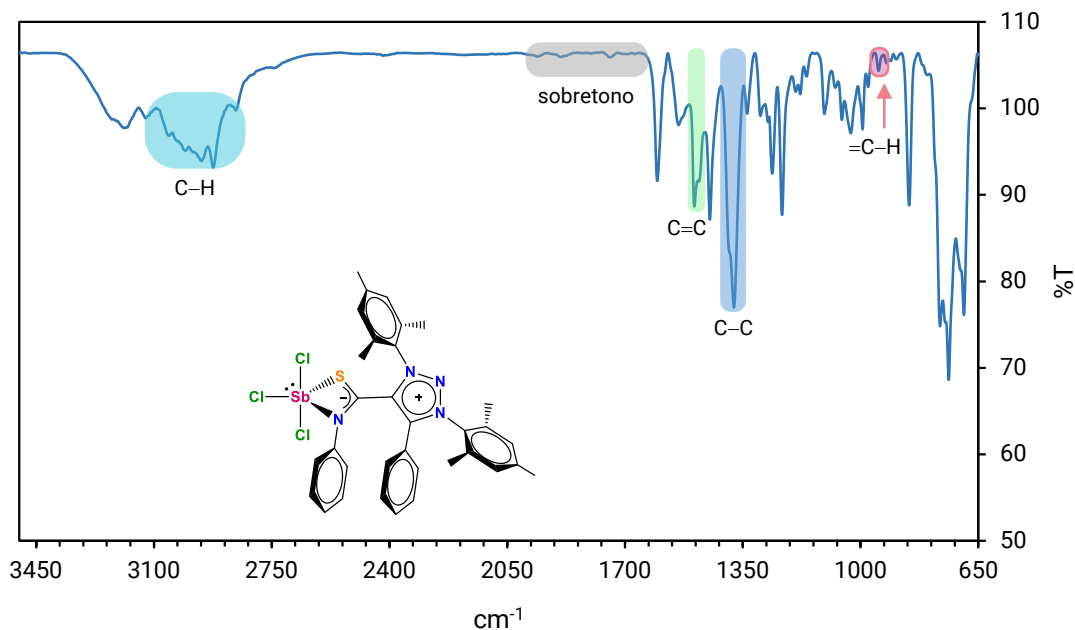


Figura 25. Diagrama de correlación HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  para el complejo **2a** en  $\text{CDCl}_3$ .

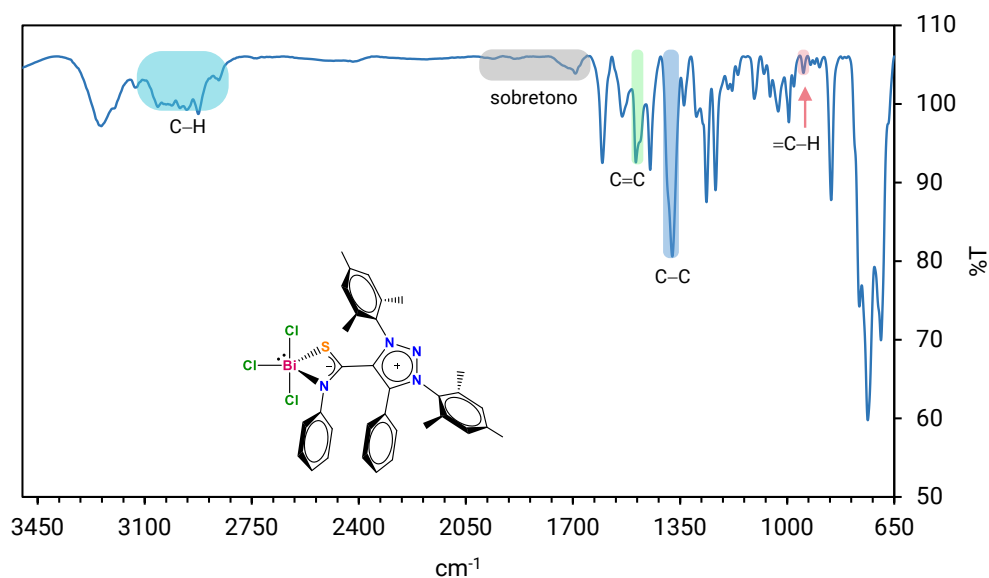
Al igual que con los complejos tipo NHC•CSNPh, se optó por llevar a cabo la caracterización de los complejos **2a** y **2b**, así como el ligante MIC•CSNPh **2** mediante espectroscopía de infrarrojo.



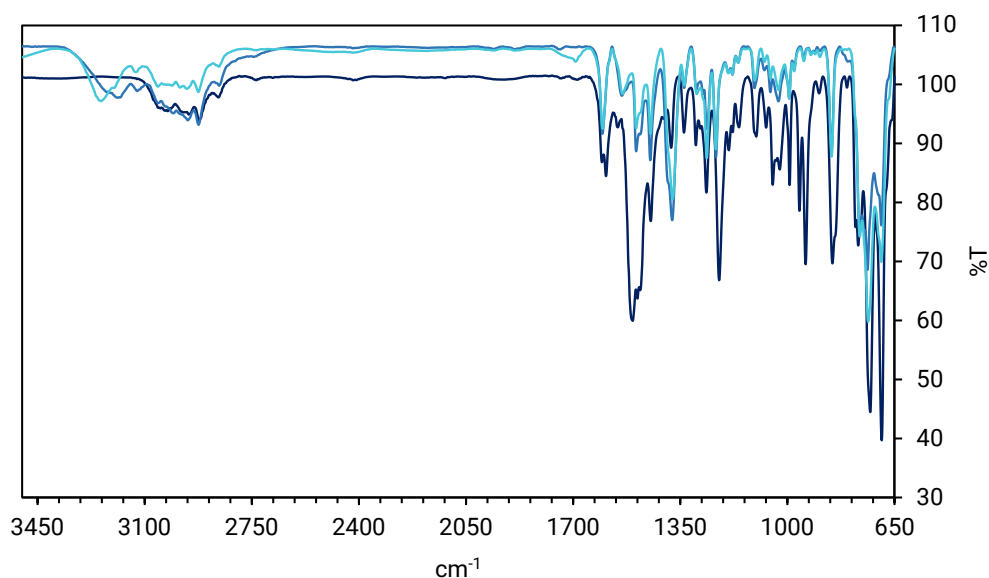
**Figura 26.** Espectro de infrarrojo del ligante zwitteriónico **2** en película.



**Figura 27.** Espectro de infrarrojo del complejo MIC•CSNPh•SbCl<sub>3</sub> **2a** en película.



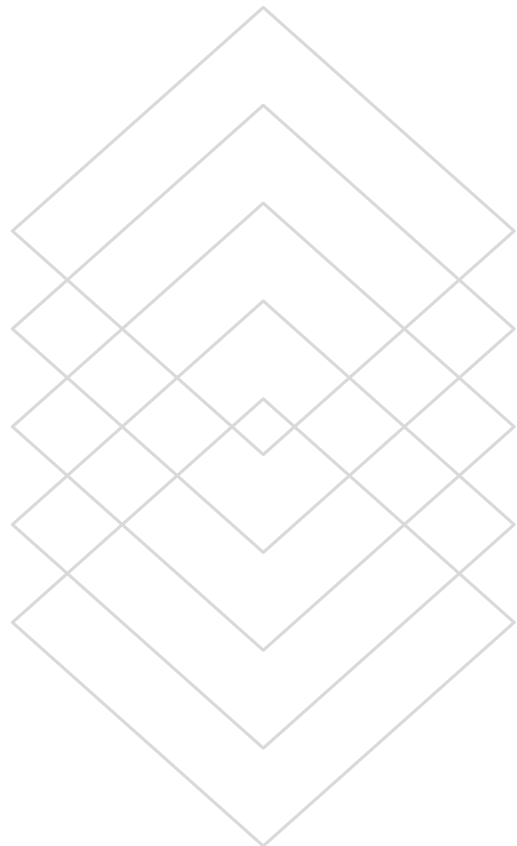
**Figura 28.** Espectro de infrarrojo del complejo MIC•CSNPh•BiCl<sub>3</sub> **2b** en película.



**Figura 29.** Comparación de espectros de infrarrojo entre el ligante zwitteriónico MIC•CSNPh **2** y los complejos de antimonio **2a** y bismuto **2b**.

Al comparar los espectros, se puede observar el mismo patrón presente en los complejos **1a** y **1b** en el cambio de intensidad de tres señales en particular: una en  $1500\text{ cm}^{-1}$ , cuya intensidad disminuye en los complejos con respecto al ligante; una en  $1375\text{ cm}^{-1}$ , con una mayor intensidad en los complejos; y una en  $940\text{ cm}^{-1}$ , que muestra una disminución muy significativa en los complejos. Estos cambios, al estar presentes en una región del espectro que es característica de cada compuesto, sugieren que los complejos **2a** y **2b** fueron obtenidos exitosamente.

# CAPÍTULO 2

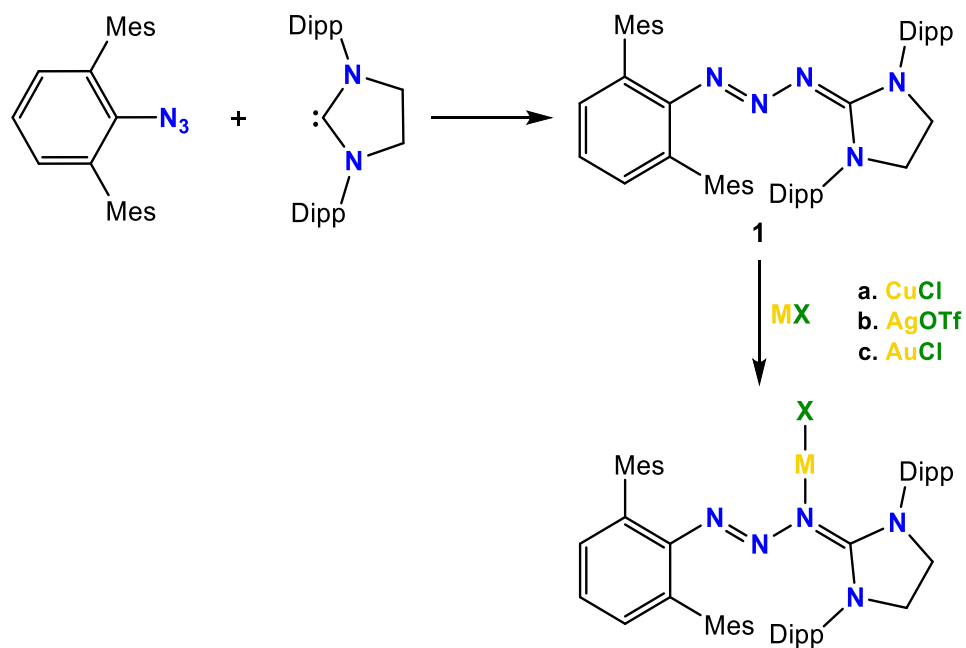


## 6. SÍNTESIS DE ADUCTOS ZWITTERIÓNICOS TIPO NHC·N<sub>3</sub>Mes Y MIC·N<sub>3</sub>Mes

### 6.1. INTRODUCCIÓN. AZIDAS

Desde el descubrimiento de la primera azida orgánica por Peter Griess hace más de 160 años, este tipo de compuestos han gozado de mucha popularidad en la química orgánica sintética. Su relevancia industrial comenzó con su aplicación en la síntesis de heterociclos, como triazoles y tetrazoles, y su uso como agentes de expansión y como grupos funcionales en productos farmacéuticos.<sup>51</sup>

En 2024, George et al.<sup>52</sup> informaron la síntesis de un novedoso ligante de triazeno (**1**) obtenido mediante la reacción de la azida voluminosa TerMesN<sub>3</sub> con el carbeno SIPr. El volumen estérico de estos dos grupos condujo a la unión perpendicular del plano NHC-N<sub>3</sub> y el grupo arilo, lo que proporciona un inmenso impedimento estérico alrededor del núcleo de triazeno. Este nuevo ligante se empleó para generar complejos monoméricos neutros con Cu(I)Cl, Ag(I)OTf y Au(I)Cl, en los que se observó un modo de coordinación monodentado (Esquema 19).



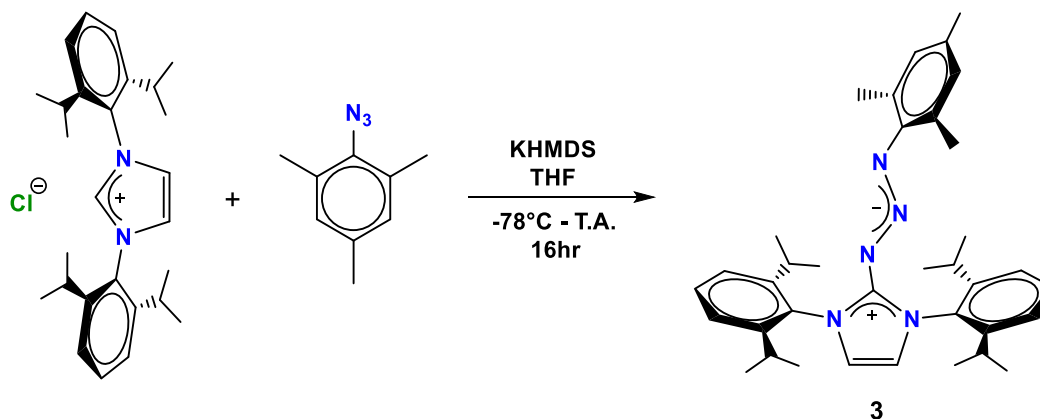
**Esquema 19.** Síntesis de un ligante tipo NHC·N<sub>3</sub>TerMes y los respectivos complejos con metales del grupo 11 reportados por George et al.<sup>52</sup>



## 6.2. PARTE EXPERIMENTAL

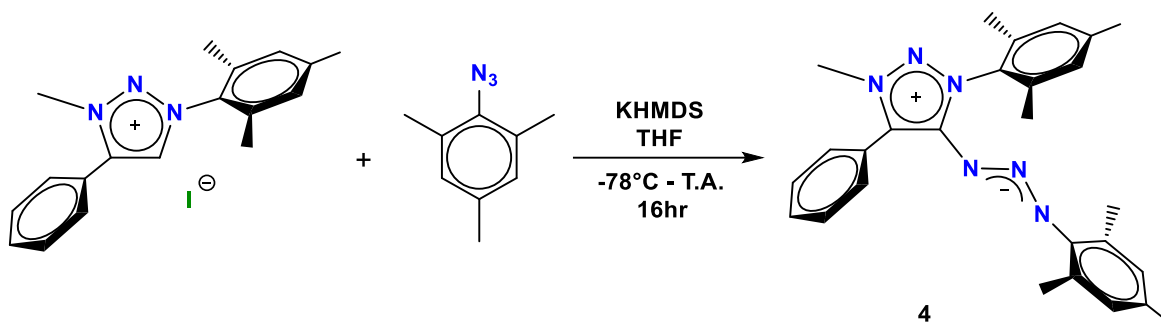
En este trabajo se utilizaron reactivos y disolventes comercialmente disponibles. Todas las manipulaciones se efectuaron bajo una atmósfera de nitrógeno, mediante técnicas estándar de Schlenk.

**NHC•N<sub>3</sub>Mes (3).** En un matraz Schlenk equipado con una barra magnética y colocado en baño refrigerante (N<sub>2</sub> líquido/acetona), se adicionaron la sal de imidazolio adecuada (100 mg, 0.235 mmol), bis(trimetilsilil)amida de potasio (61 mg, 0.306 mmol) y 5 mL de tetrahidrofurano seco. La reacción se dejó en agitación durante 30 min. Una vez transcurrido el tiempo, se retiró el baño refrigerante y se agregó una disolución de mesitol azida (57 mg, 0.353 mmol) en 3 mL de THF seco. La mezcla resultante se dejó en agitación en ausencia de luz durante 16 horas a temperatura ambiente. Después de secar bajo presión reducida, se realizó una extracción con diclorometano (5 mL) y se filtró por celita. Se redujo el volumen de disolvente a 2 mL y se añadió gota a gota en 10 mL de hexano para inducir la precipitación del producto. Se secó nuevamente hasta obtener un sólido puro de color amarillo brillante con un rendimiento de 93% (120 mg, 0.218 mmol). <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.33 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.14 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 6.56 (s, 4H), 2.87 (hept, *J* = 6.9 Hz, 4H), 2.17 (s, 3H), 1.55 (s, 6H), 1.22 (d, *J* = 7.4 Hz, 12H), 1.12 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H). <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 154.64, 147.86, 146.26, 134.00, 133.10, 129.61 (C<sub>idz</sub>), 129.54, 129.51, 127.89, 123.96, 117.70, 29.12, 24.28, 22.97, 20.95, 20.81, 18.17, 17.90.



Esquema 20. Síntesis del aducto zwitteriónico tipo NHC•N<sub>3</sub>Mes 3.

**MIC•N<sub>3</sub>Mes (4).** En un matraz Schlenk equipado con una barra magnética y colocado en baño refrigerante (N<sub>2</sub> líquido/acetona), se adicionaron la sal de imidazolio adecuada (100 mg, 0.360 mmol), bis(trimetilsilil)amida de potasio (108 mg, 0.540 mmol) y 5 mL de tetrahidrofurano seco. La reacción se dejó en agitación durante 30 min. Una vez transcurrido el tiempo, se retiró el baño refrigerante y se agregó una disolución de mesitil azida (70 mg, 0.432 mmol) en 3 mL de THF seco. La mezcla resultante se dejó en agitación en ausencia de luz durante 16 horas a temperatura ambiente. Después de secar bajo presión reducida, se realizó una extracción con diclorometano (5 mL) y se filtró por celita. Se redujo el volumen de disolvente a 2 mL y se añadió gota a gota en 10 mL de hexano para inducir la precipitación del producto. Se secó nuevamente hasta obtener un sólido puro de color amarillo brillante con un rendimiento de 97% (153 mg, 0.349 mmol). <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.60 – 7.55 (m, 2H), 7.38 (d, *J* = 5.6 Hz, 3H), 6.83 (s, 2H), 6.60 (s, 2H), 4.01 (s, 3H), 2.22 (s, 3H), 2.19 (s, 3H), 2.11 (s, 6H), 1.79 (s, 6H). <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 153.76 (C<sub>tz</sub>), 148.01, 139.86, 134.97, 133.11, 132.61, 130.56, 130.12, 129.35, 128.98, 128.66, 128.23, 126.64, 123.10, 38.53, 21.10, 20.86, 18.44, 18.12.



**Esquema 21.** Síntesis del aducto zwitteriónico tipo MIC•N<sub>3</sub>Mes 4.

### 6.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

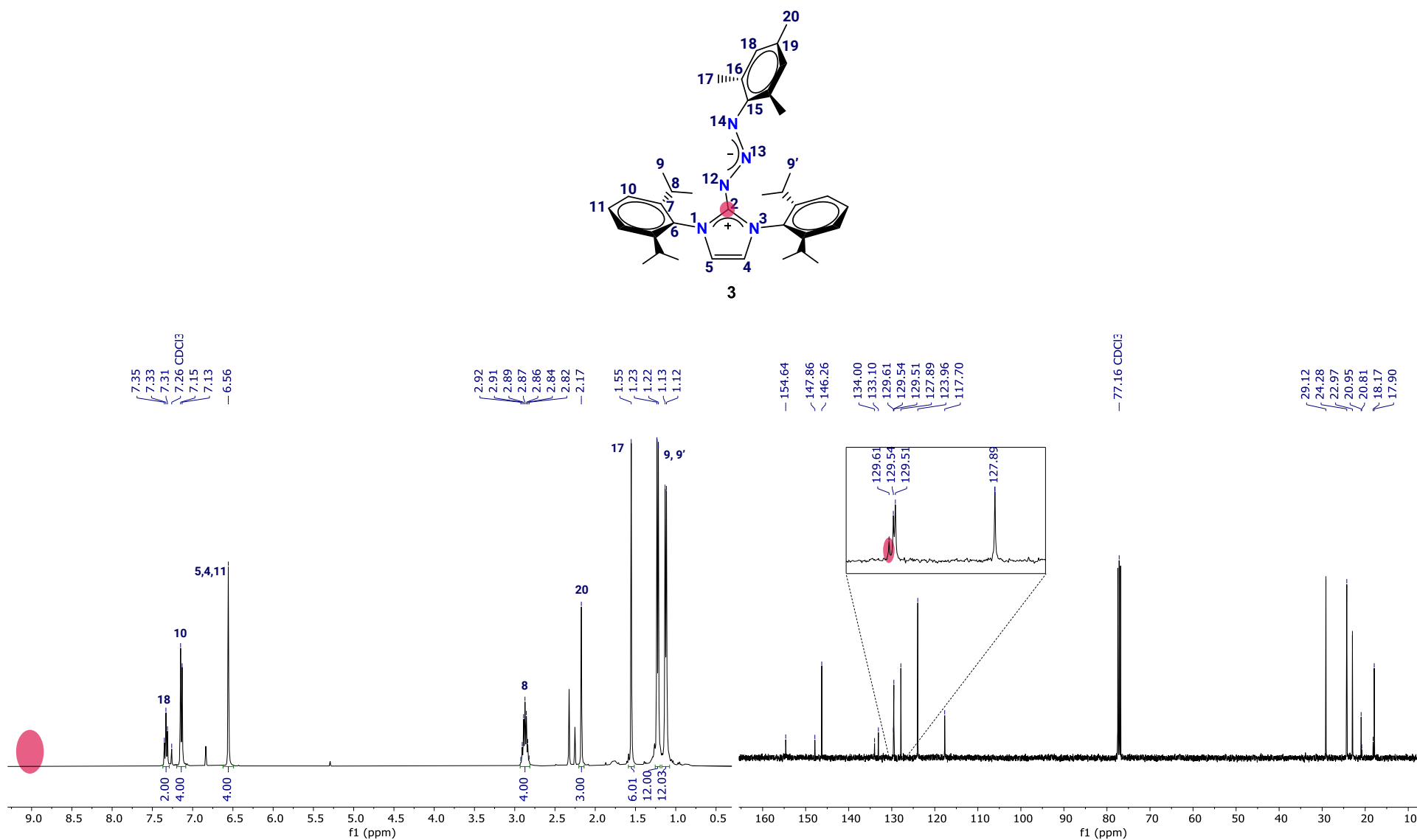
Dado el éxito obtenido en la síntesis de betaínas de tipo clásico y mesoiónico con SCNPh, se decidió explorar la reactividad y el alcance de los ligantes zwitteriónicos empleando N<sub>3</sub>Mes como electrófilo.

Como se muestra en los esquemas 20 y 21, para la síntesis de los ligantes NHC•N<sub>3</sub>Mes (**3**) y MIC•N<sub>3</sub>Mes (**4**) se siguió la metodología estándar para la obtención de betaínas tipo NHC•CXY. Esto implicó la generación *in situ* del carbeno a partir de la desprotonación selectiva de la sal precursora con una base fuerte, seguida de la adición del electrófilo N<sub>3</sub>Mes en un solvente aprótico.

El procedimiento se realizó bajo atmósfera inerte de argón para preservar el carbeno generado, no obstante, es importante destacar que este tipo de betaínas mostraron ser fotosensibles, por lo que su síntesis y purificación, así como su almacenamiento deben ser realizados en estricta ausencia de luz. Lo anterior resultó en la obtención de los productos deseados, con mínimos pasos de purificación y rendimientos del 93 y 97% para **3** y **4**, respectivamente.

El seguimiento de la formación de las betaínas mediante RMN de <sup>1</sup>H reveló la desaparición de la señal simple perteneciente a los protones ácidos en las sales de imidazolio y triazolio ( $\delta = 9.0\text{-}10.0$  ppm), lo que indica la adición exitosa del electrófilo en la posición carbénica (**C2** y **C5**). Así mismo, fue posible observar la aparición de nuevas señales en las zonas aromática y alifática pertenecientes al nuevo mesitilo. Por otro lado, en los espectros de RMN de <sup>13</sup>C se destacan las señales correspondientes al carbono **C2** del ligante **3** ( $\delta = 129.61$  ppm) y al carbono **C5** del ligante **4** ( $\delta = 153.76$  ppm). De igual manera, se observa un incremento en el número de señales en ambos ligantes, que corresponden a los carbonos del mesitilo fragmento N<sub>3</sub>Mes (Figuras 30 y 31).

Es importante destacar que el ligante **3** mostró ser altamente sensible al aire y la humedad, característica que puede ser observada a simple vista por la pérdida de su característico color amarillo brillante. Esto demuestra la estabilidad mejorada que se obtiene al emplear precursores de tipo mesoiónico en el diseño de betaína.



**Figura 30.** Espectros de RMN (400 MHz) de  $^1\text{H}$  (izquierda) y  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, derecha) del ligante zwitteriónico **3** en  $\text{CDCl}_3$ .

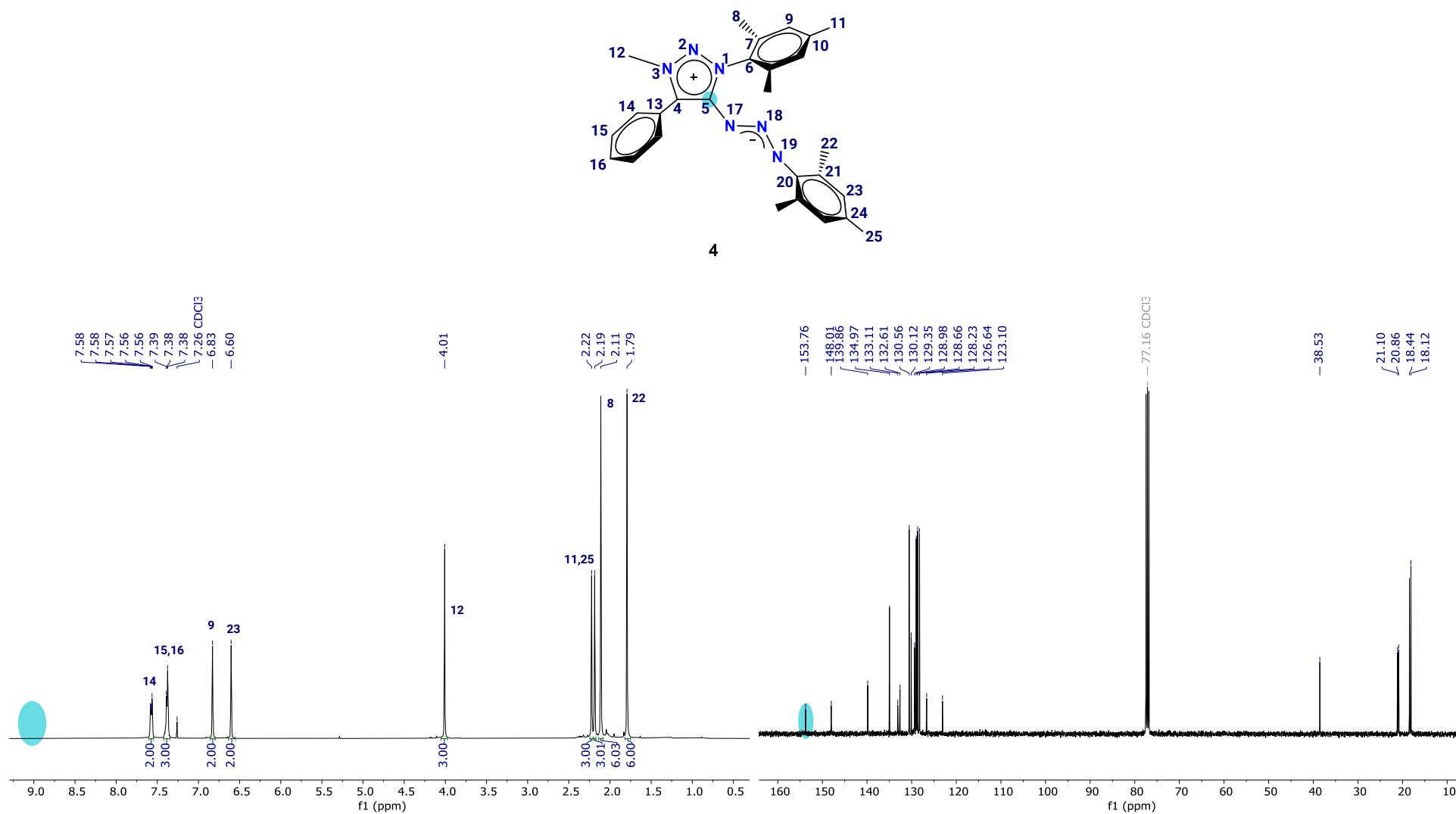


Figura 31. Espectros de RMN (400 MHz) de <sup>1</sup>H (izquierda) y <sup>13</sup>C (100 MHz, derecha) del ligante zwitteriónico **4** en CDCl<sub>3</sub>.

## 7. CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se realizó la síntesis de una nueva serie de complejos de antimonio(III) y bismuto(III) soportados por ligantes zwitteriónicos de tipo NHC•CSNPh y MIC•CSNPh.

Los ligantes **1** y **2** se sintetizaron mediante la desprotonación *in situ* de las respectivas sales de imidazolio y triazolio en presencia de KHMDs y el electrófilo SCNPh, obteniéndose altos rendimientos. La adición exitosa del electrófilo fue confirmada mediante espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , siendo indicadores clave en cada uno la desaparición del protón ácido en la posición carbénica ( $\delta = 9.0\text{-}10.0$  ppm) y la aparición de una señal a  $\delta = 164.35$  en **1** y  $\delta = 167.79$  ppm en **2** perteneciente al carbono ipso del fragmento SCNPh, respectivamente.

Los nuevos complejos de tipo clásico (**1a**, **1b**) y mesoiónico (**2a** y **2b**) se sintetizaron a partir de la reacción de las sales halogenadas  $\text{SbCl}_3$  y  $\text{BiCl}_3$  con el respectivo ligante zwitteriónico. Su formación fue confirmada mediante espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y un estudio complementario de HSQC. El cambio de desplazamiento hacia frecuencias más altas de las señales pertenecientes al fenilo del fragmento SCNPh en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , y de los carbonos ipso **C12** y **C22** del fragmento SCNPh en los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  en los complejos con respecto a los ligantes **1** y **2** indicaron la obtención de los productos deseados.

Para continuar explorando la funcionalización de los NHCs y MICs, se sintetizaron las betaínas **3** y **4**, empleando  $\text{N}_3\text{Mes}$  como electrófilo. A diferencia de otros aductos reportados, estos mostraron ser fotosensibles. Además, se confirmó nuevamente que el aducto mesoiónico presenta mayor estabilidad en comparación con el clásico, puesto que es estable al aire y en solución. Se pretende continuar estudiando su reactividad al emplearlos como ligantes en la generación de nuevos complejos.

La síntesis de los ligantes y complejos descritos en este trabajo demuestra el potencial de los ligantes zwitteriónicos de tipo betaína como plataformas de estabilización para los elementos más pesados del bloque principal. Además, la metodología establecida demostró ser eficiente, al obtenerse porcentajes de

rendimiento altos con mínimos pasos de purificación. Por ello, esta investigación no solo contribuirá a llenar un vacío de conocimiento en la química de antimonio y bismuto, sino que también incentivará el diseño de nuevos ligantes zwitteriónicos y aductos con elementos poco convencionales.

## 8. REFERENCIAS

1. Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbaï, F.; Bertrand, G. Stable Carbenes. *Chemical Reviews*, 2000, **100** (1), 39-92.
2. Conejero, S. Carbenos estables con estructura electrónica de tipo singlete: una nueva y excepcional familia de ligandos. *Anales de Química*, 2009, **105**, 25-32.
3. Igau, A.; Grutzmacher, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. Analogous  $\alpha,\alpha'$ -Bis-Carbenoid Triply Bonded Species: Synthesis of a Stable  $\lambda^3$ -Phosphino Carbene- $\lambda^5$ -Phosphaacetylene. *Journal of the American Chemical Society*, 1988, **110** (19), 6463-6466.
4. Igau, A.; Grutzmacher, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. [Bis (diisopropylamino) phosphino] trimethylsilylcarbene: a stable nucleophilic carbene. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1989, **28**, 621-622.
5. Nesterov, V.; Reiter, D.; Bag, P.; Frisch, P.; Holzner, R.; Porzelt, A.; Inoue, S. NHCs in main group chemistry, 2018, *Chemical reviews*, **118**(19), 9678-9842.
6. Hopkinson, M.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. An overview of N-heterocyclic carbenes. *Nature*, 2014, **510**(7506), 485-496.
7. Öfele, K. 3-Dimethyl-4-imidazolinylyliden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer Übergangsmetall-carben-komplex. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1968, **12** (3), 42-43.
8. Wanzlick, H.; Schönherr, H. Direct synthesis of a mercury salt-carbene complex. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1968, **7** (2), 141-142.
9. Arduengo, A.; Harlow, R.; Kline, M. A Stable Crystalline Carbene. *Journal of the American Chemical Society*, 1991, **113** (1), 361-363.
10. Raja, P.; Revathi, S.; Ghatak, T. Recent Advances of Imidazolin-2-iminato in Transition Metal Chemistry. *Engineered Science*, 2020, **12**, 23-37.



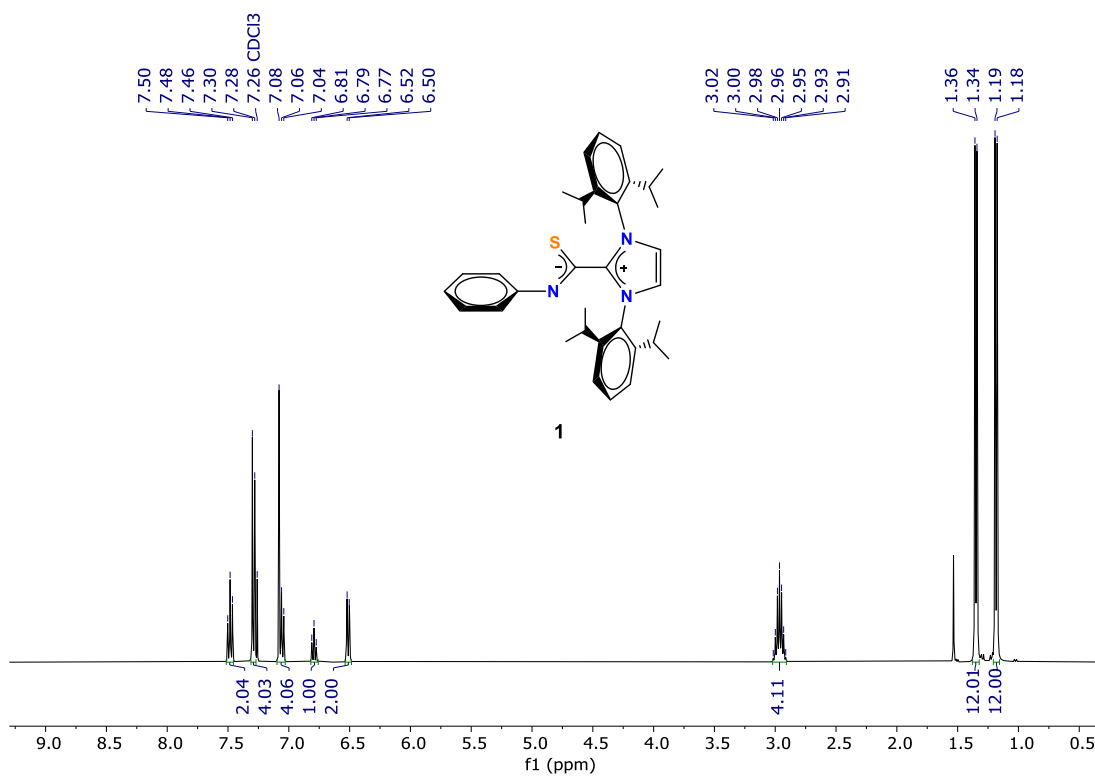
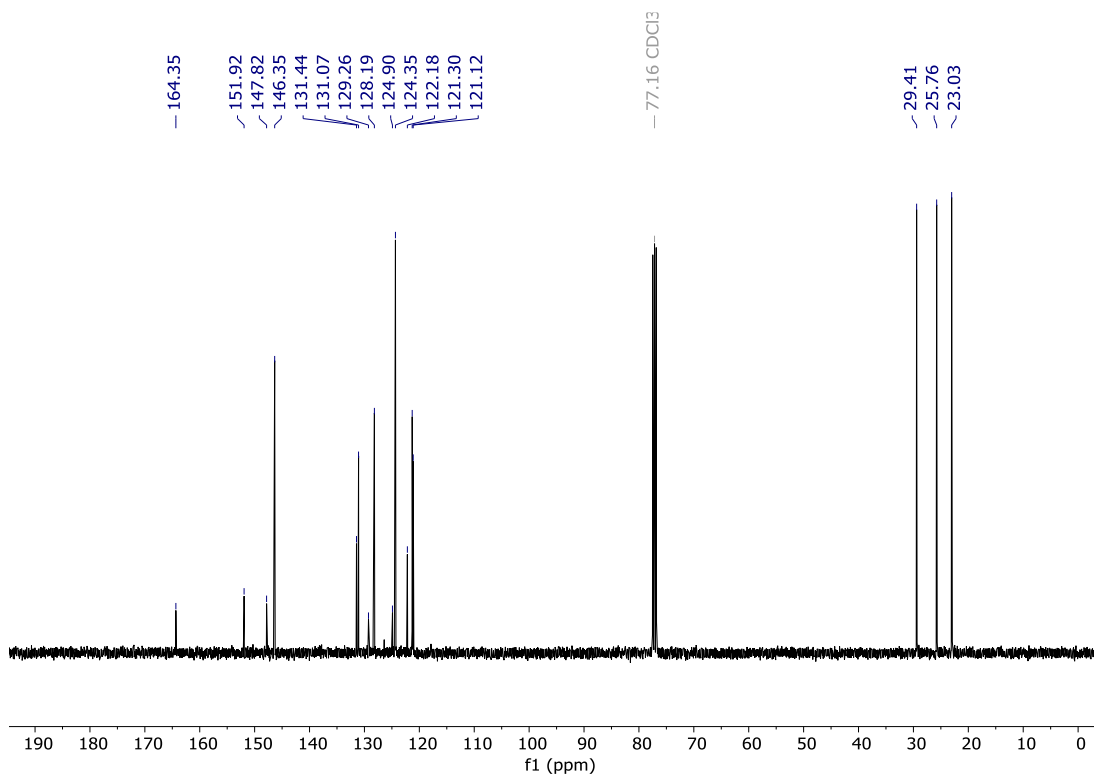
11. Jalal, M.; Hammouti, B.; Touzani, R.; Aouniti, A.; Ozdemir, I. Metal-NHC heterocycle complexes in catalysis and biological applications: Systematic review. *Materials Today: Proceedings*, 2020, **31**, S122-S129.
12. Guisado-Barrios, G.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. 1H-1,2,3-Triazol-5-ylidenes: readily available mesoionic carbenes. *Accounts of Chemical Research*, 2018, **51**(12), 3236-3244.
13. Guisado-Barrios, G.; Bouffard, J.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. Crystalline 1H-1,2,3-Triazol-5-ylidenes: New Stable Mesoionic Carbenes (MICs). *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**, 4759–4762.
14. Gründemann, S.; Kovacevic, A.; Albrecht, M.; Robert, J. W. F.; Crabtree, H. Abnormal binding in a carbene complex formed from an imidazolium salt and a metal hydride complex. *Chemical Communications*, 2001, **21**, 2274-2275.
15. (a) Han, Y.; Huynh, H. V.; Tan, G. K. Palladium(II) Pyrazolin-4-ylidenes: Remote N-Heterocyclic Carbene Complexes and Their Catalytic Application in Aqueous Suzuki-Miyaura Coupling. *Organometallics*, 2007, **26**(25), 6581-6585. (b) Han, Y.; Lee, L. J.; Huynh, H. V. Palladium(II) pyrazolin-4-ylidenes: Substituent effects on the formation and catalytic activity of pyrazole-based remote NHC complexes. *Organometallics*, 2009, **28**(18), 2778-2786. (c) Han, Y.; Lee, L.; Huynh, H. Pyrazole-Derived Remote Dicarbenes: Versatile Ligands for Di- And Tetranuclear Complexes. *Chemistry: A European Journal*, 2009, **16**(3), 771-773.
16. Mathew, P.; Neels, A.; Albrecht, M. 1,2,3-Triazolylidenes As Versatile Abnormal Carbene Ligands for Late Transition Metals. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130** (41), 13534-13535.
17. McNaught, A. D.; Wilkinson, A. IUPAC Compendium of chemical terminology, 3rd ed.; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 2006.
18. Beverina, L., & Pagani, G. A.  $\pi$ -Conjugated zwitterions as paradigm of donor–acceptor building blocks in organic-based materials. *Accounts of Chemical Research*, 2014, **47**(2), 319-329.

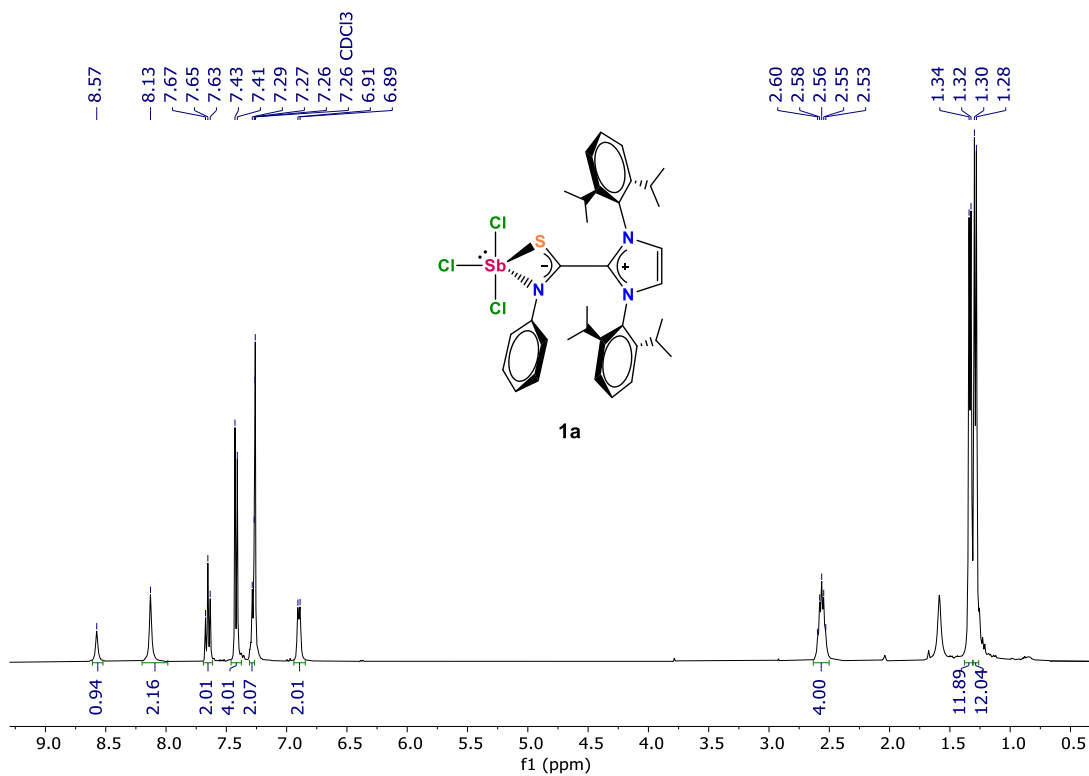
19. Lamb, J. R.; Brown, C.; Johnson, J. N-Heterocyclic carbene–carbodiimide (NHC–CDI) betaine adducts: synthesis, characterization, properties, and applications. *Chemical Science*, 2021, **12**(8), 2699-2715.
20. Delaude, L. The Chemistry of Azolium-Carboxylate Zwitterions and Related Compounds: A Survey of the Years 2009–2020. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2020, **362**(16), 3259-3310.
21. Schössler, W.; Regitz, M. Stabile Dipole aus 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-bimidazolidinyliden und Acyliso- bzw. Acylisothiocyanaten. *Chemische Berichte*, 1974, **107**(6), 1931-1948.
22. Kuhn, N.; Steimann, M.; Weyers, G. Synthesis and properties of 1, 3-diisopropyl-4, 5-dimethylimidazolium-2-carboxylate. A stable carbene adduct of carbon dioxide. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section Ba Journal of Chemical Sciences*, 1999, **54**(4), 427-433.
23. Duong, H. A.; Tekavec, T. N.; Arif, A. M.; Louie, J. Reversible carboxylation of N-heterocyclic carbenes. *Chemical communications*, 2004, (1), 112-113.
24. Delaude, L. The Chemistry of Azolium-Carboxylate Zwitterions and Related Compounds: a Survey of the Years 2009–2020. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2020, **362**(16), 3259-3310.
25. Zhenhong, W.; Wenbiao, Z.; Guangming, L.; Feng, X.; Yingxuan, M.; Hu, C. Carboxylation of N-heterocyclic carbenes with carbon dioxide and their tantalum complexes with high oxidation. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2016, **808**, 104-108.
26. Winberg, H. E.; Coffman, D. D. Chemistry of peraminoethylenes. *Journal of the American Chemical Society*, 1965, **87**(12), 2776-2777.
27. Elorriaga, D.; Parra-Cadenas, B.; Pérez-Ramos, P.; Soengas, R. G.; Carrillo-Hermosilla, F.; Rodríguez-Solla, H. Imidazol(in)ium-2-Thiocarboxylate Zwitterion Ligands: Structural Aspects in Coordination Complexes. *Crystals*, 2023, **13**(9), 1304.

28. Beltrán, T. F.; Zaragoza, G.; Delaude, L. Mono- and bimetallic manganese-carbonyl complexes and clusters bearing imidazol(in)ium-2-dithiocarboxylate ligands. *Dalton Transactions*, 2017, **46**(6), 1779-1788.
29. Takamizawa, A.; Matsumoto, S.; Sakai, S. Addition Reaction of 3-Substituted-4-methyl-5-(2-hydroxy) ethyl-thiazolium Salt with Diaryl Carbodiimide. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 1974, **22**(2), 299-304.
30. Kuhn, N.; Steimann, M.; Weyers, G.; Henkel, G. 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-N, N'-diisopropylamidinat, ein neuartiges Retain [1]/1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-N, N'-diisopropylamidinate, a Novel Betaine [1]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1999, **54**(4), 434-440.
31. Zhukhovitskiy, A. V.; Geng, J.; Johnson, J. A. Cycloelimination of Imidazolidin-2-ylidene N-Heterocyclic Carbenes: Mechanism and Insights into the Synthesis of Stable "NHC-CDI" Amidinates. *Chemistry—A European Journal*, 2015, **21**(15), 5685-5688.
32. Martínez-Prieto, L. M.; Urbaneja, C.; Palma, P.; Cámpora, J.; Philippot, K.; Chaudret, B. A betaine adduct of N-heterocyclic carbene and carbodiimide, an efficient ligand to produce ultra-small ruthenium nanoparticles. *Chemical Communications*, 2015, **51**(22), 4647-4650.
33. Gallagher, N. M.; Zhukhovitskiy, A. V.; Nguyen, H. V. T.; Johnson, J. A. Main-Chain Zwitterionic Supramolecular Polymers Derived from N-Heterocyclic Carbene-Carbodiimide (NHC-CDI) Adducts. *Macromolecules*, 2018, **51**(8), 3006-3016.
34. Baishya, A.; Kumar, L.; Barman, M. K.; Peddaraio, T.; Nembenna, S. Air Stable N-Heterocyclic Carbene-Carbodiimide ("NHC-CDI") Adducts: Zwitterionic Type Bulky Amidinates. *Chemistry Select*, 2016, **1**(3), 498-503.
35. Gallagher, N. M.; Ye, H. Z.; Feng, S.; Lopez, J.; Zhu, Y. G.; Van Voorhis, T.; Johnson, J. A. An N-Heterocyclic-Carbene-Derived Distonic Radical Cation. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59**(10), 3952-3955.

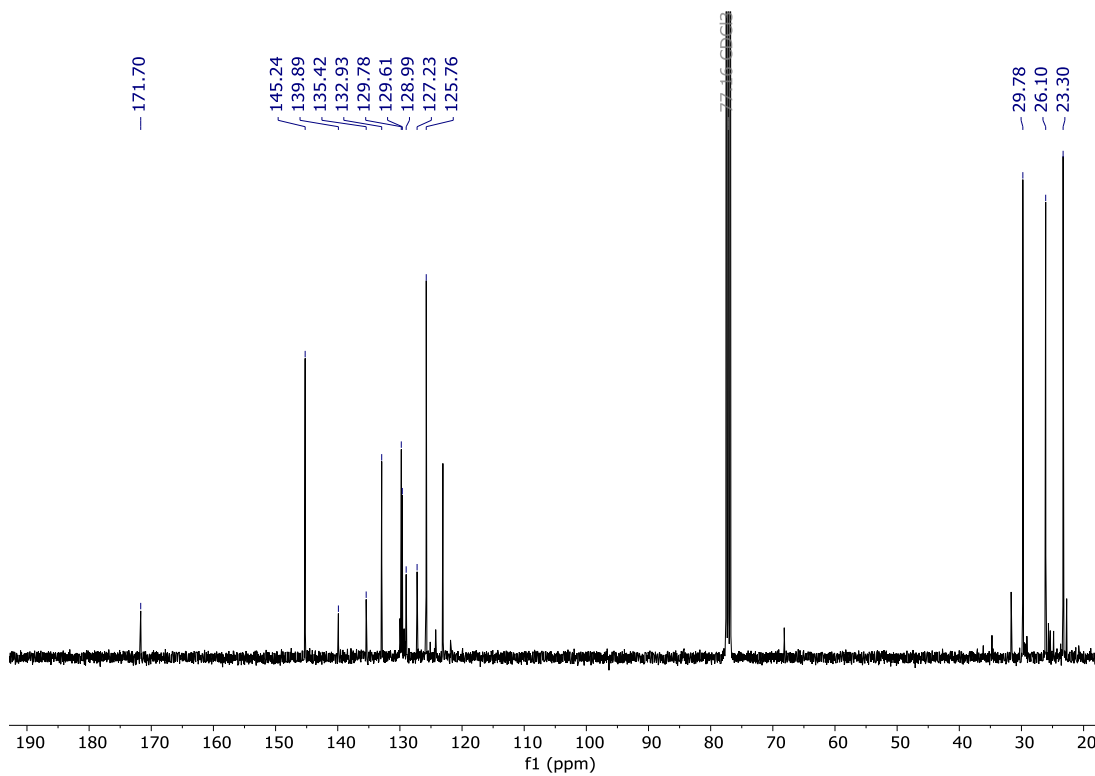
36. Baishya, A.; Kumar, L.; Barman, M. K.; Biswal, H. S.; Nembenna, S. N-Heterocyclic Carbene–Carbodiimide (“NHC–CDI”) Adduct or Zwitterionic-Type Neutral Amidinate-Supported Magnesium (II) and Zinc (II) Complexes. *Inorganic Chemistry*, 2017, **56**(16), 9535-9546.
37. Doddi, A.; Peters, M.; Tamm, M. N-heterocyclic carbene adducts of main group elements and their use as ligands in transition metal chemistry. *Chemical reviews*, 2019, **119**(12), 6994-7112.
38. Deka, R.; Orthaber, A. Carbene chemistry of arsenic, antimony, and bismuth: origin, evolution and future prospects. *Dalton Transactions*, 2022, **51**(22), 8540-8556.
39. Arduengo, A.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Mahler, W.; Marshall, W. J. A tris (trifluoromethyl) antimony adduct of a nucleophilic carbene: Geometric distortions in carbene adducts. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1999, **625**(11), 1813-1817.
40. Dorsey, C. L.; Mushinski, R. M.; Hudnall, T. W. Metal-Free Stabilization of Monomeric Antimony (I): A Carbene-Supported Stibinidene. *Chemistry–A European Journal*, 2014, **20**(29), 8914-8917.
41. Sidiropoulos, A.; Osborne, B.; Simonov, A. N.; Dange, D.; Bond, A. M.; Stasch, A.; Jones, C. Expanded ring N-heterocyclic carbene adducts of group 15 element trichlorides: synthesis and reduction studies. *Dalton Transactions*, 2014, **43**(39), 14858-14864.
42. Philipp, M. S.; Krahfuss, M. J.; Radacki, K.; Radius, U. N-Heterocyclic Carbene and Cyclic (Alkyl)(amino) carbene Adducts of Antimony (III). *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, (38), 4007-4019.
43. Aprile, A.; Corbo, R.; Tan, K. V.; Wilson, D. J.; Dutton, J. L. The first bismuth–NHC complexes. *Dalton Transactions*, 2014, **43**(2), 764-768.

44. Waters, J. B.; Chen, Q.; Everitt, T. A.; Goicoechea, J. M. N-Heterocyclic carbene adducts of the heavier group 15 tribromides. Normal to abnormal isomerism and bromide ion abstraction. *Dalton Transactions*, 2017, **46**(36), 12053-12066.
45. Ho, L. P.; Tamm, M. Stabilization of a bismuth–bismuth double bond by anionic N-heterocyclic carbenes. *Dalton Transactions*, 2021, **50**(4), 1202-1205.
46. Schönherr, H.; Wanzlick, H. Chemie nucleophiler Carbene, XX HX-Abspaltung aus 1,3-Diphenyl-imidazoliumsalzen. Quecksilbersalz-Carben-Komplexe. *Chemische Berichte*, 1970, **103**(4), 1037-1046.
47. Delaude, L. Betaine adducts of N-heterocyclic carbenes: synthesis, properties, and reactivity. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, (13), 1681-1699.
48. Enders, D.; Breuer, K.; Runsink, J.; Henrique Teles, J. Chemical Reactions of the Stable Carbene 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene. *Liebigs Annalen*, 1996, (12), 2019-2028.
49. Rungthanaphatsophon, P.; Gremillion, A. J.; Wang, Y.; Kelley, S. P.; Robinson, G. H.; Walensky, J. R. Structure of copper (I) and silver (I) complexes with zwitterionic ligands derived from N-Heterocyclic Carbenes. *Inorganica Chimica Acta*, 2021, **514**, 120033.
50. Hintermann, L. Expedient syntheses of the N-heterocyclic carbene precursor imidazolium salts IPr· HCl, IMes· HCl and IXY· HCl. *Beilstein journal of organic chemistry*, 2007, **3**(1), 22.
51. Bräse, S.; Gil, C.; Knepper, K.; Zimmermann, V. Organic azides: an exploding diversity of a unique class of compounds. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, **44**(33), 5188-5240.
52. George, T.; Grant, T.; Munhoz, I.; Do, T.; Masuda, J. Group 11 complexes of a bulky triazene ligand. *Dalton Transactions*, 2024, **53**(31), 13107-13118.

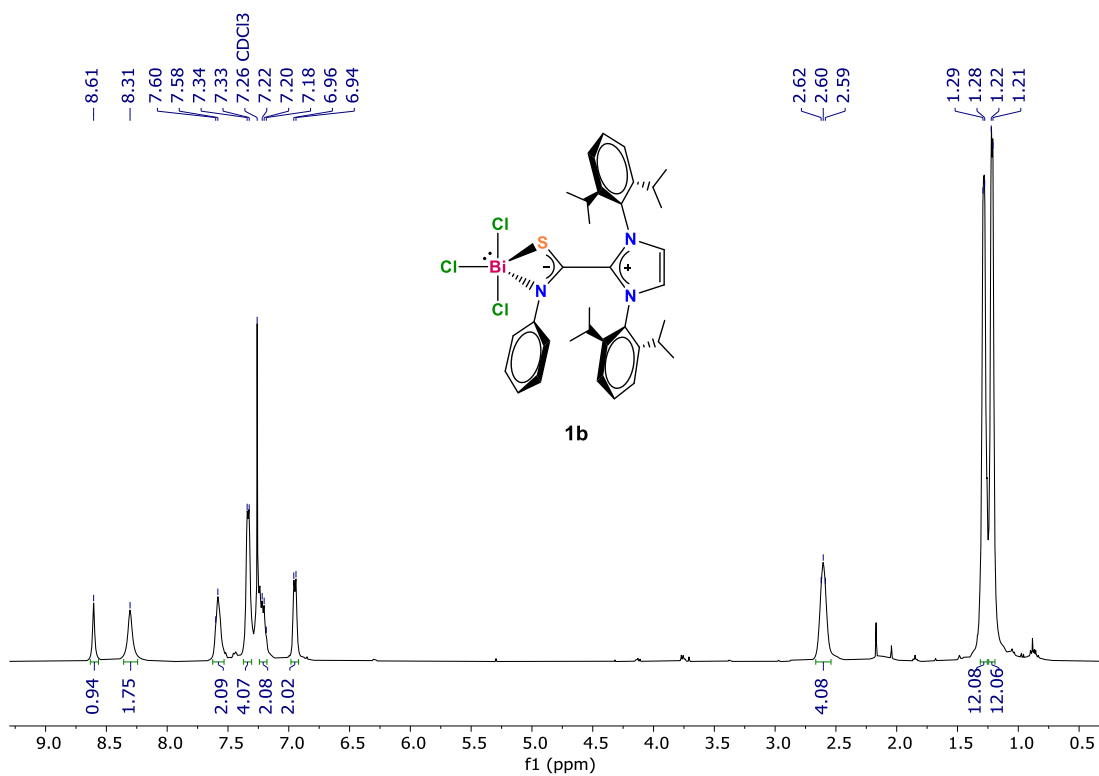
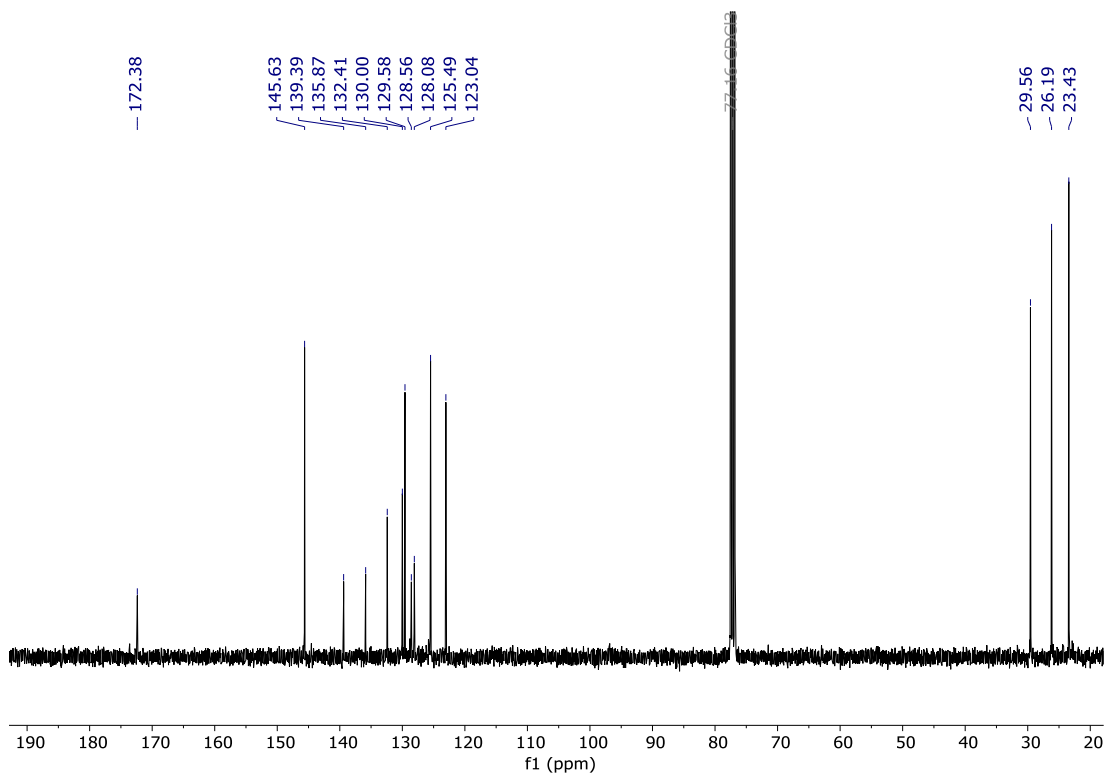
9. ANEXOS. ESPECTROS DE RMN DE  $^1\text{H}$  Y  $^{13}\text{C}$ Espectro RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del ligante zwitteriónico 1.Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del ligante zwitteriónico 1.



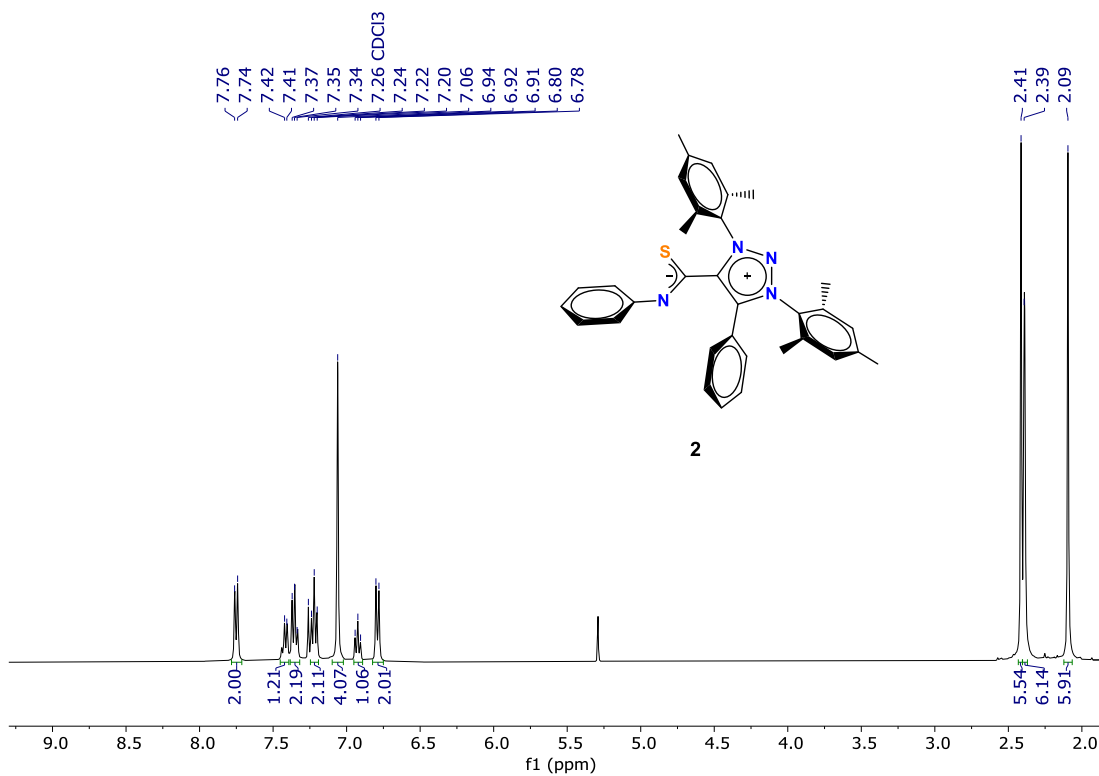
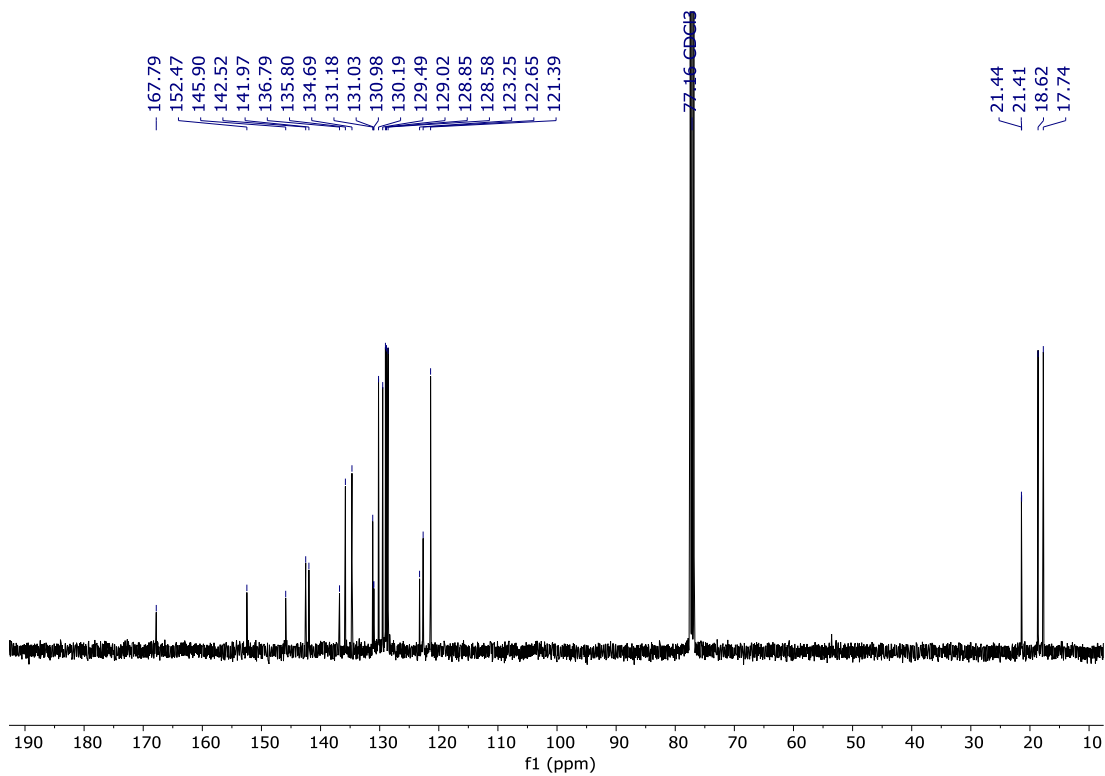
Espectro RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del complejo  $\text{NHC}\cdot\text{CSNAr}\cdot\text{SbCl}_3$  **1a**.

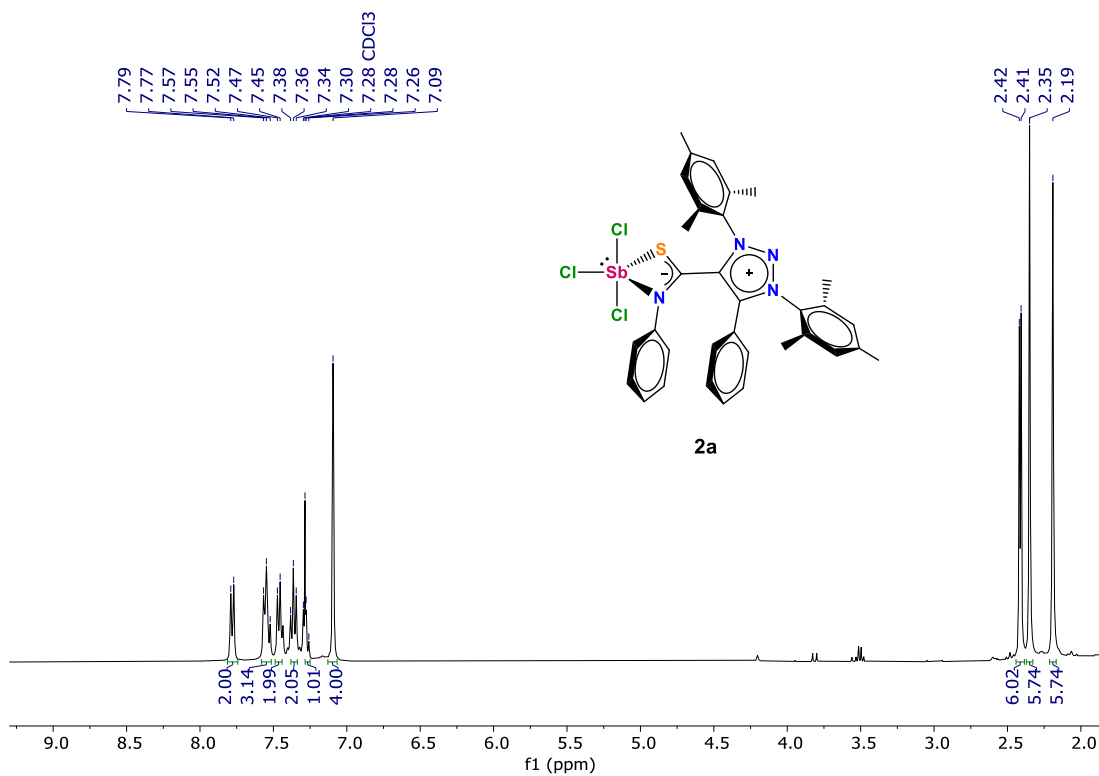


Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del complejo  $\text{NHC}\cdot\text{CSNAr}\cdot\text{SbCl}_3$  **1a**.

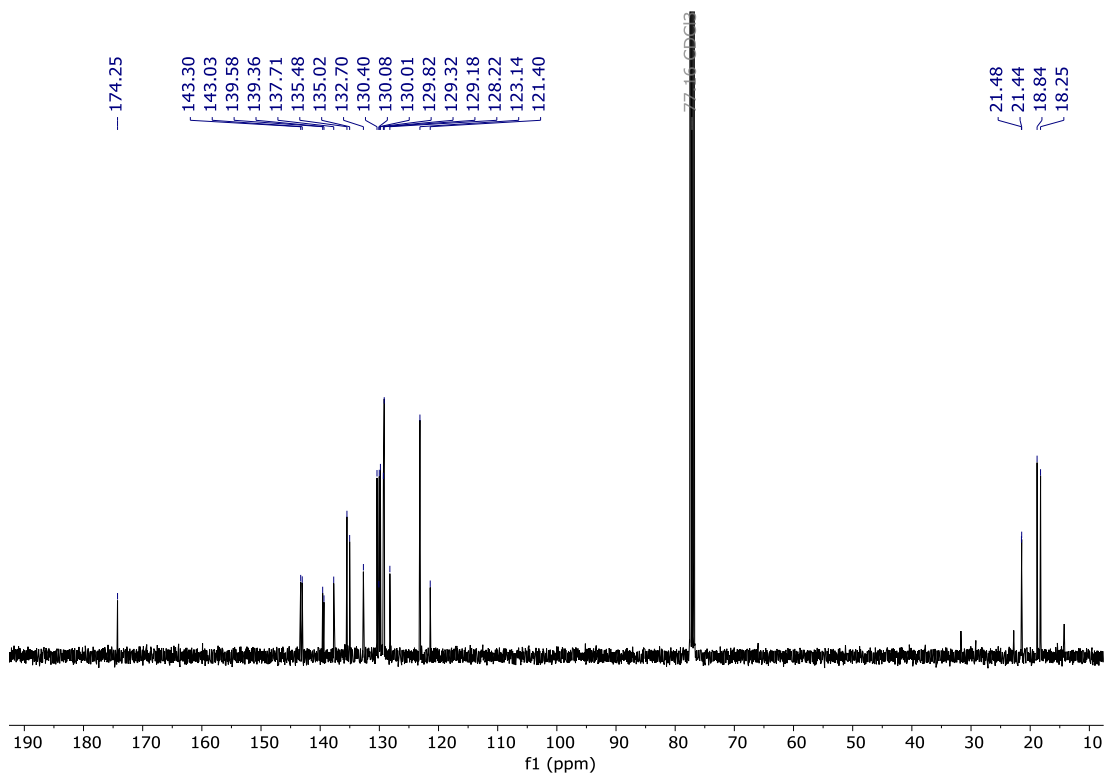
Espectro RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) del complejo NHC•CSNAr•BiCl<sub>3</sub> **1b**.Espectro RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) del complejo NHC•CSNAr•BiCl<sub>3</sub> **1b**.



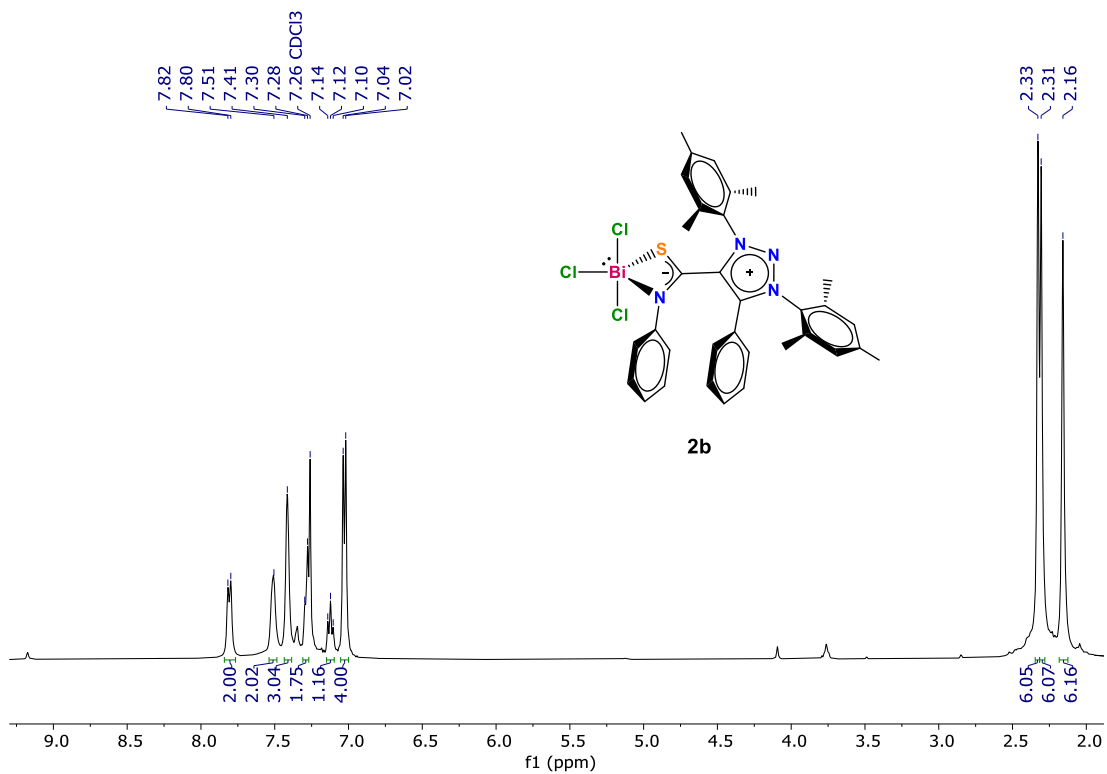
Espectro RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del ligante zwitteriónico 2.Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del ligante zwitteriónico 2.



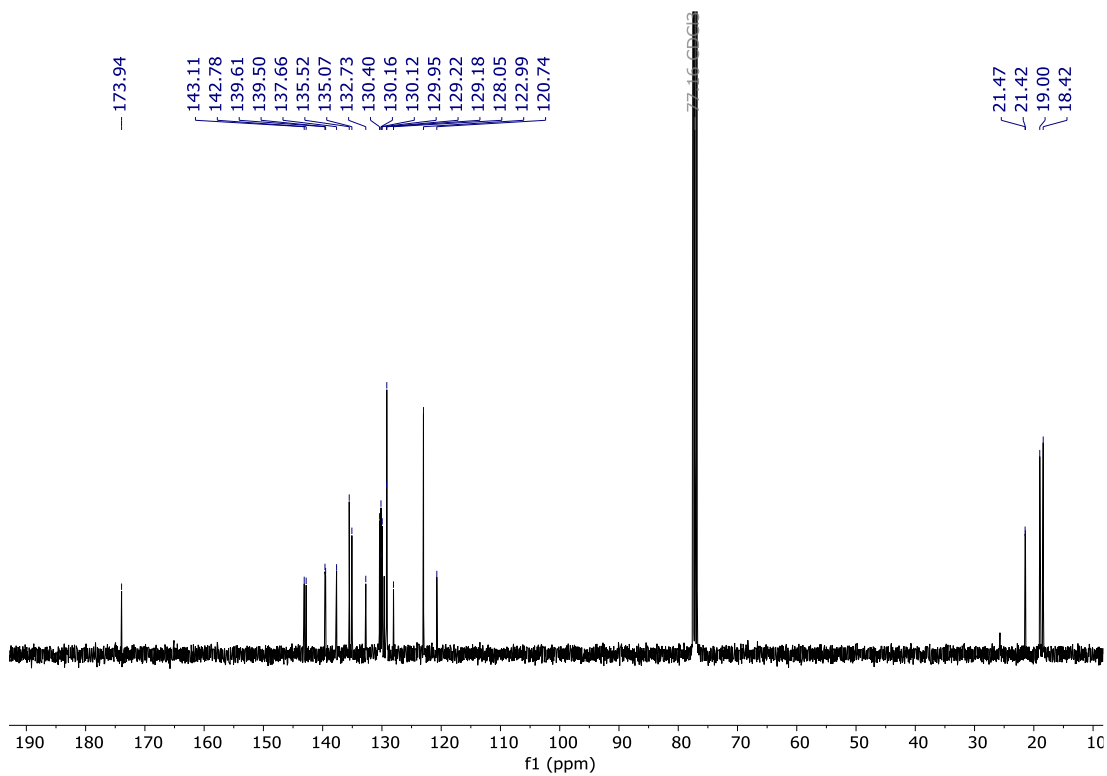
Espectro RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) del complejo MIC•CSNAr•SbCl<sub>3</sub> **2a**.



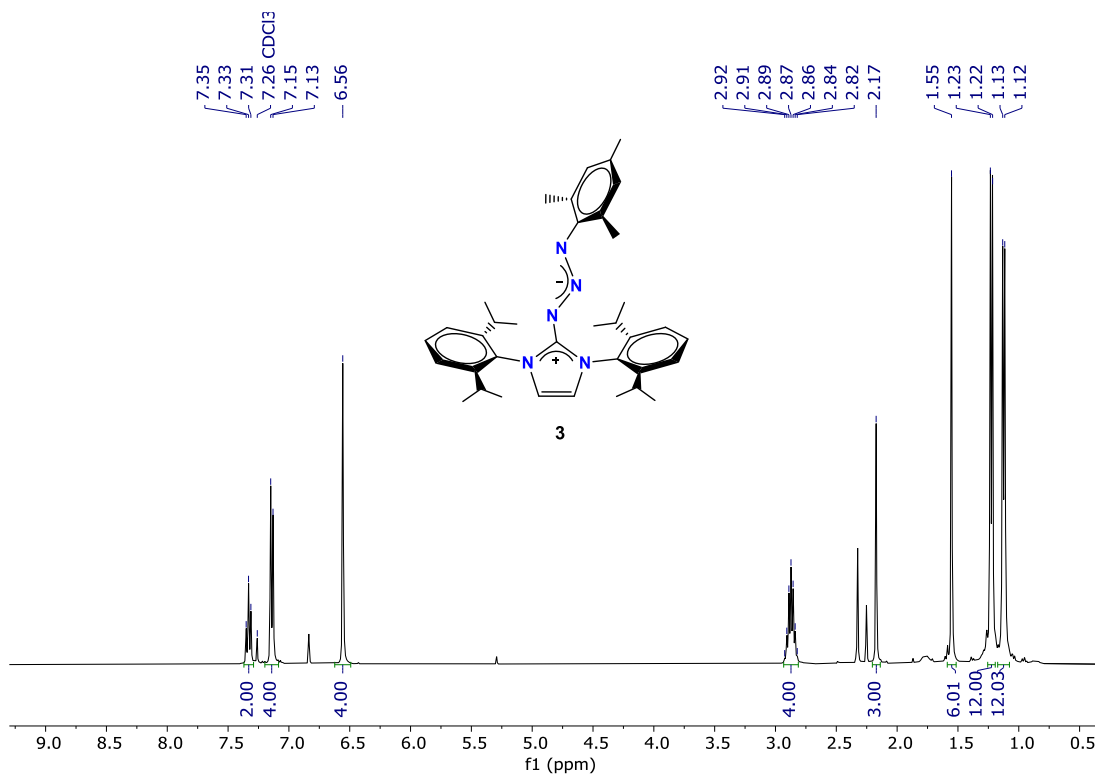
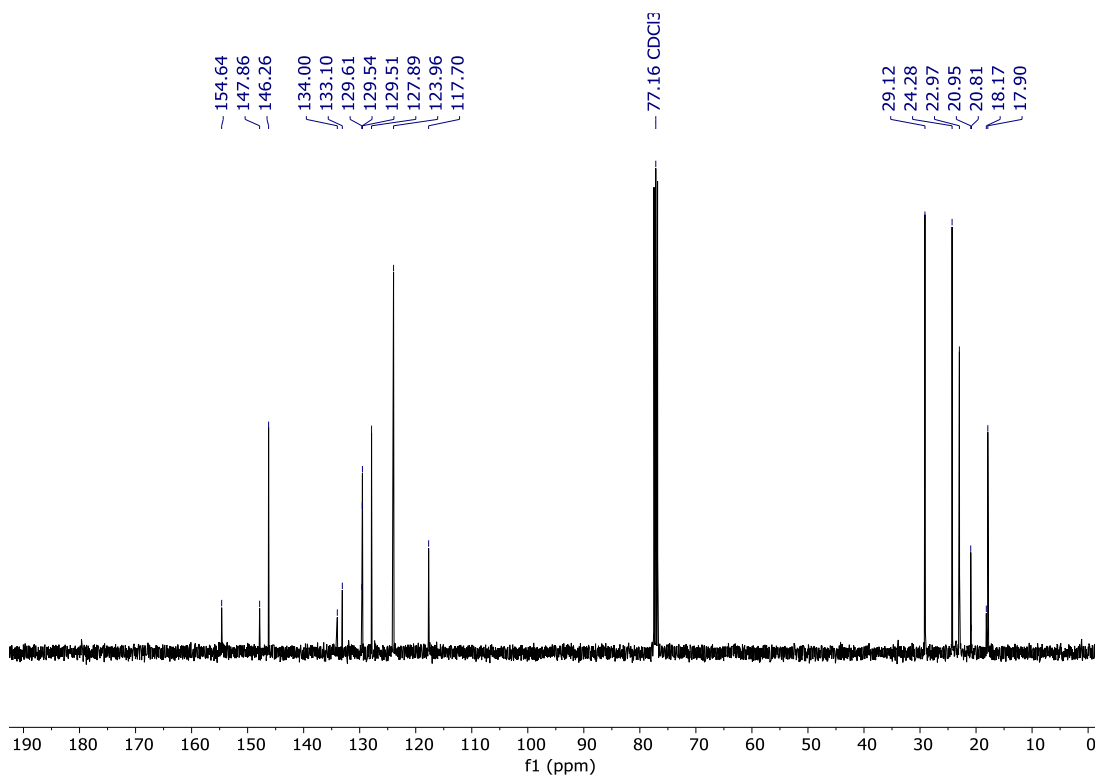
Espectro RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) del complejo MIC•CSNAr•SbCl<sub>3</sub> **2a**.

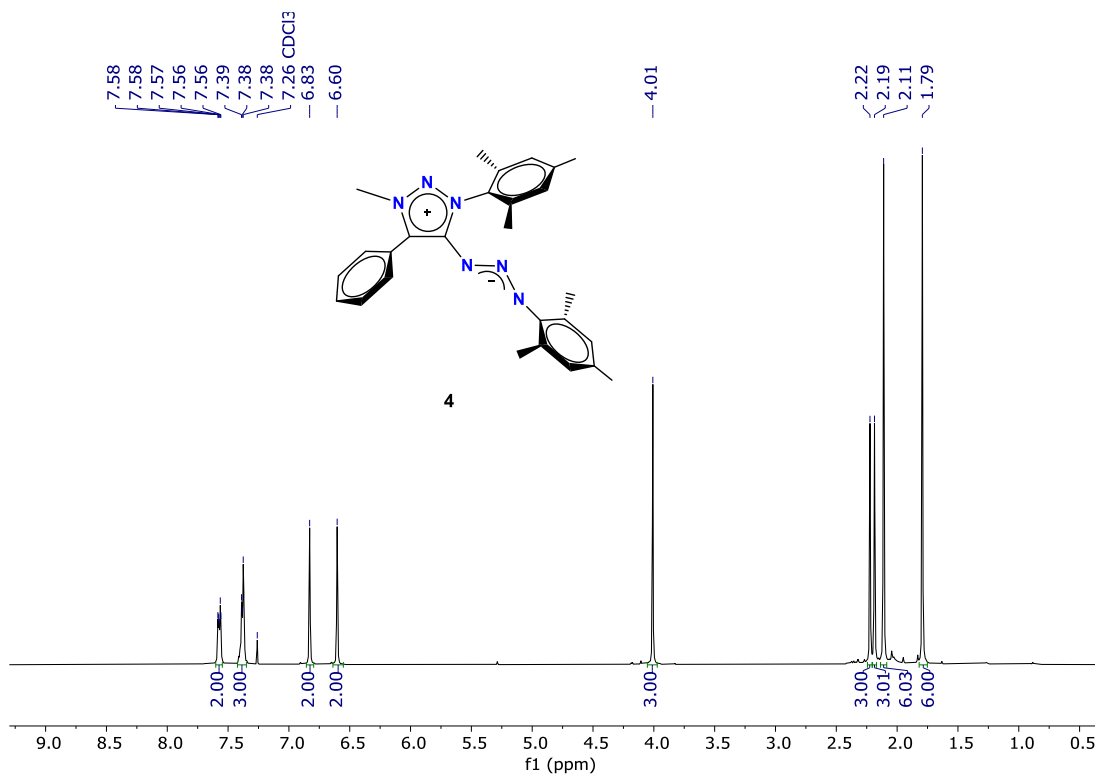


Espectro RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) del complejo MIC•CSNAr•BiCl<sub>3</sub> **2b**.

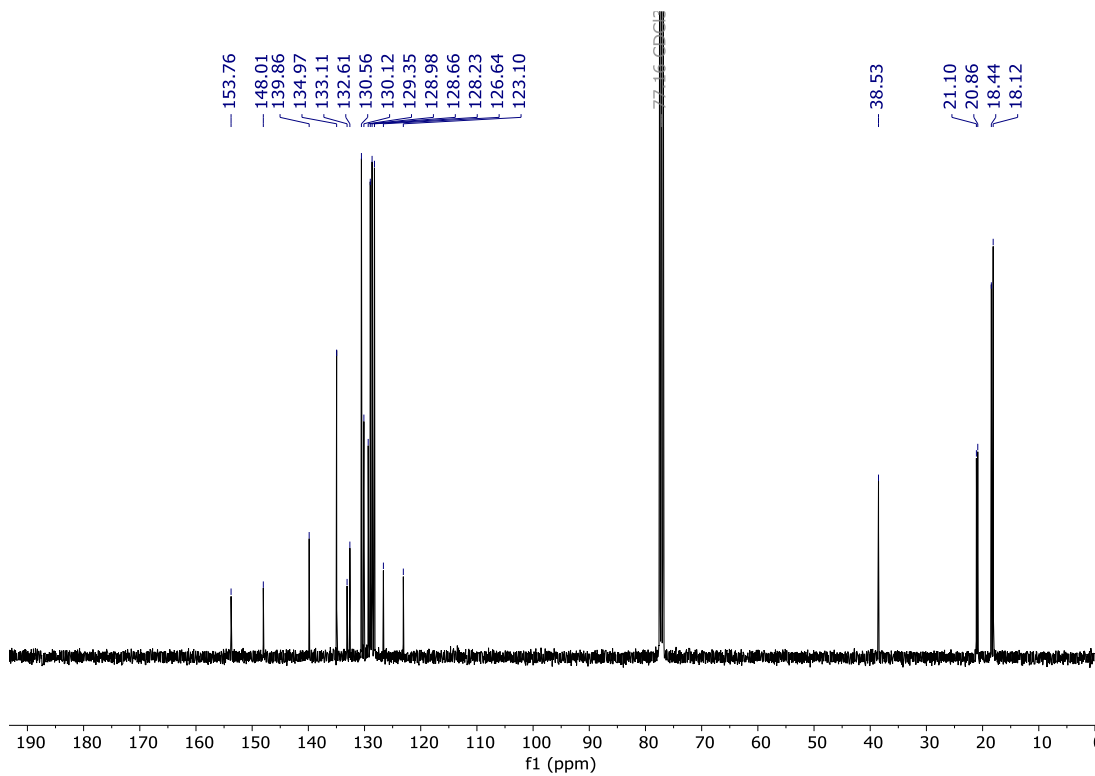


Espectro RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) del complejo MIC•CSNAr•BiCl<sub>3</sub> **2b**.

Espectro RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) del ligante zwitteriónico **3**.Espectro RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) del ligante zwitteriónico **3**.



Espectro RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) del ligante zwitteriónico 4.



Espectro RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) del ligante zwitteriónico 4.