



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA**

**LICENCIATURA EN QUÍMICA**

**TESIS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SALES DE  
IMIDAZOLIO CON SUSTITUYENTES  
ISOPROPILBENCIOLO PARA LA FORMACIÓN DE  
CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS DE Ag(I)**

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

**PRESENTA**

**Nora Anitzia Labra González**

**Director**

**Dr. Francisco Javier Zuno Cruz**

**Codirectora**

**Dra. Gloria Sánchez Cabrera**

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



Mineral de la Reforma, Hgo., a 3 de diciembre de 2024

Número de control: ICBI-D/2357/2024  
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 **Nora Anitzia Labra González**, quien presenta el trabajo de titulación **“Síntesis y caracterización de sales de imidazolio con sustituyentes isopropilbencilo para la formación de carbenos N-heterocíclicos de Ag(I)”**, después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

**Presidente:** Dra. Verónica Salazar Pereda

**Secretario:** Dr. Salvador Pérez Estrada

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

**Suplente:** Dra. Gloria Sánchez Cabrera

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

Atentamente  
“Amor, Orden y Progreso”

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez  
Director del ICBI



GVR/YCC

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184  
Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001  
direccion\_icbi@uaeh.edu.mx  
vergarar@uaeh.edu.mx



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

Y como parte de los siguientes proyectos:

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

Con la asesoría experimental del M. en C. Alfredo Molina Pérez

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

---

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

“XI Encuentro de Química Inorgánica 2023” con el trabajo titulado “*Síntesis de sales de imidazolio con sustituyentes isopropilbencilo útiles para la formación complejos NHC de Ag(I)*”. Labra González Nora Anitzia, Zuno Cruz, Francisco Javier; Sánchez Cabrera, Gloria\*. Universidad Tecnológica de San Juan del Río, San Juan del Río, Querétaro, del 14 al 17 de agosto de 2023.

# Agradecimientos

Este trabajo se lo dedico principalmente a mi mamá, la mujer que a pesar de las adversidades que le ha dado la vida ha sabido como salir adelante, ella es mi fuente de admiración y mi fortaleza. Gracias por tanto mami, por confiar en mí y en mis sueños. Por estar conmigo en las noches de desvelo durante la pandemia, por sonreír y festejar cuando pasaba las materias, por ser la amiga que tanto necesite, por esto y mucho más, gracias mami.

A mi abuela Carmen, mi viejecita hermosa, a esa mujer luchona que me enseñó lo fuerte que puede llegar a ser una mujer, aquella que me cuidó cuando mi mamá no podía, la que me regañaba cuando hacía alguna travesura, la mujer que desde mi infancia estuvo a mi lado, muchas gracias Tita.

A mis hermanos. Eric, gracias por impulsarme y ayudarme a cumplir un sueño más, sin querer te convertiste como un papá para mí, eres mi modelo a seguir. A Yenit, por ser la hermana que tanto necesito, por recordarme lo fuerte y capaz que soy, gracias por creer en mí, incluso en los días en los que yo estoy perdida. A Freddy, sabes, tú me enseñaste que no todo en la vida es la escuela, hay cosas que debemos aprender por nuestra cuenta, desde pequeños me protegiste y lo sigues haciendo hasta la fecha. Para Naydelin, mi dolor de cabeza jajaja, te quiero mucha hermanita, gracias por enseñarme la diversión, por todos los juegos locos y arriesgados que compartí a tu lado. A Celina, gracias por escucharme y ser esa persona que a pesar de la distancia siempre estas para apoyarme.

A mis sobrinos, Jennifer, Liam y Allison, mis pequeñas fortalezas. Los amo mucho.

A mi compañera de aventuras, Ailyn, gracias por escuchar mis tonterías, por estar conmigo en mis momentos de llanto de alguno que otro tropiezo escolar, gracias a ti los años de universidad fueron más divertidos. Eres esa amiga en la que a pesar de la distancia y de las adversidades siempre estará para escucharme.

Agradezco igual al Dr. Francisco, por aceptarme en el laboratorio, quizás no lo sepa, pero gracias a usted no deserte de la universidad, las palabras que me dijo cuando se terminó el primer semestre hicieron que me diera a mí misma otra oportunidad en la licenciatura. A la Dra. Gloria, gracias por atender cada una de mis dudas, y por estar de tras de mí. Gracias por todos los buenos momentos y todo el apoyo que me han brindado.

---

A mis compañeros de laboratorio Mary, Erick, Fer, David, Jharet, Milton, Alfredo, Benjamin, Pao, gracias por las risas en el laboratorio, hacían que el tiempo pasara volando. Por el tiempo que se tomaban en explicarme las cosas y darme tips de laboratorio.

Milton gracias a ti aprendí a leer y volver a leer un trabajo antes de entregarlo, aún me falta mucho por mejorar, pero poco a poco. David, Fer, Jharet, en ustedes encontré una muy bonita amistad en tan poco tiempo, gracias.

Alfredo, agradezco toda la paciencia que me brindaste, por enseñarme a no tenerle miedo a hacer cosas nuevas en el lab. La frase “no pasa nada” ayudo a calmar mis nervios en incontables ocasiones. Gracias.

A Erik y Danny, sus consejos me ayudaron a mejorar tanto en el aspecto académico como personal, Gracias.

# ÍNDICE

ÍNDICE .....	7
RESUMEN .....	9
ÍNDICE DE COMPUESTOS .....	10
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS .....	11
I.1 Introducción .....	12
I.2. Generalidades.....	13
I.2.1. Imidazol y sales cuaternarias de imidazolio. ....	13
I.2.2. Carbenos y sus propiedades electrónicas.....	14
I.2.3. Carbenos NHC de Ag(I) .....	15
I.3 Antecedentes .....	17
I.4 OBJETIVOS .....	20
I.4.1. Objetivo general .....	20
I.4.2. Objetivos específicos.....	20
II. Parte experimental.....	21
II.1. Materiales y reactivos. ....	21
II.2. Síntesis de compuestos .....	22
II.2.1 Cloruro de 1,3-bis(4-isopropilbencil)-1 <i>H</i> -imidazolio, {( <sup>i</sup> PrBc) <sub>2</sub> Imo}Cl (L <sub>1</sub> ). .	22
II.2.3. Cloruro de 1-metil-3-(4-isopropilbencil)-1 <i>H</i> -imidazolio, {(Me <sup>i</sup> PrBc)Imo}Cl (L <sub>2</sub> ). ....	23
II.2.2. Cloro{1,3-bis(4-isopropilbencil)-1 <i>H</i> -imidazolil}plata(I), [AgCl{( <sup>i</sup> PrBc) <sub>2</sub> Imil}] (1a).....	24
II.2.4. Cloro{1-metil-3-(4-isopropilbencil)-1 <i>H</i> -imidazolil}plata(I), [AgCl{(Me <sup>i</sup> PrBc)Imil}] (2a). ....	25
III. Discusión de resultados .....	26
III.1. Cloruro 1,3-bis(4-isopropilbencil)-1 <i>H</i> -imidazolio, {( <sup>i</sup> PrBc) <sub>2</sub> Imo}Cl (L <sub>1</sub> ).....	26
III.1.1. Caracterización por espectroscopía de IR de L <sub>1</sub> .....	26
III.1.2. Caracterización por RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} de L <sub>1</sub> . ....	27
III.1.3. Caracterización por difracción de rayos X de L <sub>1</sub> .....	30
III.2. Cloruro de 1-metil-3-(4-isopropilbencil)-1 <i>H</i> -imidazolio, {(Me <sup>i</sup> PrBc)Imo}Cl (L <sub>2</sub> ). ....	32
III.2.1 Caracterización por espectroscopía de IR de L <sub>2</sub> .....	32
III.2.2. Caracterización por RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} de L <sub>2</sub> . ....	33

III.2.3 Caracterización por espectrometría de HRMS de L <sub>2</sub> .....	37
III.3. Cloro{1,3-bis(4-isopropilbencil)-1 <i>H</i> -imidazolil}plata(I), [AgCl{(iPrBc) <sub>2</sub> Imil}] (1a). .....	37
III.3.1. Caracterización por espectroscopía de IR de 1a.....	37
III.3.2. Caracterización por RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} de 1a.....	38
III.3.3 Caracterización por espectrometría de HRMS de 1a.....	42
III.3.4. Caracterización por difracción de rayos X de 1a. ....	43
III.4. Cloro{1-metil-3-(4-isopropilbencil)-1 <i>H</i> -imidazolil}plata(I), [AgCl{(Me <sup>i</sup> PrBc)Imil}] (2a).....	44
III.4.1. Caracterización por espectroscopía de IR de 2a.....	44
III.4.2. Caracterización por RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} de 2a.....	45
IV. Conclusiones.....	49
V. Referencias .....	50

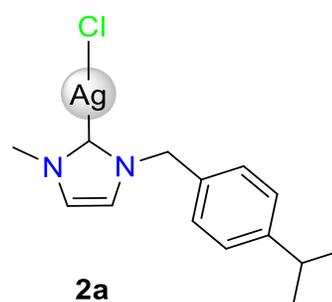
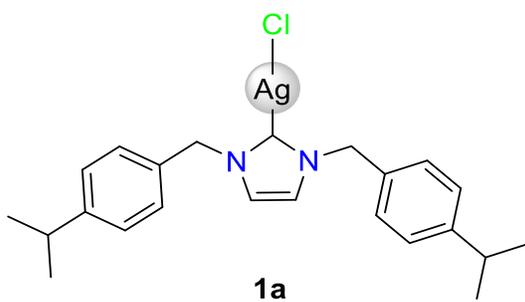
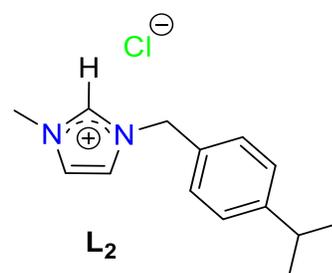
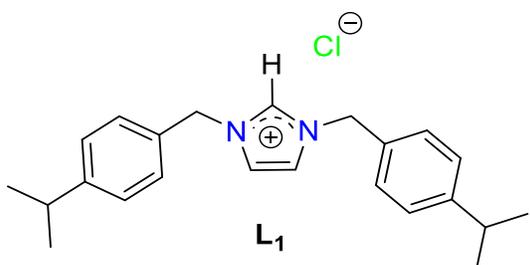
## RESUMEN

En este trabajo se describe la síntesis, de las sales de imidazólio cloruro de 1,3-bis(4-isopropilbencil)-1*H*-imidazolio ( $\{({}^i\text{PrBc})_2\text{Imo}\}\text{Cl}$ , **L<sub>1</sub>**) y cloruro de 1-metil-3-(4-isopropilbencil)-1*H*-imidazolio ( $\{(\text{Me}^i\text{PrBc})\text{Imo}\}\text{Cl}$ , **L<sub>2</sub>**) a partir de la reacción de 1-(clorometil)-4-isopropilbenceno con 1*H*-imidazol o 1-metilimidazol según corresponda.

También se reportan los estudios de reactividad de las sales sintetizadas con óxido de plata para la síntesis de los carbenos NHC-Ag(I), cloro{1,3-bis(4-isopropilbencil)-1*H*-imidazolil}plata(I) ( $[\text{AgCl}\{({}^i\text{PrBc})_2\text{Imil}]\}$ , **1a**) y cloro{1-metil-3-(4-isopropilbencil)-1*H*-imidazolil}plata(I) ( $[\text{AgCl}\{(\text{Me}^i\text{PrBc})\text{Imil}]\}$ , **2a**).

Se describe la caracterización espectroscópica de los todos los compuestos sintetizados mediante IR (Infrarrojo), RMN (Resonancia Magnética Nuclear) de  ${}^1\text{H}$  y  ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$  además del análisis por HRMS (Espectrometría de Masas de Alta Resolución) de la sal **L<sub>2</sub>** y el complejo **1a**. Se muestra la determinación estructural en el estado sólido por medio de DRX (Difracción de rayos X de monocristal) de la sal **L<sub>1</sub>** y el complejo **2a**.

## ÍNDICE DE COMPUESTOS



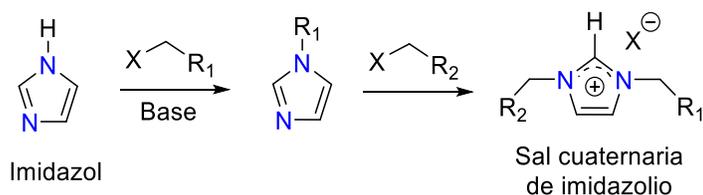
## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

$\Delta$	Calentamiento a temperatura de reflujo
°	Grados
°C	Grados centígrados
ACN	Acetonitrilo
Cy	Ciclohexilo
d	Señal doble
DCM	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difracción de rayos X de monocristal
ESI	Electrospray ionization(Siglas en inglés)
f	Banda fuerte (IR)
g	Gramos
gCOSY	Gradient Correlation Spectroscopy (Siglas en inglés)
gHMBC	Gradient Heteronuclear Multiple Bond (Siglas en inglés)
gHSQC	Heteronuclear Simple Quantum Coherence (Siglas en inglés)
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry (Siglas en inglés)
h	Horas
Hz	Hertz
Im	Imidazol
Imil	Idazolilo
Imo	Imidazolio
<sup>i</sup> PrBc	iso-propilbencil
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
MHz	Mega Hertz
mL	Mililitros
NHC	Carbeno- <i>N</i> heterocíclico
ppm	Partes por millón
RMN <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	Resonancia magnética nuclear de <sup>13</sup> C desacoplada de <sup>1</sup> H
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup> H
s	Señal simple
sept	Señal séptuple
st	Banda de estiramiento (IR)
THF	Tetrahidrofurano
t.a.	Temperatura ambiente
td	Señal triple de dobles

## I.1 Introducción

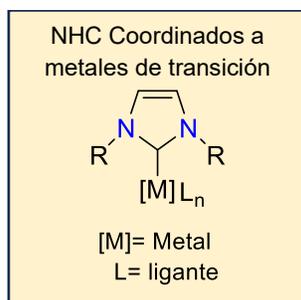
El imidazol es un heterociclo plano de cinco miembros que contiene dos átomos de nitrógeno en posiciones 1,3 y puede ser encontrado en distintas formas tautoméricas debido a que es un sistema pi-anfótero, permitiéndole la formación de enlaces por puente de hidrógeno [1]. Este heterociclo ha sido utilizado ampliamente como precursor en la formación de sales cuaternarias de imidazolio, en donde los dos nitrógenos del imidazol se encuentren sustituidos [2]. Estas sales suelen encontrarse como compuestos estables a temperatura ambiente como sólidos líquidos [3].

La síntesis de las sales de imidazolio se logra por medio de la alquilación con un haluro de alquilo/arilo [2]. Con base a esta síntesis, se han logrado obtener distintas sales de imidazolio con una gran variedad de cadenas funcionalizadas (esquema I.1) [3].



**Esquema I.1.** Introducción de sustituyentes en las posiciones 1 y 3 del anillo de imidazol

La desprotonación del carbono 2 del ion imidazolio permite generar ligantes *in situ* el carbeno libre para su posterior coordinación a centros metálicos como Ag, Au, Cu, Pd, Ru, Ir; lo que lleven a la formación de los complejos organometálicos denominados carbenos metálicos. Estos compuestos han mostrado tener aplicaciones importantes contra el cáncer, han servido como agentes antimicrobianos y como antioxidantes (figura I.1) [4, 5].



**Figura I.1.** Representación de la estructura general de un NHC [6].

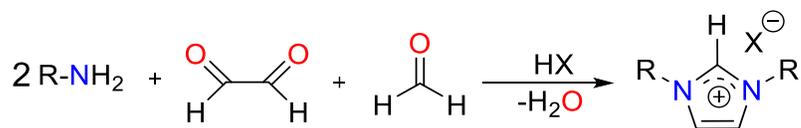
## I.2. Generalidades

### I.2.1. Imidazol y sales cuaternarias de imidazolio.

El imidazol tiene una gran relevancia biológica, dado que se encuentra en el aminoácido histidina (la cual se involucra en las respuestas locales del sistema inmune) y en la hormona histamina. La presencia de los dos átomos de nitrógeno en el anillo cíclico favorece su basicidad ( $pK_a=14.5$ ), facilitando la formación de puentes de hidrógeno en donde el imidazol participa como aceptor y donador [7].

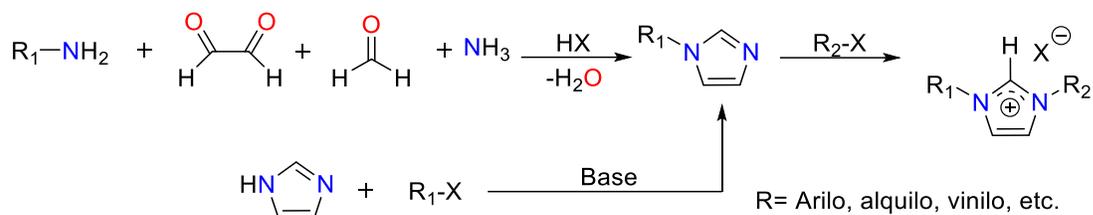
En el imidazol el protón del grupo N-H tiene propiedades ácidas, por lo que la especie puede llegar a desprotonarse y por consecuencia el nitrógeno tipo imínico puede alquilarse en un segundo paso. Estas especies orgánicas, al poseer un nitrógeno imínico, tienen una gran facilidad de reaccionar con haluros de alquilo formando una gran variedad de imidazoles *N*-monosustituídos y en una segunda alquilación del segundo átomo de nitrógeno puede formar sales cuaternarias de imidazolio [7].

Con base en el estudio de estas sales se han encontrado diversas aplicaciones, por ejemplo, han presentado actividad antibacteriana, demostrado que dicha actividad está relacionada, en gran medida, a la longitud de las cadenas alquílicas unidas a los nitrógenos del anillo de imidazol [3]. Debido a esto, desde hace décadas se ha investigado la síntesis de imidazoles, de las cuales existen dos formas generales [1]; la primera síntesis consiste en la formación mediante una alquilación, utilizando electrófilos adecuados y teniendo como producto una sal de imidazolio *N,N'*-dialquil sustituida y la segunda, en donde se puede obtener el anillo de imidazol a través de reacciones de condensación. En esta última el glioxal reacciona con formaldehído y una amina primaria en presencia de un ácido fuerte (esquema I.2).



Esquema I.2. Síntesis de una sal simétrica de imidazolio.

La segunda síntesis se emplea en la obtención de sales asimétricas de imidazolio *N,N'*-disustituídas, las cuales se forman a través de la alquilación de imidazoles monosustituídos (esquema I.3) [8].

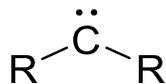


**Esquema I.3.** Síntesis de sales asimétricas de imidazolio.

Las sales de imidazolio han sido empleadas como precursores para la formación de distintos complejos carbénicos *N*-heterocíclicos metálicos [5]. Los carbenos NHC metálicos (M-NHC) han sido estudiados durante años por su capacidad para generar precursores de catalizadores, debido a su estabilidad térmica, y la capacidad de modificar sus propiedades estéricas y electrónicas.

### I.2.2. Carbenos y sus propiedades electrónicas

Un carbeno es un intermediario reactivo neutro que contiene un átomo de carbono divalente, posee tanto un par de electrones no enlazados como un orbital *p* vacío, permitiéndole reaccionar como nucleófilo o como electrófilo, lo cual mejora la actividad catalítica de los metales de transición que se unen al NHC (figura I.2). Una de las metodologías más empleadas para la síntesis de carbenos es mediante la formación de un carbanión que pueda generar la expulsión de un ion haluro [6, 9-10].

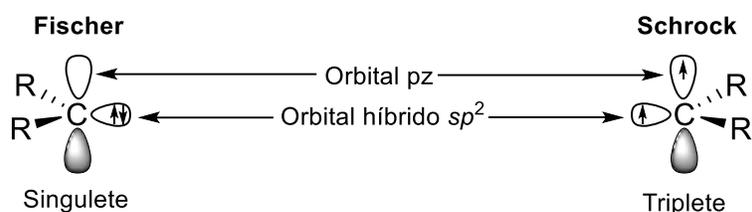


**Figura I.2.** Representación de un carbeno [11].

Los electrones no enlazados del carbeno pueden adoptar dos configuraciones electrónicas; la primera en donde la ubicación de los electrones de no enlace se encuentren en orbitales distintos, uno en el orbital *p* puro y otro en el orbital híbrido *sp*<sup>2</sup>, con espines paralelos, describiendo la configuración del carbeno triplete, también conocido como carbeno de Schrock. En la segunda configuración, los dos electrones no enlazantes se pueden encontrar apareados en un mismo orbital, *sp*<sup>2</sup>, en donde esta configuración es más estable (carbeno singulete o carbeno de Fischer) (Figura I.3) [12].

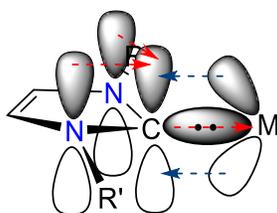
A mediados del siglo XX, cuando los carbenos estaban en pleno auge dentro de la química orgánica, Fischer reportó y caracterizó sin ambigüedades el primer complejo metal-carbeno. La formación del enlace Carbono-Metal del complejo carbénico funciona por una superposición de orbitales, lo cual requiere una disminución del ángulo de enlace (X-C-Y) en el centro del carbeno [11]. Dando lugar a los carbenos de tipo Fischer [13].

Los complejos carbénicos de Fisher presentan un carácter electrofílico en el átomo de carbono carbénico, usualmente estos compuestos se forman con un metal en estado de oxidación bajo y posee como sustituyentes al menos un grupo  $\pi$ -donador. [11]. Por otro lado, los carbenos de tipo Schrock tienen un comportamiento opuesto, es decir, el átomo de carbono presenta un comportamiento nucleofílico. Para su formación generalmente se emplean metales en un estado de oxidación alto y sustituyentes alquilo, hidrógeno o halógenos (Figura I.3) [13, 14].



**Figura I.3.** Representación de los carbenos singulete (Fischer) y triplete (Schrock).

Los carbenos *N*-heterocíclicos (NHC), también llamados carbenos de Arduengo, se consideran carbenos de tipo Fischer y se han convertido en ligantes muy versátiles y fáciles de producir. Estos compuestos se han utilizado en una gran variedad de estudios, debido a la capacidad que posee el heterociclo para alojar diversos grupos funcionales alquilo o arilo sobre los átomos de nitrógeno. De igual manera, los carbenos NHC poseen grandes capacidades donadoras  $\sigma$ , una muestra de ello es la facilidad que tienen para unirse a metales tanto duros como blandos, formando carbenos NHC de metales de transición como Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Ru, entre otros (Figura I.4) [11].



**Figura I.4.** Diagrama de orbital de enlace de NHC a un centro metálico [5].

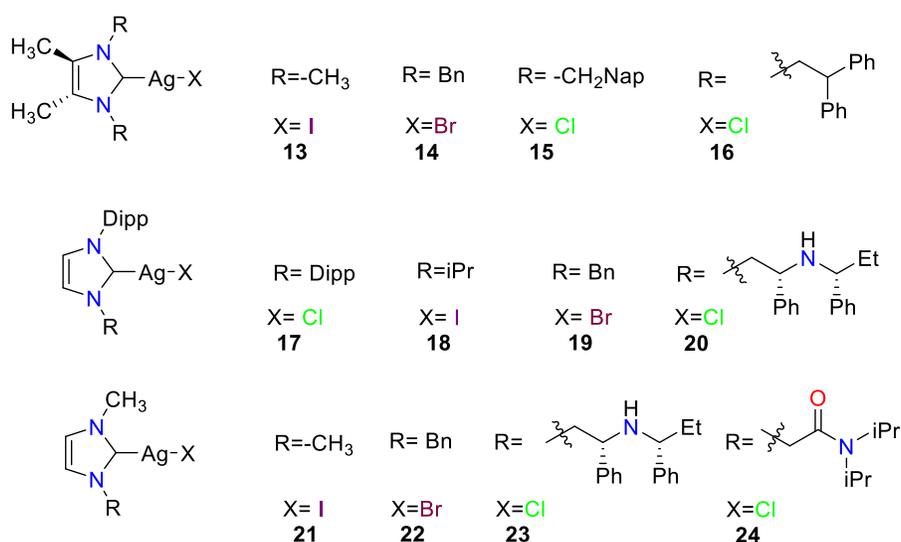
### I.2.3. Carbenos NHC de Ag(I)

Las sales de imidazolio han sido empleadas como precursoras para la formación de distintos complejos carbénicos *N*-heterocíclicos metálicos [5]. Los carbenos NHC metálicos (NHC-M) han sido estudiados durante años por su capacidad para generar precursores catalíticos y por su estabilidad térmica, y la capacidad de modificar sus propiedades estéricas y electrónicas.

Los carbenos NHC se han utilizado para formar compuestos estables de Ag(I)

debido a la fuerza con la que el carbono carbénico se enlaza al átomo de plata. Son lo suficientemente estables como para poder aislarlos a temperatura ambiente y bajo condiciones aeróbicas, pero también lo bastante lábiles como para ser utilizados como precursores en la formación de otros complejos organometálicos mediante reacciones de transmetalación. La plata es un metal cuya toxicidad pasa prácticamente desapercibida en los humanos, sin embargo, la exposición prolongada puede causar pigmentación en piel y ojos. Por otro lado, el fragmento NHC le brinda al compuesto metálico la capacidad de emplearse en muchas aplicaciones, en la industria farmacéutica, se han usado en el tratamiento de la fibrosis quística, en las infecciones pulmonares crónicas y últimamente como anticancerígenos, por mencionar algunas (Figura 1.5) [4, 5].

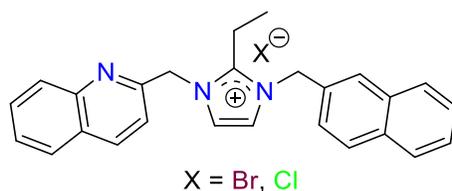
Los NHC-Ag(I) han sido ampliamente estudiados debido a la practicidad de su ruta de síntesis, en donde, generalmente se ocupa  $Ag_2O$  como fuente del metal y base para abstraer el protón imidazólico. Estos compuestos también se consideran agentes de transferencia de ligante mediante reacciones de transmetalación, como se mencionó anteriormente [15].



**Figura I.5.** Estructuras de los complejos NHC-Ag(I). [16]

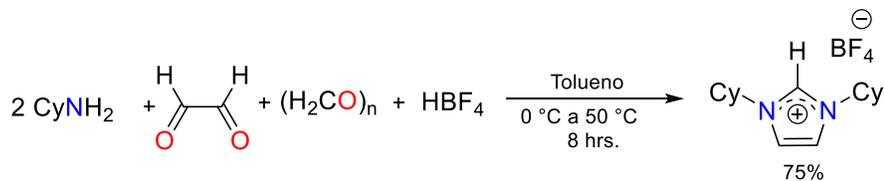
### I.3 Antecedentes

Los derivados de sales de imidazolio son compuestos que pueden tener modificaciones estructurales y tener una variedad amplia de grupos sustituyentes en ambos nitrógenos y de esta forma ayudar a liberar la plata de forma óptima para eliminar bacterias. Incluso se pueden llegar a ajustar para que tengan funciones anticancerígenas. Otra característica importante por considerar de las sales de imidazolio es la selección del anión, Youngs y colaboradores demostraron que éste puede afectar la solubilidad y la citotoxicidad de las sales de imidazolio. Este grupo de investigación realizó las pruebas con sales de bromuro y cloruro (Figura I.6), demostrando que la solubilidad de la sal derivada de cloruro era al menos 2 veces mayor que la del anión bromuro, lo que influye en sus propiedades biológicas [16].



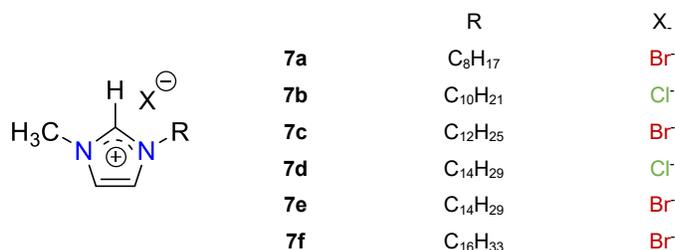
**Figura I.6.** Estructuras de las sales de imidazolio sintetizadas por Youngs y colaboradores.

La reacción para la formación de las sales de imidazolio se puede llevar a cabo en disolventes apróticos como el THF, éteres o en amoníaco [11]. En 1996 Herrman *et al.* realizaron la síntesis en un solo paso del cloruro de 1,3-diciclohexilimidazolio (ICy · HCl). Dicha reacción procedió sin problema formando un líquido iónico, sin embargo, este resulto ser higroscópico, dificultando su purificación. Hans *et al.* realizaron el cambio de contraión en la reacción, cambiando el HCl por HBF<sub>4</sub> (Esquema I.4), obteniendo un sólido no higroscópico que purificaron mediante recristalización a partir de isopropanol [17].



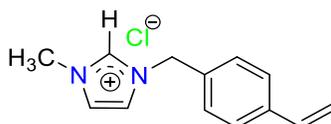
**Esquema I.4.** Síntesis del tetrafluoroborato de 1,3-diciclohexilimidazolio (ICy·HBF<sub>4</sub>).

Recientemente, Lee *et al.* sintetizaron sales cuaternarias de imidazolio que presentaron actividad antimicrobiana (figura I.7). Las sales se sintetizaron mediante la reacción de desprotonación del imidazol con sodio o etanoato de sodio, y una alquilación con bromuro o cloruro de alquilo en reflujo de acetonitrilo o metanol [5].



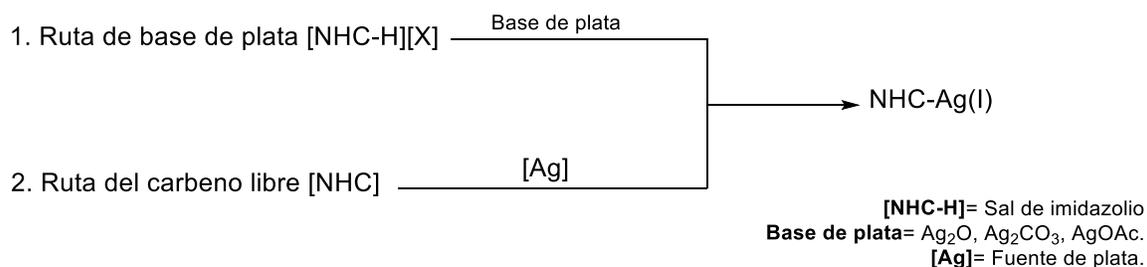
**Figura I.7.** Estructuras de los complejos *1-alkil-2-metilimidazolio* 7a-7f.

González *et. al.* sintetizaron una serie de sales de imidazolio a partir de haluros de alquilo y el 1-metilimidazol en una relación 2:1 a reflujo de THF. La sal cloruro de 1-metil-3(4-vinilbencil)-1H-imidazol-3-io la sintetizaron a partir del 1-(clorometil)-4-vinilbenceno y el metilimidazol en agitación sin disolvente a 0 °C durante 48 h, dando lugar a la sal que se muestra en la figura I.8 [18].



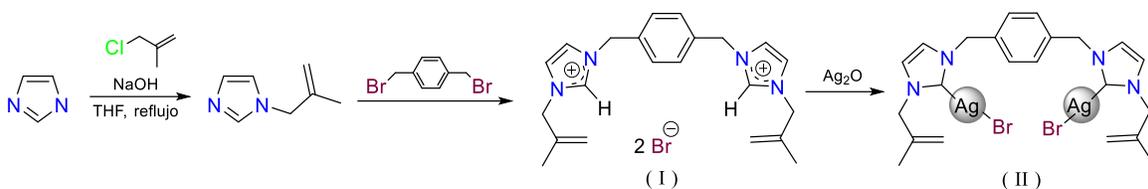
**Figura I.8.** Cloruro de 1-metil-3(4-vinilbencil)-1H-imidazol-3-io.

Arduengo *et. al.* caracterizaron el primer complejo de NHC-Ag(I) en 1993, empleando al NHC libre y una sal de plata. En 1998 el grupo de Lin *et al.* dio a conocer un método de síntesis en el que era más fácil la obtención de carbenos NHC de Ag(I) empleando Ag<sub>2</sub>O y sales de azolio en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A partir de esto se pudieron establecer dos rutas para su obtención: 1) ruta base de plata, empleando Ag<sub>2</sub>O como base y 2) método del carbeno libre como lo muestra el esquema I.5 [15].



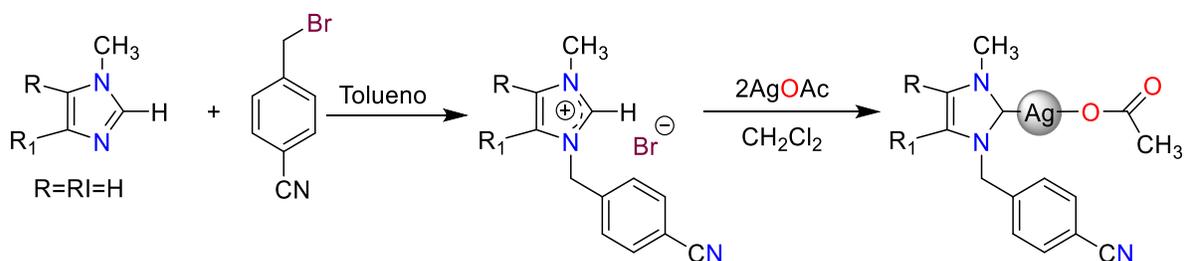
**Esquema I.5.** Rutas de síntesis para los carbenos NHC-Ag(I).

Gourisankar *et. al.* realizaron la síntesis del compuesto (I). La síntesis se realizó a partir de imidazol con 3-cloro-2-metilpropeno con NaOH en reflujo de THF para formar el imidazol mono sustituido que en presencia de 1,4-bis(bromometil)benzeno formó la sal. La reacción de I con Ag<sub>2</sub>O llevó a la formación del carbeno II, NHC-Ag(I) (Esquema I.6) [10].



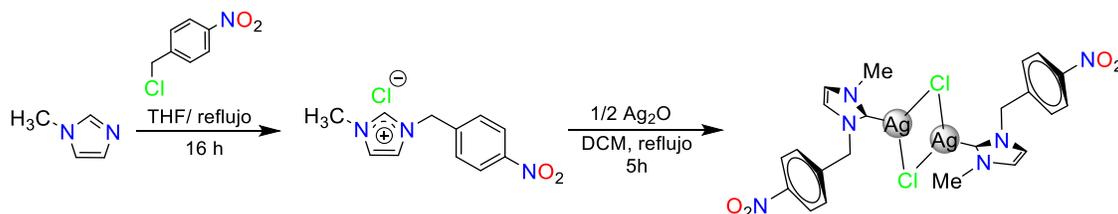
**Esquema I.6.** Síntesis del dibromuro de (p-3,3'-(p-fenildimetileno)-bis{1-(2-metilalil)}imidazolio, y su respectivo NHC-Ag.

Patil *et. al.* sintetizaron el compuesto bromuro de 1-metil-3-(4-cianobencil)imidazolio. La síntesis se llevó a cabo mediante la reacción de bromuro de *p*-cianobencil con 1-metilimidazol en tolueno. La reacción de la sal con acetato de plata (AgOAc), en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> por 2 días permitió obtener al carbeno de plata como se muestra en el esquema I.7 [19].



**Esquema I.7.** Síntesis del bromuro de 1-metil-3-(4-cianobencil)imidazolio y su NHC de plata(I).

En nuestro grupo de trabajo se ha descrito la síntesis de la sal 1-metil-3-(4-nitrobencil)-1*H*-imidazol-3-ilo a partir de 1-clorometil-4-nitrobenceno con el 1-metilimidazolio en estequiometría 1:1.2 respectivamente. Posterior a esto, se realizó la síntesis de su respectivo complejo de plata, añadiendo óxido de plata (I) en una solución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, como se muestra en el esquema I.8 [20].



**Esquema I.8.** Síntesis de la sal de imidazolio y su respectivo NHC-Ag(I).

De acuerdo con lo descrito en la literatura, se planteó la posibilidad de sintetizar sales de imidazolio derivadas del imidazol y 1-metilimidazol con sustituyentes alquilo que permitirá estudiar sus características químicas y fueran útiles para la síntesis de carbenos metálicos de plata del tipo NHC-Ag(I). Por lo que se plantearon los siguientes objetivos

## I.4 OBJETIVOS

### I.4.1. Objetivo general

Sintetizar sales cuaternarias de imidazolio con sustituyentes isopropilbencilo para la formación de carbenos *N*-heterocíclicos de plata(I) que permita estudiar sus características estructurales y reactividad.

### I.4.2. Objetivos específicos

- 1) Sintetizar la sal de imidazolio (**L<sub>1</sub>**) a partir de la reacción del imidazol con el 1-(clorometil)-4-isopropilbenceno.
- 2) Sintetizar la sal de imidazolio (**L<sub>2</sub>**) a partir de 1-metilimidazol y 1-(clorometil)-4-isopropilbenceno .
- 3) Sintetizar los correspondientes carbenos *N*-heterocíclicos de Ag(I) partiendo de las sales de azolio **L<sub>1</sub>** y **L<sub>2</sub>** en presencia de una fuente de Ag(I).
- 4) Caracterizar los compuestos sintetizados, usando técnicas espectroscópicas convencionales IR, RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} además del análisis por HRMS en solución y de ser posible en el estado sólido.

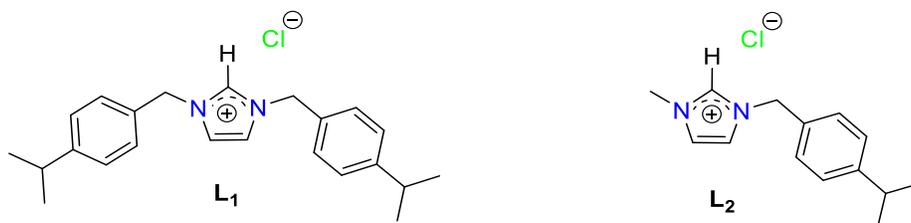


Figura I.9. Estructura de las sales de imidazolio propuestas.

## II. Parte experimental

### II.1. Materiales y reactivos.

El material de vidrio y las cánulas ocupadas para las reacciones descritas se lavaron con agua y jabón, el agua se removió con acetona, y finalmente fueron secados en una estufa a 110 °C durante al menos 12 h.

Los disolventes utilizados como acetona, diclorometano (DCM), acetonitrilo (ACN) y tetrahidrofurano (THF) se emplearon secos.

Algunos otros disolventes como tolueno, benceno, acetato de etilo, éter etílico y DMF, así como las materias primas de partida fueron grado reactivo de la marca Aldrich y se utilizaron sin previa purificación.

Los productos obtenidos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas, como espectroscopía de infrarrojo (IR), espectrometría de masa de alta resolución (HRMS), resonancia magnética nuclear (RMN) y difracción de rayos X de monocristal (DRX) cuando fue posible.

Todos los espectros FT-IR se registraron como sólidos en pastillas de KBr o en película de CsI en un espectrómetro GX Perkin Elmer 2000 FT-IR, utilizando un detector MIRTGS: Rightback Internal 2. Número de barridos 10 en el rango de 4000 a 370  $\text{cm}^{-1}$ , con un intervalo de 1,0  $\text{cm}^{-1}$ . Rango de barrido 15600-0  $\text{cm}^{-1}$ . Resolución 4,00  $\text{cm}^{-1}$ .

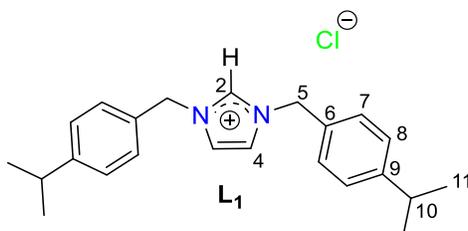
Los espectros de RMN de todos los compuestos se obtuvieron en un espectrómetro Bruker de 400 MHz, operando a 400 MHz para  $^1\text{H}$  y 100 MHz para  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  como disolvente a temperatura ambiente, con TMS como referencia interna.

Los experimentos de HRMS se realizaron en un espectrómetro de masas micrOTOF II modelo Bruker, se utilizó un analizador de tiempo de vuelo (TOF), la entrada de la muestra se realizó mediante una bomba de inyección de flujo y como fuente de ionización se usó electrospray (ESI).

Para el compuesto **L**<sub>1</sub>, los datos se colectaron en un difractómetro Bruker D8 Venture y para el compuesto **2** fueron colectados en un difractómetro Oxford Diffraction CCD Gemini, ambos con radiación de Mo-K $\alpha$  monocromática de grafito usando radiación de MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ).

## II.2. Síntesis de compuestos

### II.2.1 Cloruro de 1,3-bis(4-isopropilbencil)-1*H*-imidazolio, $\{({}^i\text{PrBc})_2\text{Imo}\}\text{Cl}$ (**L**<sub>1</sub>).



La síntesis de la sal **L**<sub>1</sub> se llevó a cabo en dos pasos: 1) en un matraz bola de 250 mL se colocaron 1.000 g (14.68 mmol) de imidazol junto con 1.62 mL (14.45 mmol) 1-(clorometil)-4-isopropilbenceno y 2.233 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (16.16 mmol) en 25.0 mL de acetona, la mezcla de reacción se llevó a temperatura de reflujo y se mantuvo en agitación constante durante 24 horas. La mezcla de reacción se filtró para remover el K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> remanente y se evaporó a vacío lo que permitió obtener un líquido viscoso de color verde-amarillo que corresponde a la especie monosustituida  $\{({}^i\text{PrBc})\text{Im}\}$  **M**<sub>1</sub> en un 97% (2.857 g). 2) El segundo paso se realizó en un matraz Schlenk; 600 mg (2.99 mmol) de **M**<sub>1</sub> se hicieron reaccionar con 0.384 ml (3.07 mmol) de 1-(clorometil)-4-isopropilbenceno en 5.0 mL de DMF, la mezcla de reacción se llevó a 80 °C y se mantuvo bajo agitación constante durante otras 24 horas. La mezcla se filtró con cánula y el sólido Se extrajo la DMF con éter etílico (4×4 mL) y se formó un precipitado al cual se le removió el disolvente y se le realizaron lavados con pentano (4×4 mL). La sal **L**<sub>1</sub> se recuperó como un sólido blanco con un rendimiento del 75% (0.829 g).

**Peso molecular:** 368.7213 g/mol

**Punto de fusión:** 163 - 164 °C

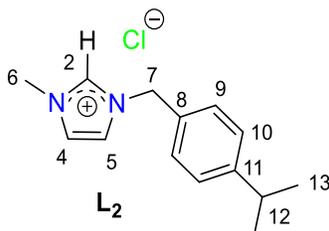
#### Datos espectroscópicos

**RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ(ppm):** 10.89 (s, 1H, H<sup>2</sup>), 7.34 (AA', 4H, H<sup>7</sup>), 7.26 (s, 2H, H<sup>4</sup>), 7.15 (BB', 4H, H<sup>8</sup>), 5.45 (s, 4H, H<sup>5</sup>), 2.82 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub><sup>1</sup> = 6.90 Hz, H<sup>10</sup>), 1.15 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub><sup>1</sup> = 6.90 Hz, H<sup>11</sup>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ(ppm):** 150.3 (C<sup>9</sup>), 137.3 (C<sup>2</sup>), 130.4 (C<sup>6</sup>), 129.1 (C<sup>7</sup>), 127.5 (C<sup>8</sup>), 121.8 (C<sup>4</sup>), 53.2 (C<sup>5</sup>), 33.9 (C<sup>10</sup>), 23.8 (C<sup>11</sup>).

**IR (KBr) ν (cm<sup>-1</sup>):** 2958 (m, st, C-H<sub>ar</sub>), 2869 (m, st, CH<sub>2</sub>-N), 1547 (m, st, C-N), 1514 (m, st, C=C-N), 1142 (m, st, N-C=N<sup>+</sup>).

### II.2.3. Cloruro de 1-metil-3-(4-isopropilbencil)-1H-imidazolio, {(Me<sup>i</sup>PrBc)Imo}Cl (**L**<sub>2</sub>).



La síntesis de la sal **L**<sub>2</sub> se llevó a cabo en un matraz Schlenk mediante la reacción de 0.600 g (7.31 mmol) de 1-metilimidazol junto con 0.80 ml (7.22 mmol) de 1-(clorometil)-4-isopropilbenceno en 10.0 mL de THF, la mezcla de reacción se llevó a temperatura de reflujo y se mantuvo bajo agitación constante durante 24 horas. Se observó la formación de una segunda fase, el THF se removió y el remanente se extrajo con pentano (4x3 mL), el compuesto **L**<sub>2</sub> se obtuvo como un líquido viscoso amarillo-claro en un rendimiento del 75% (1.421 g).

**Peso molecular:** 250.773 g/mol

#### Datos espectroscópicos

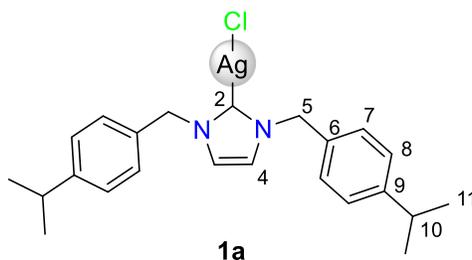
**RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ(ppm):** 10.05 (s, 1H, H<sup>2</sup>), 7.47(dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 1.77 Hz, H<sup>4</sup>), 7.31 (AA', 2H, H<sup>9</sup>), 7.27 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 1.77, <sup>4</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 1.81 Hz, H<sup>5</sup>), 7.10 (BB', 2H, H<sup>10</sup>), 5.40 (s, 2H, H<sup>7</sup>), 3.93 (s, 3H, H<sup>6</sup>), 2.76 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 6.92 Hz, H<sup>13</sup>), 1.09 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 6.92, H<sup>13</sup>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ(ppm):** 150.0 (C<sup>11</sup>), 137.1 (C<sup>2</sup>), 130.8 (C<sup>8</sup>), 129.0 (C<sup>9</sup>), 127.3 (C<sup>10</sup>), 124.0 (C<sup>4</sup>), 122.0 (C<sup>5</sup>), 53.0 (C<sup>7</sup>), 37.0 (C<sup>6</sup>), 34.0 (C<sup>12</sup>), 24.0 (C<sup>13</sup>).

**IR (Csl) ν (cm<sup>-1</sup>):** 2961 (m, st, C-H<sub>ar</sub>), 2871 (m, st, CH<sub>2</sub>-N), 1572 (m, st, C-N), 1516 (m, st, C=C-N), 1162 (f, st, N-C=N<sup>+</sup>).

**HRMS (ESI) [M-Cl]<sup>+</sup> C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub> m/z:** 215.154431 (exp), 215.154275 (calc), error -0.7 ppm.

## II.2.2. Cloro{1,3-bis(4-isopropilbencil)-1*H*-imidazolil}plata(I), [AgCl{(iPrBc)<sub>2</sub>Imil}] (1a).



La síntesis del compuesto **1a** se realizó en un matraz Schlenk, que se obtuvo mediante la reacción de 50.0 mg (0.136 mmol) de la sal **L<sub>1</sub>** con 15.7 mg (0.0678 mmol) de Ag<sub>2</sub>O con estequiometría 2:1 en 3 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y se mantuvo en agitación constante durante 5 horas. Se extrajo un líquido transparente, del cual se eliminó el exceso de disolvente, mostrando posteriormente la formación de un polvo blanquecino con un rendimiento del 85% (54.9 mg).

**Peso molecular:** 475.8112 g/mol

**Puntos de fusión:** 130 – 135 °C

### Datos espectroscópicos

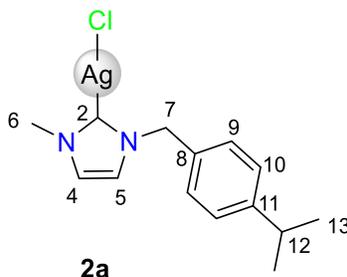
**RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ(ppm):** 7.21 (AA', 4H, H<sup>7</sup>), 7.16 (BB', 4H, H<sup>8</sup>), 6.92 (s, 2H, H<sup>4</sup>), 5.25 (s, 4H, H<sup>5</sup>), 2.88 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>=6.91 Hz, H<sup>10</sup>), 1.22 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub>=6.91 Hz, H<sup>11</sup>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ(ppm):** 149.6 (C<sup>9</sup>), 133.0 (C<sup>2</sup>), 129.2 (C<sup>6</sup>), 128.0 (C<sup>7</sup>), 127.3 (C<sup>8</sup>), 121.5 (C<sup>4</sup>), 55.7 (C<sup>5</sup>), 34.0 (C<sup>10</sup>), 24.0 (C<sup>11</sup>).

**IR (KBr) ν (cm<sup>-1</sup>):** 2960 (m, st, C-H<sub>ar</sub>), 2869 (m, st, CH<sub>2</sub>-N), 1560 (m, st, C-N), 1515 (f, st, C=C-N).

**HRMS (ESI) [2M-2Cl-Ag]<sup>+</sup> C<sub>46</sub>H<sub>56</sub>AgN<sub>4</sub> m/z:** 771.354889 (exp), 771.355042 (calc), error 0.2 ppm.

**II.2.4. Cloro{1-metil-3-(4-isopropilbencil)-1H-imidazolil}plata(I), [AgCl{(Me<sup>i</sup>PrBc)Imil}] (2a).**



La síntesis del compuesto **2a** se realizó en un matraz Schlenk; se obtuvo mediante la reacción de 50.0 mg (0.1194 mmol) de **L<sub>2</sub>** y 23.1 mg (0.0996 mmol) de Ag<sub>2</sub>O con estequiometría 2:1 en 3 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, la mezcla de reacción se llevó a temperatura de reflujo y se mantuvo bajo agitación durante 24 horas. Se extrajo un líquido blanquecino, al cual se le eliminó el exceso de disolvente, mostrando la formación de un líquido viscoso con un rendimiento del 84% (59.9 mg).

**Peso molecular:** 357.6351 g/mol

**Datos espectroscópicos**

**RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ(ppm):** 7.19 (AA', 2H, H<sup>10</sup>), 7.15 (BB', 2H, H<sup>10</sup>), 6.97(s, 1H, H<sup>4</sup>), 6.93 (s, 1H, H<sup>5</sup>), 5.20 (s, 2H, H<sup>7</sup>), 3.81 (s, 3H, H<sup>6</sup>), 2.87 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.90 Hz, H<sup>12</sup>), 1.20 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.90 Hz, H<sup>13</sup>).

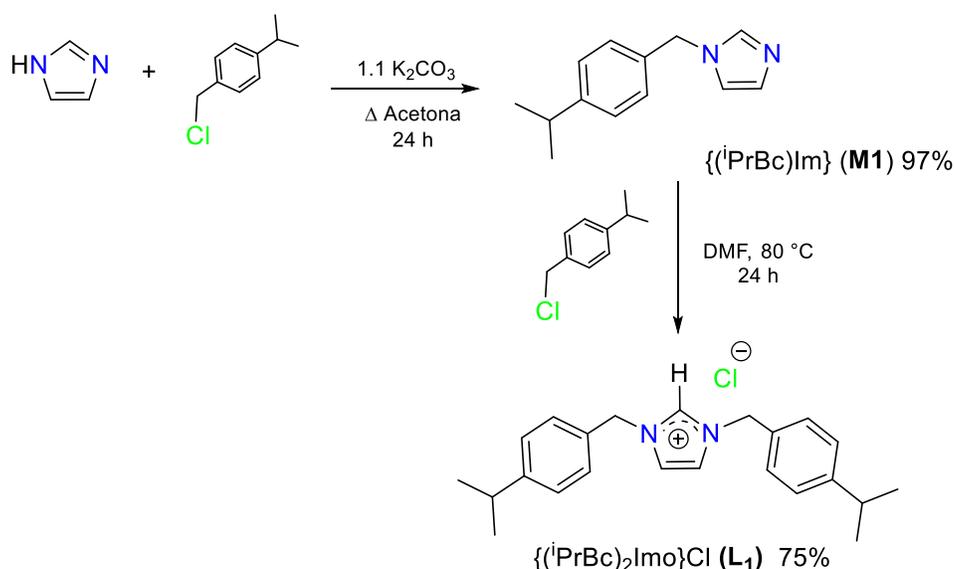
**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ(ppm):** 180.3 (C<sup>2</sup>), 150.0 (C<sup>11</sup>), 133.0 (C<sup>8</sup>), 128.0 (C<sup>9</sup>), 127.3 (C<sup>10</sup>), 122.7 (C<sup>4</sup>), 121.3 (C<sup>5</sup>), 55.6 (C<sup>7</sup>), 38.9 (C<sup>6</sup>), 33.9 (C<sup>12</sup>), 24.0 (C<sup>13</sup>).

**IR (Csl) ν (cm<sup>-1</sup>):** 2960 (m, st, C-H<sub>ar</sub>), 2871 (m, st, CH<sub>2</sub>-N), 1567 (m, st, C-N), 1515 (m, st, C=C-N).

### III. Discusión de resultados

#### III.1. Cloruro 1,3-bis(4-isopropilbencil)-1*H*-imidazolio, $\{({}^i\text{PrBc})_2\text{Imo}\}\text{Cl}$ ( $\text{L}_1$ ).

El compuesto  $\text{L}_1$  se sintetizó en dos pasos: el primer paso consistió en la reacción de 1*H*-imidazol y 1-(clorometil)-4-isopropilbenceno en una relación estequiométrica 1:1 y en presencia de carbonato de potasio en acetona a 60 °C para la formación del imidazol monosustituido  $\{({}^i\text{PB})\text{Im}\}$ ,  $\text{M1}$  en un 97% de rendimiento. El segundo paso radicó en la reacción de  $\text{M1}$  con un equivalente del 1-(clorometil)-4-isopropilbenceno en DMF a 80 °C lo que permitió obtener a la sal simétrica  $\text{L}_1$  (esquema III.1.).  $\text{L}_1$  se obtuvo como un sólido blanco con un buen rendimiento y es soluble en DCM, DMF y ACN.



Esquema III.1. Síntesis de  $\{({}^i\text{PrBc})_2\text{Imo}\}\text{Cl}$  ( $\text{L}_1$ ).

##### III.1.1. Caracterización por espectroscopía de IR de $\text{L}_1$

En la figura III.1 se observa el espectro de IR correspondiente al compuesto  $\text{L}_1$ , en donde se puede observar una banda de vibración en  $2958\text{ cm}^{-1}$ , característica para el C-H de los anillos aromáticos, en  $2869\text{ cm}^{-1}$  la banda correspondiente a los C- $\text{H}_{\text{alifático}}$  que se encuentran unidos a los nitrógenos. En  $1547$  y  $1142\text{ cm}^{-1}$  se encuentran las bandas de estiramiento características de los grupos C-N y  $\text{C}=\text{N}^+$  del anillo de imidazolio.

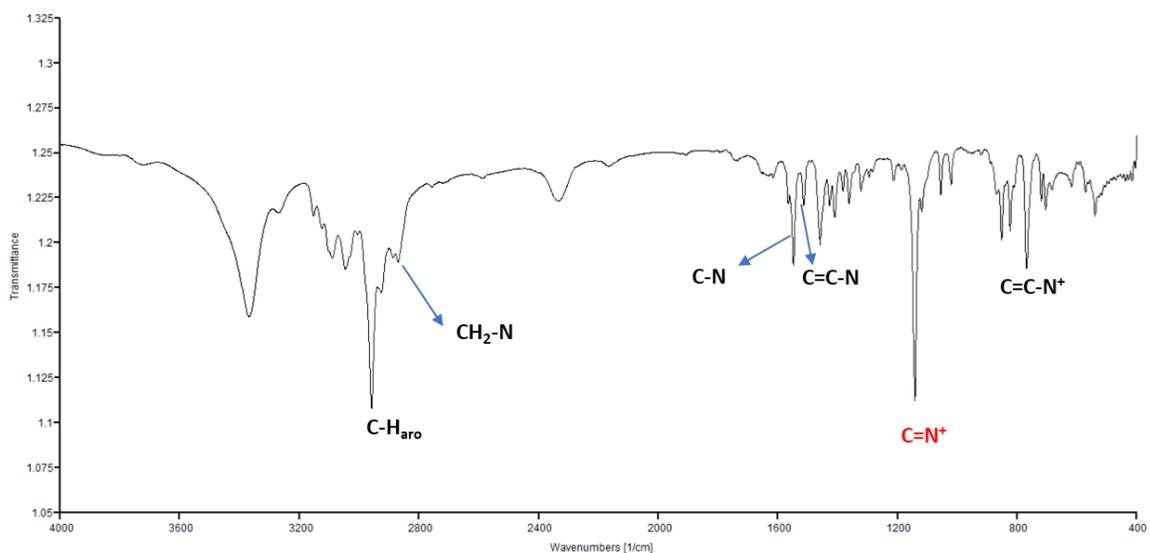


Figura III.1. Espectro de infrarrojo de L1, en pastilla de KBr.

### III.1.2. Caracterización por RMN $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de L1.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto L1 (figura III.2) se observan siete señales correspondientes a los protones del compuesto. En 10.89 ppm se observa una señal simple que se asignó al H<sup>2</sup>, en 7.34 y 7.15 ppm se observa el sistema AB correspondientes a los H<sup>7</sup> y H<sup>8</sup>, respectivamente. En 7.26 ppm aparece una señal simple correspondiente a H<sup>4</sup>; en 5.45 ppm una señal simple correspondiente a H<sup>5</sup>; en 2.82 ppm una señal séptuple correspondiente a H<sup>10</sup> y en 1.15 ppm aparece la señal correspondiente a H<sup>11</sup>, con una constante de acoplamiento a tres enlaces de  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}}=6.90$  Hz.

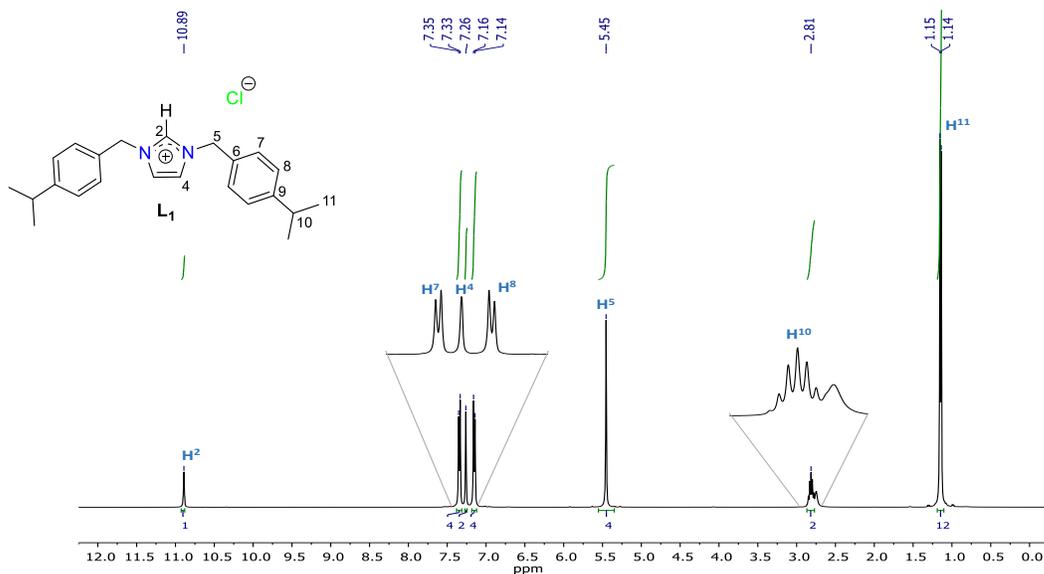
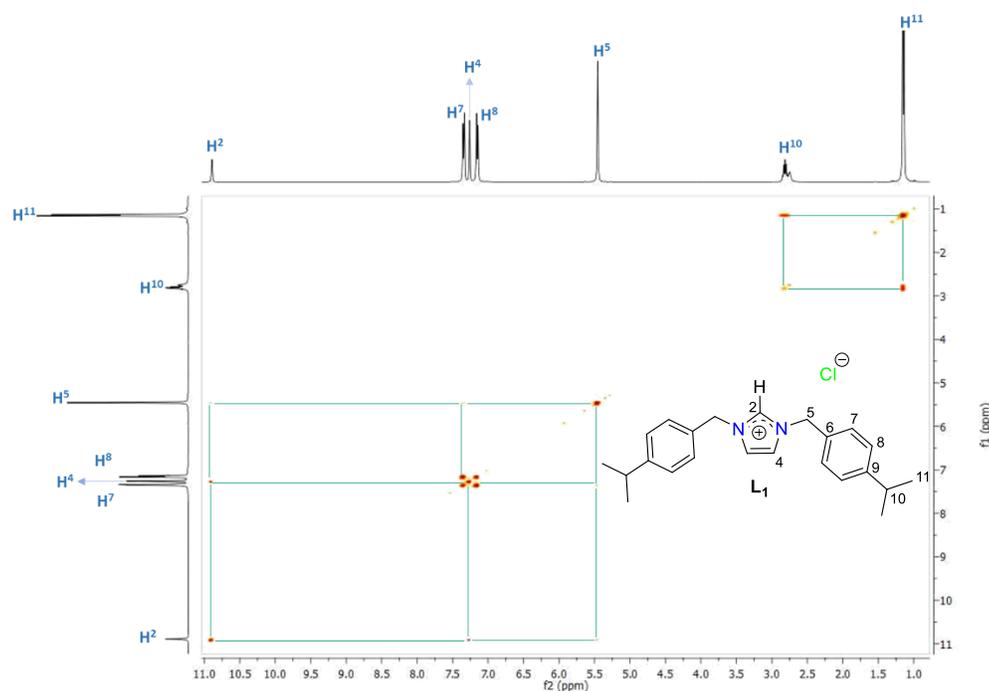


Figura III.2. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de L1 en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

La asignación de las señales de  $^1\text{H}$  se corroboró mediante un experimento de dos dimensiones gCOSY (figura III.3). En donde se observa las correlaciones de  $\text{H}^2$  en 10.89 ppm a cuatro enlaces con protón  $\text{H}^4$  y en 7.26 ppm, a cuatro enlaces con protón  $\text{H}^5$  en 5.45 ppm. De igual forma se pueden observar las correlaciones del  $\text{H}^7$  en 7.34 ppm, a tres enlaces con el  $\text{H}^8$  en 7.15 ppm. Por último, las correlaciones de los protones  $\text{H}^{10}$  en 2.82 ppm a tres enlaces con protón  $\text{H}^{11}$  en 1.15 ppm.



**Figura III.3.** Experimento gCOSY de  $\text{L}_1$  en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

En el espectro de resonancia de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $\text{L}_1$  (figura III.4) se presentan siete señales de carbono, las cuales se asignaron de la siguiente forma, el  $\text{C}^2$  se encuentra en 137.3 ppm, en 127.5 ppm  $\text{C}^8$ , en 130.4 ppm  $\text{C}^7$ , 121.8 ppm  $\text{C}^4$ , 53.2 ppm  $\text{C}^5$ . Dentro de las señales que se encuentran a desplazamientos bajos se observan tres señales que se asignaron como, la señal en 33.9 ppm para  $\text{C}^{10}$  y en 23.8 ppm para  $\text{C}^{11}$ .

La asignación de las señales del espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se realizó con ayuda de los espectros en 2D. El experimento de gHSQC (figura III.5) se usó para confirmar la asignación de las señales de cada carbono con su respectivo protón;  $\text{H}^2$  en 10.89 ppm muestra correlación con  $\text{C}^2$  en 137.3 ppm,  $\text{H}^7$  en 7.34 ppm muestra correlación con  $\text{C}^7$  en 130.4 ppm,  $\text{H}^4$  en 7.26 ppm muestra correlación con  $\text{C}^4$  en 121.8 ppm,  $\text{H}^8$  en 7.15 ppm con  $\text{C}^8$  en 127.5,  $\text{H}^5$  en 5.45 ppm con  $\text{C}^5$  en 53.2,  $\text{H}^{10}$  en 2.80 con  $\text{C}^{10}$  en 33.9 ppm, y por último  $\text{H}^{11}$  en 1.15 ppm con  $\text{C}^{11}$  en 23.8 ppm.

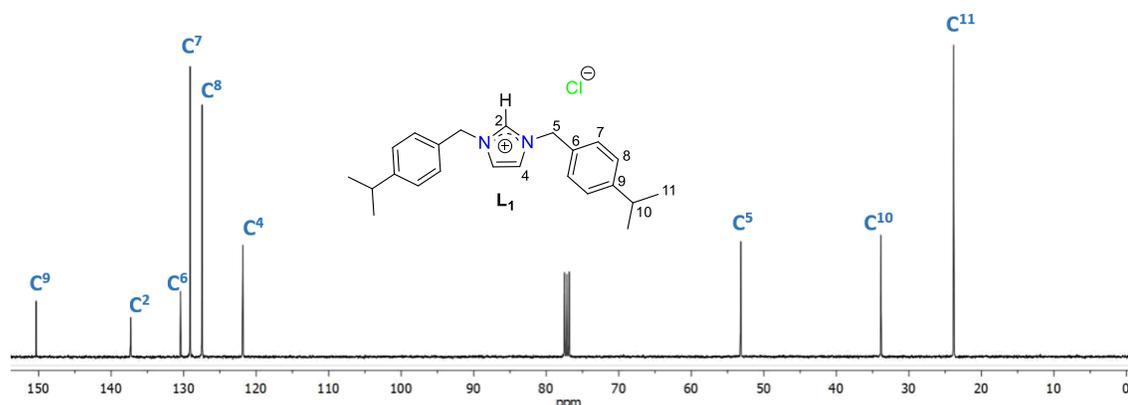


Figura III.4. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de  $\text{L}_1$  en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

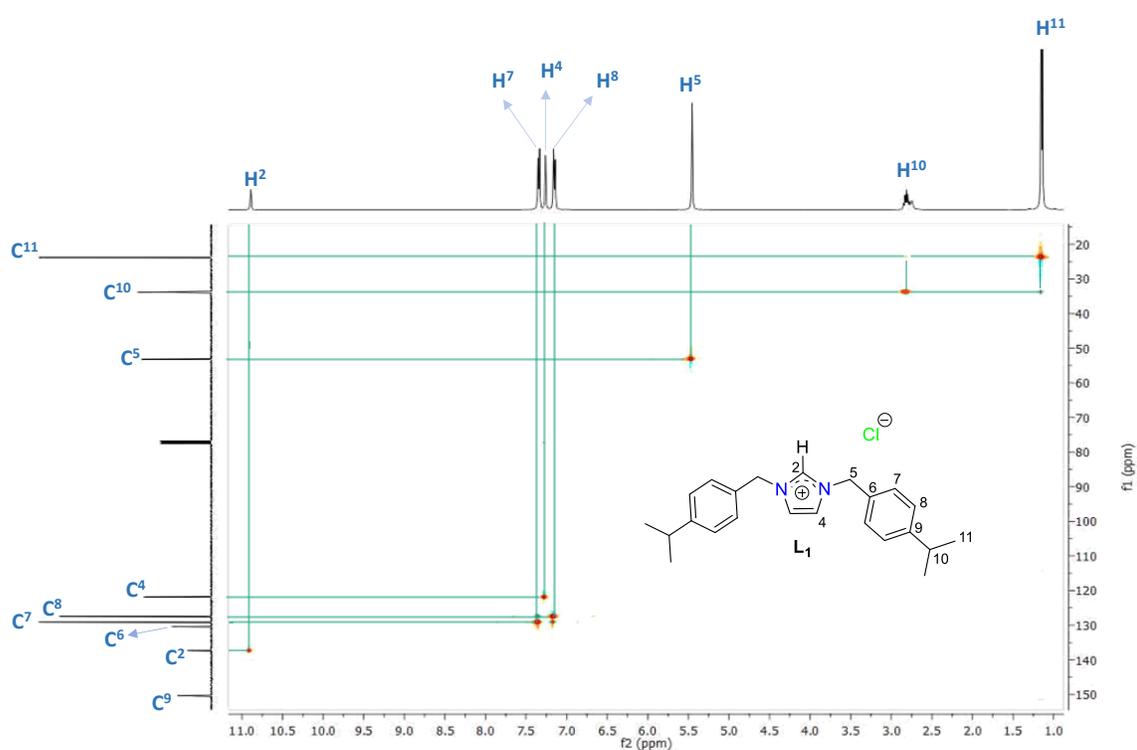


Figura III.5. Experimento gHSQC de  $\text{L}_1$  en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

En el espectro de gHMBC (figura III.6) se observa la correlación de  $\text{H}^2$  en 10.89 ppm a cuatro enlaces con  $\text{C}^4$  en 121.8 ppm,  $\text{H}^7$  en 7.34 ppm a cuatro enlaces con  $\text{C}^5$  en 53.2, a tres enlaces con  $\text{C}^9$  en 150.3 ppm,  $\text{H}^4$  en 7.26 ppm a cuatro enlaces con  $\text{C}^2$  en 137.3,  $\text{H}^8$  en 7.15 ppm a dos enlaces con  $\text{C}^7$  en 130.4 ppm, a tres enlaces con  $\text{C}^6$  en 130.4 ppm,  $\text{H}^5$  en 5.45 ppm a tres enlaces con  $\text{C}^4$ , a dos enlaces con  $\text{C}^6$  en 130.4 ppm, a tres enlaces con  $\text{C}^7$  en 130.4 ppm, y a tres enlaces con  $\text{C}^2$  en 137.3 ppm,  $\text{H}^{10}$  en 2.82 ppm a tres enlaces con  $\text{C}^8$  en 127.5 ppm, y a dos enlaces con  $\text{C}^{11}$  en 23.8 ppm, por último a  $\text{H}^{11}$  en 1.15 ppm a dos

enlaces con C<sup>10</sup> en 33.9 ppm y a tres enlaces con C<sup>9</sup> en 150.3 ppm. En la tabla III.1 se resumen los desplazamientos de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} correspondientes al compuesto L<sub>1</sub>.

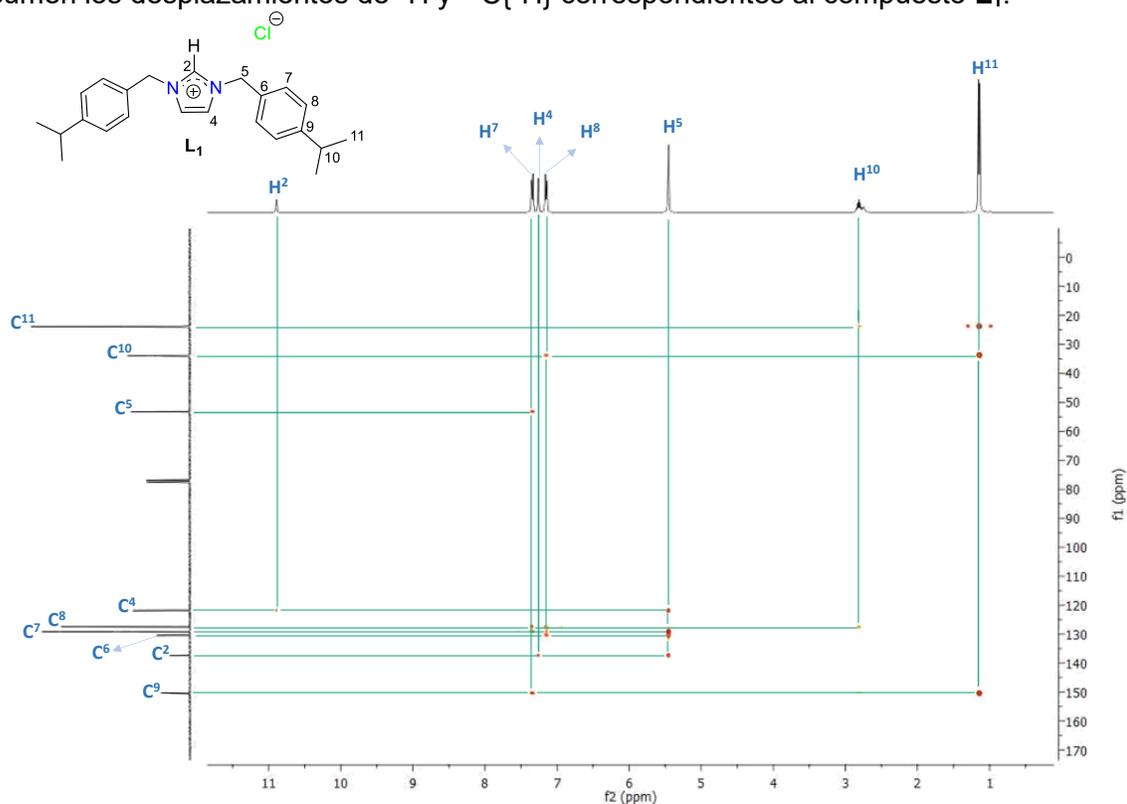


Figura III.6. Experimento gHMBC de L<sub>1</sub> en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

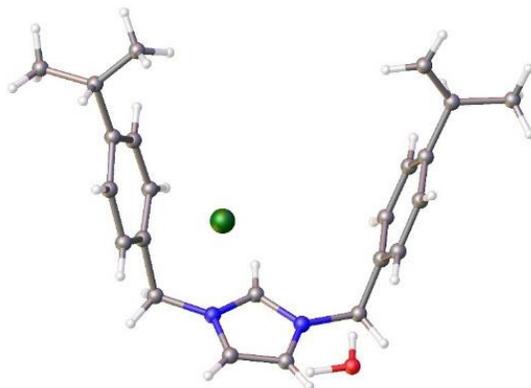
Tabla III.1. Desplazamientos δ(ppm) de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de {(iPrBc)<sub>2</sub>Imo}Cl (L<sub>1</sub>) en CHCl<sub>3</sub>

		<sup>1</sup> H (ppm)		<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} (ppm)	
		H <sup>2</sup>	10.89	C <sup>9</sup>	150.3
		H <sup>7</sup>	7.34	C <sup>2</sup>	137.3
		H <sup>4</sup>	7.26	C <sup>6</sup>	130.4
		H <sup>8</sup>	7.15	C <sup>7</sup>	129.1
		H <sup>5</sup>	5.45	C <sup>8</sup>	127.5
		H <sup>10</sup>	2.82	C <sup>4</sup>	121.8
		H <sup>11</sup>	1.15	C <sup>5</sup>	53.2
				C <sup>10</sup>	33.8
				C <sup>11</sup>	23.8

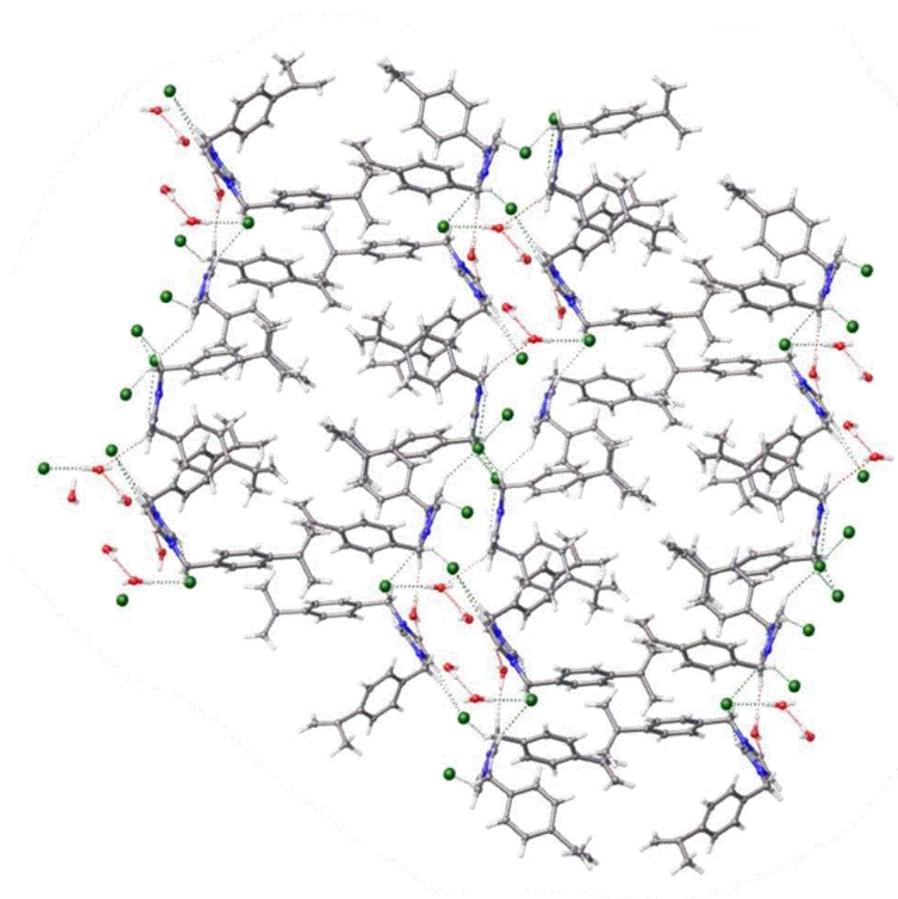
### III.1.3. Caracterización por difracción de rayos X de L<sub>1</sub>

El compuesto L<sub>1</sub> se cristalizó en una mezcla 2:1 de acetona/ciclohexano, los cristales fueron analizados por difracción de rayos X de monocristal (XRD); pero al

ser muy pequeños la muestra difractó muy débilmente, por lo que solo se obtuvo el modelo estructural y de conectividad que se muestra en la figura III.7, y que concuerda con la estructura propuesta en solución. Cabe mencionar que la estructura contiene además una molécula de agua huésped. Cabe mencionar que la estructura del cristal muestra una red entre moléculas de agua de cristalización y iones cloruro. Como se muestra en la figura III.8.



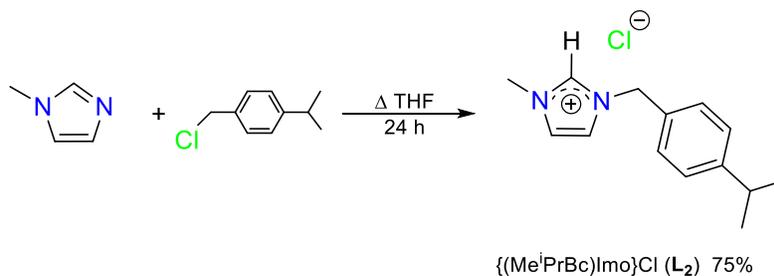
**Figura III.7.** Estructura molecular de  $\{(\text{PrBc})_2\text{Imo}\}\text{Cl}$  ( $\text{L}_1$ ).



**Figura III.8.** Empaquetamiento cristalino de  $\{(\text{PrBc})_2\text{Imo}\}\text{Cl}$  ( $\text{L}_1$ ).

### III.2. Cloruro de 1-metil-3-(4-isopropilbencil)-1*H*-imidazolio, {(Me<sup>i</sup>PrBc)Imo}Cl (L<sub>2</sub>).

El compuesto L<sub>2</sub> se obtuvo siguiendo la metodología mostrada en el esquema III.2, Se llevó a cabo la reacción estequiométrica entre el 1-metilimidazol y el 1-(clorometil)-4-isopropilbenceno a reflujo de THF por 24 horas. La sal L<sub>2</sub> se recuperó como un líquido viscoso de tonalidad amarillo-claro en un 75% de rendimiento y es soluble en DCM y ACN.



Esquema III.2. Síntesis de {(Me<sup>i</sup>PrBc)Imo}Cl (L<sub>2</sub>).

#### III.2.1 Caracterización por espectroscopía de IR de L<sub>2</sub>

En la figura III.9 se observa el espectro de IR correspondiente al compuesto L<sub>2</sub>, donde se puede observar una banda de vibración en 2961 cm<sup>-1</sup> correspondiente al grupo C-H de los anillos aromáticos y en 2871 cm<sup>-1</sup> al grupo alifático C-H. En 1516 y 1572 cm<sup>-1</sup> se observan las bandas correspondientes a los grupos C=C-N y C-N. En 1162 cm<sup>-1</sup> se muestra la banda característica a C=N<sup>+</sup>, lo que confirma la formación de la sal de imidazolio.

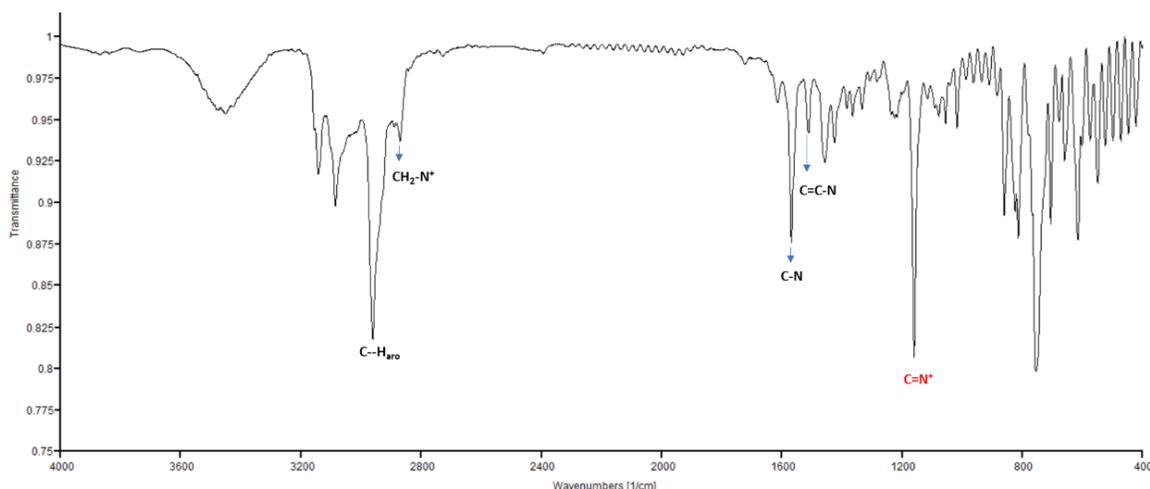


Figura III.9. Espectro de infrarrojo de L<sub>2</sub>, película de CsI.

### III.2.2. Caracterización por RMN $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $\text{L}_2$ .

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la sal  $\text{L}_2$  (figura III.10) se observa a frecuencias altas, en 10.05 ppm, una señal simple correspondiente a  $\text{H}^2$ , en 7.47 y 7.27 ppm se muestran a  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^5$  como dos señales dobles de dobles con una constante de acoplamiento de  $^3J_{\text{H}^4, \text{H}^5} = 1.77$  y  $^4J_{\text{H}^4, \text{H}^5} = 1.81$  respectivamente; en 7.31 y 7.10 ppm se observa el sistema AB correspondientes a  $\text{H}^9$  y  $\text{H}^{10}$ , respectivamente, a  $\text{H}^7$  se observa como una señal simple en 5.40 ppm; a frecuencias bajas, se muestra una señal sencilla en 3.93 ppm para  $\text{H}^6$ , una señal séptuple en 2.76 ppm para  $\text{H}^{12}$  con una constante de acoplamiento de  $^3J_{\text{H}^{12}, \text{H}^{13}} = 6.92$  Hz y en 1.09 ppm una señal doble para  $\text{H}^{13}$  con una constante de acoplamiento de  $^3J_{\text{H}^{12}, \text{H}^{13}} = 6.92$  Hz.

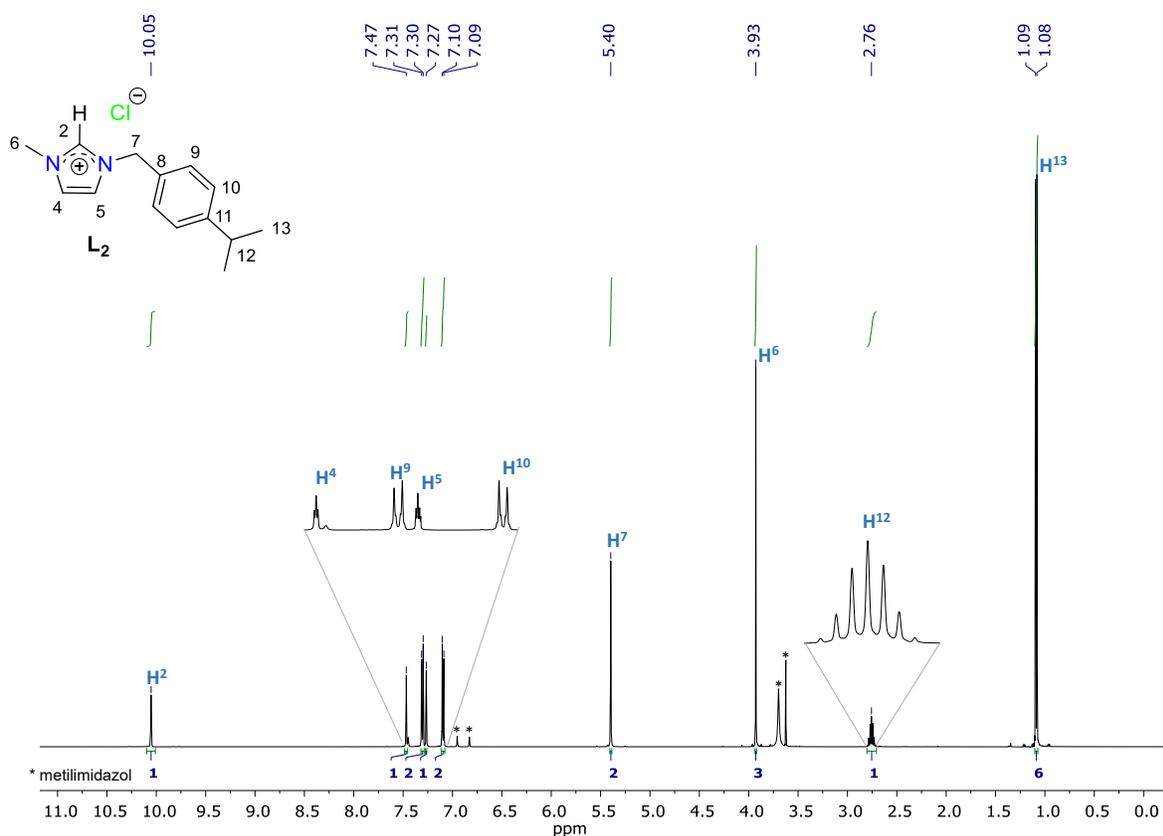


Figura III.10. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{L}_2$  en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

La asignación de las señales de  $^1\text{H}$  se corroboró mediante un espectro de dos dimensiones gCOSY (figura III.11). En el mismo se pueden observar las correlaciones de  $\text{H}^2$  en 10.05 ppm a cuatro enlaces con  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^5$  en 7.47 y 7.27 ppm respectivamente; de igual forma, se muestra la correlación de  $\text{H}^4$ , en 7.47 ppm, a un enlace con  $\text{H}^5$  en 7.27 ppm. Así como la correlación de los protones  $\text{H}^{12}$ , en 2.76 ppm, a tres enlaces con  $\text{H}^{13}$  en 1.09 ppm.

El espectro de resonancia de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **L<sub>2</sub>** (figura III.12) presenta once señales de carbono, las cuales se asignaron de la siguiente forma: C<sup>11</sup> se encuentra en 150.0 en ppm, C<sup>2</sup> se encuentra en 137.1 ppm, C<sup>8</sup> se encuentra en 131.0 en 129.0 ppm C<sup>9</sup>, en 127.3 ppm C<sup>10</sup>, en 124.0 ppm C<sup>4</sup> en 122.0 ppm, en 53.0 ppm C<sup>5</sup>. Dentro de las señales que se encuentran a desplazamientos bajos se observan dos señales que se asignaron como: C<sup>7</sup> en 53.0, C<sup>6</sup> en 37.0 ppm, en 34.0 ppm para C<sup>12</sup> y por último en 24.0 ppm al C<sup>13</sup>.

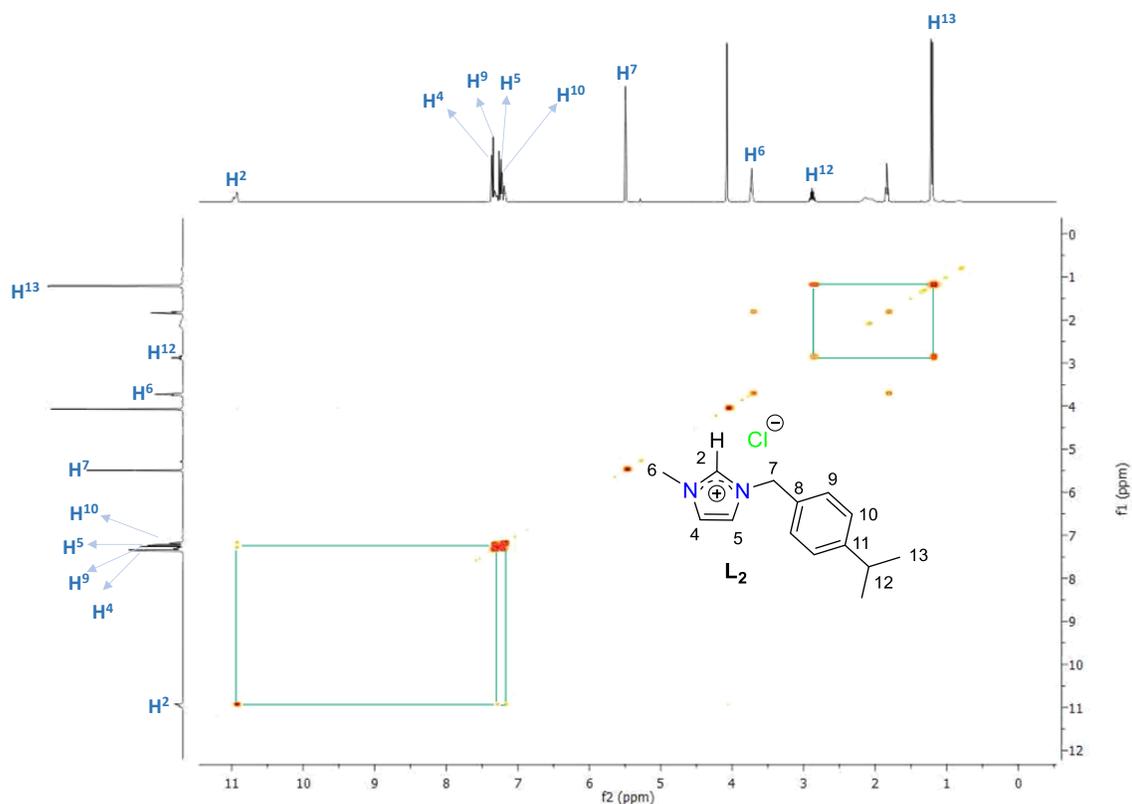


Figura III.11. Experimento gCOSY de **L<sub>2</sub>** en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

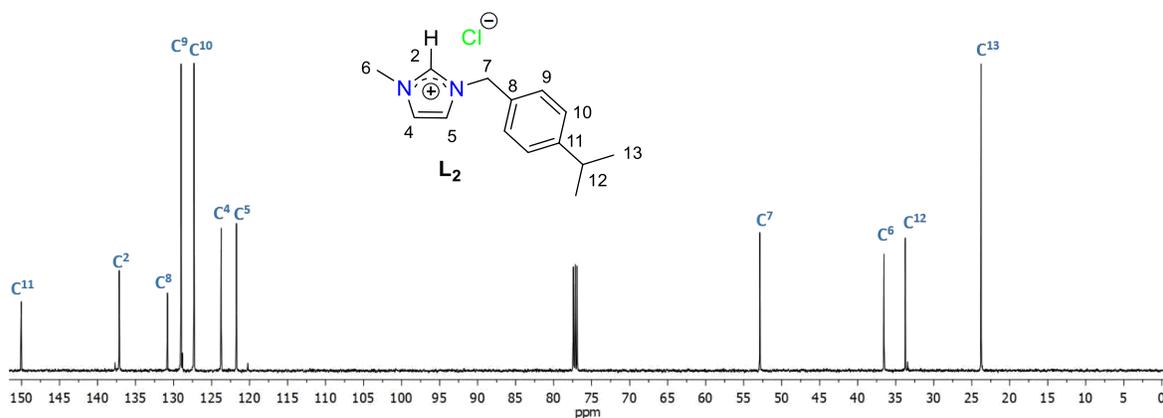


Figura III.12. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **L<sub>2</sub>**.

Las señales en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se asignaron con ayuda de los espectros en 2D, gHSQC y gHMBC. En el experimento gHSQC se observan las correlaciones a un enlace entre los protones y sus carbonos (figura III.13).  $\text{H}^2$  en 10.05 ppm muestra correlación con  $\text{C}^2$  en 137.1 ppm,  $\text{H}^4$  en 7.47 ppm muestra correlación con  $\text{C}^4$  en 124.0 ppm,  $\text{H}^9$  en 7.31 ppm con  $\text{C}^9$  en 129.0 ppm,  $\text{H}^{10}$  en 7.10 ppm con  $\text{C}^{10}$  en 127.3,  $\text{H}^5$  en 7.27 ppm con  $\text{C}^5$  en 122.0 ppm,  $\text{H}^7$  en 5.40 ppm con  $\text{C}^7$  53.0 ppm,  $\text{H}^6$  en 3.93 ppm con  $\text{C}^6$  en 37.0 ppm;  $\text{H}^{12}$  en 2.76 ppm con  $\text{C}^{12}$  en 34.0 y, finalmente,  $\text{H}^{13}$  en 1.09 ppm con  $\text{C}^{13}$  en 24.0 ppm.

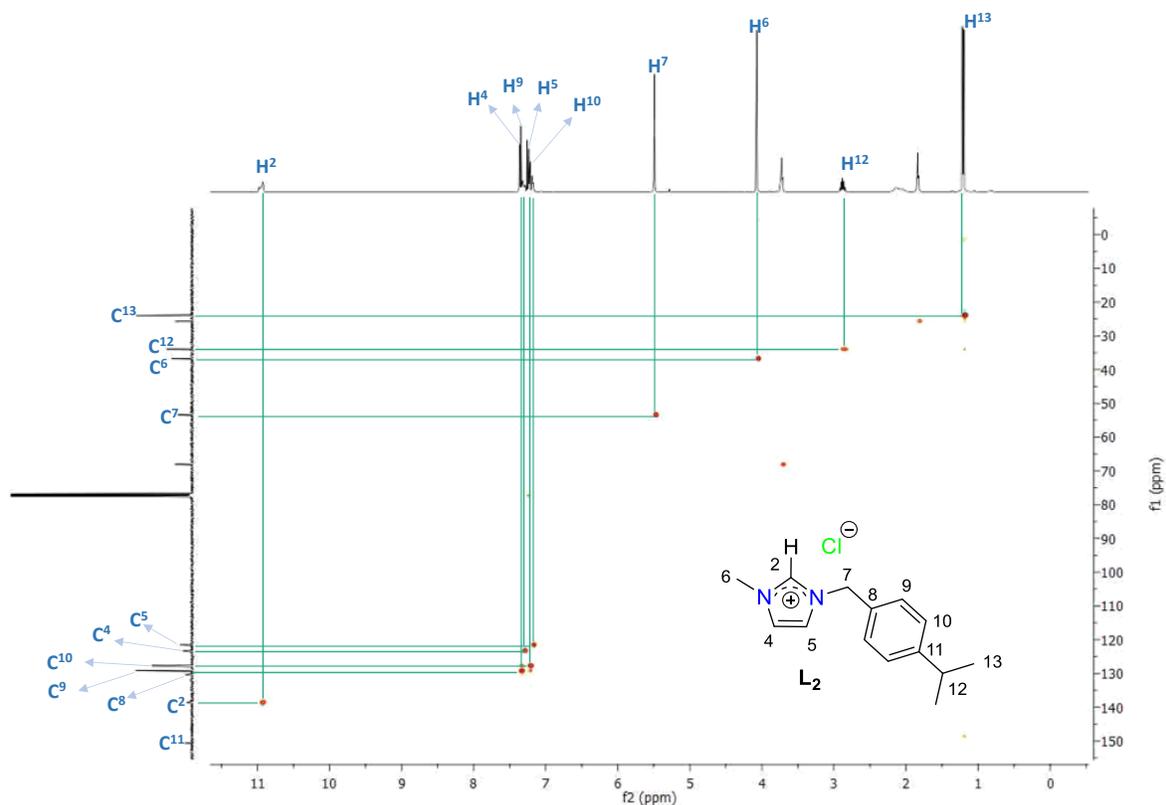


Figura III.13. Experimento gHSQC de  $\text{L}_2$  en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

En el espectro de gHMBC (figura III.14) se observa la correlación del  $\text{H}^2$  en 10.05 ppm a cuatro enlaces con  $\text{C}^5$  en 122.0 ppm,  $\text{H}^9$  en 7.31 ppm a tres enlaces con  $\text{C}^7$  en 53.0 ppm, a tres enlaces con  $\text{C}^{11}$  en 150.0 ppm,  $\text{H}^{10}$  en 7.10 ppm a dos enlaces con  $\text{C}^9$  en 129.0 ppm, a tres enlaces con  $\text{C}^8$  en 131.0 ppm,  $\text{H}^5$  en 7.27 ppm a dos enlaces con  $\text{C}^4$  en 124.0 ppm,  $\text{H}^7$  en 5.40 ppm a tres enlaces con  $\text{C}^5$  en 122.0 ppm, a tres enlaces con  $\text{C}^9$  en 128.0 ppm, a dos enlaces con  $\text{C}^8$  en 131.0 ppm, a tres enlaces con  $\text{C}^2$  en 137.1 ppm, a cuatro enlaces con  $\text{C}^{10}$  en 127.3 ppm,  $\text{H}^6$  en 3.93 ppm a tres enlaces con  $\text{C}^2$  en 137.1 ppm, a cuatro enlaces con  $\text{C}^5$  en 122.0 ppm,  $\text{H}^{12}$  en 2.76 ppm a tres enlaces con  $\text{C}^{10}$  en 127.3 ppm, a dos enlaces con  $\text{C}^{11}$  en 150.0 ppm,  $\text{H}^{13}$  en 1.09 ppm a dos enlaces con  $\text{C}^{12}$  en 34.0

ppm y a tres enlaces con C<sup>11</sup>. En la tabla III.2 se resumen los desplazamientos de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} correspondientes al compuesto L<sub>2</sub>.

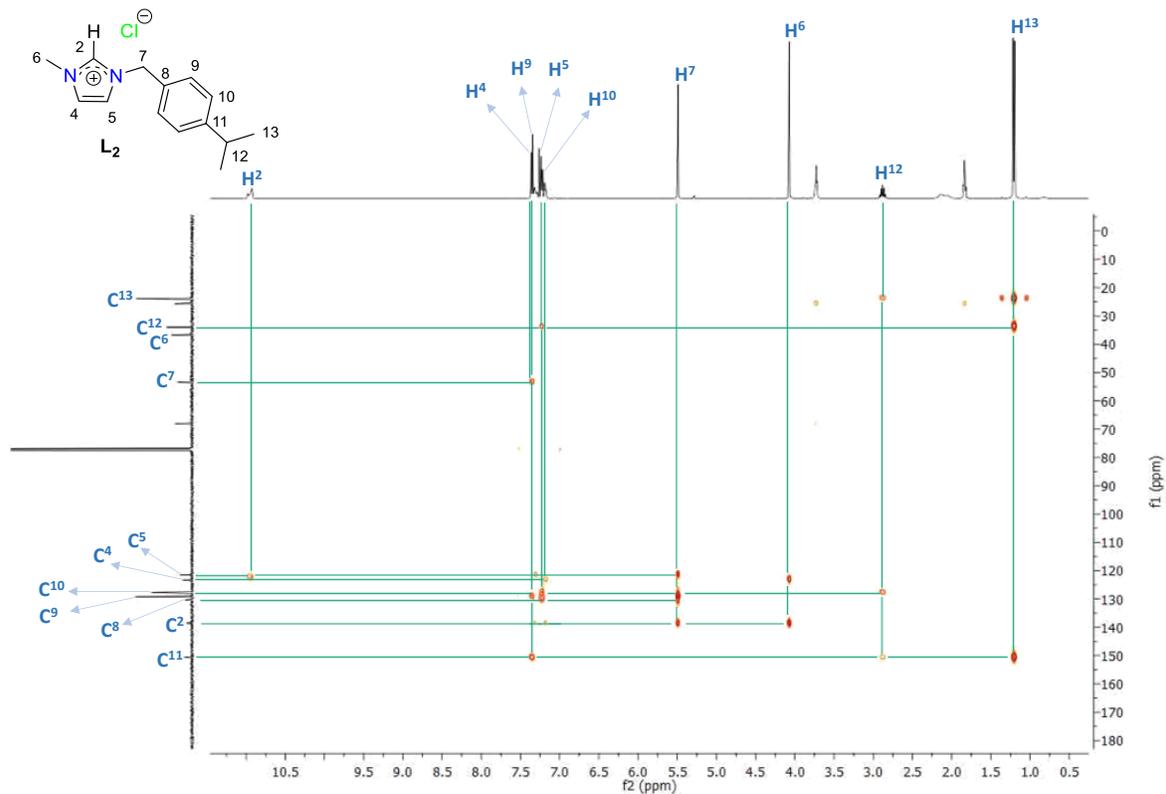


Figura III.14. Experimento gHMBC de L<sub>2</sub> en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

Tabla III.2. Desplazamientos δ(ppm) de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de {(Me<sup>i</sup>PrBc)Imo}Cl (L<sub>2</sub>).

	<sup>1</sup> H (ppm)		<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} (ppm)	
	H <sup>2</sup>	10.05	C <sup>11</sup>	150.0
	H <sup>4</sup>	7.47	C <sup>2</sup>	137.1
	H <sup>9</sup>	7.31	C <sup>8</sup>	131.0
	H <sup>5</sup>	7.27	C <sup>9</sup>	129.0
	H <sup>10</sup>	7.10	C <sup>10</sup>	127.3
	H <sup>7</sup>	5.40	C <sup>4</sup>	124.0
	H <sup>6</sup>	3.93	C <sup>5</sup>	122.0
	H <sup>12</sup>	2.76	C <sup>7</sup>	53.0
	H <sup>13</sup>	1.09	C <sup>6</sup>	37.0
			C <sup>12</sup>	34.0
			C <sup>13</sup>	24.0

### III.2.3 Caracterización por espectrometría de HRMS de L<sub>2</sub>

El compuesto L<sub>2</sub> se analizó mediante espectrometría de masas de alta resolución de electrospray (ESI-HRMS) en ACN. El fragmento más abundante corresponde al ion molecular menos la pérdida del anión cloruro [M-Cl]<sup>+</sup> en *m/z* 215.154431 lo que confirma la composición elemental C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>, 215.154275 (calculada), y que corresponde al catión de la sal de imidazolio. (figura III.15).

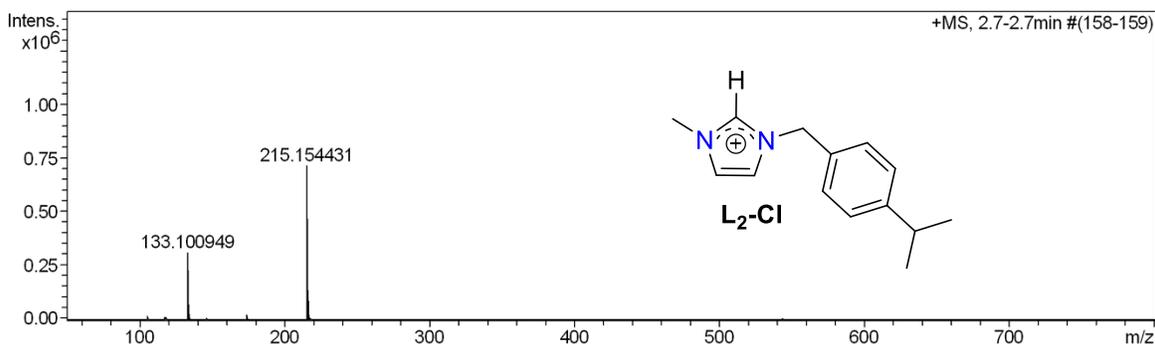
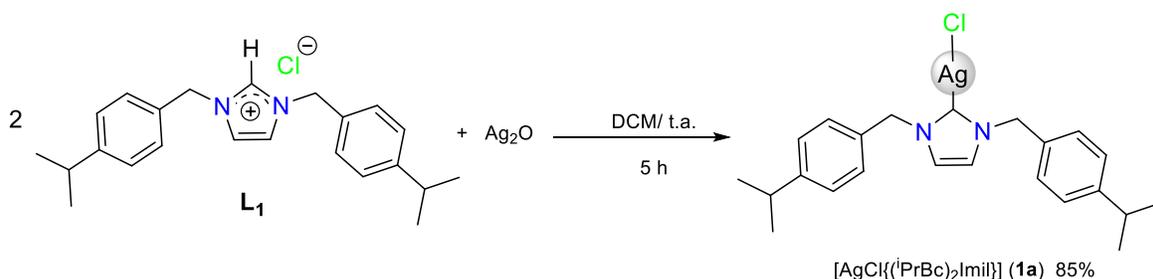


Figura III.15. Espectro ESI-HRMS del compuesto L<sub>2</sub>

### III.3. Cloro{1,3-bis(4-isopropilbencil)-1*H*-imidazolil}plata(I), [AgCl{(<sup>i</sup>PrBc)<sub>2</sub>Imil}] (1a).

El complejo de Ag(I), **1a**, se sintetizó mediante la reacción de L<sub>1</sub> con Ag<sub>2</sub>O en una estequiometría 1:1 en diclorometano a temperatura ambiente durante 5 horas como se muestra en el esquema III.3. El compuesto **1a** se obtuvo como un polvo blanquecino en un rendimiento bueno y es soluble en DCM y ACN.



Esquema III.3. Esquema de reacción para la formación del complejo [AgCl{(<sup>i</sup>PrBc)<sub>2</sub>Imil}] **1a**.

#### III.3.1. Caracterización por espectroscopía de IR de 1a

En la figura III.16, se observa el espectro de IR correspondiente al compuesto **1a**, donde se puede observar una banda de vibración en 2960 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a los grupos de C-H de los anillos aromáticos, en 2869 cm<sup>-1</sup> se encuentra la vibración correspondiente a los grupos CH<sub>2</sub> unidos a nitrógeno. En 1515 y 1560 cm<sup>-1</sup> se observan las bandas correspondientes a las interacciones C=C-N y C-N. La banda característica de los

grupos  $C=N^+$  ya no se observa, lo cual nos permite proponer la formación del carbeno de plata.

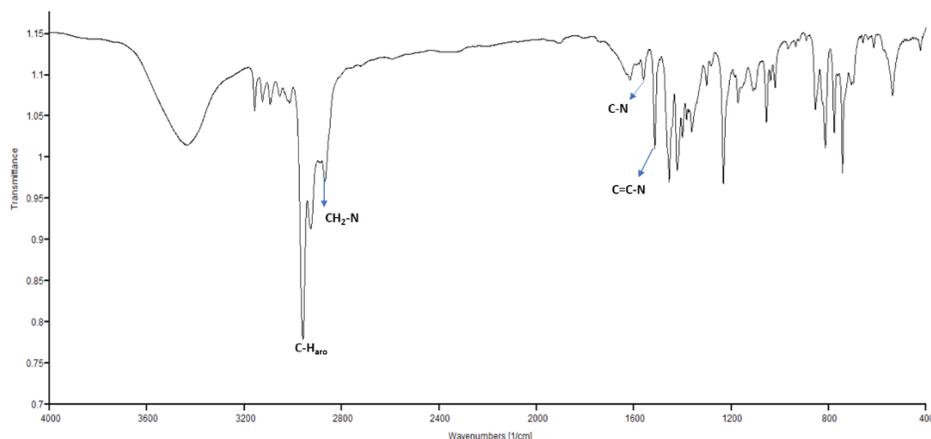


Figura III.16. Espectro de infrarrojo de **1a**,

### III.3.2. Caracterización por RMN $^1H$ y $^{13}C\{^1H\}$ de **1a**.

En el espectro de RMN de  $^1H$  del compuesto **1a** (figura III.17) ya no se observa a frecuencias altas la señal correspondiente a  $H^2$  de la sal precursora **L<sub>1</sub>**, lo que también apoya la formación del complejo metálico. En 7.21 y 7.16 ppm se observa el sistema AB que se asignan a  $H^7$  y  $H^8$ , respectivamente; en 6.92 ppm aparece una señal simple para  $H^4$ , y otra en 5.25 ppm para  $H^5$ ; a frecuencias bajas (2.88 ppm) una señal séptuple correspondiente a  $H^{10}$  con una constante de acoplamiento de  $^3J_{H^1, H^10} = 6.91$  Hz y en 1.22 ppm una señal doble para  $H^{11}$  con una constante de acoplamiento de  $^3J_{H^1, H^11} = 6.91$  Hz.

La asignación de las señales de  $^1H$  se corroboró mediante un espectro de dos dimensiones gCOSY (figura III.18). En el mismo se pueden observar las correlaciones del  $H^8$  en 7.16 ppm a cinco enlaces con  $H^5$  en 5.25 ppm y a tres enlaces con  $H^7$  en 7.21 ppm. De igual forma se pueden observar las correlaciones de los protones  $H^{10}$  en 2.87 ppm a tres enlaces con protón  $H^{11}$  en 1.22 ppm.

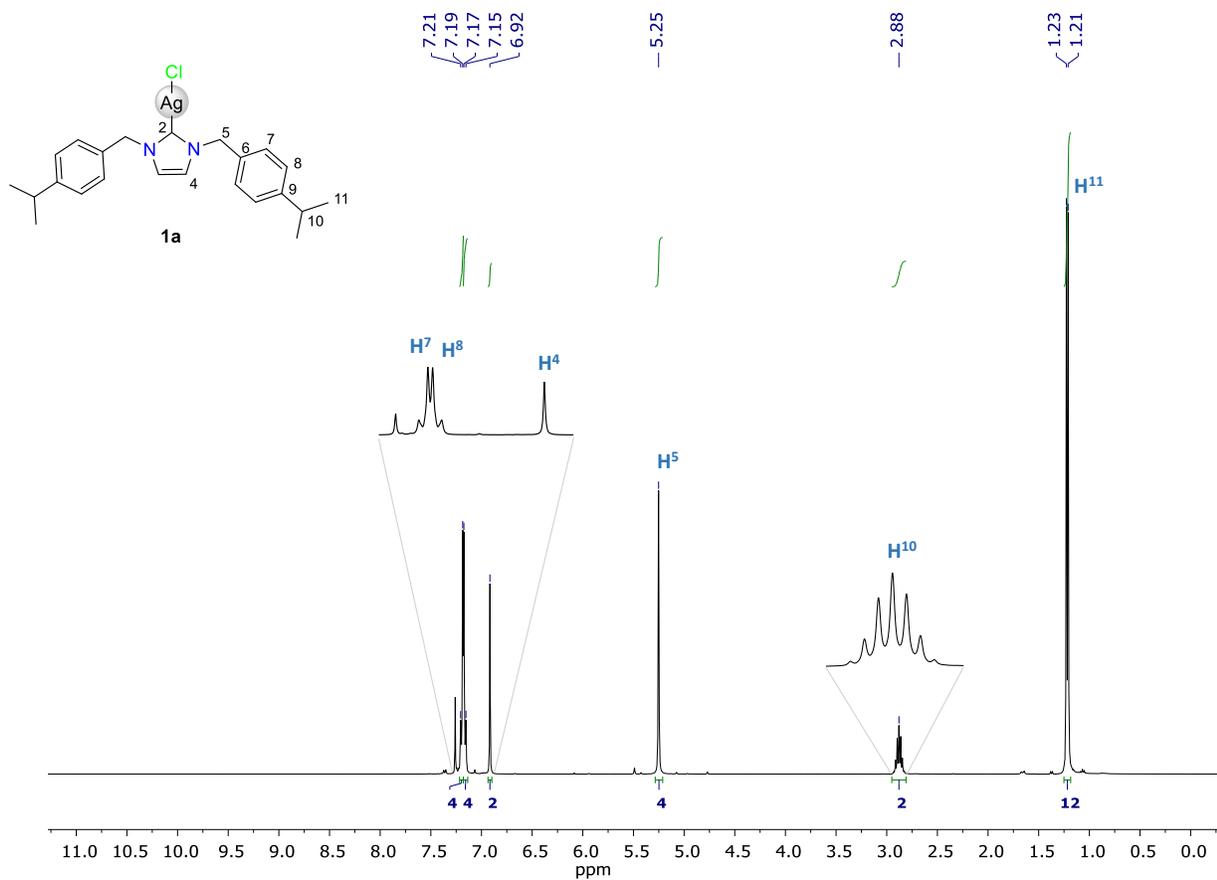


Figura III.17. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de **1a** en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

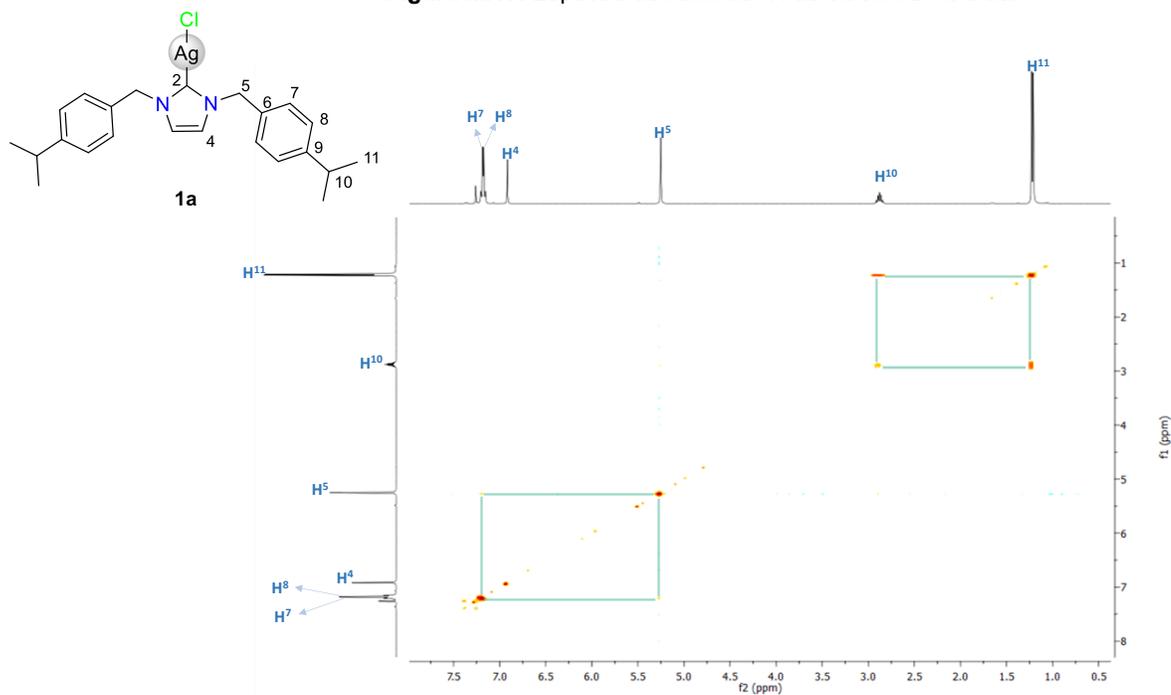


Figura III.18. Experimento gCOSY de **1a** en CDCl<sub>3</sub> a t.a.

El espectro de resonancia de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **1a** (figura III.19) presenta nueve señales de carbono, las cuales se asignaron de la siguiente forma: a frecuencias altas se asigna el  $\text{C}^2$  en 180.5 ppm,  $\text{C}^9$  en 149.5 ppm y  $\text{C}^6$  en 133.0 ppm. A frecuencias medias se encuentra  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^8$  y  $\text{C}^4$  en 128.0, 127.2 y 121.6 ppm, respectivamente en 55.6 ppm  $\text{C}^5$ . Dentro de las señales que se encuentran en desplazamientos bajos se observan dos señales que se asignaron al  $\text{C}^{10}$  en 33.8 ppm y en 24.0 ppm al  $\text{C}^{11}$ .

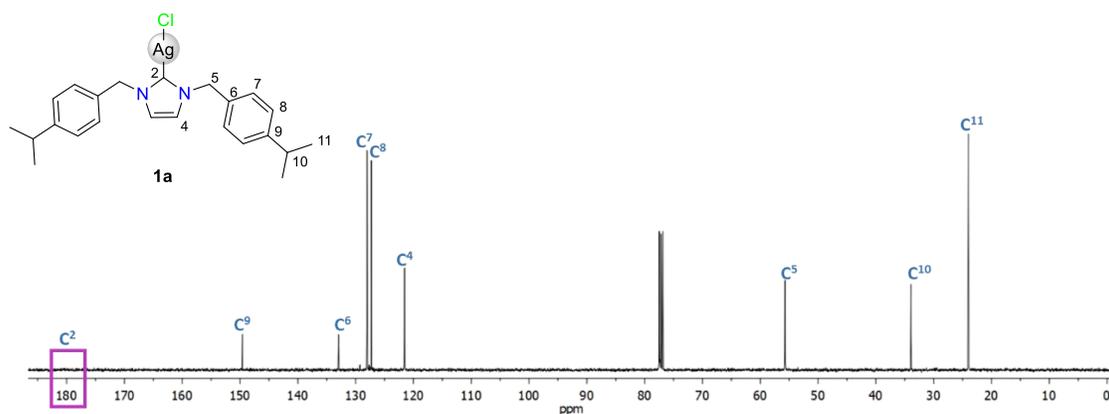


Figura III.19. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **1a** en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

La asignación inequívoca de los carbonos en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se realizó con la ayuda de los espectros en 2D gHSQC y gHMBC. Con el experimento gHSQC se identificaron las correlaciones a un enlace entre cada protón y su respectivo carbono (figura III.20),  $\text{H}^8$  en 7.16 ppm muestra correlación con  $\text{C}^8$  en 127.2 ppm,  $\text{H}^7$  en 7.21 ppm muestra correlación con  $\text{C}^7$  en 128.0 ppm,  $\text{H}^4$  en 6.92 ppm con  $\text{C}^4$  en 121.6 ppm,  $\text{H}^5$  en 5.25 ppm con  $\text{C}^5$  en 55.6,  $\text{H}^{10}$  en 2.88 ppm con  $\text{C}^{10}$  en 33.8 ppm, y, finalmente,  $\text{H}^{11}$  en 1.22 ppm con  $\text{C}^{11}$  en 24.0 ppm.

En el espectro de gHMBC (figura III.21) se observa la correlación de  $\text{H}^8$  en 7.16 ppm a tres enlaces con  $\text{C}^{10}$  en 33.8 ppm, a cuatro enlaces con  $\text{C}^5$  en 55.6 ppm, a dos enlaces con  $\text{C}^7$  en 128.0 ppm, a dos enlaces con  $\text{C}^9$  en 149.5 ppm, a tres enlaces con  $\text{C}^6$  en 133.0,  $\text{H}^7$  en 7.21 ppm a cuatro enlaces con  $\text{C}^{10}$  en 33.8 ppm, a tres enlaces con  $\text{C}^9$  en 149.5 ppm, a cuatro enlaces con  $\text{C}^5$  en 55.6 ppm,  $\text{H}^4$  en 6.92 ppm a tres enlaces con  $\text{C}^2$  en 180.5 ppm, a un enlace con  $\text{H}^4$  en 6.93,  $\text{H}^5$  en 5.25 ppm a tres enlaces con  $\text{C}^4$  en 121.6 ppm, a tres enlaces con  $\text{C}^2$  en 180.5.0 ppm, a cuatro enlaces con  $\text{C}^8$  en 127.2 ppm, a tres enlaces con  $\text{C}^7$  en 128.0 ppm, a dos enlaces con  $\text{C}^6$  en 133.0 ppm,  $\text{H}^{10}$  en 2.88 ppm a dos enlaces con  $\text{C}^{11}$  en 24.0 ppm, a dos enlaces con  $\text{C}^9$  en 149.5 ppm, a tres enlaces con  $\text{C}^8$  en 127.2 ppm y  $\text{H}^{11}$  en 1.22 ppm a tres enlaces con  $\text{C}^9$  y a dos enlaces con  $\text{C}^{10}$ . En la tabla III.3 se resumen los desplazamientos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  correspondientes al complejo **1a**.

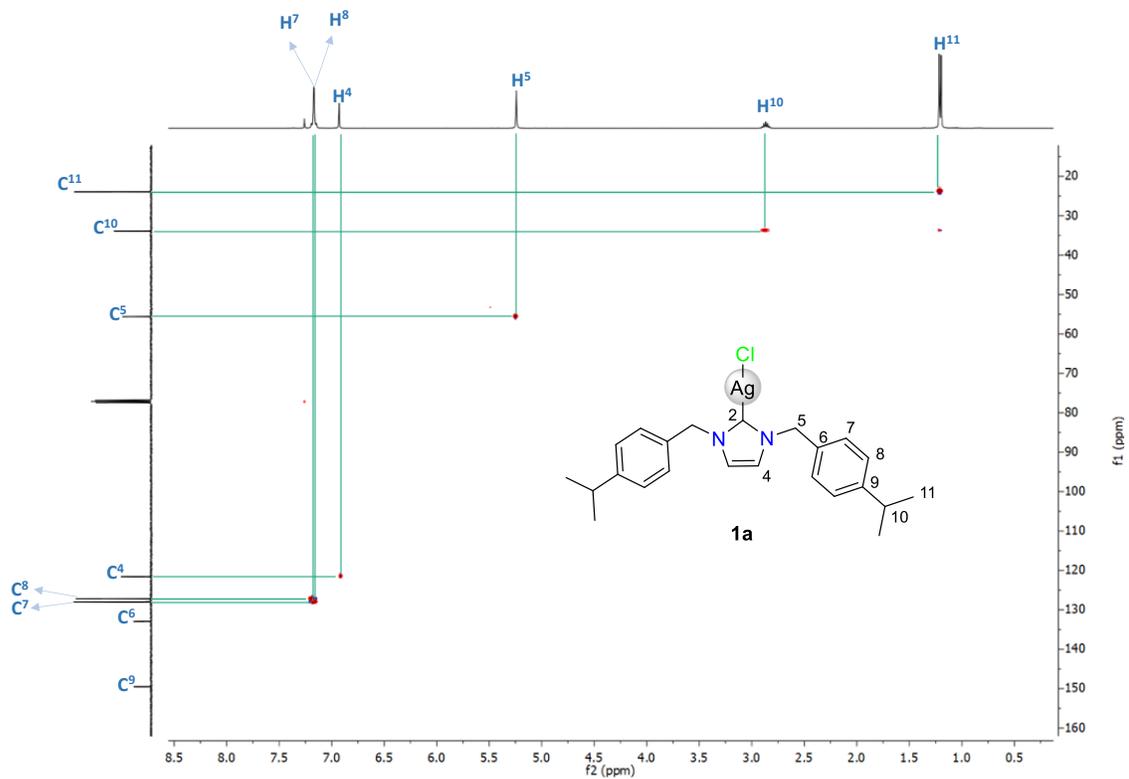


Figura III.20. Experimento gHSQC de **1a** en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

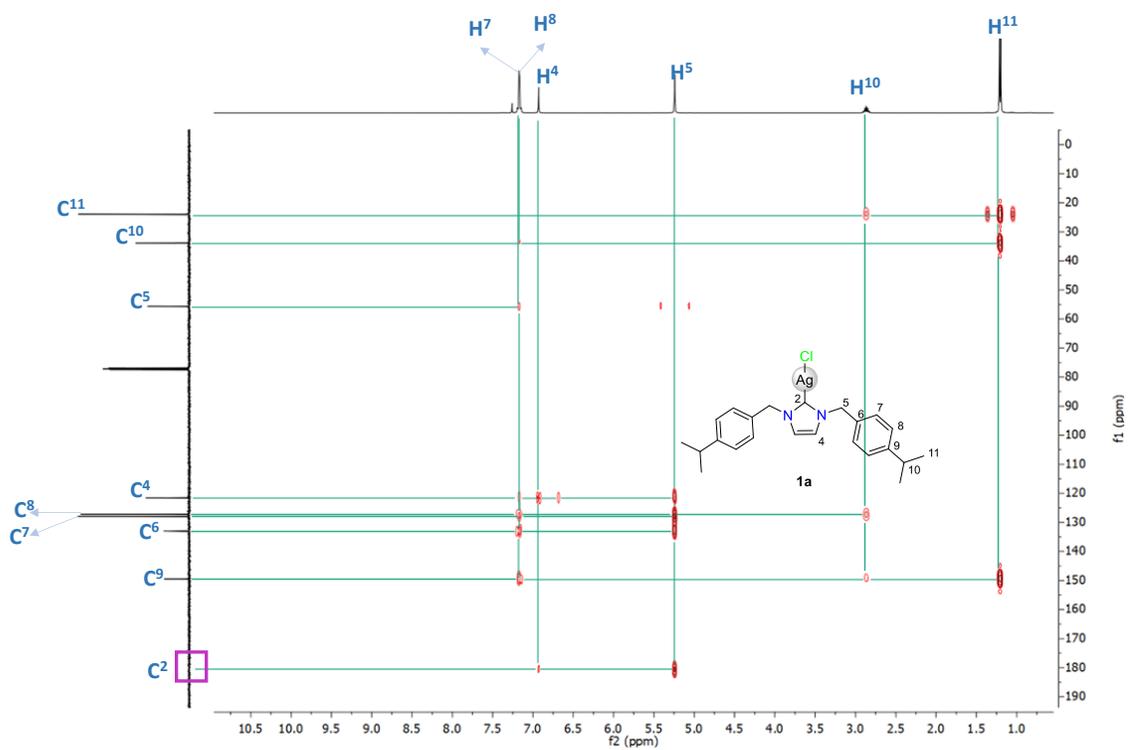
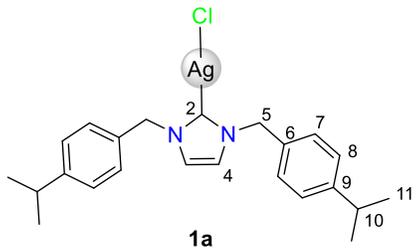


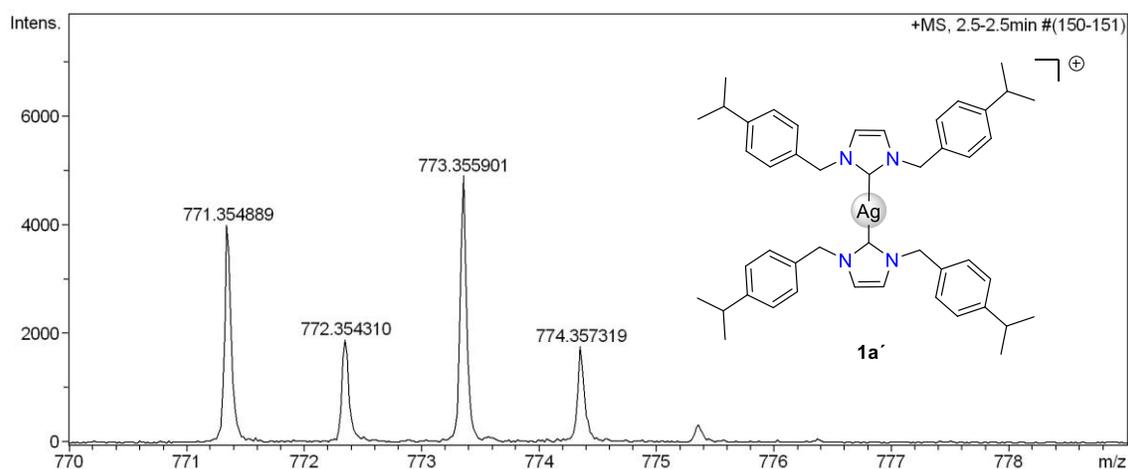
Figura III.21. Experimento gHMBC de **1a** en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

**Tabla III.3.** Desplazamientos  $\delta$ (ppm) de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de  $[\text{Ag}\{(\text{iPB})_2\text{Im}\}\text{Cl}]$  (**1a**).

 <b>1a</b>	$^1\text{H}$ (ppm)		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ppm)	
	<b>H<sup>7</sup></b>	7.21	<b>C<sup>2</sup></b>	180.5
<b>H<sup>8</sup></b>	7.16	<b>C<sup>9</sup></b>	149.5	
<b>H<sup>4</sup></b>	6.92	<b>C<sup>6</sup></b>	133.0	
<b>H<sup>5</sup></b>	5.25	<b>C<sup>7</sup></b>	128.0	
<b>H<sup>10</sup></b>	2.88	<b>C<sup>8</sup></b>	127.2	
<b>H<sup>11</sup></b>	1.22	<b>C<sup>4</sup></b>	121.6	
		<b>C<sup>5</sup></b>	55.6	
		<b>C<sup>10</sup></b>	33.8	
		<b>C<sup>11</sup></b>	24.0	

### III.3.3 Caracterización por espectrometría de HRMS de **1a**

El compuesto **1a** se analizó mediante espectrometría de masas de alta resolución de electrospray (ESI-HRMS). El fragmento más abundante corresponde a  $[\text{2M-2Cl-Ag}]^+$  en  $m/z$  771.354889 lo que confirma la composición elemental  $\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{AgN}_4$  correspondiente a una especie biscarbénica (figura III.22). Esta especie biscarbénica se ha observado que se forma en acetonitrilo y en fase gas, resultado de la combinación de dos compuestos monocarbénicos.



**Figura III.22.** Espectros ESI-HRMS del compuesto **1a**

### III.3.4. Caracterización por difracción de rayos X de 1a.

El compuesto **1a** se cristalizó en una mezcla 2:1 de acetona/ciclohexano, los cristales fueron analizados por difracción de rayos X de monocristal (XRD); sin embargo, la muestra difractó muy débilmente ya que fueron muy pequeños, por lo que solo se obtuvo el modelo estructural y de conectividad que se muestra en la figura III.23, y que concuerda con la estructura propuesta en solución.

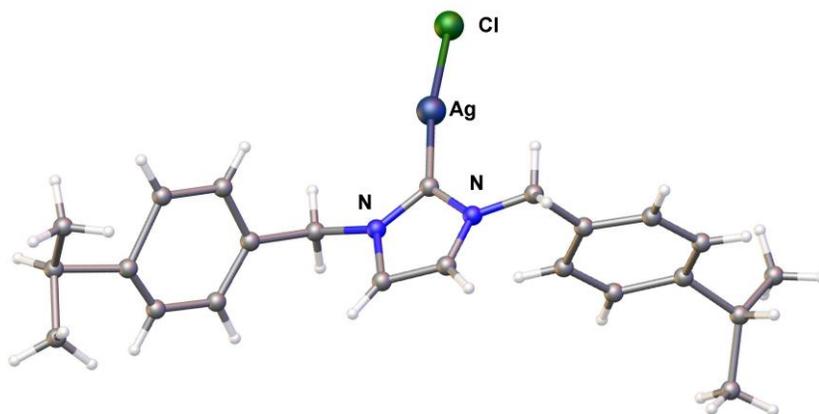
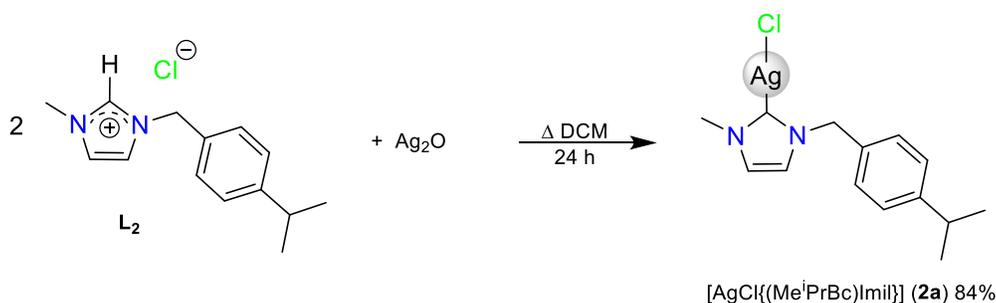


Figura III.23. Estructura molecular de  $[\text{AgCl}\{(\text{PrBc})_2\text{Imil}\}]$  (**1a**)

### III.4. Cloro{1-metil-3-(4-isopropilbencil)-1H-imidazolil}plata(I), [AgCl{(Me<sup>i</sup>PrBc)Imil}] (2a).

El complejo de Ag(I), **2a** se sintetizó mediante la reacción de **L<sub>2</sub>** con Ag<sub>2</sub>O en una estequiometría 1.1 en diclorometano a 40 °C durante 24 horas como se muestra en el esquema III.4. El compuesto **2a** se obtuvo en un rendimiento alto y como un líquido viscoso claro.



Esquema III.4. Síntesis del carbeno [AgCl{(Me<sup>i</sup>PrBc)Imil}] **2a**.

#### III.4.1. Caracterización por espectroscopía de IR de **2a**.

En la figura III.24 se observa el espectro de IR correspondiente al compuesto **2a**, donde se puede observar una banda de vibración en 2960 cm<sup>-1</sup> correspondiente a los grupos C-H de los anillos aromáticos, en 2871 cm<sup>-1</sup> del grupo C-H unido a nitrógeno. Se observan un par de bandas en 1515 y 1567 cm<sup>-1</sup> correspondientes a las interacciones C=C-N y C-N, respectivamente. La ausencia de la banda característica a C=N<sup>+</sup> permite proponer que se ha llevado a cabo la coordinación del C<sup>2</sup> a la Ag(I) para formar el carbeno metálico.

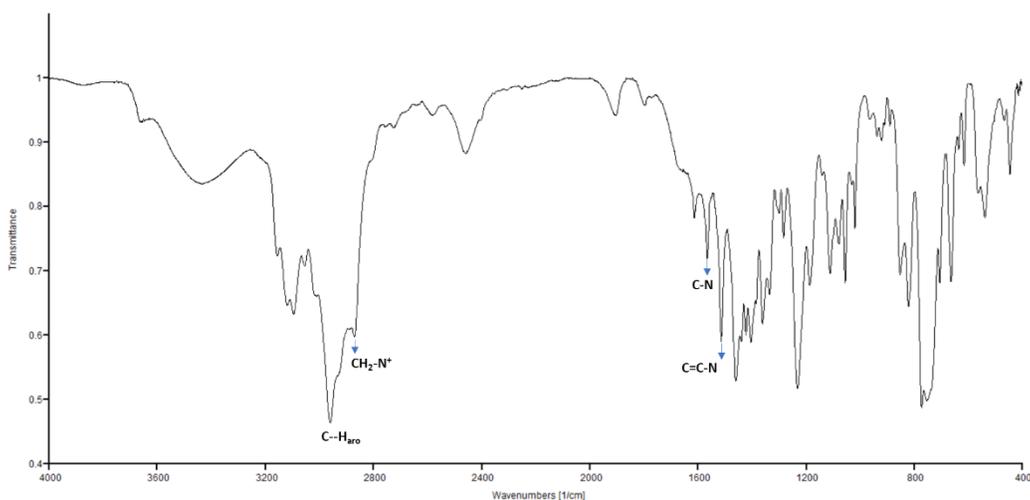


Figura III.24. Espectro de infrarrojo de **2a** en película de CsI.

### III.4.2. Caracterización por RMN $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2a**.

En el espectro de resonancia de  $^1\text{H}$  del compuesto **2a** (figura III.25) se observa, a frecuencias altas, la ausencia de la señal de  $\text{H}^2$  correspondiente a  $\text{L}_2$ , también apoya la información del espectro de IR en la formación del complejo carbénico. En seguida, en 7.19 y 7.15 ppm se observa el sistema AB correspondiente a  $\text{H}^9$  y  $\text{H}^{10}$ , respectivamente; en 6.97 y 6.93 ppm se muestran señales simples para  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^5$ , respectivamente. El  $\text{H}^7$  se puede ver como señal simple en 5.20 ppm. A frecuencias bajas se muestra  $\text{H}^6$  como una señal sencilla (3.81 ppm), el  $\text{H}^{12}$  como una señal séptuple (2.87 ppm) con una constante de acoplamiento de  $^3J_{\text{H}^7-\text{H}^{12}} = 6.90 \text{ Hz}$ , y el  $\text{H}^{13}$  como una señal doble (1.20 ppm) con una constante de acoplamiento de  $^3J_{\text{H}^7-\text{H}^{13}} = 6.90 \text{ Hz}$ .

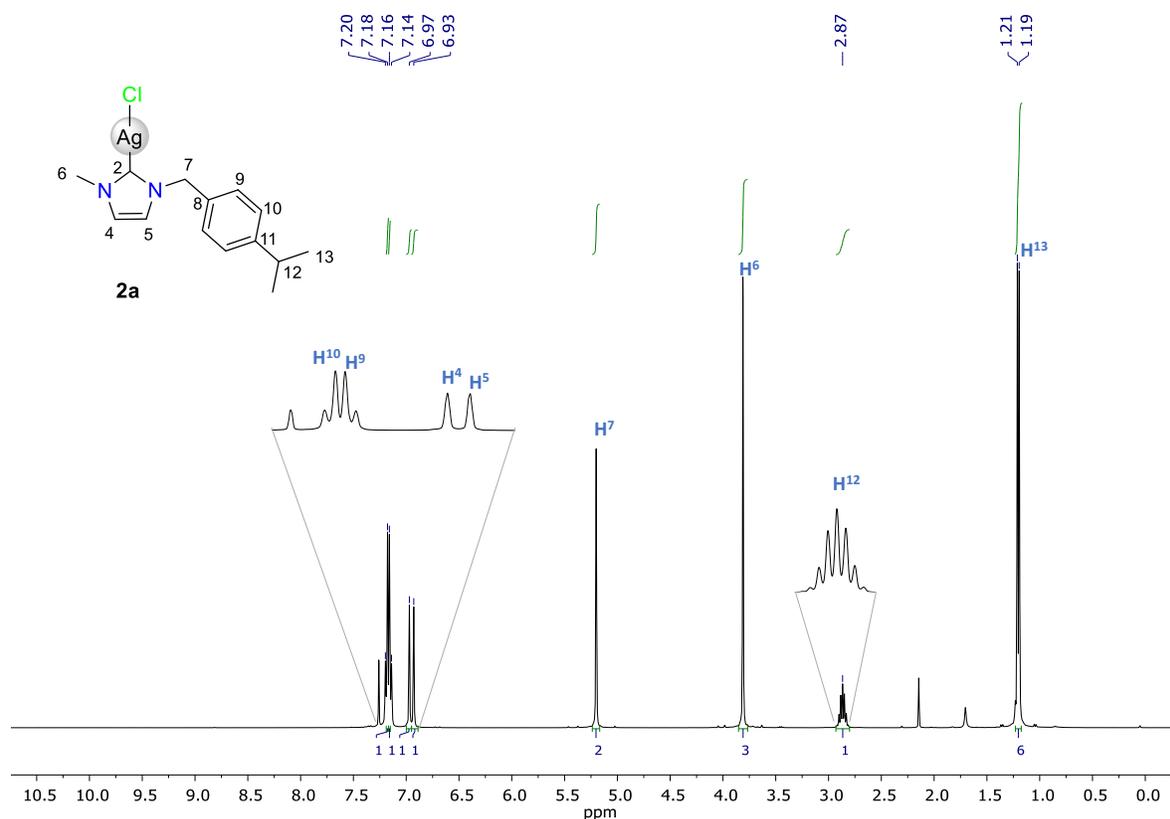


Figura III.25. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **2a** en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

La asignación inequívoca de las señales de  $^1\text{H}$  se corroboró mediante un espectro de dos dimensiones gCOSY (figura III.26). En el mismo se pueden observar las correlaciones del  $\text{H}^7$  en 5.20 ppm a cuatro enlaces con  $\text{H}^9$  en 7.19 ppm, en 7.19 ppm a  $\text{H}^9$  muestra correlación a tres enlaces con  $\text{H}^{10}$  en 7.19 ppm. De igual forma se pueden observar las correlaciones de los protones  $\text{H}^{12}$  en 2.87 ppm a tres enlaces con protón  $\text{H}^{13}$  en 1.20 ppm.

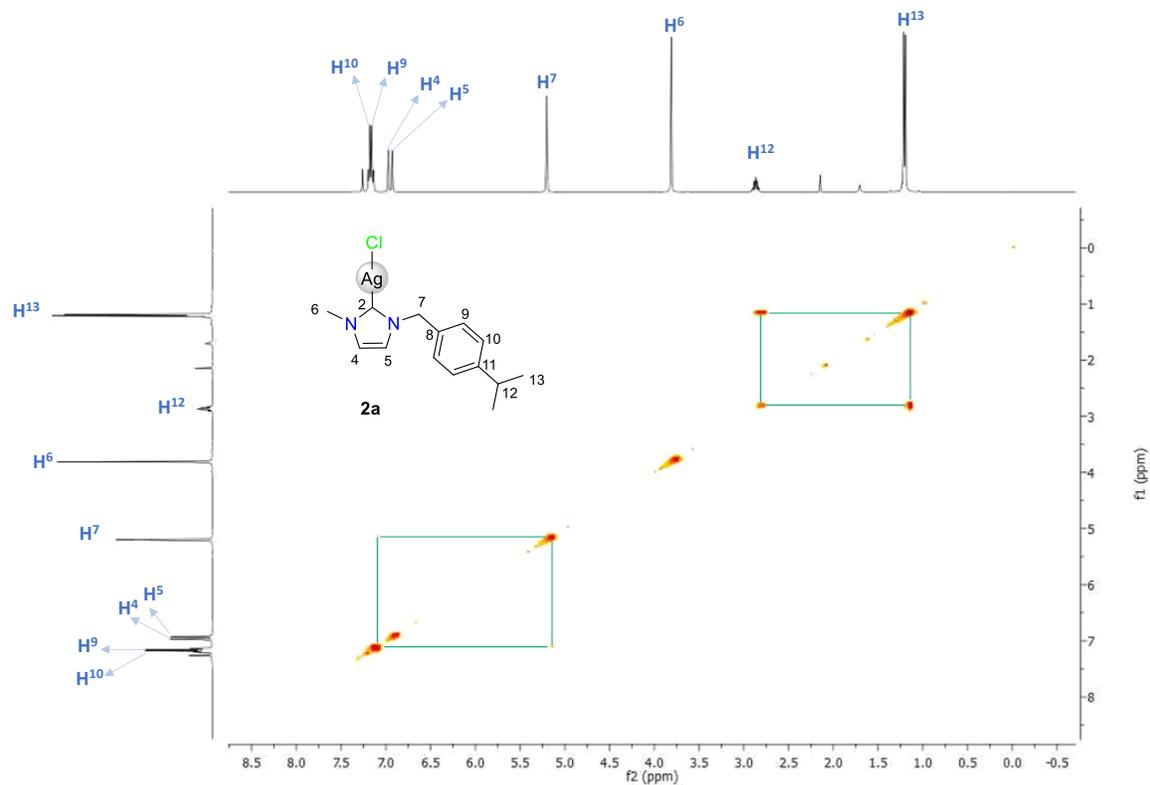


Figura III.26. Experimento gCOSY de **2a** en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

Las señales en espectro de resonancia de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **2a** (figura III.27) se asignaron de la siguiente forma:  $\text{C}^2$  se encuentra en 180.3 ppm,  $\text{C}^{11}$  en 150.0 ppm,  $\text{C}^8$  en 133.0 ppm, en 128.0 se encuentra  $\text{C}^9$ , en 127.3 ppm  $\text{C}^{10}$ , en 122.7 ppm  $\text{C}^4$ , en 121.3 ppm  $\text{C}^5$ . Dentro del grupo de señales que se encuentran a frecuencias bajas se observan cuatro correspondientes a  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^{12}$  y  $\text{C}^{13}$  en 55.6, 38.9, 33.9 y 24.0 ppm, respectivamente.

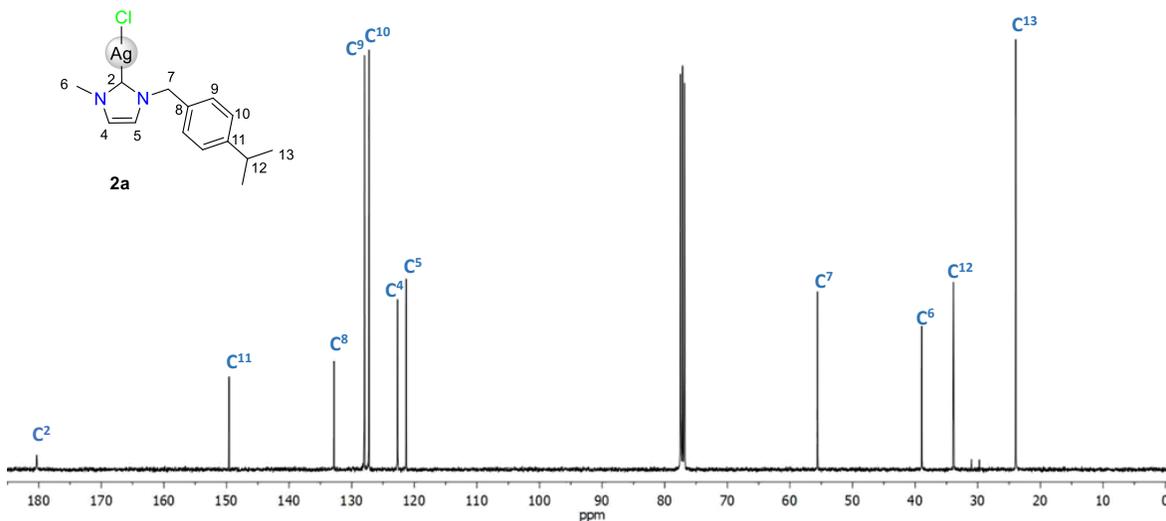


Figura III.27. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **2a** en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

La correcta asignación de las señales del espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se realizó con ayuda de los experimentos en 2D. El experimento gHSQC se utilizó para asignar cada señal de C con su respectivo H a un enlace (figura III.28):  $\text{H}^9$  en 7.19 ppm muestra correlación con  $\text{C}^{10}$  en 127.3 ppm,  $\text{H}^{10}$  en 7.15 ppm muestra correlación con  $\text{C}^{10}$  en 127.3 ppm,  $\text{H}^4$  en 6.97 ppm con  $\text{C}^4$  en 122.7 ppm,  $\text{H}^5$  en 6.93 ppm con  $\text{C}^5$  en 121.3,  $\text{H}^7$  en 5.20 ppm con  $\text{C}^7$  en 55.6 ppm, a  $\text{H}^6$  en 3.81 ppm con  $\text{C}^6$  en 38.9 ppm,  $\text{H}^{12}$  en 2.87 ppm con  $\text{C}^{12}$  en 33.9 ppm y  $\text{H}^{13}$  en 1.20 ppm con  $\text{C}^{13}$  en 24.0 ppm.

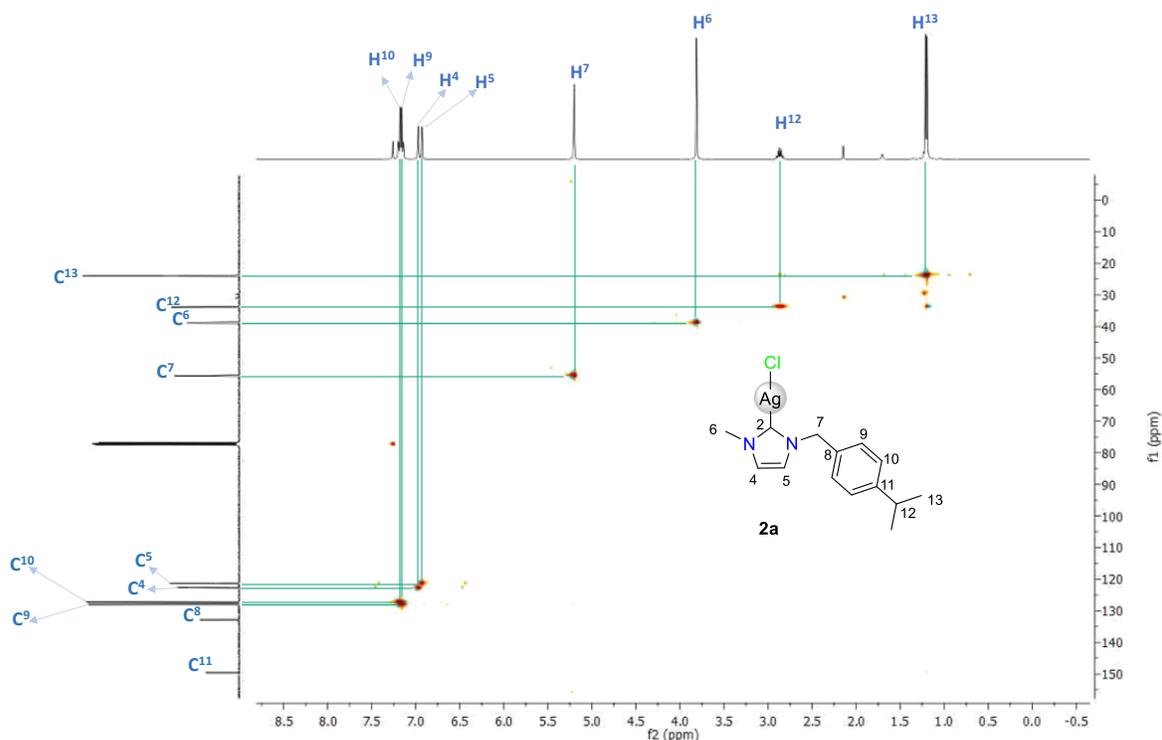


Figura III.28. Experimento gHSQC de **2a** en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

En el espectro de gHMBC (figura III.29) se observan las correlaciones entre C y H de 3 a 4 enlaces  $\text{H}^{10}$  en 7.17 ppm a tres enlaces con  $\text{C}^{12}$ , a cuatro enlaces con  $\text{C}^7$  en 55.5 ppm, a dos enlaces con  $\text{H}^{11}$  en 150.0 ppm,  $\text{H}^5$  en 6.97 ppm a cuatro enlaces con  $\text{C}^6$  en 55.6 ppm, a tres enlaces con  $\text{C}^2$  en 180.3 ppm,  $\text{H}^7$  en 5.20 ppm a cuatro enlaces con  $\text{C}^4$  en 121.3 ppm, a tres enlaces con  $\text{C}^9$  en 128.0 ppm, a tres enlaces con  $\text{C}^2$ ,  $\text{H}^6$  en 3.81 ppm a tres enlaces con  $\text{C}^4$  en 121.3 ppm, a tres enlaces con  $\text{C}^2$ ,  $\text{H}^{12}$  en 2.87 ppm a dos enlaces con  $\text{C}^{13}$  en 24.0 ppm, a dos enlaces con  $\text{C}^{11}$  en 150.0 ppm y a cuatro enlaces con  $\text{C}^9$  en 128.0 ppm,  $\text{H}^{13}$  en 1.20 ppm a dos enlaces con  $\text{C}^{12}$  en 34.0 ppm y a tres enlaces con  $\text{C}^{11}$ . En la tabla III.4 se resumen los desplazamientos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  correspondientes a **2a**.

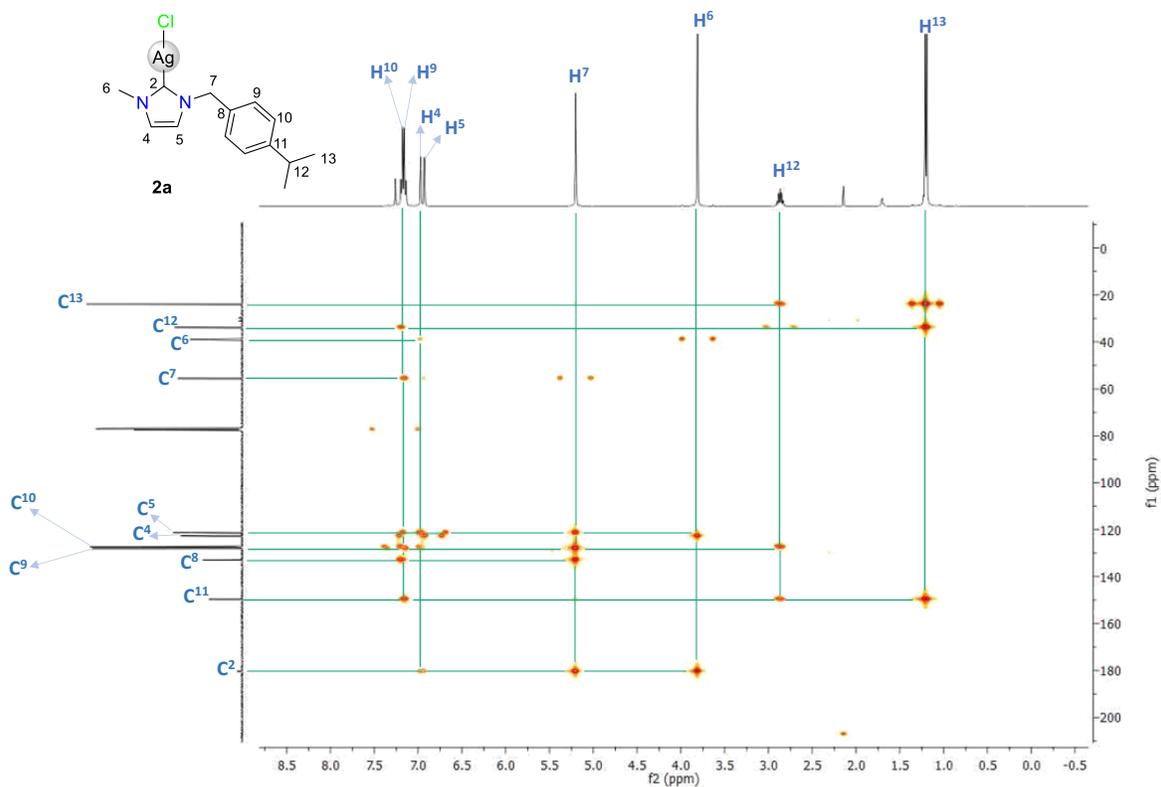


Figura III.29. Experimento gHMBC de **2a** en  $\text{CDCl}_3$  a t.a.

Tabla III.4. Desplazamientos  $\delta$ (ppm) de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de  $[\text{Ag}(\text{iPMLm})\text{Cl}]$  (**2a**).

	$^1\text{H}$ (ppm)		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ppm)	
	Proton	Chemical Shift	Carbon	Chemical Shift
<p><b>2a</b></p>	<b>H<sup>9</sup></b>	7.19	<b>C<sup>2</sup></b>	180.3
	<b>H<sup>10</sup></b>	7.15	<b>C<sup>11</sup></b>	150.0
	<b>H<sup>4</sup></b>	6.97	<b>C<sup>8</sup></b>	133.0
	<b>H<sup>5</sup></b>	6.93	<b>C<sup>9</sup></b>	128.0
	<b>H<sup>7</sup></b>	5.20	<b>C<sup>10</sup></b>	127.3
	<b>H<sup>6</sup></b>	3.81	<b>C<sup>4</sup></b>	122.7
	<b>H<sup>12</sup></b>	2.87	<b>C<sup>5</sup></b>	121.3
	<b>H<sup>13</sup></b>	1.20	<b>C<sup>7</sup></b>	55.6
			<b>C<sup>6</sup></b>	38.9
			<b>C<sup>12</sup></b>	33.9
			<b>C<sup>13</sup></b>	24.0

## IV. Conclusiones

Se obtuvo la sal de imidazolio cloruro 1,3-bis(4-isopropilbencil)-1*H*-imidazolio,  $\{(iPrBc)_2Imo\}Cl$  (**L<sub>1</sub>**) a partir de dos alquilaciones sucesivas del imidazol con el 1-(clorometil)-4-isopropilbenceno en reflujo con DMF con un rendimiento del 75%

La sal de imidazolio cloruro de 1-metil-3-(4-isopropilbencil)-1*H*-imidazolio,  $\{(MeiPrBc)Imo\}Cl$  (**L<sub>2</sub>**) se obtuvo a partir de 1-metilimidazol con el 1-(clorometil)-4-isopropilbenceno mediante reflujo con THF, igualmente con un rendimiento del 75%, con lo que se concluye que los rendimientos fueron buenos y los compuestos presentaron una pureza buena.

Los complejos carbénicos NHC de Ag(I): cloro{1,3-bis(4-isopropilbencil)-1*H*-imidazolil}plata(I),  $[AgCl\{(iPrBc)_2Imil\}]$  (**1a**) y cloro{1-metil-3-(4-isopropilbencil)-1*H*-imidazolil}plata(I),  $[AgCl\{(MeiPrBc)Imil\}]$  (**2a**) se obtuvieron con rendimientos muy buenos del 85 y 84% respectivamente, lo que indica que la ruta de síntesis utilizada para cada uno de los complejos metálicos fue eficiente.

Todos los complejos se caracterizaron mediante espectroscopía de IR, RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de dos dimensiones. La sal **L<sub>2</sub>** y el complejo **1a** se caracterizaron por HRMS. Además, la sal **L<sub>1</sub>** y el complejo **2a** se caracterizaron por medio de difracción de rayos X de monocristal, a pesar de que los cristales no fueron de buena calidad, se pudo confirmar las estructuras propuestas para ambos compuestos a partir de los modelos obtenidos de ellos.

## V. Referencias

- [1]. Rocio, E. C. N. (2016). *Síntesis de nuevos imidazoles con potencial actividad antifúngica*. Repositorio Institucional Séneca. <http://hdl.handle.net/1992/13615>
- [2]. Orozco Osornio, M. G. (2015). Síntesis y caracterización de sales de imidazolio. <https://ri-ng.uaq.mx/handle/123456789/7305>
- [3]. Gimenez Perez, P. (2022, 29 julio). *Estudio sobre imidazoles sulfo-funcionalizados para aplicaciones catalíticas en síntesis orgánica*. <http://hdl.handle.net/10045/125716>
- [4]. Aziz, H., Saeed, A., Jabeen, F., Khan, M. A., Rehman, A. U., Khan, M. Q., & Saleem, M. *Journal of Molecular Structure*, **2023**, 1278, 134924.
- [5]. Hindi, K. M., Panzner, M. J., Tessier, C. A., Cannon, C. L. & Youngs, W. J. *Chemical Reviews*, **2009**, 109(8), 3859-3884.
- [6]. Hopkinson, M. N., Richter, C., Schedler, M., & Glorius, F. (2014). An overview of N-heterocyclic carbenes. *Nature*, 510(7506), 485-496. <https://doi.org/10.1038/nature13384>
- [7]. Soriano, M. A. (2020). *Towards sustainability in organic transformations catalysed by 1,3-bis(carboxymethyl)imidazole-based systems*. <http://hdl.handle.net/10045/115117>
- [8]. Glorius, F. (2006). N-Heterocyclic Carbenes in Catalysis—An Introduction. En *Springer eBooks* (pp. 1-20). [https://doi.org/10.1007/3418\\_2006\\_059](https://doi.org/10.1007/3418_2006_059)
- [9]. Wade, L. G. (c.). *Organic Chemistry* (7.a ed., Vol. 1). Prentice Hall.]
- [10]. Roymahapatra, G., Samanta, T., Seth, S. K., Mahapatra, A., Chattopadhyay, S. K., & Dinda, J. (2015). N, N'-Olefin functionalized Bis-Imidazolium Pd(II) chloride N-Heterocyclic carbene complex builds a supramolecular framework and shows catalytic efficacy for 'C–C' coupling reactions. *Journal Of Chemical Sciences/Proceedings Of The Indian Academy Of Sciences. Chemical Sciences*, 127(6), 1057-1065. <https://doi.org/10.1007/s12039-015-0870-6>
- [11]. De Frémont, P., Marion, N., & Nolan, S. P. (2009). Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 253(7-8), 862-892. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.05.018>
- [12]. Pastre, J. C., & Correia, C. R. D. (2008). Catalisadores contendo carbenos n-heterocíclicos como ligantes: propriedades, sínteses, aplicações e comparação com outros ligantes. *Química Nova*, 31(4), 872–884. doi:10.1590/s0100-40422008000400028

- [13]. Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F. P., & Bertrand, G. (1999). Stable carbenes. *Chemical Reviews*, *100*(1), 39-92. <https://doi.org/10.1021/cr940472u>
- [14]. Comas-Vives, A., & Harvey, J. N. (2011). How Important Is Backbonding in Metal Complexes Containing N-Heterocyclic Carbenes? Structural and NBO Analysis. *European Journal Of Inorganic Chemistry*, *2011*(32), 5025-5035. <https://doi.org/10.1002/ejic.201100721>
- [15]. Lin, J. C. Y., Huang, R. T. W., Lee, C. S., Bhattacharyya, A., Hwang, W. S., & Lin, I. J. B. (2009). Coinage Metal–N-Heterocyclic carbene complexes. *Chemical Reviews*, *109*(8), 3561-3598. <https://doi.org/10.1021/cr8005153>
- [16]. Johnson, N., Southerland, M. R., & Youngs, W. J. (2017). Recent Developments in the Medicinal Applications of Silver-NHC Complexes and Imidazolium Salts. *Molecules/Molecules Online/Molecules Annual*, *22*(8), 1263. <https://doi.org/10.3390/molecules22081263>
- [17]. Hans, M., Lorkowski, J., Demonceau, A., & Delaude, L. (2015). *Efficient synthetic protocols for the preparation of common N-heterocyclic carbene precursors*. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, *11*, 2318–2325. doi:10.3762/bjoc.11.252
- [18]. González-Ábrego, D. O., Zuno–Cruz, F. J., Carpio-Granillo, M., Andrade-López, N., Cruz-Borbolla, J., Martínez-Macias, C., Mendoza-Espinosa, D., Rosales-Hoz, M. J., Leyva, M. A., Torres-Lubián, R., López-Jiménez, J. A., Jancik, V., & Sánchez–Cabrera, G. (2017). Synthetic, spectroscopic and structural behavior of unsaturated functionalized N -heterocyclic carbene complexes of group 11. *Polyhedron*, *137*, 97-111. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.08.012>
- [19]. Patil, S. A., Deally, A., Gleeson, B., Müller-Bunz, H., Paradisi, F., & Tacke, M. (2011). Novel benzyl-substituted N-heterocyclic carbene–silver acetate complexes: synthesis, cytotoxicity and antibacterial studies. *Metallomics*, *3*(1), 74-88. <https://doi.org/10.1039/c0mt00034e>
- [20]. Carpio-Granillo, M., Zuno–Cruz, F. J., Sánchez–Cabrera, G., Rojo-Gómez, E. G., González-Ábrego, D. O., Coronel-Olivares, C., Caviedes, M. F., Andrade-López, N., Rosales-Hoz, M. J., & Leyva, M. A. (2022). p–Nitrobenzyl-substituted N–heterocyclic carbene in Silver(I) and Gold(I) complexes and their antibacterial activities. *Polyhedron*, *217*, 115726. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115726>