



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DOCTORADO EN QUÍMICA

TESIS

**CARBENOS HÍBRIDOS INTEGRADOS POR CARBENOS N-
HETEROCÍCLICOS UNIDOS A CARBENOS MESOIÓNICOS (NHC/MIC) Y
SU USO COMO LIGANTES HACIA METALES DE TRANSICIÓN**

Para obtener el grado de

Doctor en Química

PRESENTA

L. Q. Josue Gerardo Fonseca Olvera

Director

Dr. Daniel Mendoza Espinosa

Comité Tutorial

Dra. Myriam Meléndez Rodríguez (AAQ, UAEH)

Dra. Verónica Salazar Pereda (AAQ, UAEH)

Dr. Simplicio González Montiel (AAQ, UAEH)

Mineral de la Reforma, Hidalgo. 2025



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

School of Engineering and Basic Sciences

Área Académica de Química

Department of Chemistry

Número de control: ICBI-AAQ/547/2025

Asunto: Autorización de impresión

Mtra. Ojuky del Rocío Islas Maldonado
Directora de Administración Escolar de la UAEH

El Comité Tutorial del trabajo de tesis titulado **"CARBENOS HÍBRIDOS INTEGRADOS POR CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS UNIDOS A CARBENOS MESOIÓNICOS (NHC/MIC) Y SU USO COMO LIGANTES HACIA METALES DE TRANSICIÓN"**, realizado por el sustentante **Josué Gerardo Fonseca Olvera** con número de cuenta **262121** perteneciente al programa del **DOCTORADO EN QUÍMICA**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo con lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 4 de marzo de 2025

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
Director del ICBI

Dr. Daniel Mendoza Espinosa
Director de tesis

Dra. Myriam Meléndez Rodríguez
Miembro del Comité Tutorial

Dra. Verónica Salazar Pereda
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Simplicio González Montiel
Miembro del Comité Tutorial

Este trabajo se realizó en el laboratorio 6 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección del Dr. Daniel Mendoza Espinosa, desarrollado con una beca nacional de posgrado (no. 764861) otorgada por el Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) y con el financiamiento del proyecto de Ciencia Básica A1-S-8892, "Preparación de Ciclofanos Integrando Carbenos Heterocíclicos y su uso como Ligandos para Metales de Transición y Estabilización de Especies Reactivas".

Durante el desarrollo de este trabajo de investigación, se generó la siguiente publicación científica:

“Stepwise Construction of Multimetallic Complexes Supported by Heteroditopic NHC/MIC Ligands”

Josué G. Fonseca-Olvera, Francisco J. Ruiz-Mendoza, Amador Flores-Ávila, Myriam Meléndez-Rodríguez, Oscar R. Suárez-Castillo, Daniel Mendoza-Espinosa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2024**, 27, e202400145. <https://doi.org/10.1002/ejic.202400145>

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

XI Encuentro de Química Inorgánica con el trabajo titulado “Preparación de carbenos híbridos integrando carbenos N-heterocíclicos unidos a carbenos mesoiónicos (NHC/MIC) y su uso como ligandos con metales de transición” celebrado en la Universidad Tecnológica de San Juan del Río, Querétaro en agosto del 2023.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a la vida y al destino por permitirme haber llegado hasta este punto en mi formación académica y profesional con salud y amor.

A mi familia en general por todo el apoyo brindado, con mención especial a mis dos madres, las señoras: Judith Laura Olvera Barrios y Eugenia Barrios Ríos, pilares fundamentales durante toda mi existencia.

A mi asesor, el Dr. Daniel Mendoza Espinosa por confiar en mí y en mis capacidades para llevar a buen puerto este trabajo, por todo el apoyo brindado y permitirme ser parte de su grupo de investigación.

A mis profesores, colegas y amigos que formaron parte de cada una de las etapas del doctorado, gracias por esas vivencias, experiencias y aprendizajes, todos tienen un lugar especial en mi mente y corazón.

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por las instalaciones prestadas, así como al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada para la realización de este trabajo.

El hombre libre tenía junto a su camino mil otros caminos. Aunque podía elegir cualquiera de ellos, no lo hizo. Siguió por donde iba.

-A. Jodorowsky

ÍNDICE GENERAL

Índice de Figuras.....	X
Abreviaturas, acrónimos y símbolos.....	XX
Índice de compuestos.....	XXIII
Resumen	XXVI
Capítulo 1	1
<i>Introducción y antecedentes de carbenos y complejos mixtos homo/heterobimetálicos.....</i>	1
1.1 Información General.....	2
1.1.1 Definición de un carbeno	2
1.1.2 Enlace e interacciones orbitales en carbenos	2
1.1.3 Carbenos libres y estables	4
1.1.4 Tipos de carbenos estables.....	4
1.1.5 El equilibrio de Wanzlick.....	6
1.1.6 Primeros complejos carbénicos.....	8
1.2 Carbenos N-heterocíclicos (NHCs)	9
1.2.1 Propiedades de los NHCs	12
1.2.2 Carbenos anormales (<i>a</i> NHCs) derivados de imidazoles	18
1.2.3 Carbenos mesoiónicos (MICs) derivados de 1,2,3-triazoles.....	21
1.2.4 <i>n</i> NHCs vs MICs	23
1.3 Síntesis de complejos metálicos con NHCs	24
1.3.1 Método libre o metalación <i>in situ</i>	24
1.3.2 Transmetalación de complejos carbénicos de plata	27
1.4 Antecedentes: complejos homo/heteronucleares derivados de NHCs.....	29
1.4.1 Complejos mixtos mono y dinucleares derivados de <i>n</i> NHCs y MICs	30
1.4.2 Complejos mixtos heteronucleares derivados de <i>n</i> NHCs y MICs.....	35

1.5 Justificación	41
.....	42
Capítulo 2.....	42
<i>Síntesis de sales mixtas precursoras de carbenos híbridos y complejos monocarbénicos de Ag(I) y Au(I)</i>	42
2.1 Carbenos: di- <i>n</i> NHC ó <i>n</i> NHC-MIC	43
2.2 Objetivos	45
2.2.1 Objetivo general.....	45
2.2.2 Objetivos específicos.....	45
2.3 Resultados y discusiones.....	46
2.3.1 Síntesis de la sales híbridas 3a, 3b, 4a y 4b	46
2.3.2 Síntesis de complejos monocarbénicos de Ag(I) 5a y 5b empleando los ligantes 3a y 3b.....	59
2.3.3 Síntesis de complejos monocarbénicos de Au(I) 6a y 6b a partir de 5a y 5b. 62	
2.3.4 Metilación en N3 de complejos monocarbénicos de Au(I) 6a y 6b para generar 7a y 7b.....	66
2.4 Conclusiones.....	69
2.5 Sección experimental	70
2.5.1 Generalidades	70
2.5.2 Síntesis de compuestos.....	71
Capítulo 3.....	77
<i>Síntesis de complejos biscarbénicos de Au(I) y complejos heteroditópicos de Au(I) y Pd(II) y sus posibles aplicaciones catalíticas.....</i>	77
3.1 Sales mixtas precursoras de carbenos híbridos.....	78
3.2 Objetivos	79

3.2.1	Objetivo general.....	79
3.2.2	Objetivos específicos.....	79
3.3	Resultados y discusiones.....	80
3.3.1	Síntesis de complejos biscarbénicos de Au(I) 8a y 8b.....	80
3.3.2	Metilación en N3 de los complejos biscarbénicos de Au(I).....	83
3.3.3	Síntesis de complejos heterotrimetálicos de Au(I) y Pd(II) 11a y 11b. ...	92
3.3.4	Posibles aplicaciones catalíticas de los complejos 11a y 11b.	96
3.4	Conclusiones.....	101
3.5	Sección experimental.....	102
3.5.1	Generalidades	102
3.5.2	Síntesis de compuestos.....	102
Capítulo 4	107
Complejos de Pd(II) de tipo quelato: Síntesis y aplicaciones catalíticas	107
4.1	Complejos quelato con sales mixtas	108
4.2	Objetivos	110
4.2.1	Objetivos específicos.....	110
4.3	Resultados y discusiones.....	111
4.3.1	Síntesis de complejos biscarbénicos de Pd(II) 10a y 10b.....	111
4.3.2	Hidrosililación de alquinos terminales	117
4.3.3	Acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura.....	124
4.4	Conclusiones.....	129
4.5	Sección experimental.....	130
4.5.1	Generalidades	130
4.5.2	Síntesis de compuestos.....	130
Referencias bibliográficas	132

Anexos 139

Índice de Figuras

Figura 1. Posibles estados de espín de un carbeno.....	2
Figura 2. Estructura y naturaleza electrónica de un carbeno.....	3
Figura 3. Ruta de síntesis del precursor carbénico (I) y primer carbeno libre y estable (II).....	4
Figura 4. Primer carbeno aislado (PSC ₁) y cristalizado (NHC ₁). iPr = isopropil; Ad = adamantilo.....	5
Figura 5. Ejemplos de clases de NHCs estables.....	6
Figura 6. Obtención de 1,3-difenilimidazolidin-2-ilidenos (VIIa).....	7
Figura 7. A) Experimento de metátesis cruzada realizado por Lemal. B) Experimento de oxidación con AgNO ₃	7
Figura 8. Ruta de síntesis del complejo XII realizada por Öfele.	8
Figura 9. Ruta de síntesis del complejo biscalbénico XIII realizada por Wanzlick y Schönherr.....	9
Figura 10. Derivados de carbenos heterocíclicos de 5 miembros conteniendo átomos de nitrógeno en su estructura.	9
Figura 11. Ruta de síntesis del primer carbeno libre y estable.....	10
Figura 12. Representación sobre la estabilización estérica y electrónica de los carbenos N-heterocíclicos.....	11
Figura 13. Síntesis de una sal de imidazolio a partir de imidazol.	11
Figura 14. Síntesis de una sal de imidazolio por método de ensamblaje.	12
Figura 15. Carbenos de tipo Fischer y Schrock.....	13
Figura 16. Comparación y diferencia entre dos ligantes asociados al parámetro electrónico de Tolman (TEP).....	14
Figura 17. Métodos experimentales para la determinación de la fuerza donadora de ligantes.....	16
Figura 18. Complejo de referencia: <i>trans</i> -[PdBr ₂ (iPr ₂ -bimi)L], donde L = 1,3-diisopropilbenzimidazol-2-ilideno.....	16
Figura 19. Parámetro electrónico de Huynh basado en el desplazamiento químico en RMN de ¹³ C de un carbono carbénico.....	17
Figura 20. Capacidades donadoras de los NHCs en la escala de RMN de ¹³ C. ...	18

Figura 21. Carbeno N-heterocíclico “normal” o “clásico” (izquierda) y carbeno N-heterocíclico “anormal” (derecha).....	18
Figura 22. Primeros complejos con carbenos N-heterocíclicos anormales (aNHCs).	19
Figura 23. Complejos de iridio(I) y oro(I) con ligantes imidazol-5-ilidenos sustituidos en C2 y C4.	20
Figura 24. Diferencias entre imidazol-2-ilidenos e imidazol-4/5-ilidenos y sus estructuras resonantes.	21
Figura 25. Relación entre imidazol-4-ilidenos (aNHCs) y triazol-5-ilidenos (MICs).	22
Figura 26. Primeros complejos carbénicos con ligantes 1,2,3-triazol-5-ilidenos...	22
Figura 27. Síntesis de los primeros triazol-5-ilidenos libres.....	22
Figura 28. Representación sobre la disponibilidad del par de electrones de <i>n</i> NHCs vs MICs.	23
Figura 29. Ruta de síntesis de triazolios, precursores de MICs.....	24
Figura 30. Ruta de síntesis de triazolios con sustituyentes aromáticos.....	24
Figura 31. Metalación de carbenos a través del método libre (Método A) y método <i>in situ</i> (Método B).	25
Figura 32. Síntesis de complejos metal-carbénicos de paladio(II) y rodio(I) vía metalación <i>in situ</i>	25
Figura 32 (continuación). Síntesis de complejos metal-carbénicos de oro(I) vía metalación <i>in situ</i>	26
Figura 33. Síntesis de complejos tipo PEPPSI de paladio(II) vía metalación <i>in situ</i>	26
Figura 34. Metalación <i>in situ</i> usando precursores metálicos con ligantes básicos.	27
Figura 35. Ruta de síntesis de complejos mono y/o biscarbénicos de plata.	27
Figura 36. Preparación de complejos metal-carbénicos vía transmetalación de complejos de plata no aislados.	28
Figura 37. Preparación de complejos metal-carbénicos vía transmetalación de complejos de plata aislados.	29

Figura 38. Síntesis de complejos quelato mononucleares de iridio(I) y rodio(I) derivados de ligantes imidazolilidénicos y triazolilidénicos.	30
Figura 39. Ruta de síntesis de complejos mononucleares de paladio(II) y rodio(I) derivados de ligantes mixtos.	31
Figura 40. Síntesis de complejos mononucleares de rutenio(II) derivados de ligantes híbridos.	32
Figura 41. Preparación de complejos homodinucleares de plata(I), oro(I) y mononucleares de paladio(II) derivados de ligantes <i>n</i> NHCs y MICs.....	34
Figura 42. Síntesis de complejos heterodinucleares de paladio(II) y rodio(I) derivados de ligantes imidazolilidénicos y triazolilidénicos.....	35
Figura 43. Preparación de sales mixtas derivadas de imidazolio y triazolio.	36
Figura 44. Preparación de complejos mononucleares de paladio(II) derivados de ligantes híbridos.	36
Figura 44. (continuación). Síntesis de complejos heteroditópicos de paladio(II) y rodio(I) derivados de ligantes híbridos.	37
Figura 45. Complejo biscarbénico heterodinuclear de oro(I) y plata(I) (LVIII).	37
Figura 46. Ruta de síntesis de complejo mixto de oro(I) y plata(I) (LVIII).....	38
Figura 47. Ruta de síntesis de complejos heterodinucleares de paladio(II) y rodio(I) derivados de ligantes <i>n</i> NHCs y MICs.....	39
Figura 48. Síntesis de sales de ditriazolio precursoras de MICs.	39
Figura 49. Preparación de complejos heterodinucleares de rodio(I) e iridio(I) derivados de ligantes triazolilidénicos.	40
Figura 50. Estructuras de ligantes de tipo di-NHCs.....	43
Figura 51. Complejos homometálicos con ligantes de tipo di-NHCs.	44
Figura 52. Síntesis general de sales híbridas de imidazolio-triazolio 3a-b y 4a-b .46	
Figura 53. Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz) de 2a en CD ₃ CN.	47
Figura 54. Espectro de RMN de ¹³ C{ ¹ H} (100 MHz) de 2a en CD ₃ CN.	48
Figura 55. Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz) de 2b en CD ₃ CN.....	49
Figura 56. Espectro de RMN de ¹³ C{ ¹ H} (100 MHz) de 2b en CD ₃ CN.	49
Figura 57. Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz) de 3a en DMSO-d ₆	50
Figura 58. Espectro de RMN de ¹³ C{ ¹ H} (100 MHz) de 3a en DMSO-d ₆	51

Figura 59. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de 3b en DMSO- d_6	52
Figura 60. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de 3b en DMSO- d_6	52
Figura 61. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de 4a en DMSO- d_6	54
Figura 62. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de 4a en DMSO- d_6	54
Figura 63. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de 4b en DMSO- d_6	55
Figura 64. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de 4b en DMSO- d_6	56
Figura 65. Estructura molecular del compuesto 4a . Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 40%. Algunos átomos de hidrógeno fueron omitidos para mayor claridad.	57
Figura 66. Preparación de los complejos monometálicos de plata(I).	59
Figura 67. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de 5a en CDCl_3	60
Figura 68. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de 5a en CDCl_3	61
Figura 69. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de 5b en DMSO- d_6	61
Figura 70. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de 5b en DMSO- d_6	62
Figura 71. Preparación de los complejos monometálicos de oro(I) 6a-b	62
Figura 72. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de 6a en CDCl_3	64
Figura 73. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de 6a en CDCl_3	64
Figura 74. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de 6b en CDCl_3	65
Figura 75. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de 6b en CDCl_3	65
Figura 76. Ruta de metilación en N3 de complejos monocarbénicos de oro(I) 6a y 6b	66
Figura 77. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de 7a en CDCl_3	67
Figura 78. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de 7b en CDCl_3	68
Figura 79. Ruta de síntesis de complejos metálicos con distintos tipos de coordinación en ligantes mixtos.	78
Figura 80. Ruta de síntesis de complejos biscarbénicos de oro(I).	80
Figura 81. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de 8a en CDCl_3	81
Figura 82. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de 8a en CDCl_3	81
Figura 83. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de 8b en CDCl_3	82
Figura 84. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de 8b en CDCl_3	83

Figura 85. Ruta de metilación en N3 de complejos biscarbénicos de oro(I) para la obtención de 9a-b	83
Figura 86. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de 9a en CD_3CN	85
Figura 87. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de 9a en CD_3CN	85
Figura 88. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de 9b en CD_3CN	86
Figura 89. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de 9b en CD_3CN	86
Figura 90. Estructura molecular del compuesto 8a . Representación en barras y elipsoides al 40% para mayor claridad.	87
Figura 91. Estructura molecular del compuesto 8b . Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 40%. Contraión y algunos hidrógenos omitidos para mayor claridad.	89
Figura 92. Estructura molecular del compuesto 9b . Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 40%. Contraiones y algunos hidrógenos omitidos para mayor claridad.	91
Figura 93. Ruta de síntesis de complejos trimetálicos de oro(I) y paladio(II).	92
Figura 94. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de 11a en CDCl_3	93
Figura 95. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de 11a en CDCl_3	94
Figura 96. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de 11b en CDCl_3	95
Figura 97. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100MHz) de 11b en CDCl_3	95
Figura 98. Mecanismo propuesto de catálisis cooperativa para el binomio oro/paladio.	97
Figura 99. Productos representativos de carboestanilación catalizados por oro y paladio.	98
Figura 100. Contraste entre la carboestanilación de alquinos catalizada sólo por paladio y por doble catalizador oro/paladio.	98
Figura 101. Quimioselectividad de sistemas catalíticos: Au/Pd (arriba), exclusivamente Au (medio), exclusivamente Pd (abajo).	99
Figura 102. Ciclo catalítico dual mostrando el origen de la quimioselectividad en este estudio.	100
Figura 103. Esquema de síntesis de vinilsilanos mediante la hidrosililación de alquinos terminales y sus respectivos regioisómeros (.....	108

Figura 104. Ruta de síntesis de complejos quelato de paladio(II).	111
Figura 105. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de 10a en CDCl_3	113
Figura 106. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de 10a en CDCl_3	113
Figura 107. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de 10b en CDCl_3	114
Figura 108. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de 10b en CDCl_3	114
Figura 109. Estructura molecular del complejo 10b . Elipsoides mostrados al 40% de probabilidad. Se han omitido los contraiones y algunos hidrógenos para mayor claridad.	116
Figura 1.A. Diagrama de correlación HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto 2a en CD_3CN	140
Figura 2.A. Diagrama de correlación HMBC ^1H - ^{13}C del compuesto 2a en CD_3CN	141
Figura 3.A. Diagrama de correlación HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto 3a en DMSO-d_6	142
Figura 3.A (continuación). Diagrama de correlación HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto 3a en DMSO-d_6	143
Figura 4.A. Diagrama de correlación HMBC ^1H - ^{13}C del compuesto 3a en DMSO-d_6	144
Figura 4.A (continuación). Diagrama de correlación HMBC ^1H - ^{13}C del compuesto 3a en DMSO-d_6	145
Figura 5.A. Diagrama de correlación HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto 4a en DMSO-d_6	146
Figura 6.A. Diagrama de correlación HMBC ^1H - ^{13}C del compuesto 4a en DMSO-d_6	147
Figura 7.A. Diagrama de correlación HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto 2b en CD_3CN	148
Figura 8.A. Diagrama de correlación HMBC ^1H - ^{13}C del compuesto 2b en CD_3CN	149
Figura 9.A. Diagrama de correlación HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto 3b en DMSO-d_6	150

Figura 10.A. Diagrama de correlación HMBC ^1H - ^{13}C del compuesto 3b en DMSO- d_6	151
Figura 11.A. Diagrama de correlación HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto 4b en DMSO- d_6	152
Figura 12.A. Diagrama de correlación HMBC ^1H - ^{13}C del compuesto 4b en DMSO- d_6	153
Figura 13.A. Diagrama de correlación HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto 10a en CDCl_3	154
Figura 14.A. Diagrama de correlación HMBC ^1H - ^{13}C del compuesto 10a en CDCl_3	155
Figura 15.A. Diagrama de correlación HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto 10b en CDCl_3	156
Figura 16.A. Diagrama de correlación HMBC ^1H - ^{13}C del compuesto 10b en CDCl_3	157
Figura 17.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de la hidrosililación de fenilacetileno con trietilsilano utilizando el complejo 10a como catalizador.....	158
Figura 18.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de la hidrosililación de 2-etinilanilina con trietilsilano utilizando el complejo 10a como catalizador.....	159
Figura 19.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de la hidrosililación de 1-etinil-2-metilbenceno con trietilsilano utilizando el complejo 10a como catalizador.	160
Figura 20.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de la hidrosililación de 1-etinil-2-metoxibenceno con trietilsilano utilizando el complejo 10a como catalizador.	161
Figura 21.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de la hidrosililación de 1-etinil-3-metilbenceno con trietilsilano utilizando el complejo 10a como catalizador.	162
Figura 22.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de la hidrosililación de 1-etinil-3-metoxibenceno con trietilsilano utilizando el complejo 10a como catalizador.	163

Figura 23.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de la hidrosililación de 1-etinil-4-metilbenceno con trietilsilano utilizando el complejo 10a como catalizador.	164
Figura 24.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de la hidrosililación de 1-etinil-4-metoxibenceno con trietilsilano utilizando el complejo 10a como catalizador.	165
Figura 25.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de la hidrosililación de 2-etinilbenzaldehído con trietilsilano utilizando el complejo 10a como catalizador.	166
Figura 26.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de la hidrosililación de 1-cloro-3-etinilbenceno con trietilsilano utilizando el complejo 10a como catalizador.	167
Figura 27.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de la hidrosililación de 4-etinilbenzonitrilo con trietilsilano utilizando el complejo 10a como catalizador....	168
Figura 28.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de la hidrosililación de alcohol propargílico con trietilsilano utilizando el complejo 10a como catalizador.	169
Figura 29.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de la hidrosililación de triisopropiletinilsilano con trietilsilano utilizando el complejo 10a como catalizador.	170
Figura 30.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de la hidrosililación de fenilacetileno con trietilsilano utilizando el complejo 10b como catalizador.	171
Figura 31.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de la hidrosililación de 2-etinilanilina con trietilsilano utilizando el complejo 10b como catalizador.....	172
Figura 32.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de la hidrosililación de 1-etinil-2-metilbenceno con trietilsilano utilizando el complejo 10b como catalizador.	173
Figura 33.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de la hidrosililación de 1-etinil-2-metoxibenceno con trietilsilano utilizando el complejo 10b como catalizador.	174

Figura 34.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de la hidrosililación de 1-etinil-3-metilbenceno con trietilsilano utilizando el complejo 10b como catalizador.	175
Figura 35.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de la hidrosililación de 1-etinil-3-metoxibenceno con trietilsilano utilizando el complejo 10b como catalizador.	176
Figura 36.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de la hidrosililación de 1-etinil-4-metilbenceno con trietilsilano utilizando el complejo 10b como catalizador.	177
Figura 37.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de la hidrosililación de 1-etinil-4-metoxibenceno con trietilsilano utilizando el complejo 10b como catalizador.	178
Figura 38.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de la hidrosililación de 2-etinilbenzaldehído con trietilsilano utilizando el complejo 10b como catalizador.	179
Figura 39.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de la hidrosililación de 1-cloro-3-etinilbenceno con trietilsilano utilizando el complejo 10b como catalizador.	180
Figura 40.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de la hidrosililación de alcohol propargílico con trietilsilano utilizando el complejo 10b como catalizador.	181
Figura 41.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de la hidrosililación de triisopropiletinilsilano con trietilsilano utilizando el complejo 10b como catalizador.	182

Índice de Tablas

Tabla 1. Resultados reportados de la transferencia de hidrógeno a cetonas para generar alcoholes utilizando los complejos XXXIIa y XXXIIIa	31
Tabla 2. Resultados reportados de la transferencia de hidrógeno a cetonas para generar alcoholes utilizando los complejos XXXVIa y XXXVIIa	33
Tabla 3. Resultados reportados de la transferencia de hidrógeno a N-bencildenanilina para dar N-bencilanilina utilizando los complejos XXXIIa y XXXIIIa	33
Tabla 4. Resultados reportados en la N-alquilación de aminas utilizando los complejos XXXIIa y XXXIIIa	33
Tabla 5. Datos cristalográficos y datos de refinamiento del compuesto 4a	57
Tabla 6. Datos cristalográficos y datos de refinamiento del compuesto 8a	88
Tabla 7. Datos cristalográficos y datos de refinamiento del compuesto 8b	89
Tabla 8. Datos cristalográficos y datos de refinamiento del compuesto 9b	91
Tabla 9. Datos cristalográficos y datos de refinamiento del compuesto 10b	115
Tabla 10. Resultados de la optimización en la reacción de hidrosililación de fenilacetileno.	119
Tabla 11. Alcance de la hidrosililación de varios alquinos con trietilsilano catalizados por el complejo 10a	121
Tabla 12. Alcance de la hidrosililación de varios alquinos con trietilsilano catalizados por complejo 10b	123
Tabla 13. Ensayos de investigación en la optimización de la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura catalizada por los complejos 10a y 10b	126
Tabla 14. Alcance del acoplamiento Suzuki-Miyaura de cloruros de arilo y ácidos fenilborónicos catalizado por los complejos 10a y 10b	127

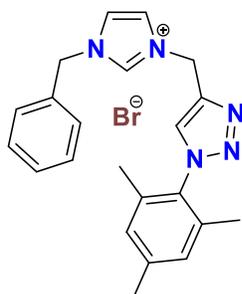
Abreviaturas, acrónimos y símbolos

Å	Angstrom
Ar	Grupo Arilo o aromático
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
DCM	Diclorometano
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
Dipp	2,6-diisopropilfenilo
δ	Desplazamiento químico
Cat	Catalizador
COD	1,5-ciclooctadieno
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CD ₃ CN	Acetonitrilo deuterado
cm	Centímetros
d	Señal doble en RMN o días
equiv.	Equivalentes
Et	Grupo Etilo
°C	Grados Celsius
g	Gramos
h	Horas
HEP	Parámetro electrónico de Huynh
HMBC	Espectro en 2D, Correlación cuántica múltiple heteronuclear
HSQC	Espectro en 2D, Correlación cuántica simple heteronuclear
HOMO	Orbital molecular de más alta energía ocupado
Hz	Hertz
iPr	Grupo Isopropilo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento

KHMDS	Hexametildisilazida de potasio
MHz	Mega Hertz
µL	Microlitros
MICs	Carbenos mesoiónicos
Me	Grupo Metilo
Mes	Grupo 2,4,6-mesitilo
mg	Miligramos
mL	Mililitros
mmol	Milimoles
min	Minutos
M	Molar
m	Señal Múltiple en RMN
MIC	Carbeno mesoiónico
L	Ligante
LUMO	Orbital molecular de más baja energía desocupado
NHCs	Carbenos N-heterocíclicos
<i>n</i> NHCs	Carbenos N-heterocíclicos normales
<i>a</i> NHCs	Carbenos N-heterocíclicos anormales
Py	Piridina
PEPPSI	Estabilización, iniciación y preparación del precatalizador mejorado con piridina
Ph	Grupo Fenilo
ppm	Partes por millón
p.f.	Punto de fusión
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Resonancia Magnética Nuclear de carbono trece desacoplado de protón
RMN de ^1H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
s	Señal simple en RMN
TEP	Parámetro electrónico de Tolman
THF	Tetrahidrofurano
t	Señal Triple en RMN

^t Bu	Grupo <i>Ter</i> -butilo
t. amb.	Temperatura ambiente
R	Sustituyente
X	Halógeno
%	Por ciento

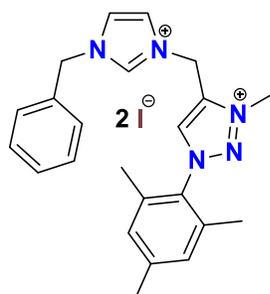
Índice de compuestos



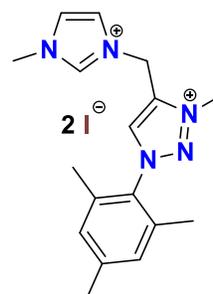
3a



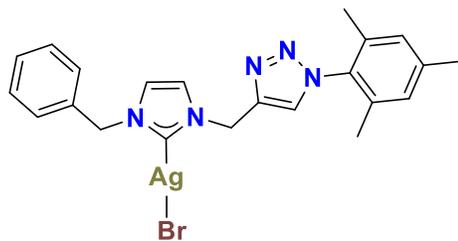
3b



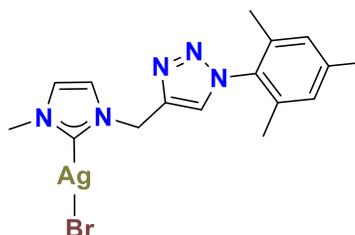
4a



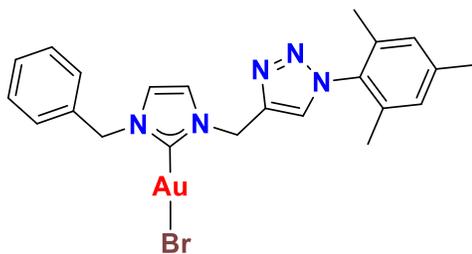
4b



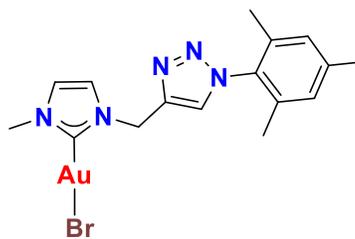
5a



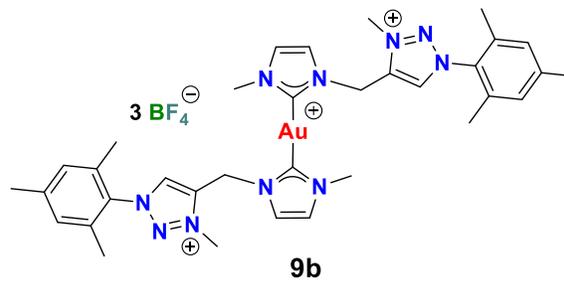
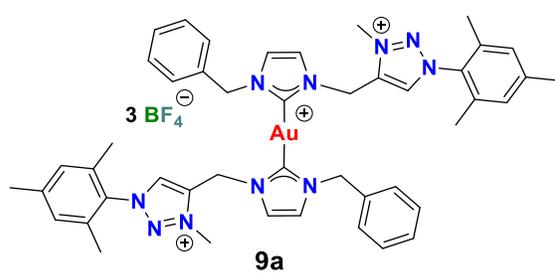
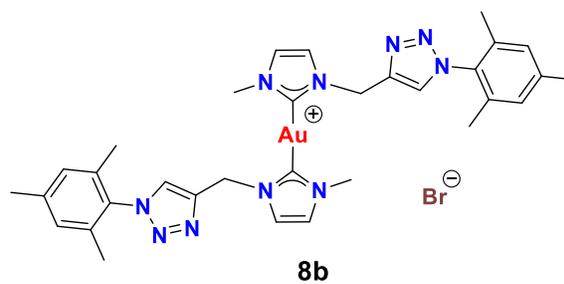
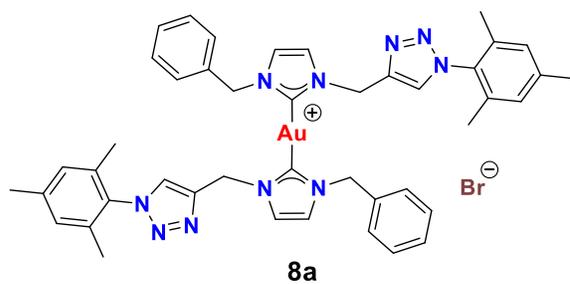
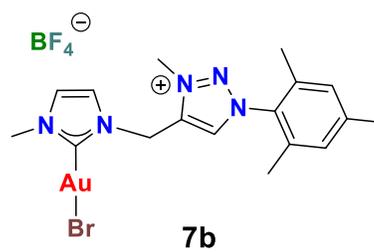
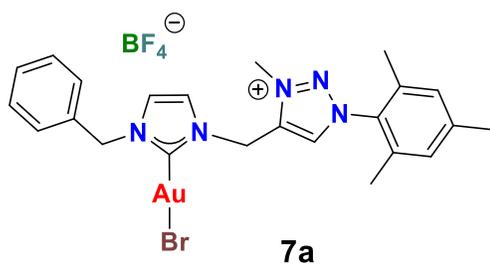
5b

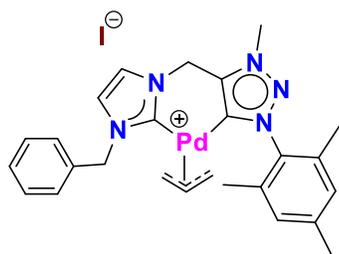


6a

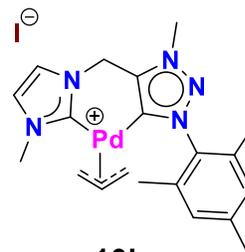


6b

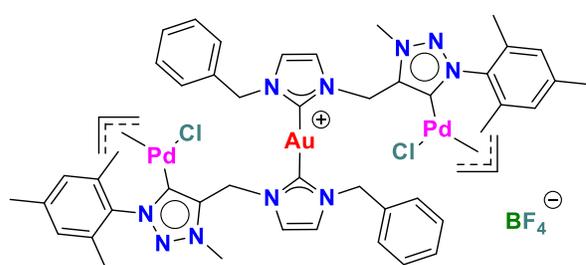




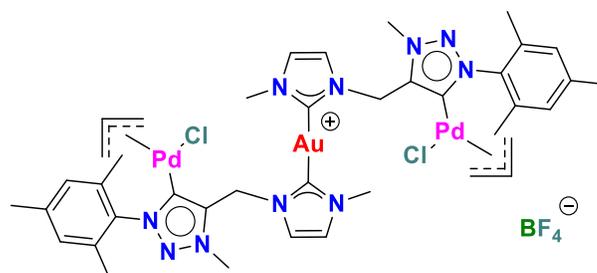
10a



10b



11a



11b

Resumen

Esta tesis consta de 4 capítulos, en el primero de ellos se describen algunas propiedades de carbenos de tipo NHC (carbenos N-heterocíclicos) y MIC (carbenos mesoiónicos), métodos de preparación de compuestos organometálicos, ligantes y diferencias entre complejos mixtos homo y heteronucleares.

El capítulo dos describe la preparación de sales mixtas precursoras de carbenos híbridos, sales que contienen en la misma estructura anillos heterocíclicos de imidazolio y triazolio, métodos de desprotonación de dichas sales utilizando derivados metálicos como óxido de plata (Ag_2O) o una base fuerte como hexametildisilazida de potasio (KHMDs) y la obtención de complejos metálicos mononucleares con diferentes metales de transición como Ag(I) , Au(I) .

En el capítulo tres se presenta la síntesis de complejos biscarbénicos de Au(I) , complejos heteroditópicos de Au(I) y Pd(II) y sus posibles aplicaciones en catálisis cooperativa o asistida.

En el capítulo final se muestran los resultados obtenidos en aplicaciones catalíticas utilizando algunos de los complejos sintetizados [complejos quelato de Pd(II)].

El apartado de anexos cuenta principalmente con información espectroscópica de RMN de 1D y 2D (espectros HSQC y HMBC), así como de las pruebas catalíticas realizadas.

Capítulo 1

*Introducción y antecedentes de
carbenos y complejos mixtos
homo/heterobimetálicos*

1.1 Información General

1.1.1 Definición de un carbeno

De acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) y diversas fuentes bibliográficas, un carbeno es un compuesto eléctricamente neutro con fórmula general ($R_2C:$) derivado de un carbono divalente unido covalentemente a dos átomos univalentes o un grupo divalente; que posee un par de electrones no enlazantes, los cuales pueden tener espín apareado (estado singulete) o espín desapareado (estado triplete), Figura 1.

El término *carbeno* fue acuñado para ajustarse a un carbono con el mismo grado de "insaturación" de un *alqueno*.¹⁻³

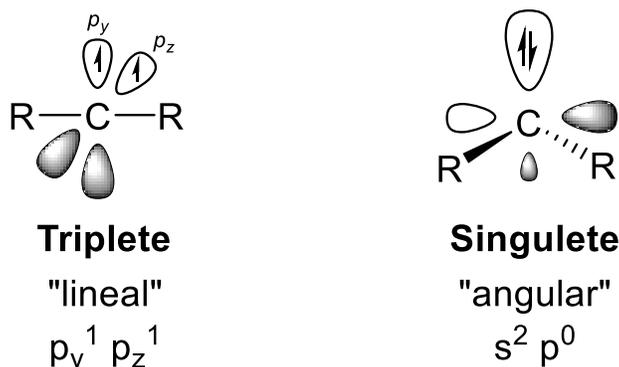


Figura 1. Posibles estados de espín de un carbeno.

1.1.2 Enlace e interacciones orbitales en carbenos

Un carbono carbénico contiene seis electrones en su capa de valencia, cuatro de ellos ocuparán los orbitales sigma de enlace de menor energía, los dos electrones restantes se encontrarán distribuidos en uno o ambos orbitales de no enlace. Un punto de partida natural es examinar los orbitales de valencia de un carbeno si se encuentra en una geometría lineal o angular. La geometría angular posee una curvatura que conduce a una rehibridación de los orbitales, pero los cambios importantes se producen en los orbitales p de no enlace en la geometría lineal. La degeneración en estos orbitales se rompe al introducirse una curvatura y la brecha energética entre el orbital p puro y aquel que está reibridando (con tendencia hacia un sp^2), crece a medida que el ángulo del carbono carbénico se

contrae. En la geometría lineal se esperaría que los electrones ocuparan cada uno de los orbitales degenerados (de acuerdo con la regla de Hund) con una preferencia hacia el estado triplete. En la geometría angular, la situación no es del todo clara debido que la diferencia energética entre los dos orbitales de no enlace puede ser suficiente para superar la energía de emparejamiento de espín y preferir un estado de espín singulete, Figura 2.

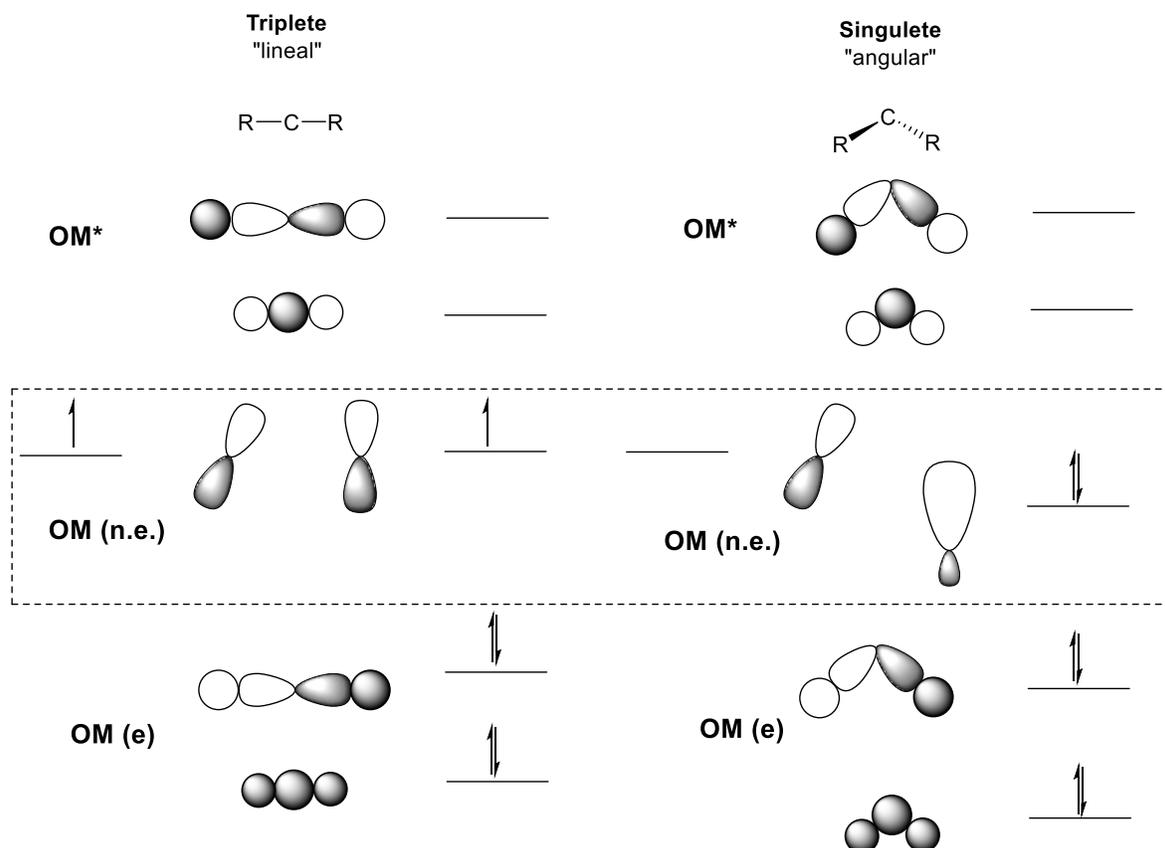


Figura 2. Estructura y naturaleza electrónica de un carbeno.

Los enlaces más largos en la geometría lineal favorecerán el estado triplete al reducir la diferencia de hibridación, así como la diferencia de energía entre los orbitales de no enlace. La estabilización de un carbeno singulete puede deberse a una donación electrónica de un grupo o átomo adyacente al carbono carbénico hacia el orbital p vacío mediante conjugación con un par de electrones/enlace π o hiperconjugación con un carbono saturado. Los grupos electrodonadores favorecen el estado singulete al incrementar la energía del orbital p vacío del carbono carbénico.³

1.1.3 Carbenos libres y estables

Después de diversos intentos por encontrar la manera de obtener y aislar especies carbénicas estables, fue en el año de 1988 cuando Bertrand y colaboradores lograron aislar el primer carbeno libre y estable a través de una reacción clásica de descomposición de compuestos diazo. El precursor carbénico [bis(diisopropilamino)fosfino(trimetilsilil)diazometano] (**I**) fue obtenido al utilizar una sal de litio con trimetilsilildiazometano y bis(diisopropilamino)clorofosfina mediante fotólisis o termólisis dando lugar al carbeno estable (**II**).⁴ Numerosos estudios relacionaban la reactividad de este nuevo carbeno con los fosfoacetilenos. Un año más tarde, un artículo publicado por el mismo grupo de trabajo desglosó la ambigüedad de este compuesto y proporcionó evidencias sobre su reactividad, demostrando la efectiva obtención del carbeno en cuestión, Figura 3.⁵

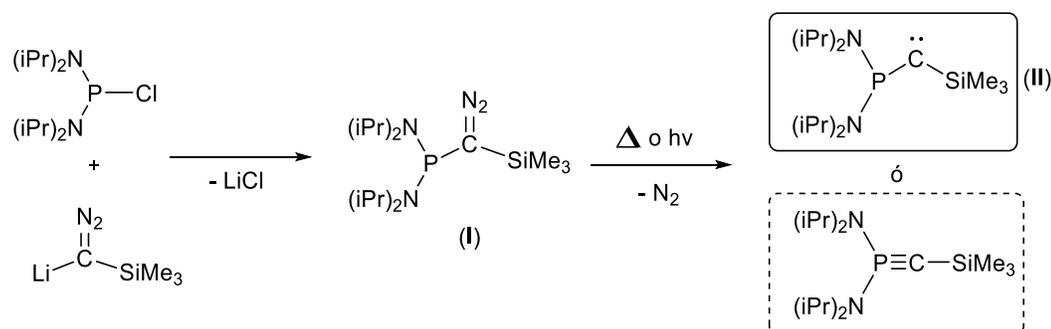


Figura 3. Ruta de síntesis del precursor carbénico (**I**) y primer carbeno libre y estable (**II**).

1.1.4 Tipos de carbenos estables

Debido a su alta reactividad, los carbenos libres eran considerados curiosidades estructurales o intermediarios transitorios, esta perspectiva cambio con el aislamiento del primer carbeno estable y el primer carbeno cristalino obtenido por Arduengo en 1991, Figura 4.⁶ Estos reportes promovieron la investigación en beneficio de la obtención y el uso de este tipo de carbenos en un amplio rango de aplicaciones.

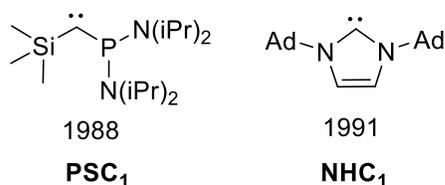


Figura 4. Primer carbeno aislado (**PSC₁**) y cristalizado (**NHC₁**). iPr = isopropil; Ad = adamantilo.

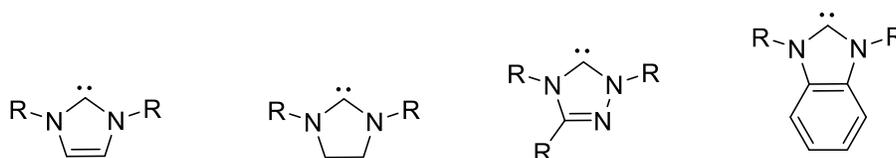
Usualmente, los carbenos estables contienen por lo menos un heteroátomo unido covalentemente al carbono carbénico que es capaz de actuar como un aceptor pi. Independientemente de eso, basándonos en los medios de estabilización dominantes proporcionados por los sustituyentes que poseen los carbenos, se han utilizado términos generales como push-push, push-pull y pull-pull, en donde el término “push” (empujar) hace referencia a una fuerte donación de densidad electrónica comúnmente vía par de electrones hacia el centro carbénico, mientras que el término “pull” (jalar) se refiere a grupos funcionales electroattractores o con características pi aceptoras.

El carbeno **PSC₁** es considerado un sistema push-pull ya que el fósforo dona densidad electrónica pi, mientras que el grupo sililo acepta la densidad electrónica. Por otro lado, los carbenos N-heterocíclicos (**NHC₁**) son un sistema push-push debido a que ambos átomos de nitrógeno estabilizan el centro carbénico vía donación electrónica pi, aunque también se pueden involucrar efectos inductivos de electroatracción.

Los efectos de estabilización en los carbenos influyen la diferencia de energía entre los orbitales moleculares ocupados de más alta energía y los orbitales moleculares desocupados de más baja energía (HOMO y LUMO, respectivamente). Esta diferencia de energía se define como la brecha entre un estado singulete-triplete, entre más corta sea esta brecha, se considera que los carbenos serán más reactivos, o por lo menos, se relaciona al potencial de una mayor reactividad.³

1.1.4.1 Diaminocarbenos

Uno de los ejemplos más clásicos de un carbeno de tipo push-push son los diaminocarbenos cíclicos, comúnmente llamados carbenos N-heterocíclicos, abreviados como NHCs (por sus siglas en inglés “N-Heterocyclic Carbenes”), estas especies representan la clase de carbenos aislados más estudiados a la fecha.^{7a,b} Este interés se debe particularmente a la facilidad que tienen estas estructuras para modificar sus sustituyentes. Además, se ha encontrado que los NHCs han sido de utilidad para diversas aplicaciones, particularmente como ligantes para metales de transición^{8a,b} o como organocatalizadores.^{9a,b} Su alta estabilidad, su habilidad electrodonadora y sus propiedades estéricas¹⁰ han mostrado resultados notables. Se han sintetizado una gran cantidad de “núcleos” de NHCs incluyendo imidazolilidenos (**III**), imidazolinilidenos (**IV**), triazolilidenos (**V**), benzimidazolilidenos (**VI**) y varios sistemas fusionados y de expansión de anillo, Figura 5.^{11a, b}



III: Imidazolilideno **IV:** Imidazolinilideno **V:** Triazolilideno **VI:** Benzimidazolilideno

Figura 5. Ejemplos de clases de NHCs estables.

1.1.5 El equilibrio de Wanzlick

La búsqueda e investigación de diaminocarbenos estables data de los años 60's, debido a que el aislamiento de estas especies era prácticamente imposible, se consideraban compuestos transitorios, una propuesta de estabilización de diaminocarbenos cíclicos está estrechamente relacionada con el nombre de Wanzlick. En ese momento el científico alemán propuso que la preparación de 1,3-difenilimidazolidin-2-ilidenos (**VIIa**) ocurría a través de la termólisis de 1,3-difenil-2-triclorometilimidazolidina (**VII**) o mediante la ruptura de un enlace doble en una olefina dimérica y rica en electrones {**VIIa**}₂, Figura 6.⁴

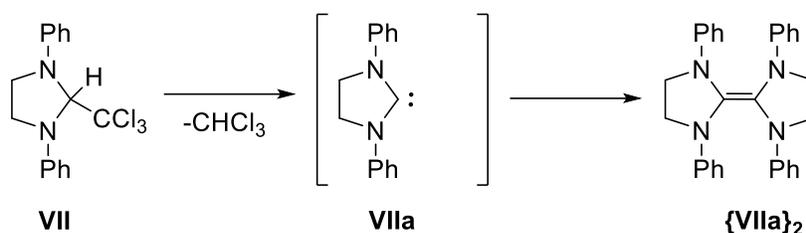


Figura 6. Obtención de 1,3-difenilimidazolidin-2-ilidenos (**VIIa**).

En algunos estudios realizados años más tarde por Lemal, se llegó a la conclusión de que las especies diméricas del tipo $\{\text{VIIa}\}_2$ no se encontraban en equilibrio con las dos unidades carbénicas; esto se comprobó mediante un experimento de acoplamiento cruzado o metátesis de olefinas donde se colocó un par de tetraaminoetilenos cíclicos con distintos sustituyentes (**VIII** y **IX**). Si la disociación fuera posible se esperaría una mezcla equimolar de ambos etilenos iniciales para formar un nuevo tetraaminoetileno cíclico (**X**), Figura 7A.¹²

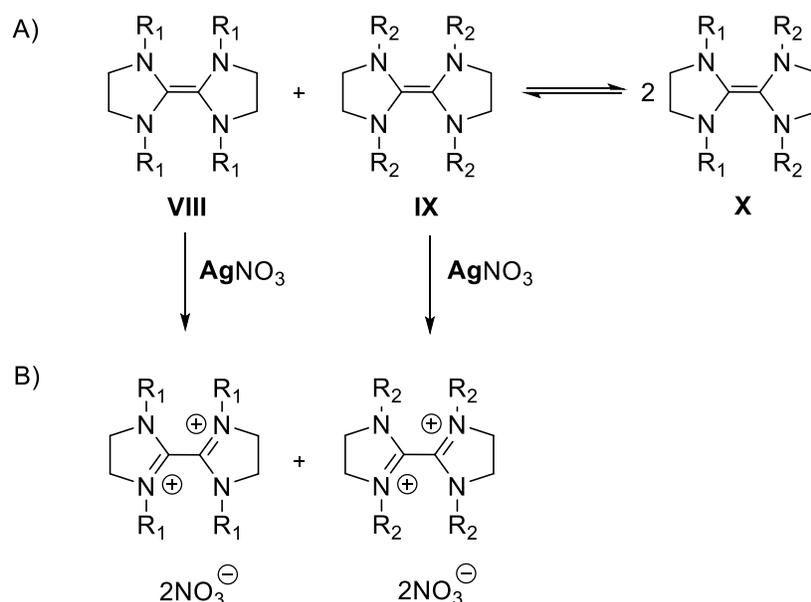


Figura 7. A) Experimento de metátesis cruzada realizado por Lemal. B) Experimento de oxidación con AgNO_3 .

La idea se reforzó cuando se realizó un segundo experimento, en este caso, mediante el uso de nitrato de plata (AgNO_3) como agente oxidante. El resultado únicamente mostró nitratos derivados de los materiales de partida, pero no

proporcionó información relevante sobre derivados oxidados de metátesis cruzada, Figura 7B.¹²

1.1.6 Primeros complejos carbénicos

A pesar de que el primer carbeno libre y estable fue aislado en 1991 por Arduengo y colaboradores⁶, la química de los carbenos, en especial de los carbenos N-heterocíclicos (NHCs) y particularmente sus complejos con metales de transición es considerablemente más antigua. En 1968 Öfele¹³, Wanzlick y Schönherr¹⁴ de manera simultánea pero independiente publicaron sus resultados sobre los primeros complejos de NHCs con metales de transición. Öfele reportó la generación del complejo **XII** por medio de una desprotonación *in situ* sometida a calentamiento del complejo 1,3-dimetilimidazolio-pentacarbonilhidrocromato(0) (**XI**) produciendo hidrógeno molecular y el compuesto **XII**, Figura 8.

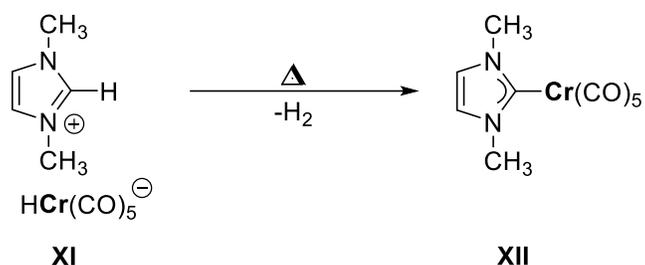


Figura 8. Ruta de síntesis del complejo **XII** realizada por Öfele.

Wanzlick y Schönherr reportaron la síntesis de un complejo biscarbénico de mercurio **XIII** al hacer reaccionar la sal de perclorato de 1,3-difenilimidazolio con acetato de mercurio(II). En este caso en particular, los ligantes acetato fungen como base y desprotonan la posición C2 del anillo de imidazolio para generar el carbeno que se coordina al centro metálico para dar lugar al complejo dicatiónico, Figura 9.

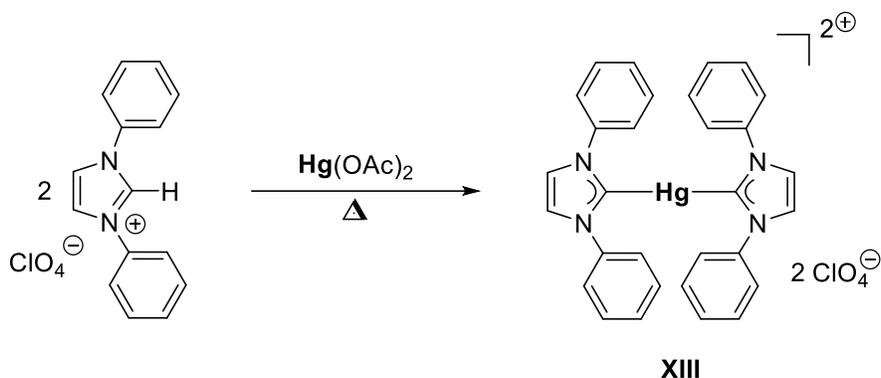
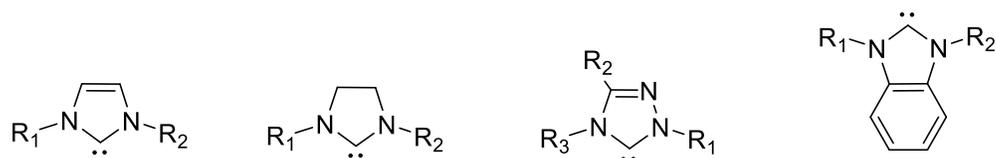


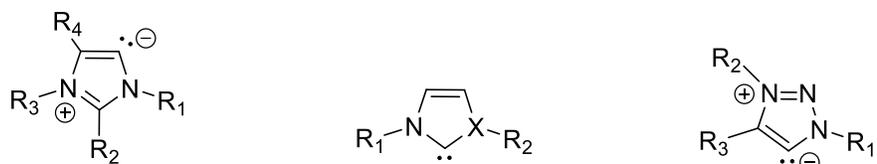
Figura 9. Ruta de síntesis del complejo biscalbénico **XIII** realizada por Wanzlick y Schönherr.

1.2 Carbenos N-heterocíclicos (NHCs)

Los sistemas heterocíclicos que contienen un átomo de carbono carbénico y al menos un átomo de nitrógeno unido a este mismo carbono dentro del mismo anillo se definen como carbenos N-heterocíclicos (NHCs). Teniendo en cuenta estas características, a lo largo del tiempo se han reportado una gran cantidad de compuestos con modificaciones estructurales en el número de heteroátomos contenidos en el anillo, en los sustituyentes heteroatómicos, y en las propiedades de cada uno de ellos, Figura 10.¹⁵



III: Imidazol-2-ilideno **IV:** Imidazolin-2-ilideno **V:** Triazol-5-ilideno **VI:** Bencimidazol-2-ilideno



XIV: Imidazol-5-ilideno
"anormal"

XV: Tiazol-2-ilideno (X = S)
XVI: Oxazol-2-ilideno (X = O)

XVII: Triazol-5-ilideno
"mesoiónico"

Figura 10. Derivados de carbenos heterocíclicos de 5 miembros conteniendo átomos de nitrógeno en su estructura.

Aunque los ligandos NHCs estaban bien establecidos en la química inorgánica a mediados de la década de 1990, se encontraron con dificultades para obtenerlos y manipularlos en su forma libre, lo que limitó su uso y aplicación. Fue entonces que en 1991 Arduengo y colaboradores⁶ lograron el aislamiento del primer carbeno libre. El 1,3-di-1-adamantil-imidazol-2-ilideno (**XVIII**) fue aislado y cristalizado después de realizar una desprotonación a la sal de cloruro de 1,3-di-1-adamantilimidazolio en tetrahidrofurano (THF) a temperatura ambiente con una cantidad catalítica de dimetilsulfóxido (DMSO) y la presencia de hidruro de sodio (NaH), Figura 11.

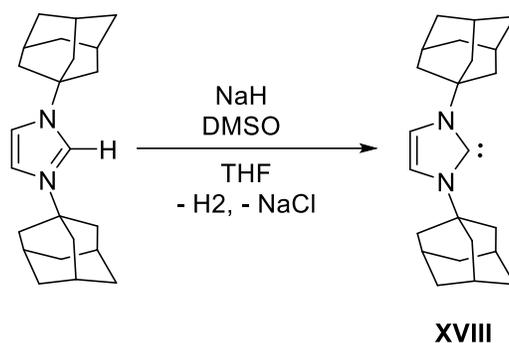


Figura 11. Ruta de síntesis del primer carbeno libre y estable.

La caracterización de este primer carbeno libre fue confirmada por difracción de rayos X de monocristal, los sustituyentes voluminosos contiguos al carbono carbénico le proporcionan estabilidad cinética e impiden su dimerización (equilibrio de Wanzlick). Por otro lado, los átomos de nitrógeno le confieren estabilización por efecto inductivo al reducir la energía del orbital molecular p_{σ} ocupado de no enlace (aceptores σ), además, donan densidad electrónica a través del par de electrones libres de cada uno de ellos hacia el orbital molecular p_{π} desocupado de no enlace (donadores π) del carbono carbénico, Figura 12.¹⁶

Una de las maneras más sencillas de obtener carbenos NHCs es mediante el uso apropiado de las sales sustituidas de azolio como material de partida. Muchas de estas sales no están disponibles comercialmente o suelen ser costosas, lo mejor es familiarizarse con su síntesis. Existen dos métodos generales para generar las sales

de imidazolio requeridas: 1) una sustitución del anillo de imidazol; y 2) la síntesis del anillo de imidazol con los sustituyentes ya incluidos.

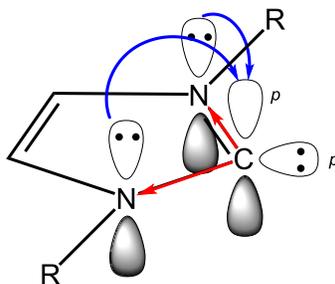


Figura 12. Representación sobre la estabilización estérica y electrónica de los carbonos N-heterocíclicos.

1) Sustitución del anillo de imidazol.

En esta metodología el primer sustituyente es incorporado en uno de los átomos de nitrógeno del anillo de imidazol mediante una reacción con una base y un haluro de alquilo para obtener el 1-alquilimidazol. La segunda sustitución es integrada al hacer reaccionar el 1-alquilimidazol con un segundo equivalente del haluro de alquilo (de la misma naturaleza o diferente), Figura 13.¹⁷

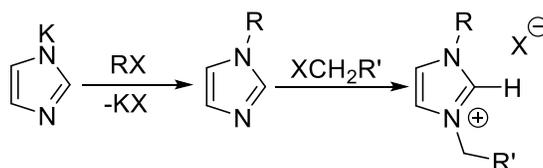


Figura 13. Síntesis de una sal de imidazolio a partir de imidazol.

Una de las ventajas al hacer uso de esta metodología para obtener las sales de imidazolio es que se pueden incluir dos distintos sustituyentes al heterociclo y así obtener NHCs asimétricos; por otro lado, una de las desventajas es que la metodología está limitada a utilizar haluros de alquilo primarios, ya que los haluros de alquilo secundarios o terciarios suelen producir reacciones de eliminación.

2) Síntesis del anillo de imidazol con los sustituyentes ya incluidos.

Cuando es necesario que los átomos de nitrógeno en el anillo de imidazol contengan un sustituyente diferente a un alquilo primario, el anillo de imidazol tiene que ser sintetizado a partir de glicoxal, formaldehído y una amina primaria en medio ácido, Figura 14. Todos los sustituyentes están disponibles, siempre y cuando los grupos funcionales no interfieran con la reacción de formación del anillo.¹⁷

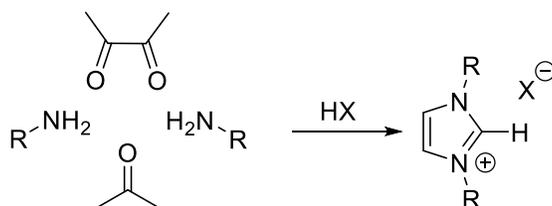


Figura 14. Síntesis de una sal de imidazolio por método de ensamblaje.

La gran mayoría de sales de imidazolio *N,N*-disustituidas pueden ser sintetizadas por esta ruta. Dependiendo del ácido a utilizar, el anión que formará parte de la sal de imidazolio puede ser elegido según los requerimientos de síntesis. Una desventaja al utilizar esta metodología es que todas las sales de imidazolio *N,N*-disustituidas son simétricas, para obtener sales de imidazolio asimétricas es necesario realizar una modificación de esta metodología.

1.2.1 Propiedades de los NHCs

Después de los aportes de Arduengo en 1991, se han realizado numerosos estudios sobre la síntesis, caracterización y reacciones de los carbenos *N*-heterocíclicos con diversas propiedades electrónicas y estéricas.¹⁸ La química de los NHCs ha resultado de particular interés en la organometálica, rivalizando principalmente con las omnipresentes fosfinas terciarias.

Los NHCs ofrecen propiedades únicas, en parte, debido a que pueden actuar como excelentes ligantes σ -donadores y π -aceptores a través del par de electrones libres del carbeno singulete y del orbital *p* desocupado, respectivamente. Estas características hacen que los NHCs puedan formar enlaces más fuertes con la mayoría de centros metálicos comparados con las fosfinas, lo que se traduce en una mayor estabilidad de los complejos, además de resultar mayormente efectivos en muchas reacciones catalíticas.^{16,18-20}

1.2.1.1 Estructura electrónica interna

Los complejos carbénicos esencialmente se dividen en dos categorías de acuerdo con la naturaleza del enlace metal-carbénico: los complejos de tipo Fischer y los complejos de tipo Schrock. El primer tipo de complejo es un sistema de enlace donador-aceptor y resulta de la superposición sigma del carbénico al metal y del efecto de retrodonación del metal hacia el carbénico. Por otro lado, en los complejos de tipo Schrock el enlace metal-carbénico es básicamente covalente y resulta de la interacción de un carbénico y un fragmento triplete, Figura 15.¹⁷

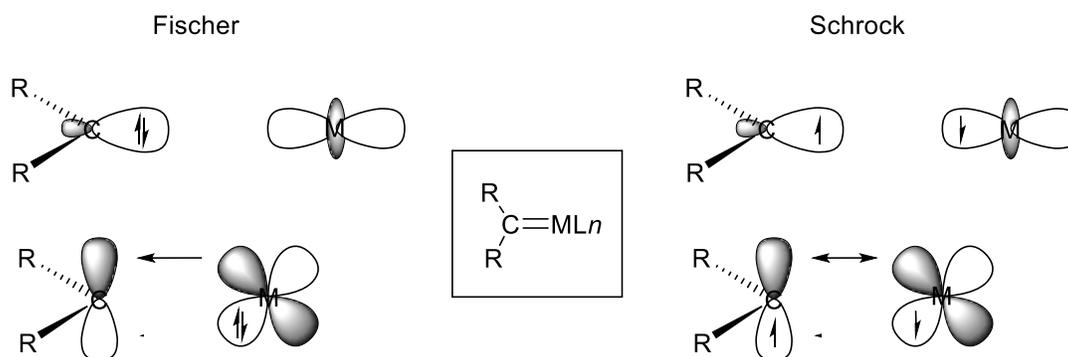


Figura 15. Carbenos de tipo Fischer y Schrock.

En relación con estos dos tipos de enlace en los carbenos, los complejos de tipo Fischer generalmente se forman con un centro metálico de valencia baja y un carbénico que contenga por lo menos un grupo pi donador; mientras que los complejos Schrock usualmente se forman con metales con un alto estado de oxidación y con carbenos conteniendo sustituyentes alquilo.⁴

1.2.1.2 Parámetro electrónico de Tolman

Las propiedades electrónicas de los NHCs se pueden describir mejor al utilizar el parámetro electrónico de Tolman (TEP, por sus siglas en inglés "Tolman electronic parameter"), un método métrico desarrollado originalmente para fosfinas. En el parámetro de Tolman se evalúa específicamente la habilidad electrodonadora de un ligando (L) al medir las frecuencias de estiramiento de los ligandos carbonilos (CO) en infrarrojo (IR) en complejos metálicos tetraédricos de Ni(0) del tipo $[Ni(CO)_3L]$.²¹

Este método aprovecha la capacidad que tiene la densidad electrónica de un ligando de interactuar no solo por el centro metálico, sino también de alcanzar los orbitales π^* de los ligantes CO. De esta manera, la frecuencia de los complejos $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ es una prueba directa de cuantificar el nivel de donación electrónica de L. Un ligante con una fuerte donación hacia el centro metálico aumentará la densidad electrónica de este último, reforzará el enlace metal-carbono debido a un efecto de retrodonación π hacia el orbital π^* del CO, provocando que el enlace triple $\text{C}\equiv\text{O}$ se alargue y debilite, una menor frecuencia de estiramiento de los carbonilos se traduce en una donación sigma más fuerte por parte del ligando NHC. Al comparar dos ligantes, aquel que posea el número de onda más pequeño, será el donante más fuerte, Figura 16.^{16,22,23}

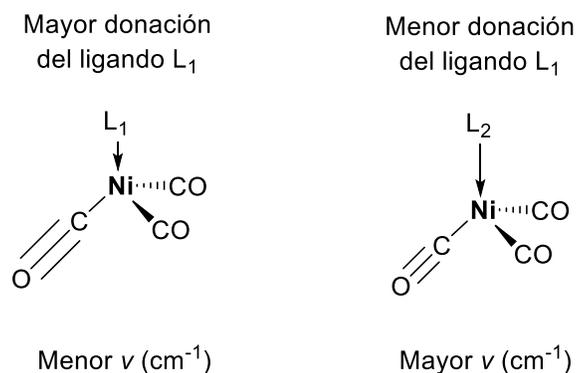


Figura 16. Comparación y diferencia entre dos ligantes asociados al parámetro electrónico de Tolman (TEP).

Existen algunas limitaciones al TEP. El espectro de IR es altamente dependiente del disolvente que se utiliza, los datos tienen que ser obtenidos en diclorometano o hexano, además, los complejos de níquel se han utilizado raramente debido a su alta toxicidad y en algunos casos a su inestabilidad. Es por esto que se ha optado por el uso de complejos de rodio (Rh) e iridio (Ir) del tipo *cis*- $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ y *cis*- $[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$, respectivamente.²² Estudios anteriores realizados por Crabtree²⁴, Nolan²⁵ y colaboradores han hecho posible una correlación de valores obtenidos de los complejos de iridio y los valores de TEP de los complejos basados en níquel (Ec.1).

$$\text{Ir a Ni: TEP [cm}^{-1}\text{]} = 0.8475\tilde{\nu}_{\text{CO}^{\text{av/Ir}}} [\text{cm}^{-1}] + 336.2 [\text{cm}^{-1}] \quad (\text{Ec. 1})$$

Continuando con esa misma línea de investigación, Wolf y Plenio²⁶ correlacionaron de manera efectiva las frecuencias medias de los carbonilos de distintos complejos carbénicos de dicarbonilcloroiridio(I) y dicarbonilclororodio(I). Al manejar un conjunto de datos adicionales publicados en la literatura donde se utilizan valores promedio de las bandas de carbonilo ($\tilde{\nu}_{\text{CO}^{\text{av}}}$), se puede llegar a las ecuaciones modificadas 2 y 3. Naturalmente, estos datos también permiten una correlación entre los datos de los complejos de Rh y Ni (Ec. 4). De este modo las ecuaciones 1 a 4 permiten el cálculo de valores de $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ desconocidos para los complejos de Ir, Rh o Ni y, por tanto, la comparación directa de estos sistemas entre sí, independientemente del metal que sea utilizado.

$$\text{Rh a Ir: } \tilde{\nu}_{\text{CO}^{\text{av/Ir}}} [\text{cm}^{-1}] = 0.9441\tilde{\nu}_{\text{CO}^{\text{av/Rh}}} [\text{cm}^{-1}] + 98.9 [\text{cm}^{-1}] \quad (\text{Ec. 2})$$

$$\text{Ir a Rh: } \tilde{\nu}_{\text{CO}^{\text{av/Rh}}} [\text{cm}^{-1}] = 1.0356\tilde{\nu}_{\text{CO}^{\text{av/Ir}}} [\text{cm}^{-1}] - 56.9 [\text{cm}^{-1}] \quad (\text{Ec. 3})$$

$$\text{Rh a Ni: TEP [cm}^{-1}\text{]} = 0.8001\tilde{\nu}_{\text{CO}^{\text{av/Rh}}} [\text{cm}^{-1}] + 420.0 [\text{cm}^{-1}] \quad (\text{Ec. 4})$$

1.2.1.3 Parámetro electrónico de Huynh (HEP)

A pesar de que el parámetro electrónico de Tolman (TEP) proporciona información valiosa sobre las características donadoras de algunos ligantes, sigue estando limitado por rutas sintéticas complicadas, autores que basan sus parámetros en la frecuencia de estiramiento del ligando CO-*trans* o el promedio de los ligantes CO-*cis* y *trans*, el uso de precursores metálicos de elevado precio (Rh e Ir), así como del uso de CO, un gas tóxico. Por otro lado, es bien sabido que la espectroscopia de infrarrojo (IR), así como la resonancia magnética nuclear (RMN) son métodos estándar de elucidación estructural, sin embargo, la resonancia magnética nuclear toma ventaja al ser una técnica más precisa y proveer información más valiosa sobre la estructura en cuestión y su pureza.²⁷

Huynh y colaboradores²⁸ han presentado una metodología que se basa en el desplazamiento químico del carbono carbénico utilizando la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ¹³C para determinar la fuerza donadora del ligante empleando complejos con carbenos N-heterocíclicos, Figura 17.

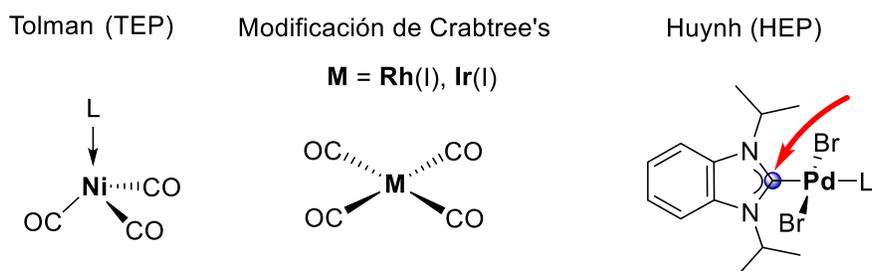


Figura 17. Métodos experimentales para la determinación de la fuerza donadora de ligantes.

La evaluación y comparación de las fuerzas donadoras requiere de un complejo *trans*-heterobiscarbénico, es decir, complejos que contengan dos ligantes NHC de distinta naturaleza en posiciones *trans* unidos al mismo átomo metálico, para el cálculo de estos valores se toma como referencia el complejo de tipo *trans*-[PdBr₂(iPr₂-bimi)L] (**XIX**), donde iPr₂-bimi = 1,3-diisopropilbenzimidazol-2-ilideno y L es el ligante NHC de interés del cual se desea conocer la capacidad donadora, Figura 18.²⁷

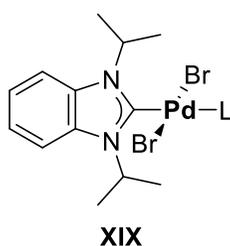


Figura 18. Complejo de referencia: *trans*-[PdBr₂(iPr₂-bimi)L], donde L = 1,3-diisopropilbenzimidazol-2-ilideno.

Este método mide la influencia del ligante *trans* L que actúa modificando el desplazamiento químico del carbono carbénico del ligante iPr₂-bimi. De acuerdo con los datos obtenidos, se observó que un ligante L con una fuerte donación hacia el centro metálico induce un desplazamiento químico de la señal del carbono

carbénico a campo bajo (mayores frecuencias). La explicación a este fenómeno es relativamente sencilla. Como primer punto, se conoce que la señal del átomo de carbono carbénico en los NHCs libres está altamente desprotegido adquiriendo valores por encima de las 200 ppm.²⁹ Ahora, un donante más fuerte en posición *trans* al ligando *iPr*₂-bimi debilitaría el enlace metal-carbono en mayor medida que un ligando con una fuerza donadora relativamente menor de acuerdo con su mayor influencia *trans*. Esto conduce a un aumento del carácter de “carbénico libre”, y, por lo tanto, se observa un desplazamiento a menores frecuencias, Figura 19.

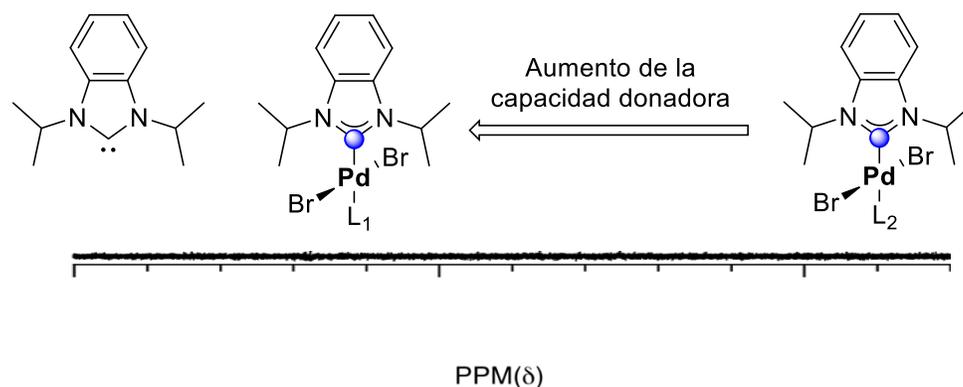


Figura 19. Parámetro electrónico de Huynh basado en el desplazamiento químico en RMN de ¹³C de un carbono carbénico.

Este método demuestra ser lo suficientemente efectivo para medir los efectos inductivos de distintos sustituyentes en N de carbenos N-heterocíclicos con anillos de imidazol, bencimidazol, pirazol y triazol. En la escala de ¹³C se puede observar que los ligantes derivados de triazolilidenos (**XX**, **XXI** y **XXII**) suelen poseer una mayor donación hacia el átomo metálico a diferencia de los NHCs “clásicos” derivados de imidazol o bencimidazol (**XXIII**, **XXIV**, **XXV**), Figura 20.³⁰ Esto puede ser explicado por la disminución del efecto de electroatracción de un solo átomo de nitrógeno adyacente al carbono carbénico, de esta manera, el par de electrones del carbono se encontrará con mayor disponibilidad para formar el enlace metal-carbono, aumentando su propiedad σ -donadora.

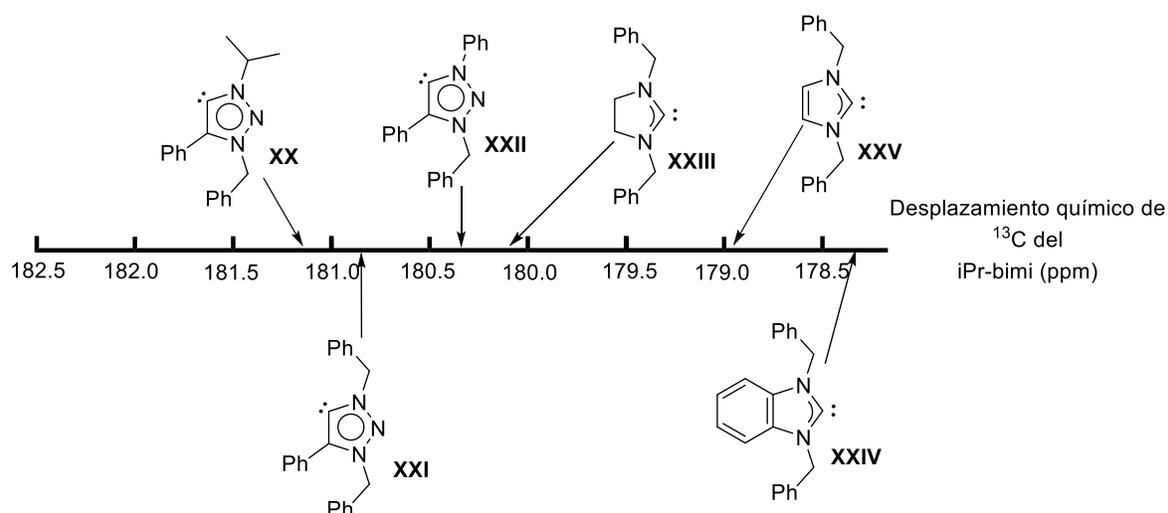


Figura 20. Capacidades donadoras de los NHCs en la escala de RMN de ^{13}C .

1.2.2 Carbenos anormales (aNHCs) derivados de imidazoles

Como se ha mencionado anteriormente, cuando se trata de carbenos N-heterocíclicos generalmente la desprotonación de las sales de imidazolio ocurre en la posición 2 del heterociclo (carbono adyacente a los dos átomos de nitrógeno). Esto origina las especies imidazol-2-ilidenos en su forma libre como el tipo de carbenos N-heterocíclicos “clásicos” más comunes descritos en la literatura (**XXVI**). Sin embargo, los anillos de imidazolio pueden sufrir una desprotonación de las posiciones C4 y C5 para dar lugar a los imidazol-4/5-ilidenos (**XXVII**).^{3,31} Diversos autores han acuñado distintos términos para describir la unión de estos carbenos a centros metálicos, algunos de ellos han sido carbenos de “vía equivocada”, “inusuales”, “no clásicos” o “anormales” (aNHCs), siendo este último el más empleado en la literatura, Figura 21.³²

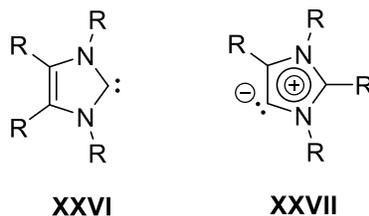


Figura 21. Carbeno N-heterocíclico “normal” o “clásico” (izquierda) y carbeno N-heterocíclico “anormal” (derecha).

Uno de los primeros ejemplos de carbenos anormales fue reportado por Crabtree y colaboradores en 2002, cuando el grupo de investigación pretendía metalar una serie de sales de imidazolio funcionalizadas con piridina. De manera imprevista, notaron la formación de un nuevo complejo, donde el carbeno se encontraba unido al átomo metálico en la posición C5 del anillo de imidazol. Esto pudo ocurrir debido a un menor efecto estérico provocado por la presencia de un solo sustituyente voluminoso en uno de los nitrógenos adyacentes al carbono carbénico, Figura 22.³³

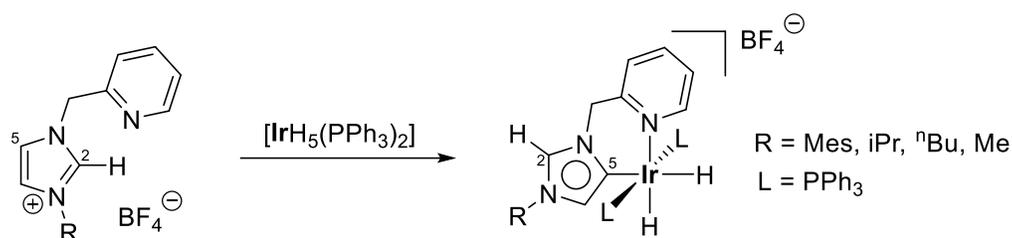


Figura 22. Primeros complejos con carbenos N-heterocíclicos anormales (aNHCs).

Existe una forma de obtener carbenos anormales derivados de imidazol, esta consiste en “bloquear” la posición C2 del anillo de imidazolio con un sustituyente diferente a un hidrógeno, esto deja disponibles las posiciones C4 y/o C5 (dependiendo de la prioridad de los sustituyentes en N). Es posible bloquear dos posiciones dentro del heterociclo (C2 y C4 o C5) permitiendo que el carbeno se forme en una sola posición (C4 o C5), tal como se puede observar en los complejos de iridio(I) y oro(I) (**XXVIII**) y (**XXIX**) reportados por Ung y Jarillo en 2011 y 2018, respectivamente, Figura 23.³⁴

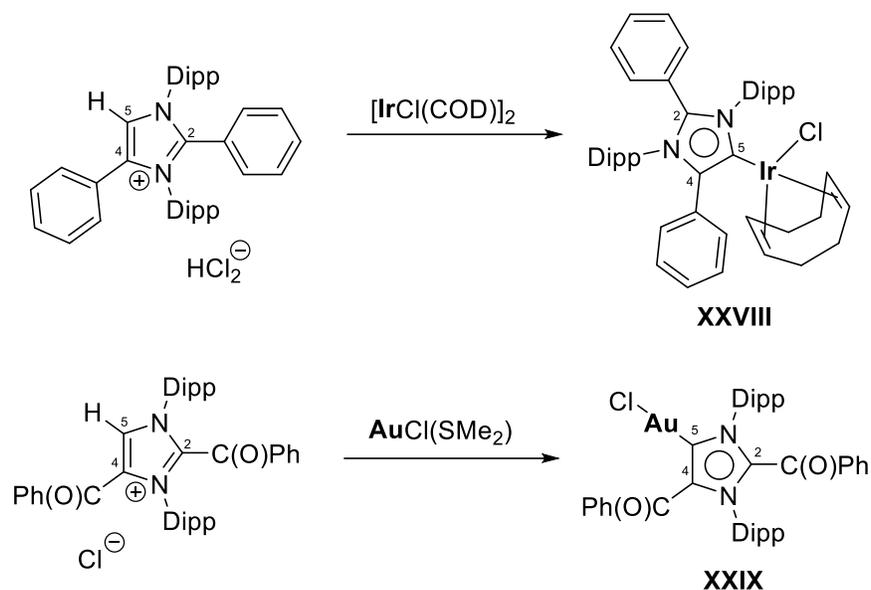


Figura 23. Complejos de iridio(I) y oro(I) con ligantes imidazol-5-ilidenos sustituidos en C2 y C4.

A diferencia de los carbenos clásicos o normales (*n*NHCs), los carbenos anormales (*a*NHCs) poseen ciertas características relevantes. Una de las más destacables es el poseer únicamente un heteroátomo contiguo al carbono carbénico ya sea en la posición C4 o C5, esto le confiere un menor efecto inductivo provocando que el par de electrones libres de este mismo carbono se encuentre con mayor disponibilidad para formar el enlace metal-carbeno. Además, una vez que los *a*NHCs pierden el hidrógeno de la posición C4/C5 es prácticamente imposible dibujar una estructura de resonancia neutra y sin cargas, por el contrario, siempre existirá una carga formal negativa asociada a los átomos de carbono y una carga formal positiva asociada a los átomos de nitrógeno, Figura 24.³¹

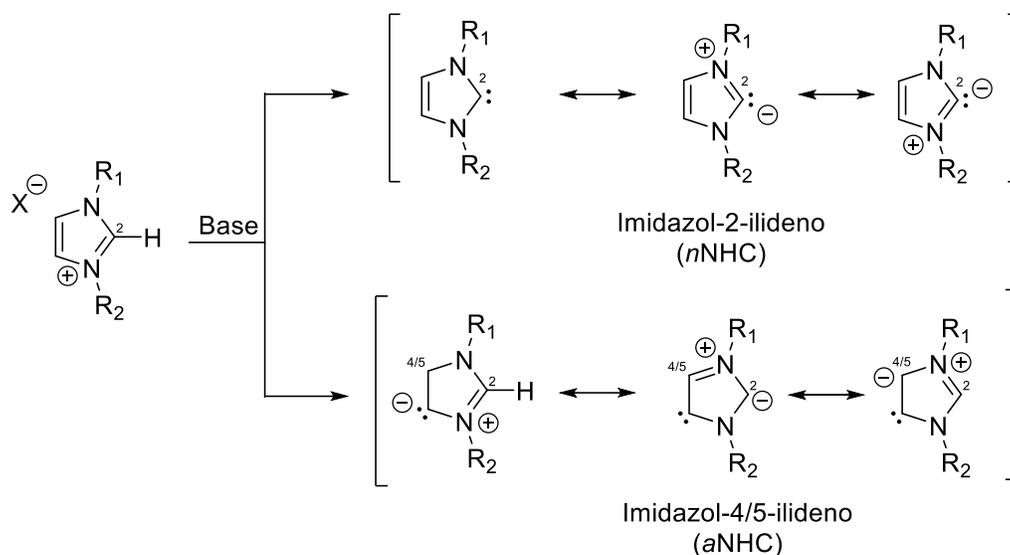


Figura 24. Diferencias entre imidazol-2-ilidenos e imidazol-4/5-ilidenos y sus estructuras resonantes.

Es por este comportamiento tan peculiar de estas especies que actualmente el término “anormal” ha sido suplido por “mesoiónico”. Este término se utiliza de manera general para describir compuestos heterocíclicos dipolares de cinco o seis miembros en los cuales existe una deslocalización de cargas (positiva y negativa) y es prácticamente imposible dibujar una estructura totalmente covalente o sin cargas. Los carbenos que cumplan con estas características serán denominados carbenos mesoiónicos o MICs (por sus siglas en inglés, mesoionic carbenes).³⁵

1.2.3 Carbenos mesoiónicos (MICs) derivados de 1,2,3-triazoles

Al realizar una comparación estructural entre un carbeno anormal ($aNHC$) derivado de un imidazol y un carbeno mesoiónico (MIC), se puede observar que existe un cambio en cuanto al número de heteroátomos que contiene el anillo, mientras que los $aNHCs$ contienen dos átomos de nitrógeno en su estructura, los MICs poseen 3 átomos de nitrógeno en las posiciones 1, 2 y 3. Al efectuar una desprotonación en la posición C5 de estos ligantes se generan las especies denominadas como 1,2,3-triazol-5-ilidenos, los cuales conservan el carácter mesoiónico de los $aNHCs$ derivados de imidazoles, Figura 25.

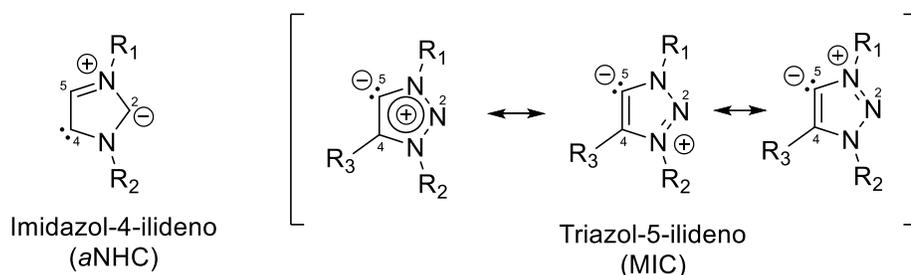


Figura 25. Relación entre imidazol-4-ilidenos (aNHCs) y triazol-5-ilidenos (MICs).

Curiosamente, al igual que como ocurrió con los primeros carbenos NHCs clásicos, se presentaron las primeras publicaciones de complejos metálicos con este nuevo tipo de ligantes. En 2008 Albrecht³⁶ y colaboradores publicaron sus resultados después de obtener complejos metálicos con Pd(II), Rh(I), Ir(I) y Ru(II), Figura 26. Debido a la fácil preparación y variabilidad de los 1,2,3-triazol-5-ilidenos como ligantes, su popularidad ha crecido exponencialmente en los últimos años.

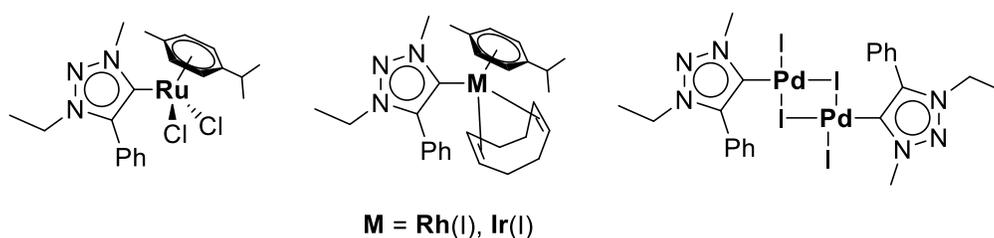


Figura 26. Primeros complejos carbénicos con ligantes 1,2,3-triazol-5-ilidenos.

Posteriormente, dos años más tarde en 2010, Bertrand³⁷ y colaboradores lograron aislar y caracterizar de manera satisfactoria dos 1,2,3-triazol-5-ilidenos libres. En este par de nuevos ligantes fueron incorporados sustituyentes voluminosos como diisopropilfenilo (Dipp) y fenilo (Ph) para proveer estabilización cinética mediante protección estérica hacia el carbono carbénico, Figura 27.

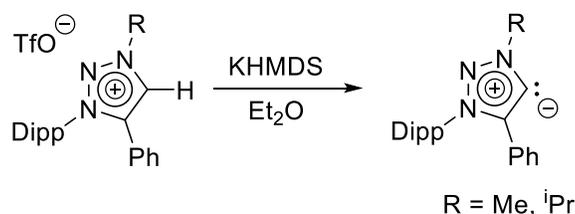


Figura 27. Síntesis de los primeros triazol-5-ilidenos libres.

1.2.4 *n*NHCs vs MICs

Los carbenos mesoiónicos (MICs) pertenecen a la categoría de carbenos N-heterocíclicos (NHCs), se diferencian de los carbenos N-heterocíclicos clásicos o normales (*n*NHCs) estructural y electrónicamente. Mientras que los *n*NHCs poseen un átomo de carbono carbénico con dos heteroátomos adyacentes a él, los MICs poseen únicamente un heteroátomo adyacente al carbono carbénico, esto induce que el par de electrones libres se encuentre disponible con mayor facilidad para formar un nuevo enlace, Figura 28. Los MICs, en contraste con los *n*NHCs, no dimerizan (equilibrio de Wanzlick). Además, se ha demostrado que los MICs son ligantes σ -donores más fuertes que los *n*NHCs³², lo que estabiliza de manera más eficaz los centros metálicos utilizados.

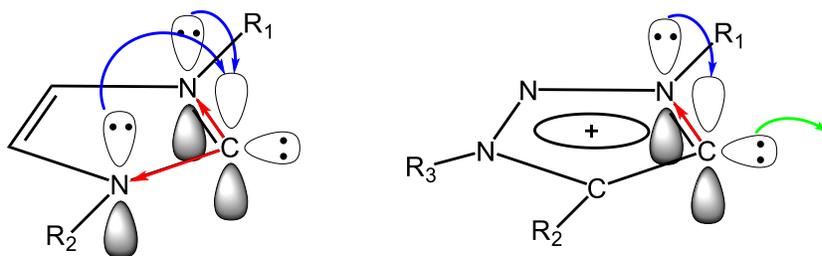


Figura 28. Representación sobre la disponibilidad del par de electrones de *n*NHCs vs MICs.

En cuanto a la obtención de ambos compuestos, los *n*NHCs pueden ser sintetizados de acuerdo a los procedimientos descritos en el apartado 1.2. Por otro lado, los MICs suelen ser preparados mediante una reacción de cicloadición [3 + 2] entre un alquino terminal y una azida, lo que da como resultado los 1,2,3-triazoles neutros. Este procedimiento permite obtener una variedad de triazoles con diferentes grupos funcionales, la posterior alquilación en N3 de los triazoles 1,4-disustituídos da lugar a los compuestos precursores de los MICs, las comúnmente denominadas sales de triazolío, Figura 29.⁴¹

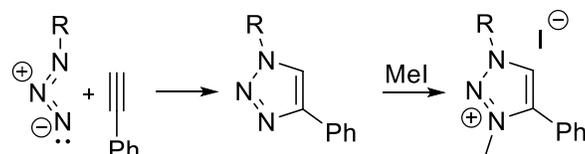


Figura 29. Ruta de síntesis de triazolios, precursores de MICs.

El método de alquilación en N3 solo permite obtener derivados metilados de las sales de triazolío, sin embargo, Wirschun y Jochims³⁸ reportaron la preparación de una serie de sales de triazolío 1,3-diariladas mediante una reacción de cicloadición 1,3-dipolar entre una sal 1,3-diaza-2-azonialeno y un alquino terminal para obtener directamente las respectivas sales de triazolío con fragmentos aromáticos, Figura 30.

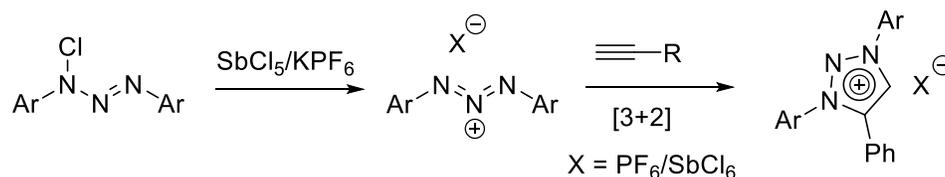


Figura 30. Ruta de síntesis de triazolios con sustituyentes aromáticos.

1.3 Síntesis de complejos metálicos con NHCs

1.3.1 Método libre o metalación *in situ*

Algunas de las metodologías más utilizadas para la generación de complejos metálicos carbénicos consisten en la desprotonación de las respectivas sales de imidazolío o triazolío con bases orgánicas o inorgánicas para generar las especies carbénicas libres, seguido de la inserción del precursor metálico, Figura 31 (Método A). En principio, el éxito de este método depende primordialmente de la estabilidad del carbeno libre y su afinidad hacia el respectivo centro metálico.³⁷ En caso de que el acceder al carbeno libre se dificulte (debido a su descomposición antes del aislamiento), el método de complejación *in situ* representa una excelente alternativa, Figura 31 (Método B). Bajo estas condiciones la sal de imidazolío o triazolío, la base y el precursor metálico se hacen reaccionar en un solo paso favoreciendo que el carbeno generado en solución sea atrapado por el precursor metálico antes de su

posible descomposición, además de evitar la dimerización por parte de los *n*NHCs (equilibrio de Wanzlick).

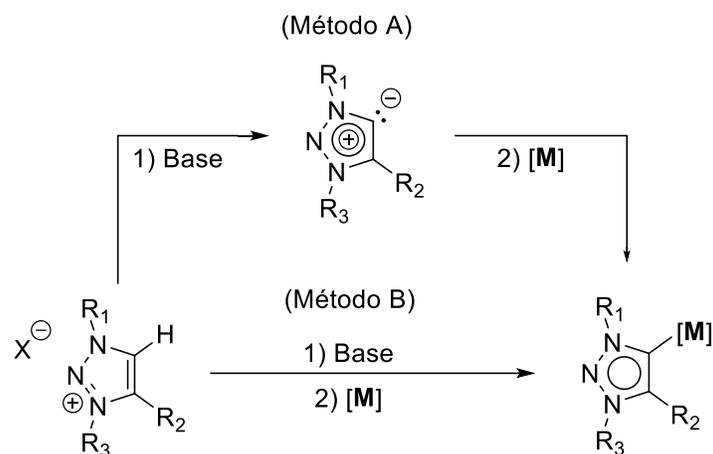


Figura 31. Metalación de carbenos a través del método libre (Método A) y método *in situ* (Método B).

El método B evita el manejo de especies libres que son poco estables, susceptibles al aire y la humedad. En la Figura 32 se muestran algunos ejemplos descritos en la literatura que aplican esta técnica en la síntesis de complejos metálicos carbénicos.³⁹

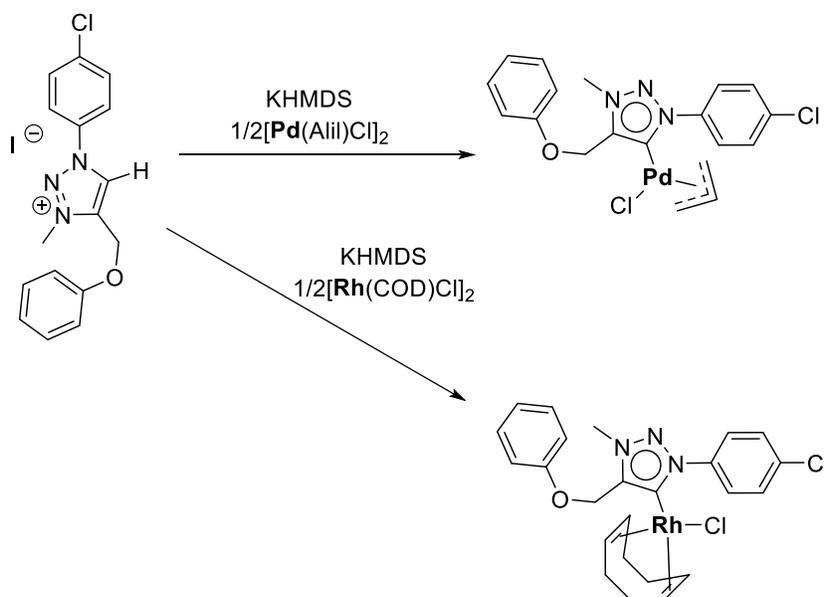


Figura 32. Síntesis de complejos metal-carbénicos de paladio(II) y rodio(I) vía metalación *in situ*.

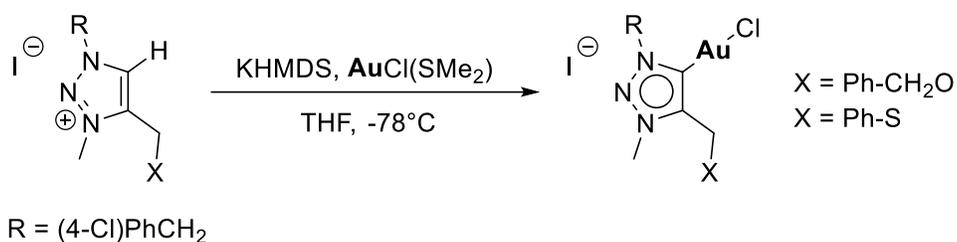


Figura 32 (continuación). Síntesis de complejos metal-carbénicos de oro(I) vía metalación *in situ*.

Existe otro tipo de complejos metálicos que pueden ser sintetizados mediante esta técnica de complejación. Los compuestos tipo PEPPSI (pyridine-enhanced precatalyst preparation stabilization and initiation, por sus siglas en inglés), son una clase de complejos ampliamente conocidos y utilizados en catálisis química. Para la síntesis de estos complejos se suele utilizar una base como K₂CO₃, esta especie desprotona a la sal de azolio para generar el carbeno libre que posteriormente se coordina al centro metálico de Pd(II), la piridina actúa como disolvente y como ligando que completa la esfera de coordinación del átomo de paladio y así adquirir una geometría cuadrada plana, Figura 33.⁴⁰

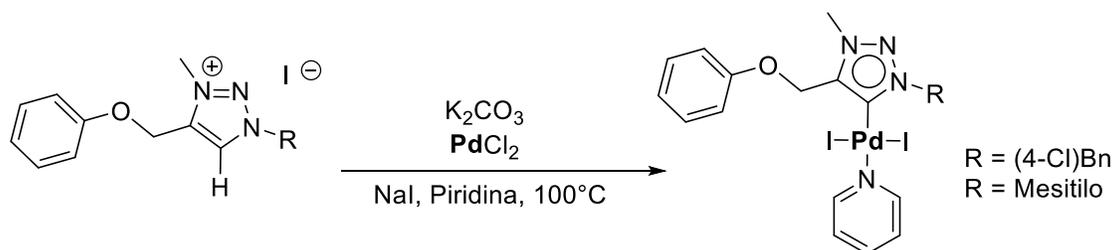


Figura 33. Síntesis de complejos tipo PEPPSI de paladio(II) vía metalación *in situ*.

Algunos autores realizan una modificación de la metodología descrita anteriormente al utilizar precursores metálicos que poseen ligantes que actúan como base para desprotonar las sales de azolio, por ejemplo Pd(OAc)₂, [M(μ-OR)(COD)]₂ (M = Rh, Ir). El uso de estos precursores metálicos evita la adición de una base externa, Figura 34.⁴¹

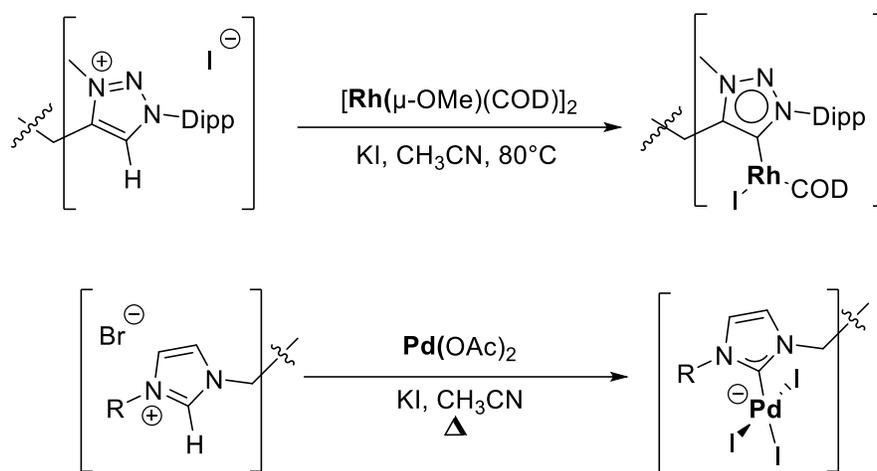


Figura 34. Metalación *in situ* usando precursores metálicos con ligantes básicos.

1.3.2 Transmetalación de complejos carbénicos de plata

Cuando la complejación directa con el metal deseado no es posible, diversos autores han utilizado una técnica distinta y considerablemente efectiva que consiste en el uso de complejos carbénicos de plata, que mediante un proceso de transmetalación permiten obtener nuevos complejos carbénicos con distintos metales de transición. Los complejos de plata generalmente se sintetizan mediante la desprotonación *in situ* de las sales de azolio con óxido de plata (Ag_2O). El átomo de oxígeno presente en este precursor metálico es capaz de abstraer el protón ácido de las sales de azolio, generando ligantes que dan origen a especies mono o biscalbénicas de plata (**XXX** y **XXXI**, respectivamente) además de una molécula de agua en la mezcla de reacción, por lo que los complejos resultantes son relativamente estables a la humedad, Figura 35.⁴²

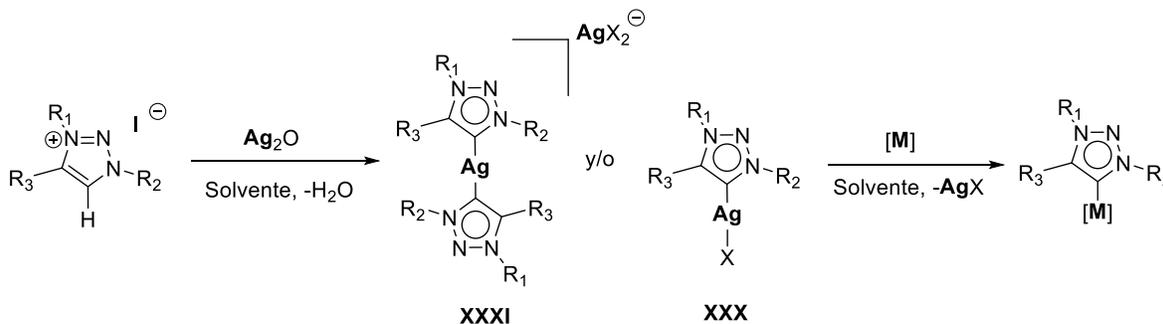


Figura 35. Ruta de síntesis de complejos mono y/o biscalbénicos de plata.

El enlace Ag-carbeno posee una labilidad que permite sustituir el átomo de plata por una extensa variedad de centros metálicos. Es posible hacer reaccionar este tipo de complejos con un segundo precursor metálico para generar nuevos complejos metal-carbénicos. El proceso puede consistir en el aislamiento y caracterización del complejo de plata o como suele suceder en la gran mayoría de casos, después de una sencilla filtración del crudo de reacción del primer complejo, se adiciona el segundo precursor metálico para llevar a cabo el proceso de transmetalación, Figura 36.^{42c,42e}

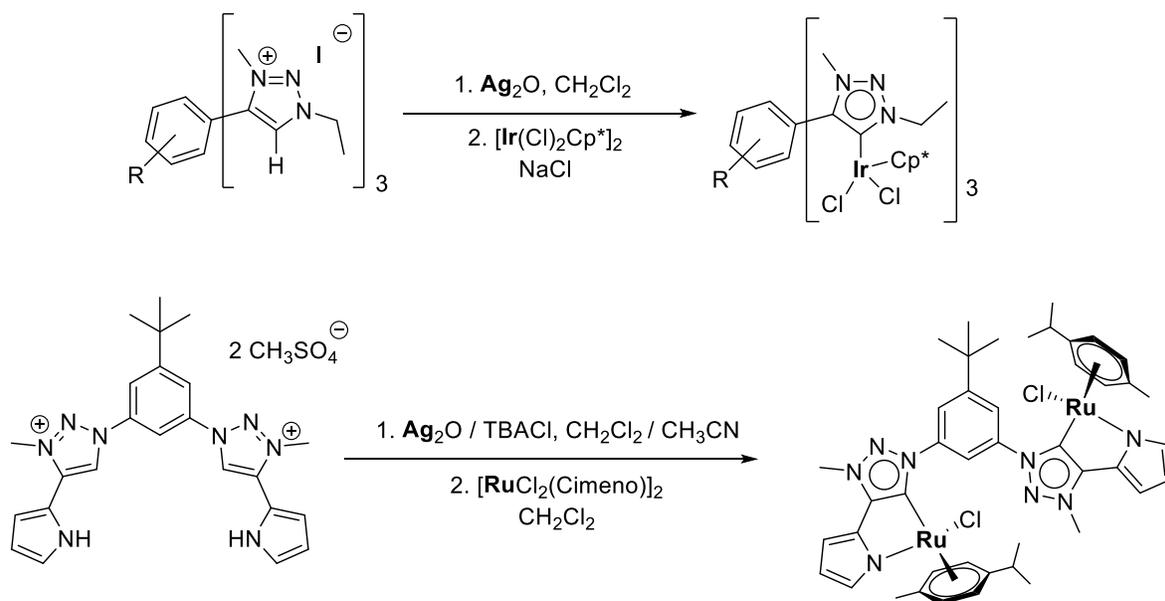


Figura 36. Preparación de complejos metal-carbénicos vía transmetalación de complejos de plata no aislados.

Los complejos de plata se aíslan dependiendo del interés del investigador, en algunos casos en particular, los complejos de plata son utilizados en pruebas antibacterianas^{42k,l} y en otros simplemente son productos de transición para la generación de nuevos complejos metálicos, Figura 37. La formación del carbeno de plata se confirma comúnmente mediante la técnica espectroscópica de RMN de ¹H, al observar la desaparición de la señal del protón ácido de la sal de azolio y el desplazamiento químico del carbono carbénico a campo bajo o frecuencias altas en RMN de ¹³C.^{42d,42i-l}

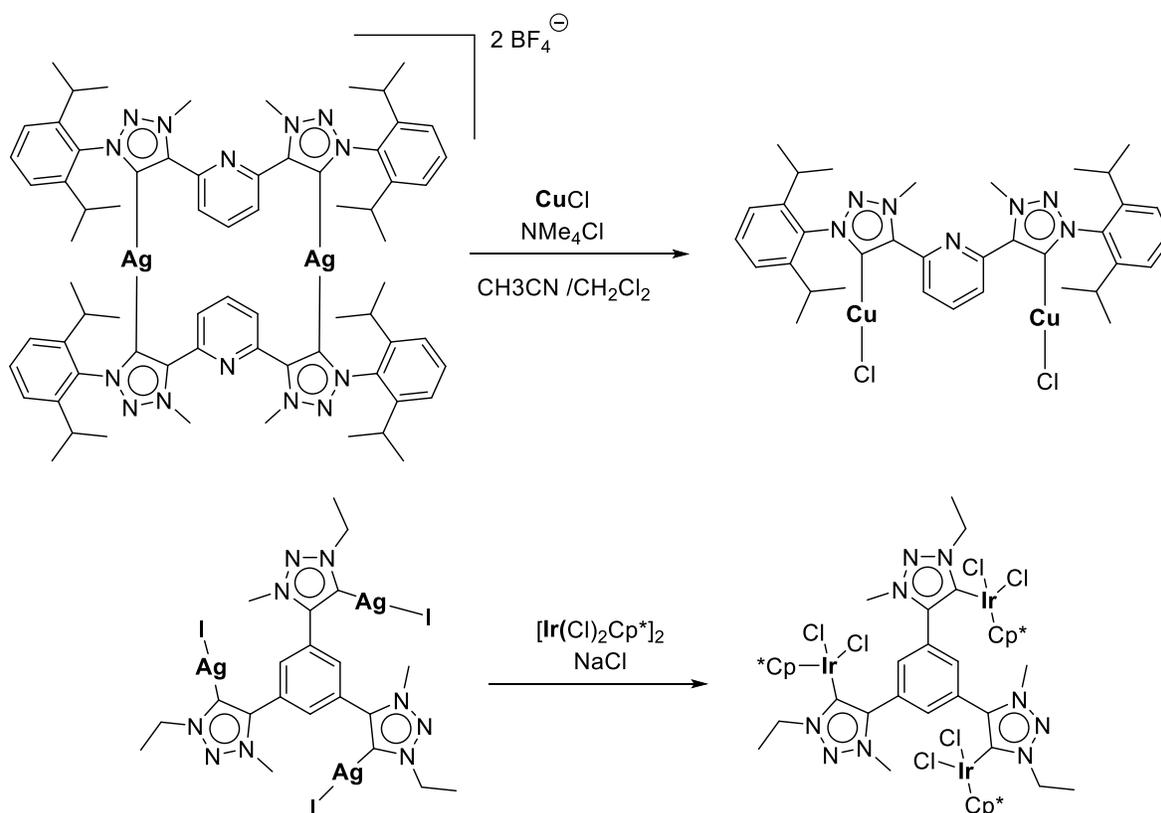


Figura 37. Preparación de complejos metal-carbénicos vía transmetalación de complejos de plata aislados.

1.4 Antecedentes: complejos homo/heteronucleares derivados de NHCs

Derivado de las diferencias que existen entre los carbenos nNHCs y MICs expuestas anteriormente, algunos investigadores han realizado estudios sobre la síntesis de complejos metálicos que incluyan los dos tipos de carbenos en la misma molécula. La combinación de carbenos imidazolilidénicos y triazolilidénicos con propiedades claramente diferentes es una adición interesante a los ligantes bidentados. En este tipo de ligantes híbridos, la diferencia de acidez de los dos precursores azolio puede ser usada para desprotonar selectivamente cada uno de los fragmentos, generando así, espacios de coordinación aislados para procesos de metalación por etapas. Estas especies heteroditópicas han demostrado ser catalizadores muy eficientes en distintas transformaciones orgánicas utilizando algunos metales de transición como $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Au}(\text{I})$, $\text{Rh}(\text{I})$, $\text{Ru}(\text{II})$, $\text{Ir}(\text{I})$ o $\text{Pd}(\text{II})$.^{41,42a-b,43,44}

1.4.1 Complejos mixtos mono y dinucleares derivados de *n*NHCs y MICs

Uno de los primeros complejos mixtos mononucleares conteniendo ligantes imidazolilidenos y triazolilidenos en la misma molécula fue reportado en 2014 por Sluijter y colaboradores.^{44a}

La síntesis de las sales de imidazolio funcionalizadas son preparadas mediante una cicloadición [3+2] catalizada por cobre de la azida apropiada con los respectivos alquinos terminales en acetonitrilo o mezcla de tert-butanol/agua. Posteriormente, la alquilación del átomo de N3 del fragmento triazol da lugar a las sales de interés. Al colocar los ligantes, el precursor metálico y la base correspondiente se pueden obtener los respectivos complejos mixtos, en este caso en particular, complejos quelato, Figura 38. Las especies (**XXXIIa** a **XXXIIIa**) fueron utilizadas en reacciones de transferencia de hidrógeno de cetonas para la generación de alcoholes, observando una clara ventaja del complejo de iridio **XXXIIa** sobre el complejo de rodio **XXXIIIa** en la mayoría de sustratos utilizados, alcanzando conversiones por encima del 90% con una carga molar del 1% de catalizador, Tabla 1.

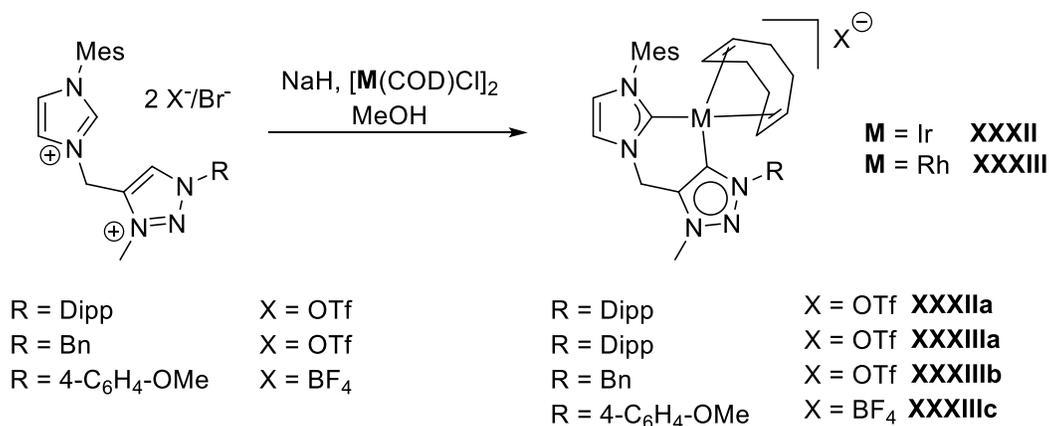
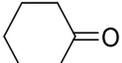
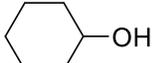
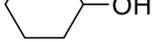
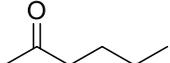
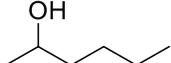
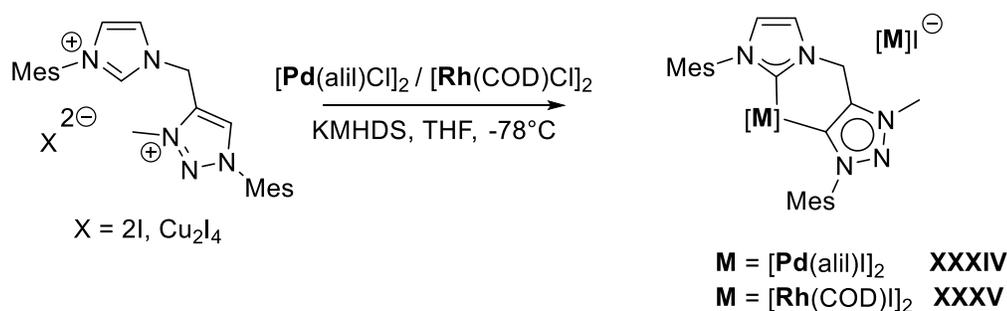


Figura 38. Síntesis de complejos quelato mononucleares de iridio(I) y rodio(I) derivados de ligantes imidazolilidénicos y triazolilidénicos.

Tabla 1. Resultados reportados de la transferencia de hidrógeno a cetonas para generar alcoholes utilizando los complejos **XXXIIa** y **XXXIIIa**.

Entrada	Cat.	Sustrato	t (h)	Conversión (%)	Producto
1	XXXIIa		1/2	92	
2	XXXIIIa		3	98	
3	XXXIIa		3	90	
4	XXXIIIa		23	97	
5	XXXIIa		1/6	100	
6	XXXIIIa		3	96	
7	XXXIIa		23	90	

Otro ejemplo interesante es el obtenido por Mendoza-Espinosa y colaboradores en 2017 sobre complejos monometálicos quelato de paladio y rodio que incorporan grupos voluminosos en ambos fragmentos azolio. Las desprotonaciones se llevan a cabo con bis(trimetilsilil)amida de potasio (KHMDS) en tetrahidrofurano (THF) a -78°C, Figura 39.^{44d}

**Figura 39.** Ruta de síntesis de complejos mononucleares de paladio(II) y rodio(I) derivados de ligantes mixtos.

Adicionalmente, Mendoza-Espinosa y colaboradores en 2017^{44d} presentan una segunda ruta de síntesis de los complejos **XXXIV** y **XXXV** partiendo de las sales híbridas de azolio con contraiones de tetraiodocuprato ([Cu₂I₄]⁻), seguidas de un proceso de metalación con tert-butoxido de potasio (KO^tBu) en THF a -78°C. El proceso culmina con un último paso de transmetalación para sustituir el cobre por el metal de interés (Pd o Rh). Se propone que la estabilización de estos complejos

sea por efectos estéricos debido a los grupos voluminosos presentes en ambos anillos azolio (Mes), efectos electrónicos (fuerte donación sigma por parte de ambos carbenos), así como la formación de un ciclo de 6 miembros altamente estable.

Durante el año 2019, diversos autores proporcionan información sobre la obtención de complejos quelato análogos a los descritos anteriormente. Donthireddy y colaboradores realizan un proceso de metalación de sales híbridas con precursores metálicos de Ru e Ir como el dímero de dicloro(*p*-cimeno)rutenio(II) y el dímero de dicloropentametilciclopentadieniliridio(III), respectivamente. Los ligandos cuentan con distintos sustituyentes en los fragmentos azolio, prevaleciendo grupos voluminosos en los anillos de triazolio con la finalidad de favorecer la estabilización del centro metálico por efecto estérico, Figura 40.^{44b-c}

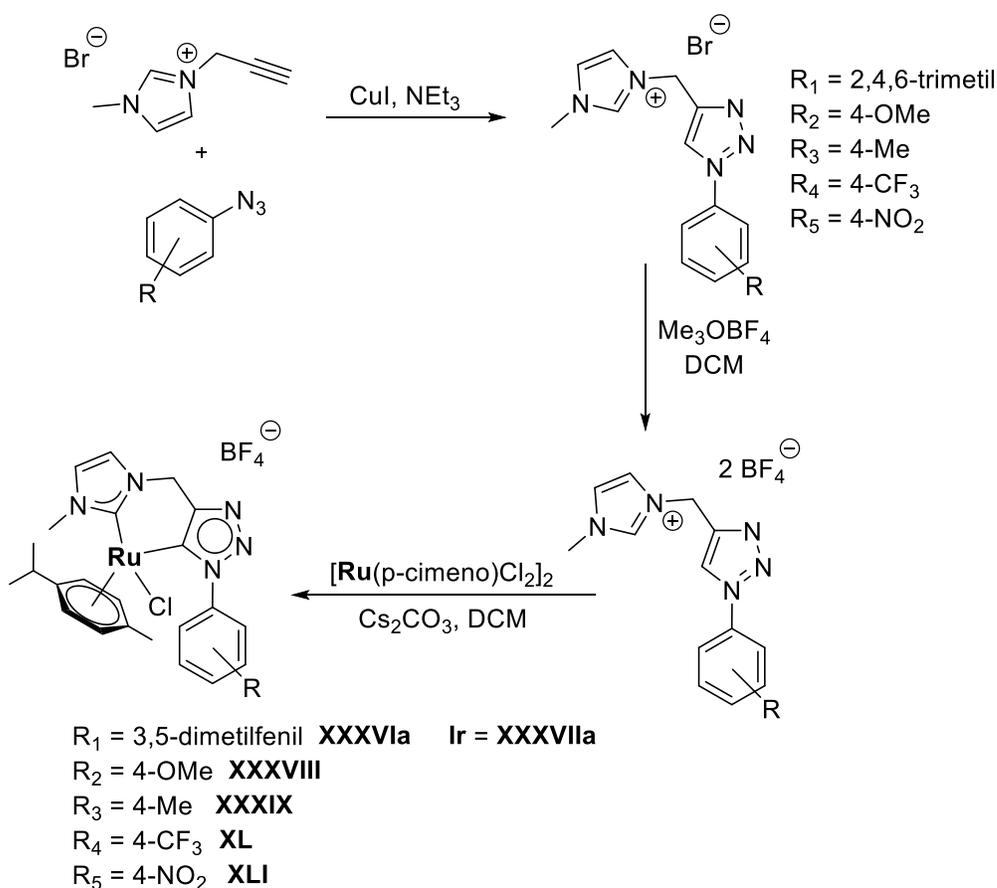


Figura 40. Síntesis de complejos mononucleares de rutenio(II) derivados de ligantes híbridos.

Tanto los complejos de Ru como de Ir fueron analizados en pruebas de transferencia de hidrógeno en la transformación de cetonas a alcoholes, sin embargo, también se realizaron ensayos en reacciones de transferencia de hidrógeno de N-bencildenanilina a N-bencilanilina y N-alquilación de aminas, arrojando como resultados una mayor actividad catalítica de los complejos con Ru por encima de los de Ir en las mismas condiciones de reacción, Tablas 2-4.

Tabla 2. Resultados reportados de la transferencia de hidrógeno a cetonas para generar alcoholes utilizando los complejos **XXXVIa** y **XXXVIIa**.

Entrada	Cat.	Sustrato	t (h)	Conversión (%)	Producto
1	XXXVIa		1	96	
2	XXXVIIa		½	23	

Tabla 3. Resultados reportados de la transferencia de hidrógeno a N-bencildenanilina para dar N-bencilanilina utilizando los complejos **XXXIIa** y **XXXIIIa**.

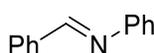
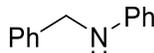
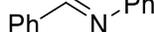
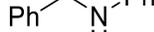
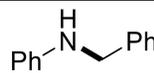
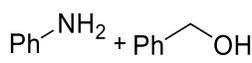
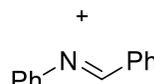
Entrada	Cat.	Sustrato	t (h)	Conversión (%)	Producto
1	XXXVIa		2	87	
2	XXXVIIa		2	50	

Tabla 4. Resultados reportados en la N-alquilación de aminas utilizando los complejos **XXXIIa** y **XXXIIIa**.

Entrada	Cat.	Sustrato	t (h)	Conversión (%)	Producto
1	XXXVIa		4	71	
2	XXXVIIa		4	64	

En ese mismo año (2019), Monticelli y Longhi con sus respectivos grupos de trabajo describen sus resultados sobre la obtención de complejos biscarbénicos de plata, oro y paladio. Las primeras especies sintetizadas resultan de la reacción de las respectivas sales mixtas de imidazolio-triazolio con óxido de plata para generar las especies metalomacrocíclicas **XLII** y **XLIII**, mediante el uso de estos complejos y por proceso de transmetalación es posible la preparación de los complejos análogos de oro (**XLIV** - **XLVII**) y paladio (**XLVIII** y **XLIX**), Figura 41.^{42b,43a}

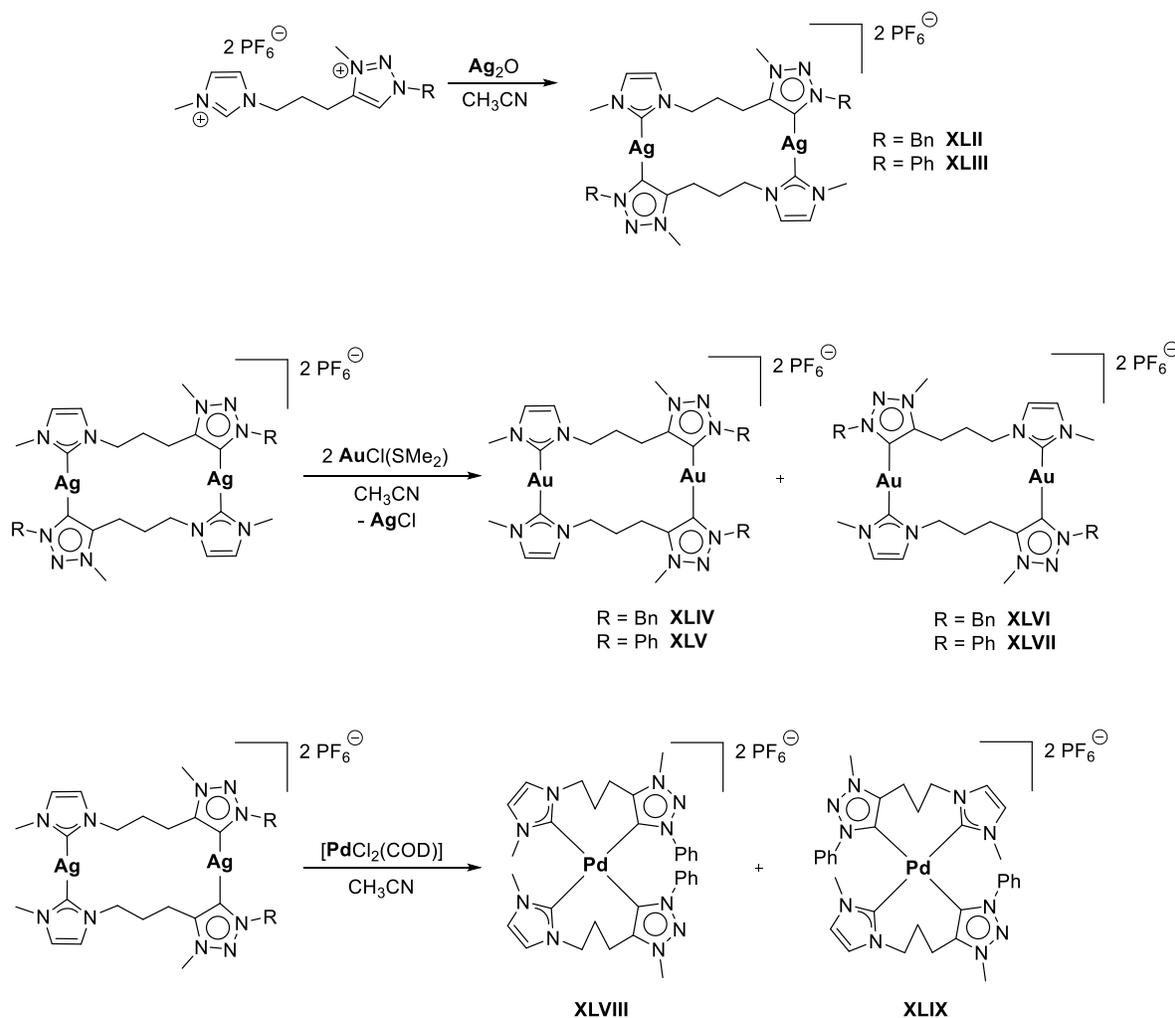


Figura 41. Preparación de complejos homodinucleares de plata(I), oro(I) y mononucleares de paladio(II) derivados de ligantes *n*NHCs y MICs.

Los complejos **XLII** – **XLVII** presentaron propiedades luminiscentes, todos los complejos dinucleares mostraron una emisión máxima en la región del azul entre

400 - 440 nm. Los espectros de los complejos **XLV** y **XLVII** son similares a los complejos homobimetálicos análogos que poseen un grupo mesitilo en la misma posición que el grupo metilo en el anillo de imidazol. Remarcan una característica interesante sobre la emisión máxima del complejo **XLVII**, la cual se ve desplazada en menor medida hacia el azul comparada con su complejo análogo que contiene grupos mesitilo atribuido a la presencia de una fuerte interacción aurofílica (distancia Au...Au de 3.068 Å, en el complejo **XLVII**), mientras que la distancia Au...Au del complejo con mesitilo es de 6.2 Å más larga.

Los complejos de paladio formaron parte de una expansión en el estudio de las propiedades de coordinación de los ligantes híbridos utilizando un centro metálico caracterizado por asumir una geometría de coordinación diferente a la lineal. Como era de esperarse, los complejos de paladio(II) presentaron una geometría cuadrada formando metalaciclos de 8 miembros y una mezcla de isómeros donde el complejo **XLVIII** fue obtenido en menor cantidad en comparación del complejo **XLIX** debido a su baja estabilidad estérica al tener ambos grupos fenilo cercanos entre sí.

1.4.2 Complejos mixtos heteronucleares derivados de *n*NHCs y MICs

Debido a la naturaleza de los protones ácidos en los dos fragmentos azolio (H2 en imidazolios y H5 en triazolios), es factible realizar una desprotonación selectiva para obtener complejos carbénicos mixtos con dos metales de transición diferentes. Zamora y colaboradores^{41a} han utilizado a su favor las propiedades de ambos fragmentos azolio y reportado un complejo dicarbénico derivado de una sal de imidazolio-triazolio con dos metales de transición diferentes (**LIII**), Figura 40.

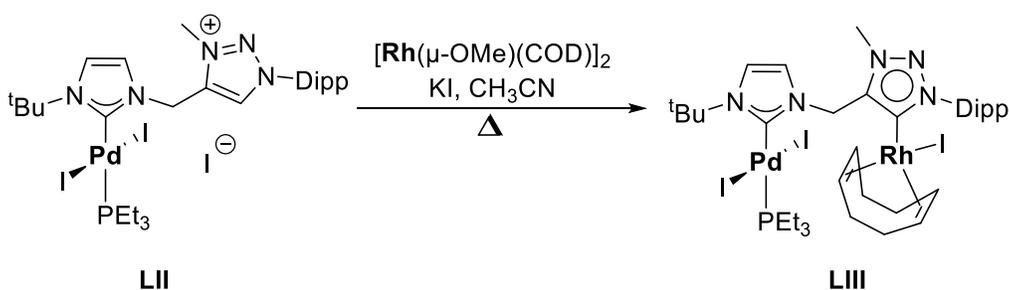


Figura 42. Síntesis de complejos heterodinucleares de paladio(II) y rodio(I) derivados de ligantes imidazolilidénicos y triazolilidénicos.

El procedimiento comienza con la síntesis de distintos derivados de sales mixtas que contienen fragmentos imidazolio-triazolio unidos por un puente metileno. Los pasos de acción utilizados incluyen una sustitución nucleofílica (SN2) de los imidazoles para obtener los respectivos imidazolios, seguido de una reacción de ciclación [3 + 2] para generar el nuevo anillo de triazol, por último, un proceso de metilación en el fragmento triazol dará lugar a las respectivas sales híbridas imidazolio-triazolio, Figura 43.

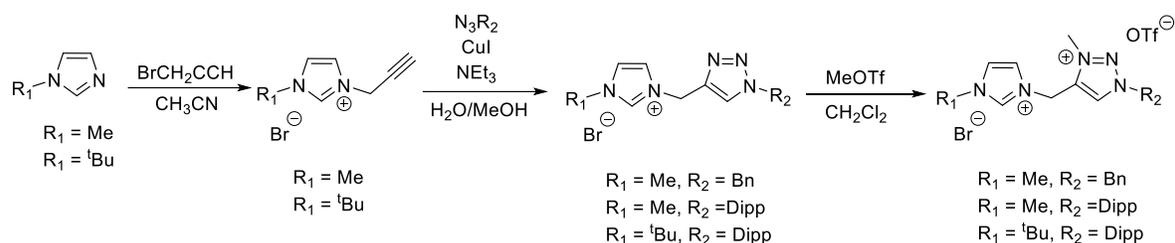


Figura 43. Preparación de sales mixtas derivadas de imidazolio y triazolio.

Posteriormente, las sales son sometidas a un proceso de metalación con acetato de paladio para obtener un complejo monocarbénico en la posición C2 del *n*NHC, los complejos **L** y **LI** de paladio sufren un intercambio de ligante (yodo por fosfina) y finalmente en el último paso de reacción, el compuesto **LII** sufre un segundo proceso de metalación con un precursor de rodio generando el complejo di carbénico heteroditópico **LIII**, Figura 44.

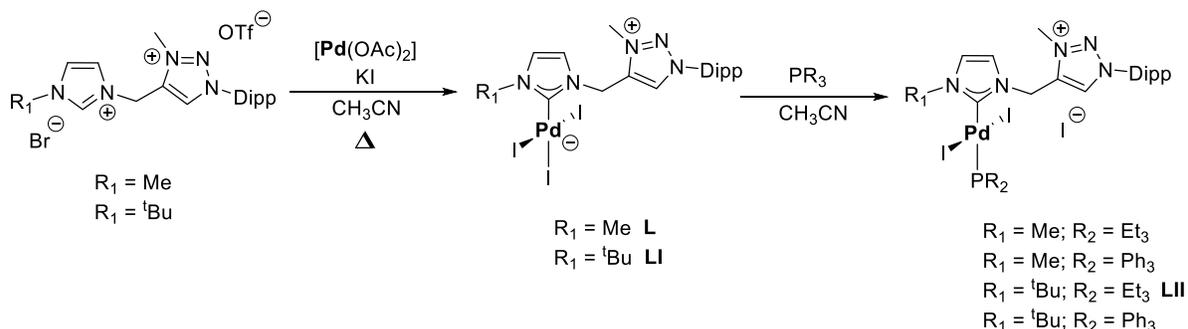


Figura 44. Preparación de complejos mononucleares de paladio(II) derivados de ligantes híbridos.

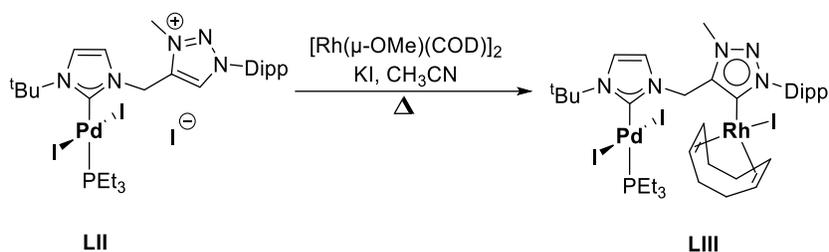


Figura 44. (continuación). Síntesis de complejos heteroditópicos de paladio(II) y rodio(I) derivados de ligantes híbridos.

Aunque los autores no informan sobre la aplicabilidad de estos complejos, la hipótesis inicial es el potencial uso de estos compuestos como catalizadores en reacciones “tándem” o secuenciadas donde los dos diferentes metales desempeñarán funciones catalíticas distintas.

Por otro lado, Longhi y colaboradores^{43a} reportan la síntesis de un complejo biscarbénico mixto de oro y plata (**LVIII**), Figura 45. La síntesis de las sales precursoras es similar a lo descrito por Zamora en 2012. Estas sales mixtas se hacen reaccionar con un precursor metálico de oro(I) para generar los complejos biscarbénicos **LIV** y **LV**, estos compuestos son metilados en N3 en el anillo de triazol para dar lugar a los complejos biscarbénicos (**LVI** y **LVII**). En el paso de reacción final, el complejo **LVII** es sometido a un segundo proceso de metalación con óxido de plata (Ag_2O) y así generar el complejo biscarbénico heterobimetálico de oro y plata **LVIII**, Figura 46.

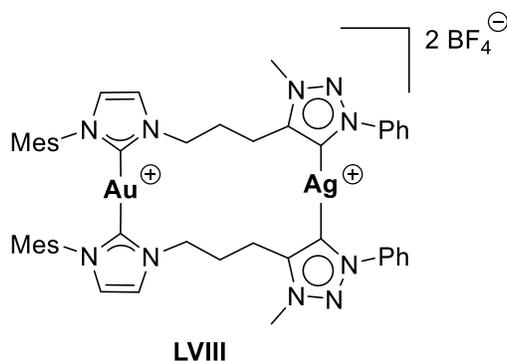


Figura 45. Complejo biscarbénico heterodinuclear de oro(I) y plata(I) (**LVIII**).

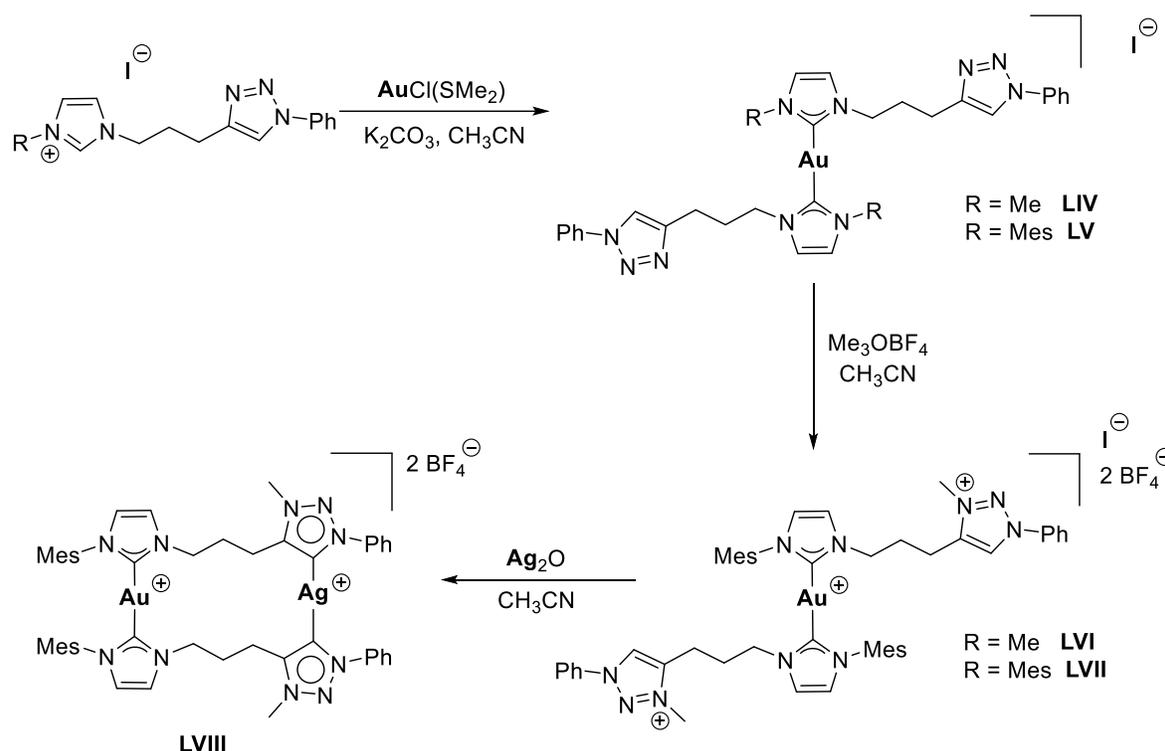


Figura 46. Ruta de síntesis de complejo mixto de oro(I) y plata(I) (LVIII).

Según los reportes, el complejo **LVIII** muestra una tendencia a descomponerse tanto en solución como en estado sólido desarrollando un aspecto más oscuro después de algunos días de exposición a la luz y a condiciones atmosféricas. Sin embargo, la síntesis de este complejo heterobimetálico fue de utilidad para establecer una mejor comprensión sobre el estudio de complejos y propiedades de compuestos homobimetálicos análogos de plata y oro.

Mendoza-Espinosa y colaboradores^{44d} en 2017 reportan la síntesis de complejos carbénicos mixtos de paladio y rodio **LIX** y **LX** precedidos de sales de imidazolio-triazolio conteniendo grupos voluminosos (mesitilos) en ambos fragmentos. Las desprotonaciones y metalaciones por etapas se llevan a cabo con los respectivos equivalentes de bis(trimetilsilil)amida de potasio (KHMDs) y de los precursores metálicos como el dímero de cloroalilpaladio(II) $[\text{Pd}(\text{alil})\text{Cl}]_2$ o dímero de cloro(1,5-ciclooctadieno)rodio(I) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ en tetrahidrofurano a -78°C , Figura 47.

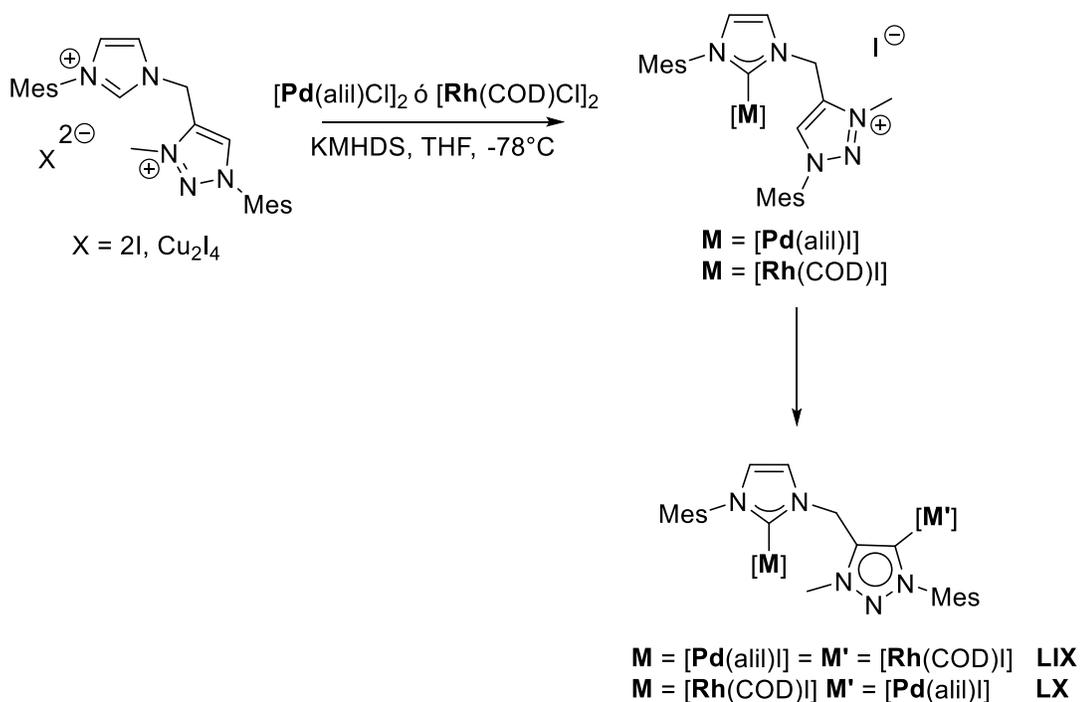


Figura 47. Ruta de síntesis de complejos heterodinucleares de paladio(II) y rodio(I) derivados de ligantes *n*NHCs y MICs.

Los autores de estos reportes se encuentran en proceso de investigación sobre las aplicaciones catalíticas de estos complejos.

Son escasos los reportes de complejos carbénicos mixtos heterobimetálicos conteniendo *n*NHCs junto con MICs como los descritos anteriormente. Un artículo elaborado por Zamora y colaboradores^{41b} explica que es posible la obtención de este tipo de complejos carbénicos aun cuando los fragmentos que constituyen al ligante son únicamente anillos de triazolío. El procedimiento consiste inicialmente en la obtención de las sales precursoras, donde se involucran reacciones de ciclación y metilación para generar los respectivos anillos de triazolío, Figura 48.

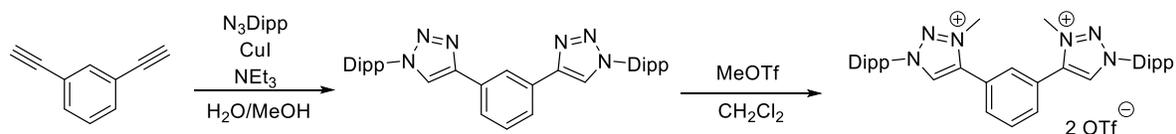


Figura 48. Síntesis de sales de ditriazolío precursoras de MICs.

Mediante el uso de estas sales de triazolio y los equivalentes necesarios del primer precursor metálico se logra sintetizar el primer complejo monocarbénico **LXI**, el segundo proceso de metalación se lleva a cabo con los respectivos equivalentes de un segundo precursor metálico dando lugar al complejo dicarbénico heterobimetálico **LXII**, Figura 49.

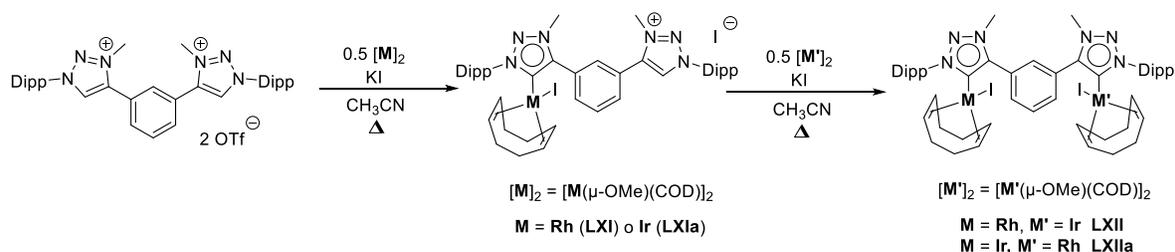


Figura 49. Preparación de complejos heterodinucleares de rodio(I) e iridio(I) derivados de ligantes triazolilidénicos.

Se presume que una de las principales ventajas del método para obtener este tipo de complejos radica en la técnica de utilizar precursores metálicos (con los respectivos equivalentes) que contengan un fragmento capaz de desprotonar el anillo de triazolio y generar el primer complejo metálico, seguido de la adición de un segundo precursor metálico (de un metal diferente) para formar los compuestos heterodinucleares del tipo MIC-M-MIC-M'.

1.5 Justificación

Conforme a lo presentado en introducción y antecedentes, es notable que los carbenos, normales (*n*NHCs) o mesoiónicos (MICs) poseen propiedades particularmente interesantes a diferencia de otro tipo de ligantes. Además, la síntesis de ambos precursores azolio resulta ser relativamente sencilla en cualquiera de sus vías. El uso de estos ligantes con centros metálicos (homo- o hetero-metálicos) ha atraído la atención de numerosos investigadores que han estudiado sus respectivos complejos metálicos en distintas transformaciones orgánicas al utilizarlos como catalizadores. La búsqueda de nuevas especies que posean la capacidad de realizar dos o más procesos catalíticos en un mismo seno de reacción se encuentra actualmente en auge, aunado a la poca información existente, es de particular interés y justifica el aporte al presentar nuevas metodologías de síntesis de complejos mixtos conteniendo *n*NHCs y MICs, además de su aplicación como catalizadores en distintas reacciones orgánicas.

En el presente trabajo de tesis se presenta la síntesis, caracterización y utilización de sales híbridas conteniendo anillos heterocíclicos de imidazol y triazol para la generación de nuevos complejos heterometálicos.

Capítulo 2

Síntesis de sales mixtas precursoras de carbenos híbridos y complejos monocarbénicos de Ag(I) y Au(I)

2.1 Carbenos: di-*n*NHC ó *n*NHC-MIC

Las especies químicas denominadas como carbenos, en especial los carbenos *n*NHC (carbenos N-heterocíclicos normales) han despertado un gran interés en los investigadores dentro del ámbito químico, principalmente en las áreas de química inorgánica y catálisis, lo que ha provocado un gran auge en el desarrollo de estudios que involucren nuevos métodos de síntesis y aplicación de dichas especies. A lo largo del tiempo han existido distintas variantes de carbenos NHC, uno de los más interesantes son los denominados MICs (carbenos mesoiónicos), que como se ha descrito en el capítulo anterior, poseen características similares a los *n*NHCs, sin embargo, los MICs han demostrado tener un mejor comportamiento como ligantes a diferencia de los *n*NHCs, además, su síntesis, manipulación y almacenamiento son relativamente sencillos de realizar.

En la literatura se reportan ejemplos de ligantes y complejos organometálicos conteniendo dos fragmentos imidazólicos en la misma estructura.⁴⁵ Los anillos heterocíclicos regularmente se encuentran puenteados por cadenas alifáticas, sin embargo, también lo pueden estar por grupos aromáticos, Figura 50.

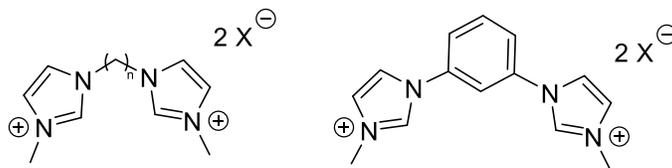


Figura 50. Estructuras de ligantes de tipo di-NHCs.

Es importante señalar que en la gran mayoría de las investigaciones describen complejos monometálicos y/o homometálicos, es decir, los complejos y en caso de contar con más de un átomo metálico en la estructura se trata de un átomo de la misma naturaleza, Figura 51.^{45e-g}

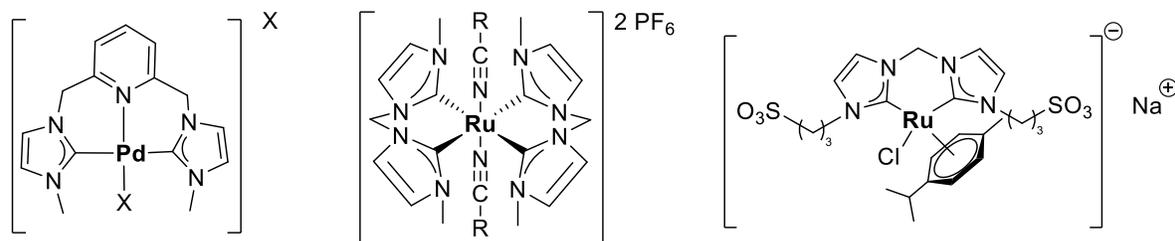


Figura 51. Complejos homometálicos con ligantes de tipo di-NHCs.

Este tipo de complejos han sido usados como catalizadores en distintas transformaciones orgánicas, sin embargo, es aquí donde el rol de los MICs cobra interés, debido a las propiedades y diferencias de acidez entre el protón H2 de los anillos de imidazolio y el protón H5 de los anillos de triazolio, es posible generar una desprotonación selectiva y/o consecutiva que implicaría procesos de transmetalación por etapas, teniendo como resultado complejos de tipo heterometálicos, es decir, complejos que posean dos o más centros metálicos diferentes. La presencia de dos átomos metálicos diferentes en un mismo catalizador podría potenciar la función del catalizador permitiéndole realizar dos procesos catalíticos en un mismo seno de reacción, lo que comúnmente se conoce como catálisis “tándem” o “cascada”.

2.2 Objetivos

2.2.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar una serie de sales mixtas que contengan anillos heterocíclicos de imidazolio y triazolio como precursoras de carbenos híbridos, así como los respectivos complejos monocarbénicos de Ag(I) y Au(I).

2.2.2 Objetivos específicos

- Generar sales cuaternarias de imidazolio vía reacciones de cuaternarizaciones en la posición N3 de imidazoles sustituidos mediante el uso de bromuro de propargilo para generar sales cuaternarias de imidazolio.
- Llevar a cabo reacciones de ciclación alquino-azida para integrar 1,2,3-triazoles a las sales de imidazolio.
- Efectuar reacciones de N-alquilación de los 1,2,3-triazoles para la obtención de las sales mixtas de imidazolio-triazolio.
- Sintetizar los complejos metal-carbénicos mediante metalación *in situ* de las sales híbridas utilizando óxido de plata (Ag_2O) y clorodimetilsulfuro (I) ($\text{AuCl}\{\text{SMe}_2\}$).
- Caracterizar todos los compuestos sintetizados mediante diferentes técnicas espectroscópicas tales como RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en una y dos dimensiones, análisis elemental y difracción de rayos x (en caso de obtener cristales de calidad).

2.3 Resultados y discusiones

2.3.1 Síntesis de la sales híbridas 3a, 3b, 4a y 4b

La síntesis de las sales híbridas de imidazolio-triazolio (**3a**, **3b**, **4a** y **4b**) se llevó a cabo a partir de los respectivos imidazoles sustituidos bencilimidazol **1a** y metilimidazol **1b**. La N-propargilación para generar sales cuaternarias de imidazolio se da mediante una sustitución nucleofílica con bromuro de propargilo y el imidazol correspondiente, dando como resultado los compuestos **2a** y **2b**. Posteriormente, la cicloadición alquino-azida en presencia de Cu(I) genera las sales **3a** y **3b**. Finalmente, para obtener las sales mixtas **4a** y **4b** se llevó a cabo la reacción de N-alkilación en los anillos de triazol con yodometano (en relación 30:1 con respecto al triazol) en acetonitrilo a reflujo durante 24 horas, Figura 52.^{44d}

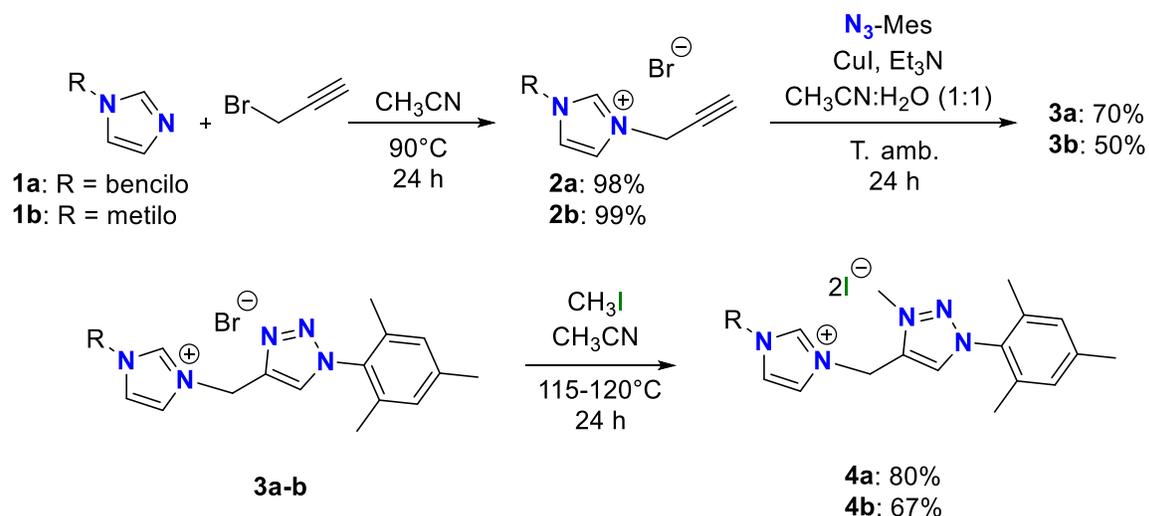


Figura 52. Síntesis general de sales híbridas de imidazolio-triazolio **3a-b** y **4a-b**.

2.3.1.1 Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de las sales mixtas de imidazolio-triazolio **3a-b** y **4a-b**.

Las sales de imidazolio **2a-b**, **3a-b** y **4a-b** se caracterizaron por espectroscopía de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, y en el caso particular del compuesto **4a**, fue posible su estudio en estado sólido mediante difracción de rayos x de monocristal.

La asignación inequívoca de las señales en espectros de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los átomos de hidrógeno y carbono se determinó empleando espectros 2D (HSQC y HMBC, ver anexos).

El espectro de RMN de ^1H correspondiente al compuesto **2a**, muestra una señal simple a frecuencias altas en 9.51 ppm característica del protón ácido H2, dos señales simples de los protones del anillo de imidazolio H4 y H5 y un conjunto de señales traslapadas correspondientes a los protones del fragmento fenilo H8, H9 y H10 (7.59 - 7.43 ppm, respectivamente). Los protones del grupo metileno H6 se observan en 5.49 ppm como una señal simple mientras que los protones metilénicos H11 se observan como una señal doble en 5.16 ppm ($J = 2.3$ Hz) debido al acoplamiento con el hidrógeno del alquino terminal H13 que se desdobra en una señal triple en 3.08 ppm ($J = 2.4$ Hz), Figura 53. El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestra la presencia de 11 señales correspondientes a cada uno de los carbonos del compuesto, destacando la señal en 137.1 ppm del carbono C2, Figura 54.

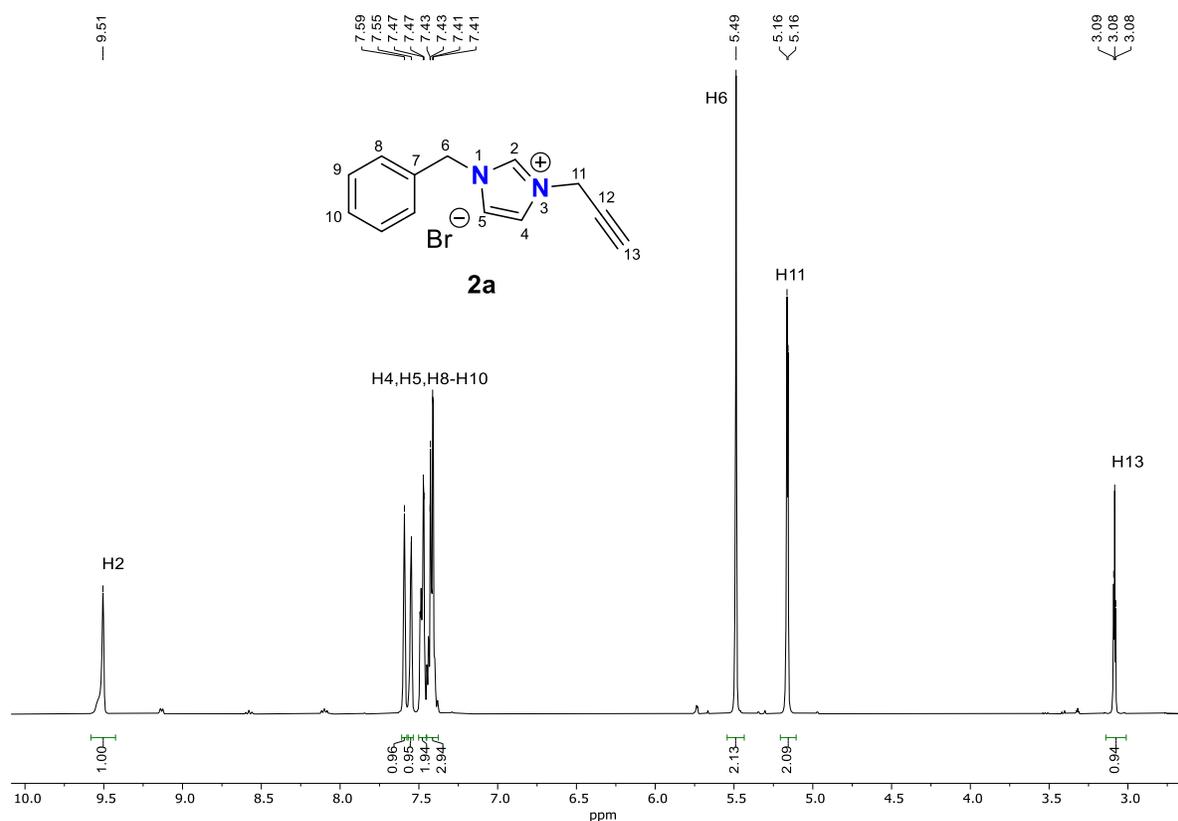


Figura 53. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de **2a** en CD_3CN .

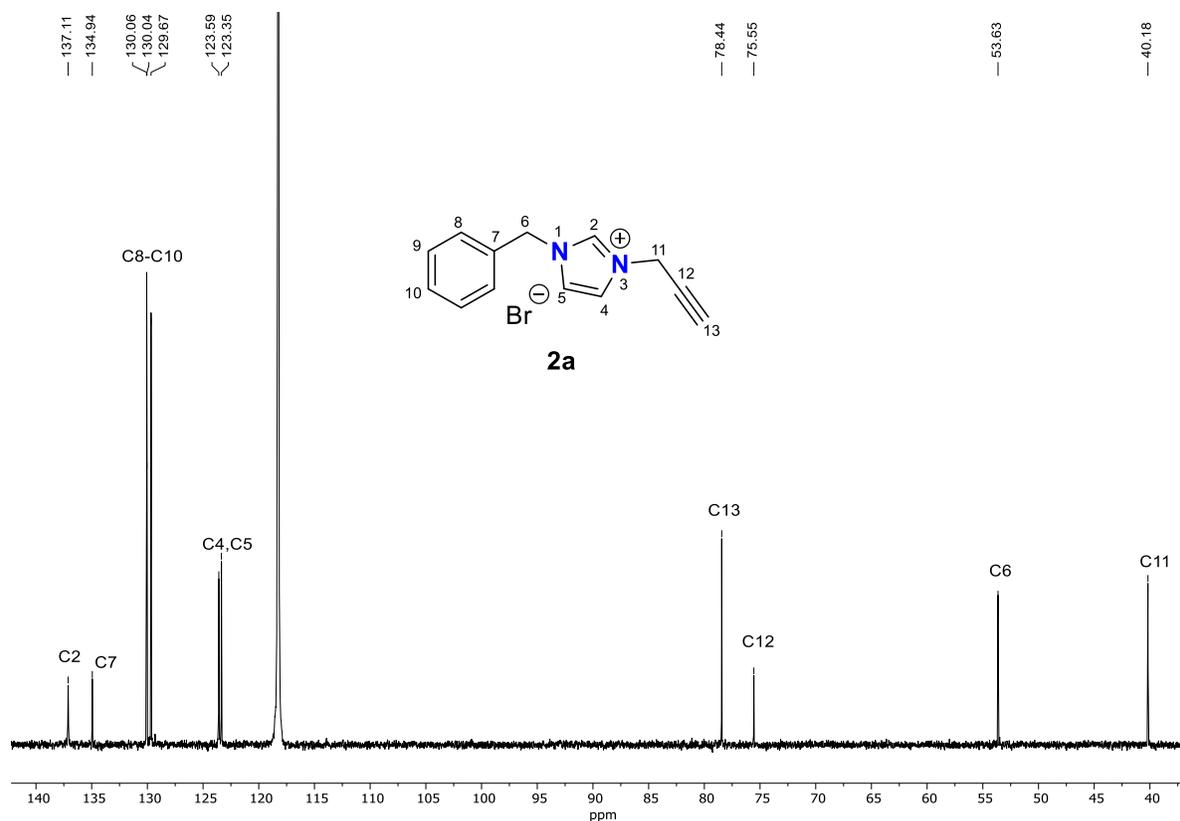


Figura 54. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de **2a** en CD_3CN .

Los espectros de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2b** se muestran en la figura 55 y 56, respectivamente. En el espectro de RMN de ^1H , se puede observar una señal simple en 9.49 ppm atribuida al protón ácido H2, dos señales simples en 7.76 y 7.72 ppm correspondientes a los protones H4 y H5 del anillo de imidazolio, una señal doble en 5.35 ppm ($J = 2.6$ Hz) perteneciente al grupo metileno H7, y la señal simple del grupo metilo en 3.95 ppm. La señal triple en 3.41 ppm ($J = 2.5$ Hz) que pertenece al hidrógeno del alquino terminal H9, Figura 55. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestra 7 señales que corresponden a cada uno de los átomos de carbono presentes en la molécula, destacando de igual forma la señal en 137.5 ppm del átomo de carbono C2, Figura 56.

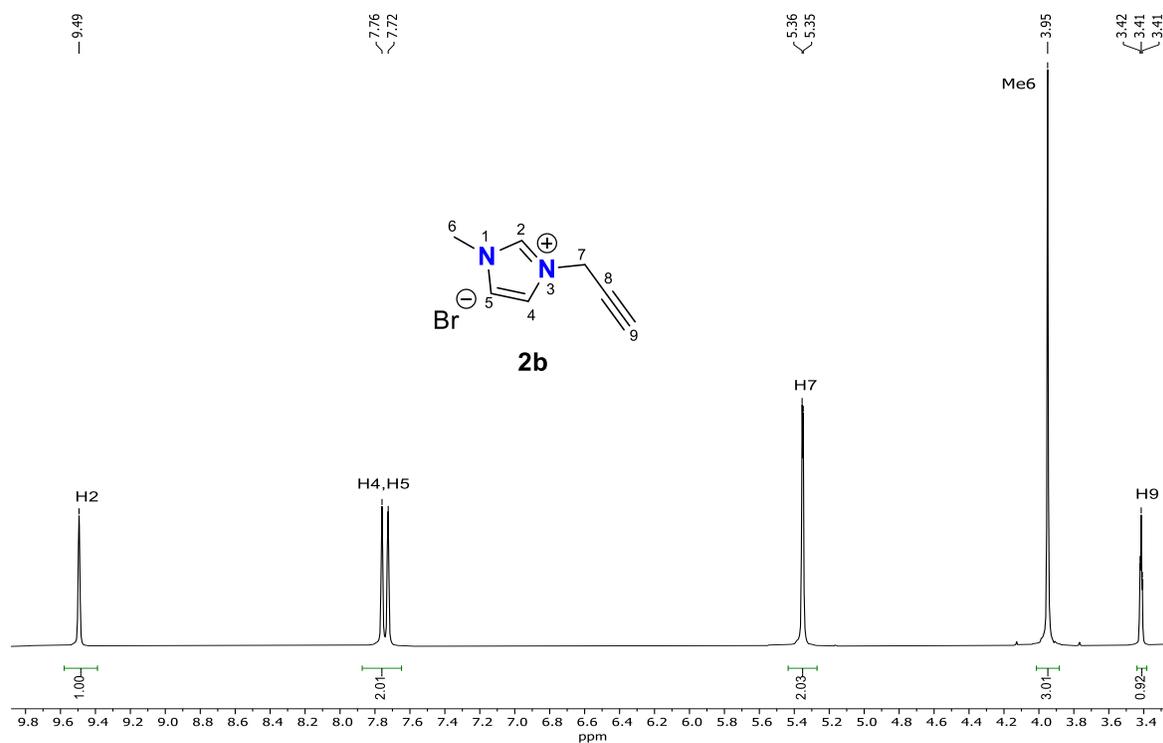


Figura 55. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) de **2b** en CD₃CN.

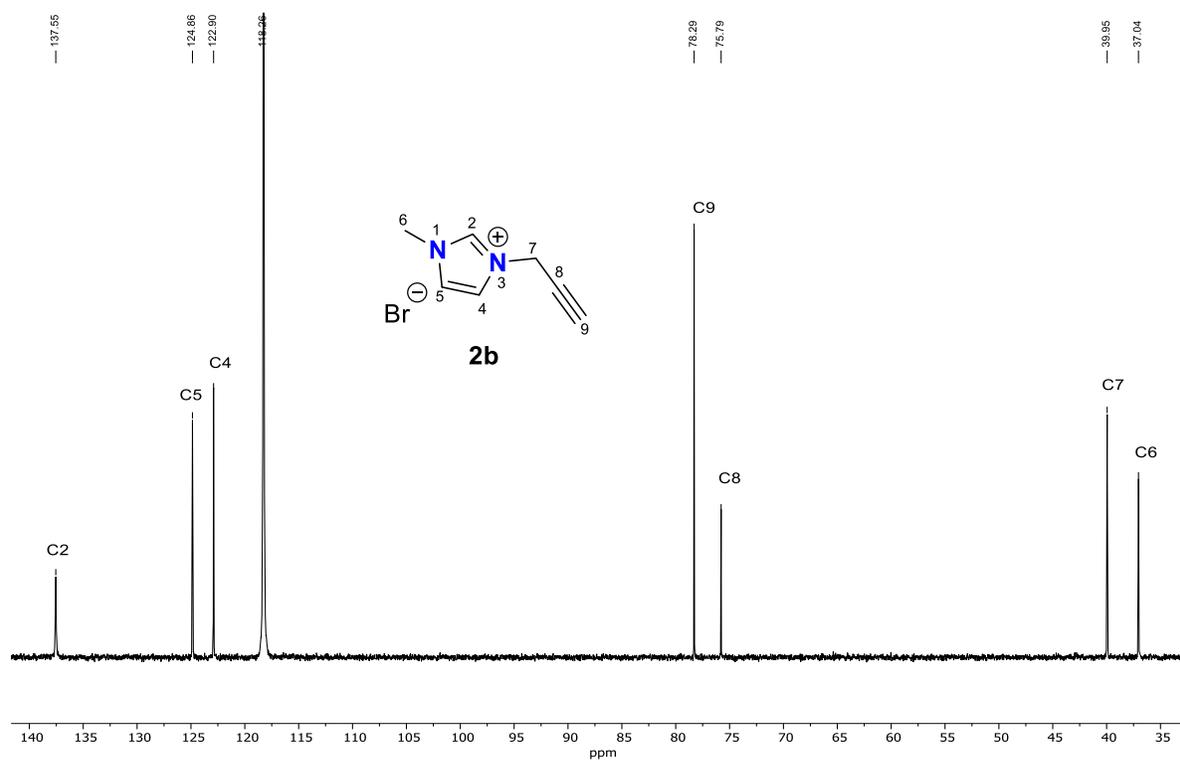


Figura 56. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} (100 MHz) de **2b** en CD₃CN.

Los compuestos **2a** y **2b**, se emplearon para la síntesis de las sales **3a** y **3b**, empleando la metodología descrita en la Figura 52. La formación de **3a** fue monitoreada por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. En el espectro de RMN de ^1H en DMSO- d_6 de **3a** se observan cuatro señales simples correspondientes al protón ácido H13 en 8.50 ppm, a los protones meta H19 en 7.11 ppm y al par de señales simples de los grupos metilo del fragmento mesitilo Me21 en 2.33 ppm y los grupos metilo Me22 en 1.88 ppm, respectivamente, Figura 57.

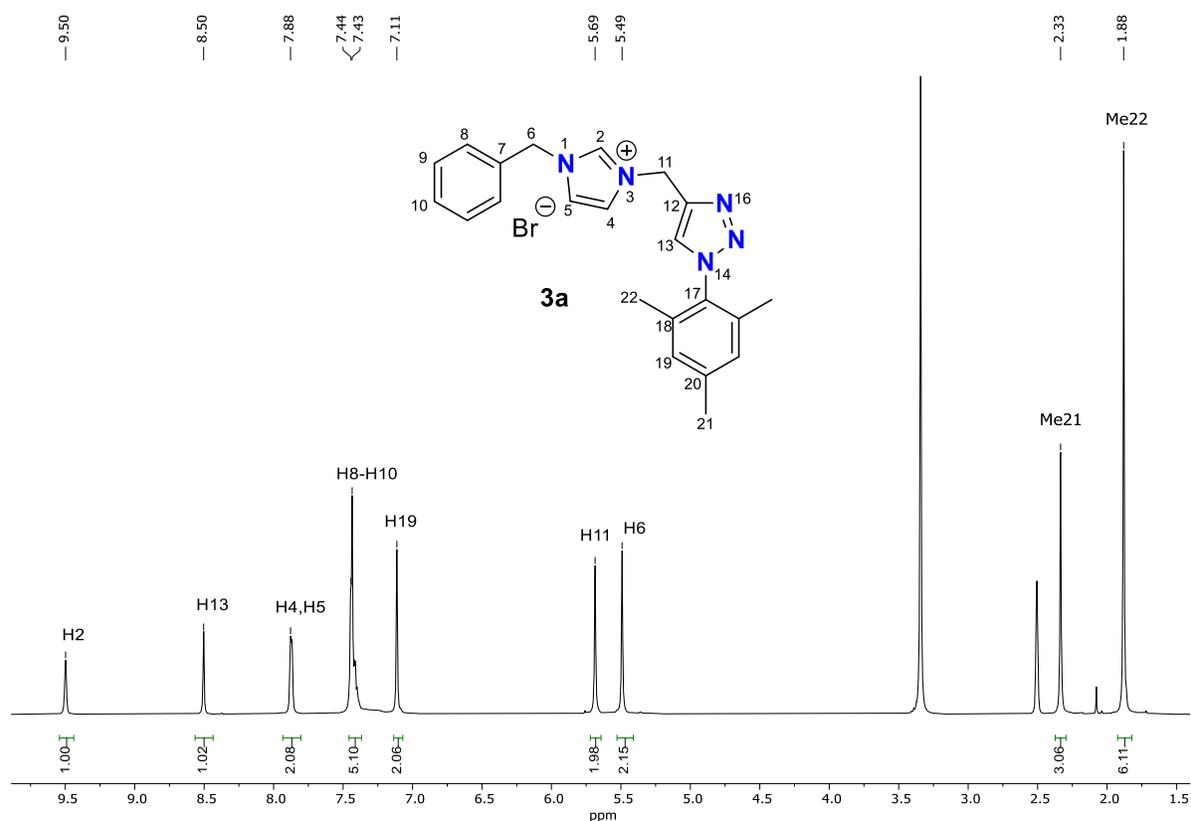


Figura 57. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de **3a** en DMSO- d_6 .

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **3a** en DMSO- d_6 muestra 17 señales que corresponden a cada uno de los átomos de carbono de la molécula, la señal en 136.4 ppm y la señal en 126.5 ppm son atribuibles a los átomos de carbono del tipo carbénico C2 y C13, respectivamente, Figura 58.

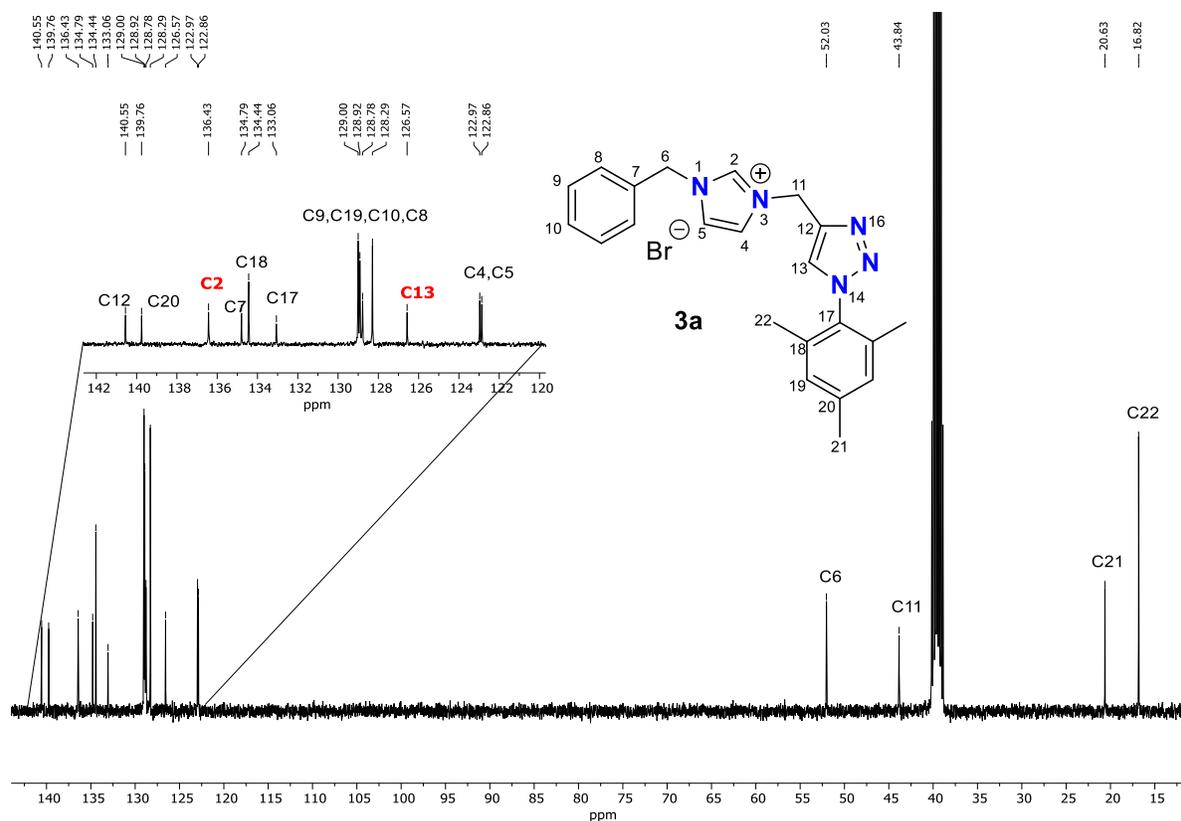


Figura 58. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de **3a** en DMSO-d_6 .

Los espectros de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **3b** se muestran en las figuras 59 y 60, respectivamente. En el espectro de RMN de ^1H de **3b** se observan dos señales simples a frecuencias altas en 9.27 y 8.46 ppm correspondientes a los protones H2 y H9, el par de señales simples asociadas a los protones H4 y H5 del anillo de imidazolio en 7.80 y 7.74 ppm, respectivamente. La señal simple de los protones meta H15 en 7.09 ppm, la señal simple correspondiente a los protones metilénicos H7 en 5.65 ppm, la señal simple perteneciente al grupo metilo Me6 en 3.88 ppm. A frecuencias bajas el par de señales simples características del metilo Me17 en 2.31 ppm y de los dos grupos metilo Me18 en 1.87 ppm, respectivamente, Figura 59. En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se visualizan 13 señales, en el desplazamiento químico a frecuencia de 137.2 y 127.0 ppm se observan los átomos de carbono tipo carbénico C2 y C9, respectivamente, Figura 60.

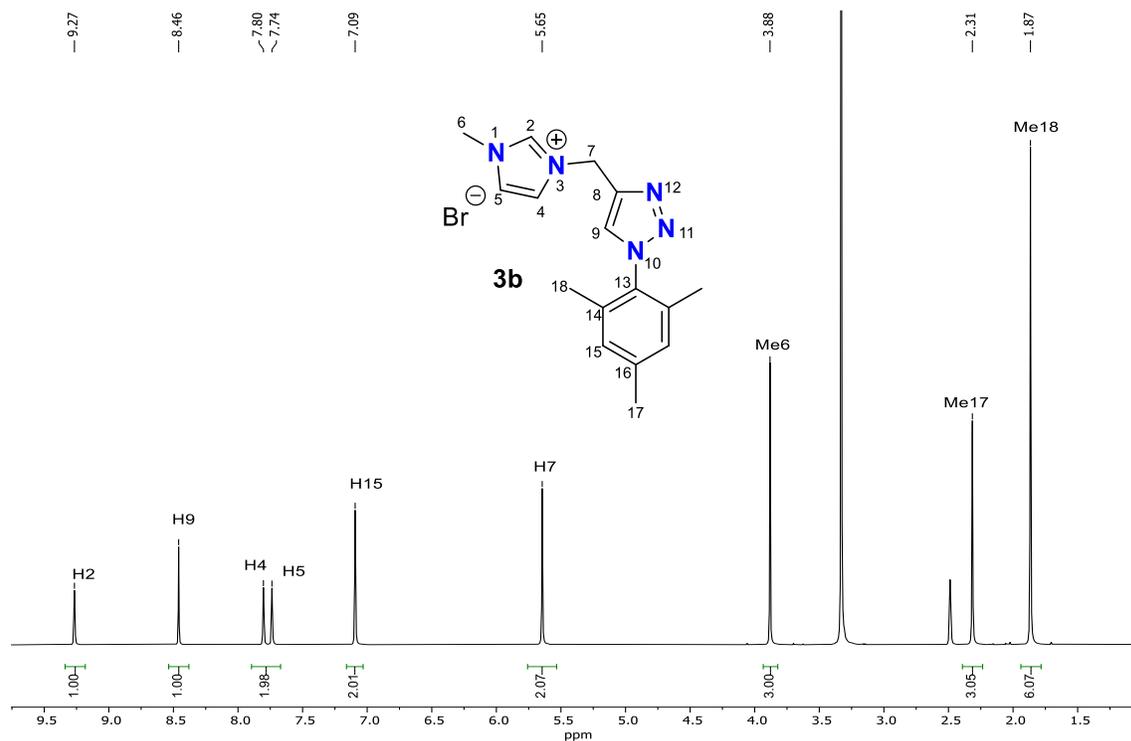


Figura 59. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) de **3b** en DMSO-d₆.

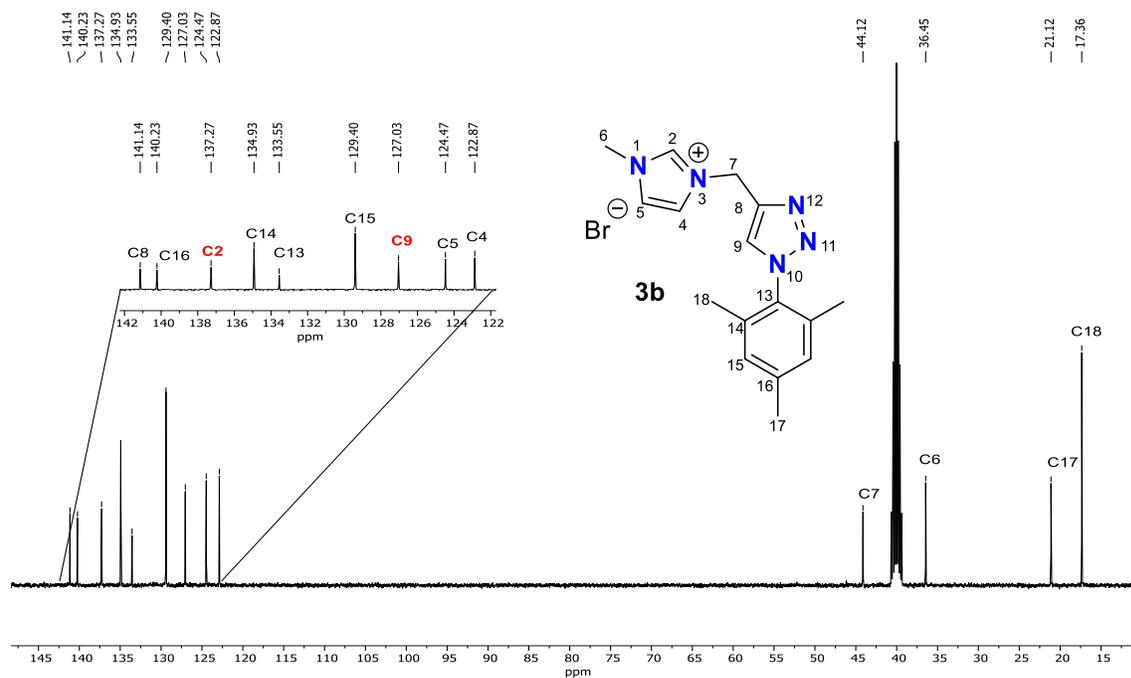


Figura 60. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} (100 MHz) de **3b** en DMSO-d₆.

Las sales mixtas de imidazolio-triazolio **4a** y **4b** fueron obtenidas después de hacer reaccionar las sales precursoras **3a** y **3b** con yoduro de metilo como agente metilante de acuerdo con lo descrito en la literatura, Figura 52.^{43a,44d}

Los espectros de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de ambos compuestos se muestran en las figuras 61-64. En el espectro de RMN de ^1H de la sal mixta **4a** se destaca la presencia de la señal simple correspondiente al grupo metilo Me23 en 4.47 ppm, lo cual indica que se llevó a cabo el proceso de metilación, el desplazamiento químico de átomo de H13 cambiando de 8.50 a 9.27 ppm con respecto a su precursor **3a**. La señal simple correspondiente al protón ácido H2 en 9.50 ppm, dos señales simples pertenecientes a los protones H5 y H4 del anillo de imidazolio en 7.97 y 7.94 ppm, respectivamente, un conjunto de señales traslapadas asociadas al fragmento fenilo (H8-H10) en 7.44 ppm, una señal simple atribuida a los protones meta H19 en 7.22 ppm, la señal simple de los protones metilénicos H11 en 5.96 ppm, una señal simple perteneciente a los protones metilénicos H6 en 5.50 ppm, y dos señales simples características del metilo Me21 en 2.37 ppm y de los dos grupos metilo Me22 en 2.04 ppm, respectivamente, Figura 61. En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observa la señal en 39.71 ppm correspondiente al grupo metilo del anillo de triazol, en el desplazamiento químico a frecuencia de 137.4 y 132.8 ppm se observan los átomos de carbono tipo carbénico C2 y C13, respectivamente, Figura 62.

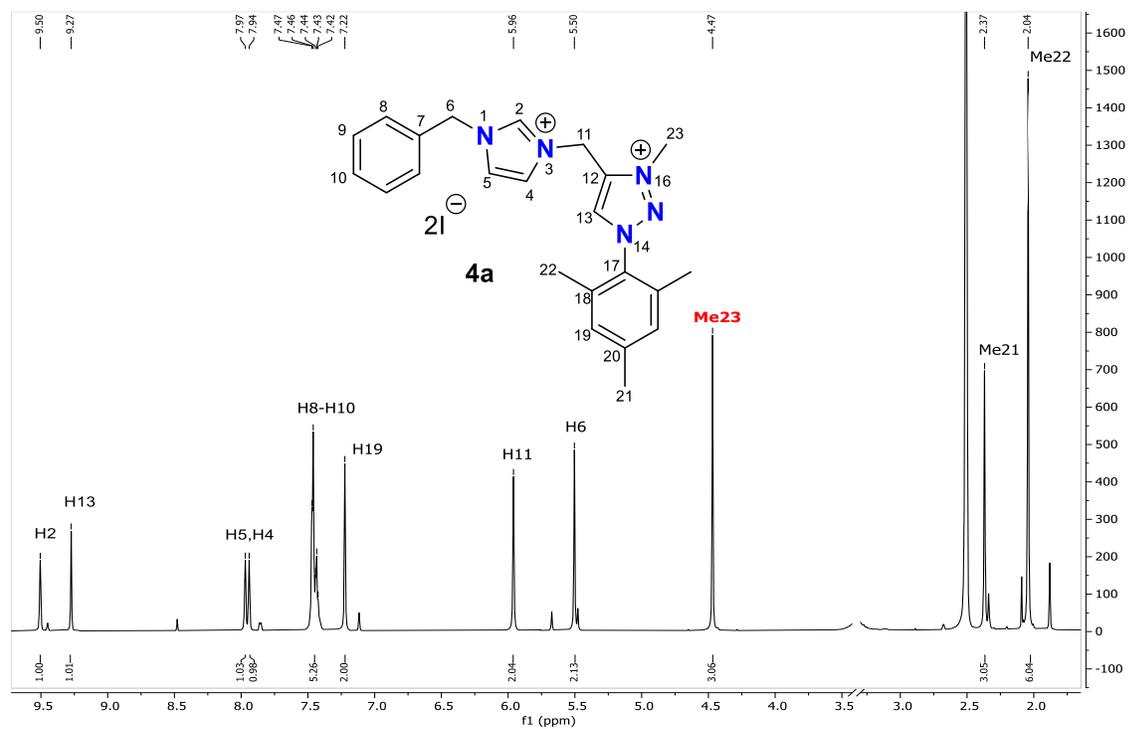


Figura 61. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de **4a** en DMSO- d_6 .

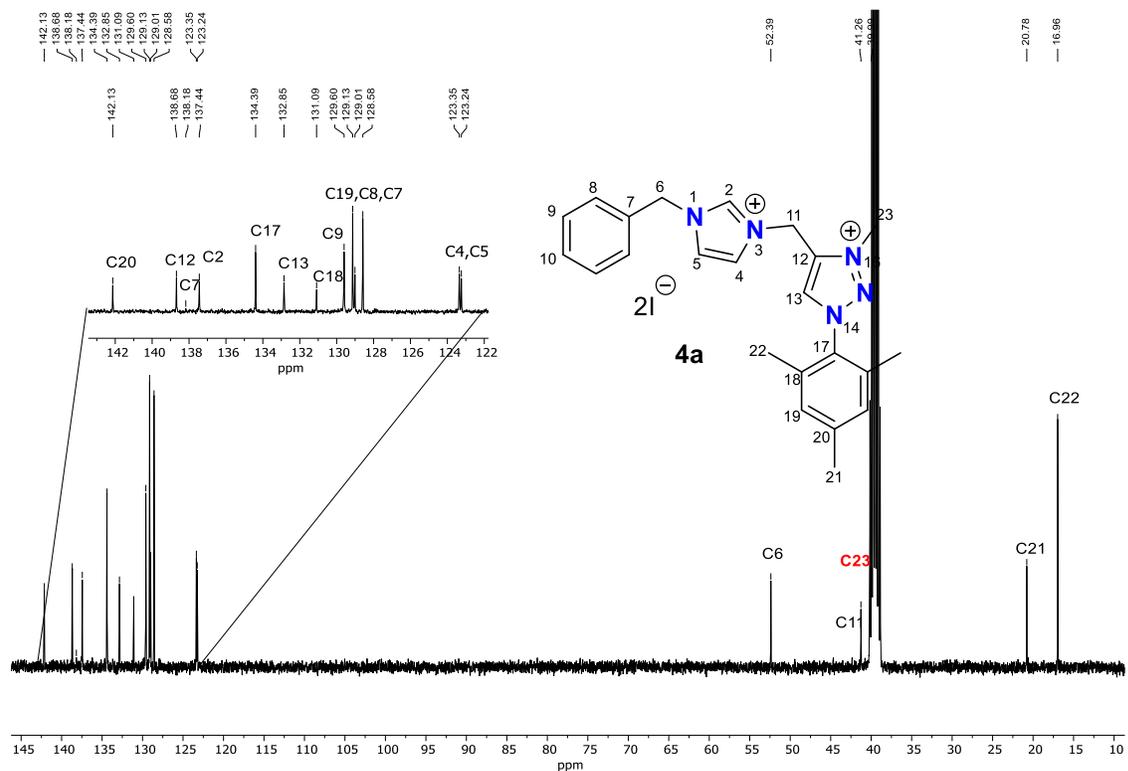


Figura 62. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de **4a** en DMSO- d_6 .

Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto análogo **4b** se muestran en las Figuras 63 y 64. En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **4b** se observa que el protón H9 se desplaza de 8.46 ppm en **3b** a 9.24 ppm en **4b** (un comportamiento similar a lo observado con el compuesto **3a** y **4a** con la correspondiente señal de H13), la señal simple perteneciente al grupo metilo del anillo de triazol Me19 en 4.47. La señal simple correspondiente al protón ácido H2 en 9.35 ppm, dos señales simples pertenecientes a los protones H4 y H5 del anillo de imidazolio en 7.92 y 7.82 ppm, respectivamente, una señal simple atribuida a los protones meta H15 en 7.21 ppm, la señal simple de los protones metilénicos H7 en 5.97 ppm, y dos señales simples características del metilo Me17 en 2.35 ppm y de los dos grupos metilo Me18 en 2.04 ppm, respectivamente, Figura 63. En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observa la señal en 39.71 ppm correspondiente al grupo metilo del anillo de triazol, en el desplazamiento químico a frecuencia de 137.8 y 132.7 ppm se observan los átomos de carbono tipo carbénico C2 y C9, respectivamente, Figura 64.

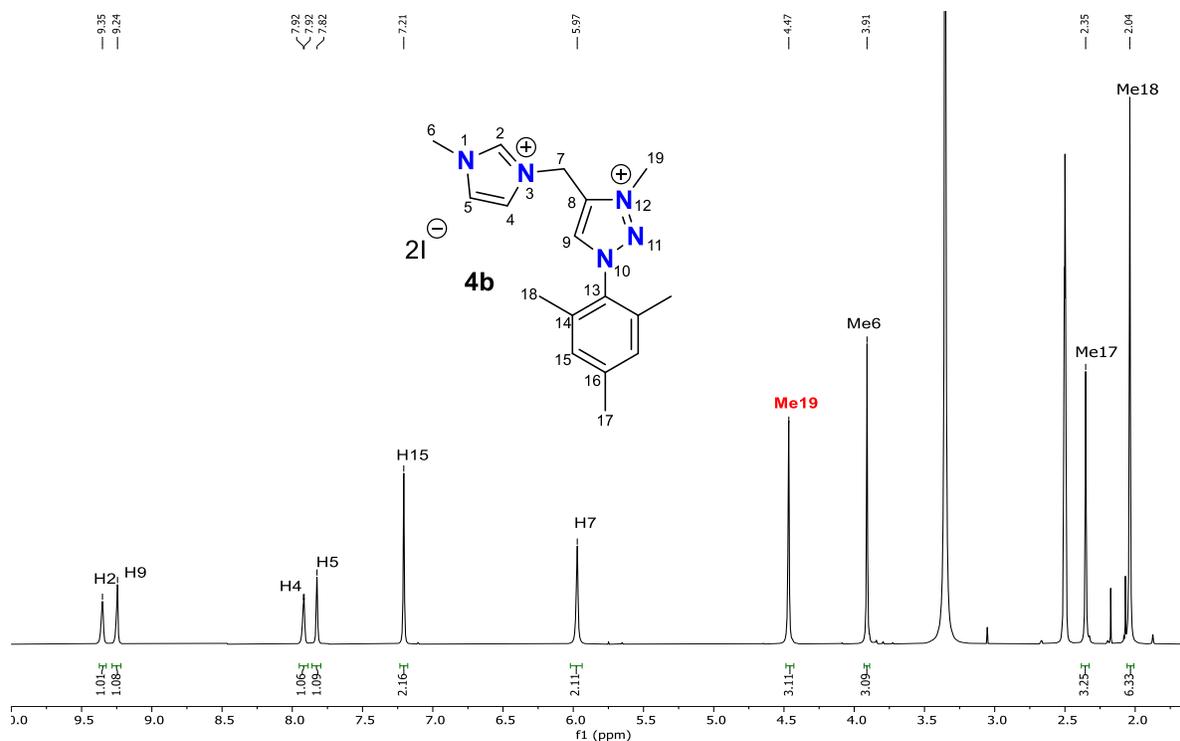


Figura 63. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de **4b** en DMSO-d_6 .

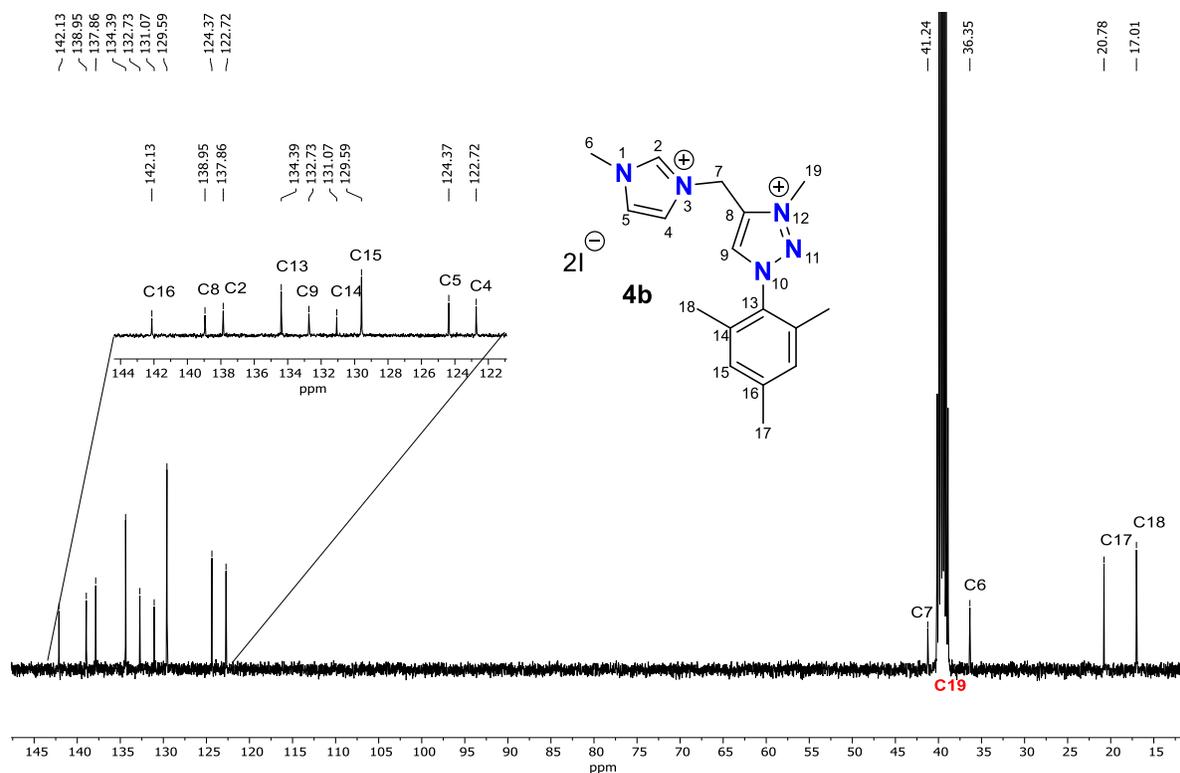


Figura 64. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de **4b** en DMSO-d_6 .

Los desplazamientos químicos de las señales de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ son acorde con los reportados en la literatura para compuestos similares.^{41a,44d,45a}

2.3.1.2 Caracterización por difracción de rayos x de monocristal del compuesto **4a**.

Cristales adecuados para el estudio de difracción de rayos x de monocristal del compuesto **4a**, se obtuvieron por evaporación lenta de una solución acetonitrilo/éter etílico a temperatura ambiente, La Tabla 5 muestra los datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto **4a**. La estructura molecular del compuesto **4a** se muestra en la Figura 65, la cual confirmó la metilación en el nitrógeno N16 y la presencia de dos iones yoduro como contraiones.

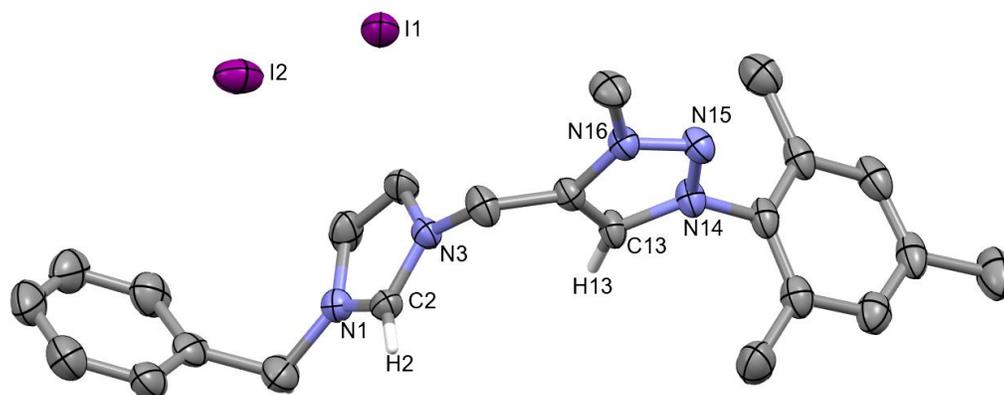


Figura 65. Estructura molecular del compuesto **4a**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 40%. Algunos átomos de hidrógeno fueron omitidos para mayor claridad.

El compuesto cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial $P2_1/c$, los anillos de imidazolio y triazolio son no coplanares, se encuentran cuasi perpendiculares entre si con un ángulo cercano a los 90° , y no se observan interacciones por puente de hidrógeno.

Tabla 5. Datos cristalográficos y datos de refinamiento del compuesto **4a**.

Compuesto	4a
Fórmula empírica	$C_{23}H_{27}I_2N_5$
Peso molecular	627.29
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a/Å	13.5529(7)
b/Å	16.4155(7)
c/Å	11.5114(6)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	96.611(5)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/Å ³	2544.0(2)
Z	4
ρ_{calc}/cm^3	1.638
μ/mm^{-1}	2.490
F(000)	1224.0
Radiación	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ Rango para la colecta de datos / $^\circ$	6.542 a 59.398
Intervalo del índice	$-17 \leq h \leq 18, -22 \leq k \leq 22, -15 \leq l \leq 15$

Reflexiones colectadas	70859
Reflexiones independientes	6877 [$R_{\text{int}} = 0.0770$, $R_{\text{sigma}} = 0.0481$]
Datos/restricciones/parámetros	6877/0/275
GOF de F^2	1.091
Índices finales [$I > 2\sigma$ (I)]	$R_1 = 0.0450$, $wR_2 = 0.0917$
Índices finales [datos completos]	$R_1 = 0.0990$, $wR_2 = 0.1156$
Residuales/ $e \text{ \AA}^{-3}$	0.53/-1.25

2.3.2 Síntesis de complejos monocarbénicos de Ag(I) 5a y 5b empleando los ligantes 3a y 3b.

Con los compuestos **3a** y **3b** sintetizados y caracterizados, fueron empleados para sintetizar los complejos monometálicos de Ag(I) (**5a**, **5b**) y Au(I) (**6a**, **6b**). Las condiciones de reacción utilizadas se muestran en las Figuras 66 y 71, respectivamente.^{42b,43}

Las sales cuaternarias de imidazolio se hacen reaccionar junto con Ag₂O en relación 1:1.2 respectivamente en acetonitrilo a temperatura ambiente durante 24 horas en ausencia de luz.

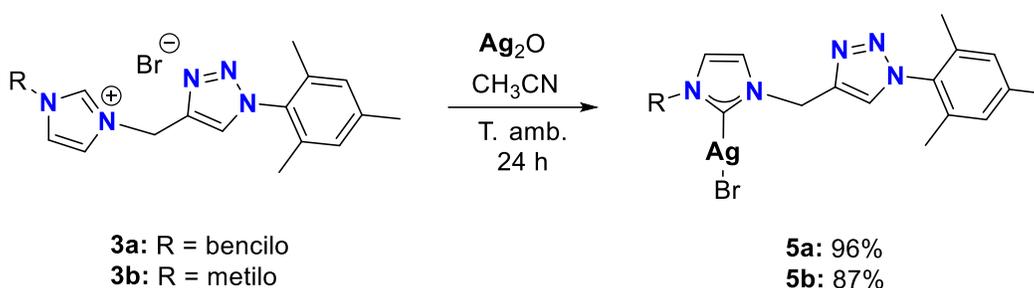


Figura 66. Preparación de los complejos monometálicos de plata(I).

2.3.2.1 Caracterización por RMN de ¹H y ¹³C{¹H} de los complejos monocarbénicos de Ag(I) 5a y 5b.

La obtención de ambos complejos se confirmó mediante espectroscopía de RMN de ¹H y ¹³C{¹H}. El espectro de RMN de ¹H del compuesto **5a** mostró la ausencia de la señal característica del protón ácido del imidazolio presente en **4a** en 9.50 ppm debido a coordinación del átomo de plata por el átomo de carbono del tipo carbénico del imidazol (C2), la señal simple del protón H13 del anillo de triazol se observa en 8.00 ppm. Las señales sobrepuestas del grupo fenilo H8-H10 y de los protones del anillo de imidazolio H4 y H5 se observan en la región de 7.34-7.20 ppm. Las señales simples de los grupos metileno H11 y H6 se observan en 5.59 y 5.28 ppm, respectivamente, y las señales de los protones meta H19, Me21 y Me22 del grupo mesitilo se observan en 6.94, 2.33 y 1.89 ppm, respectivamente, Figura 67. En el espectro de RMN de ¹³C{¹H} resulta importante observar que la

señal correspondiente al carbono carbónico (C2) del imidazol aparece desplazada por efecto de la coordinación al átomo de plata en 182.5 ppm, Figura 68.

En el espectro de RMN de ^1H del complejo **5b**, también muestra la ausencia de la señal del protón ácido del imidazolio presente en **4b** en 9.27 ppm confirmando la coordinación en esa posición con el átomo de plata, apreciándose únicamente la señal simple del protón H9 del anillo de triazol en 8.34 ppm. Las señales correspondientes a los protones H4 y H5 aparecen como dos señales dobles ($J = 1.71$ Hz) en 7.53 y 7.45 ppm, respectivamente. La señal simple de los protones meta H15 se localizan en 7.07 ppm, y las señales de los protones metileno H7 y el grupo metilo Me6 se sitúan en 5.54 y 3.62 ppm, respectivamente. Finalmente, las señales simples de los metilos Me17 y Me18 se hallan en 2.32 y 1.83 ppm, respectivamente, Figura 69.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **5b** se muestra la señal característica del carbono carbónico del imidazol (C2), el cual se desplaza hasta 180.5 ppm como consecuencia de la formación del enlace C-Ag, Figura 70.

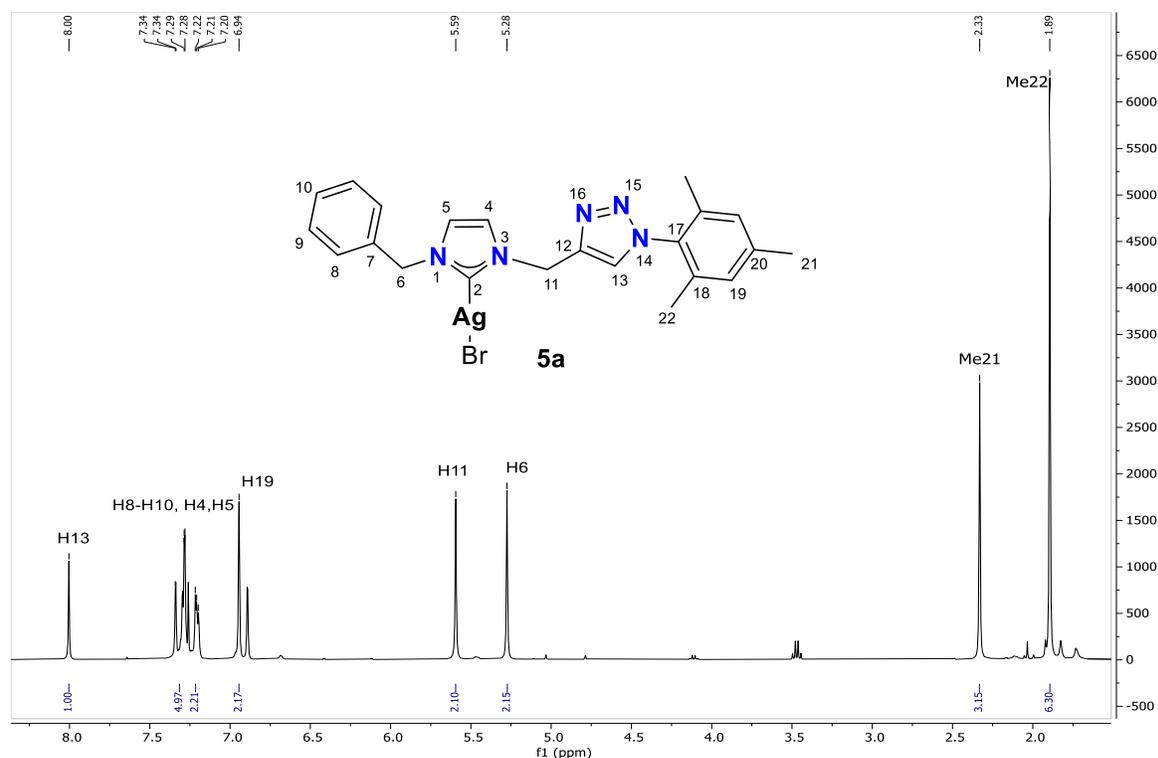


Figura 67. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de **5a** en CDCl_3 .

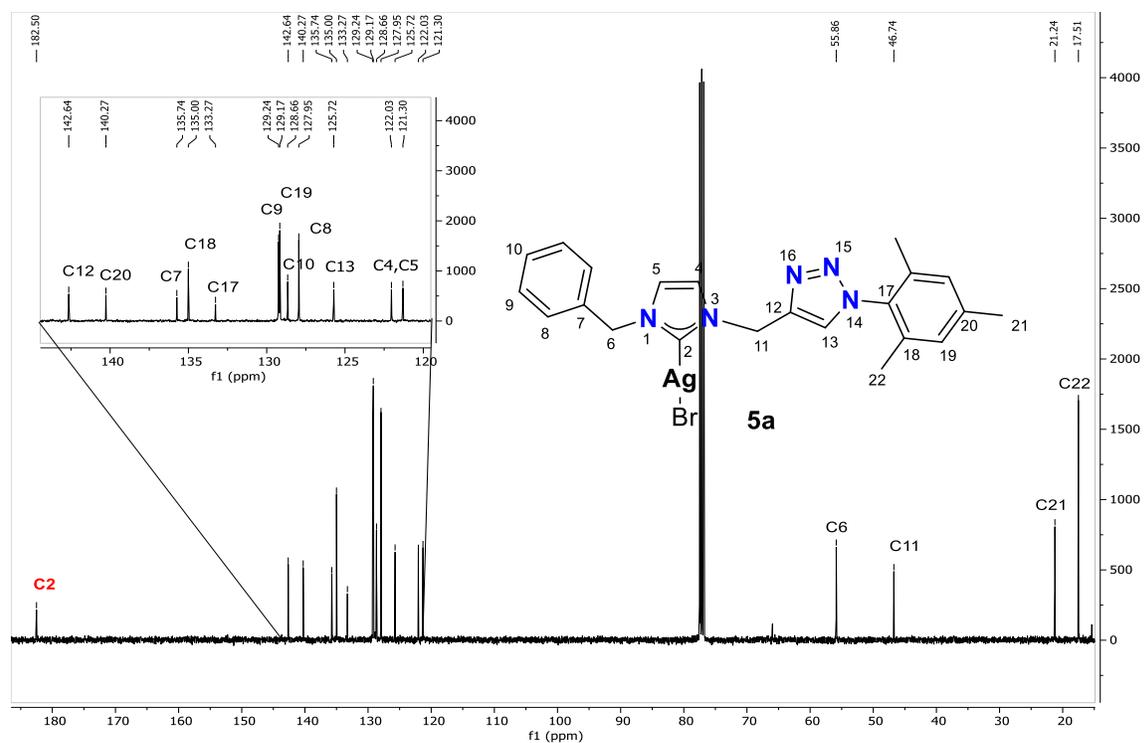


Figura 68. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de **5a** en CDCl_3 .

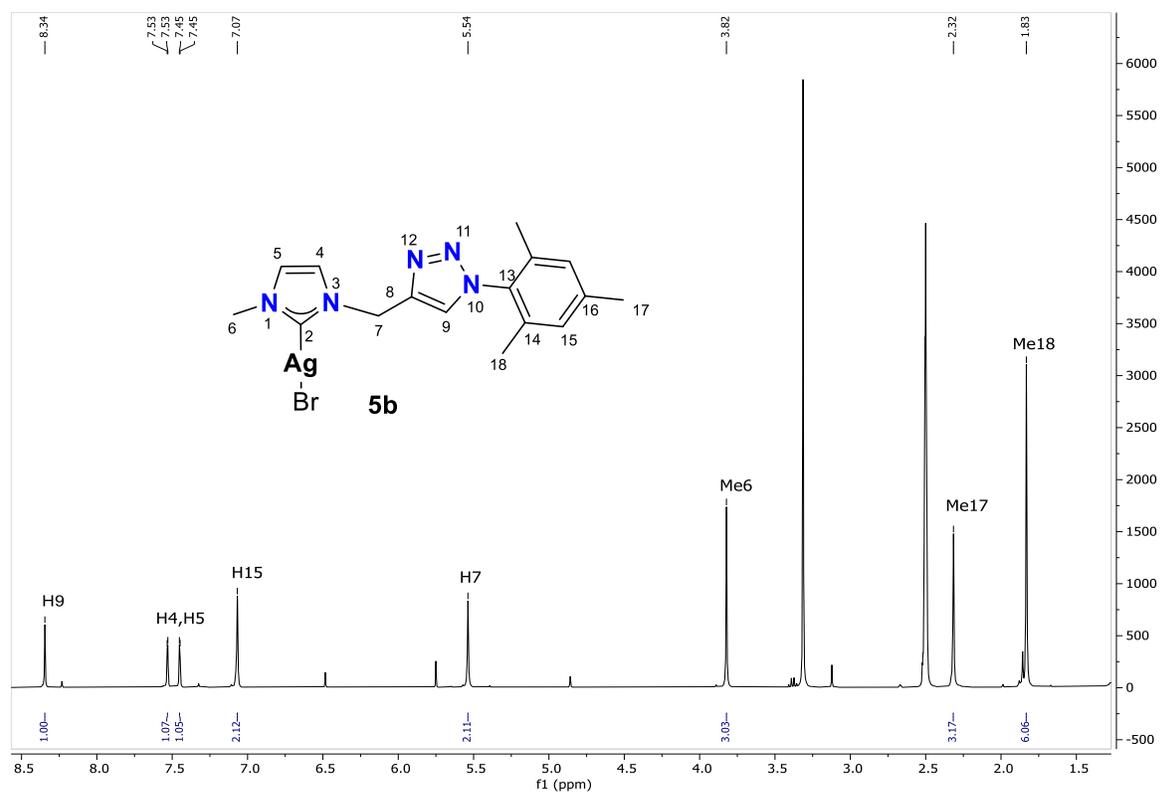


Figura 69. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de **5b** en DMSO-d_6 .

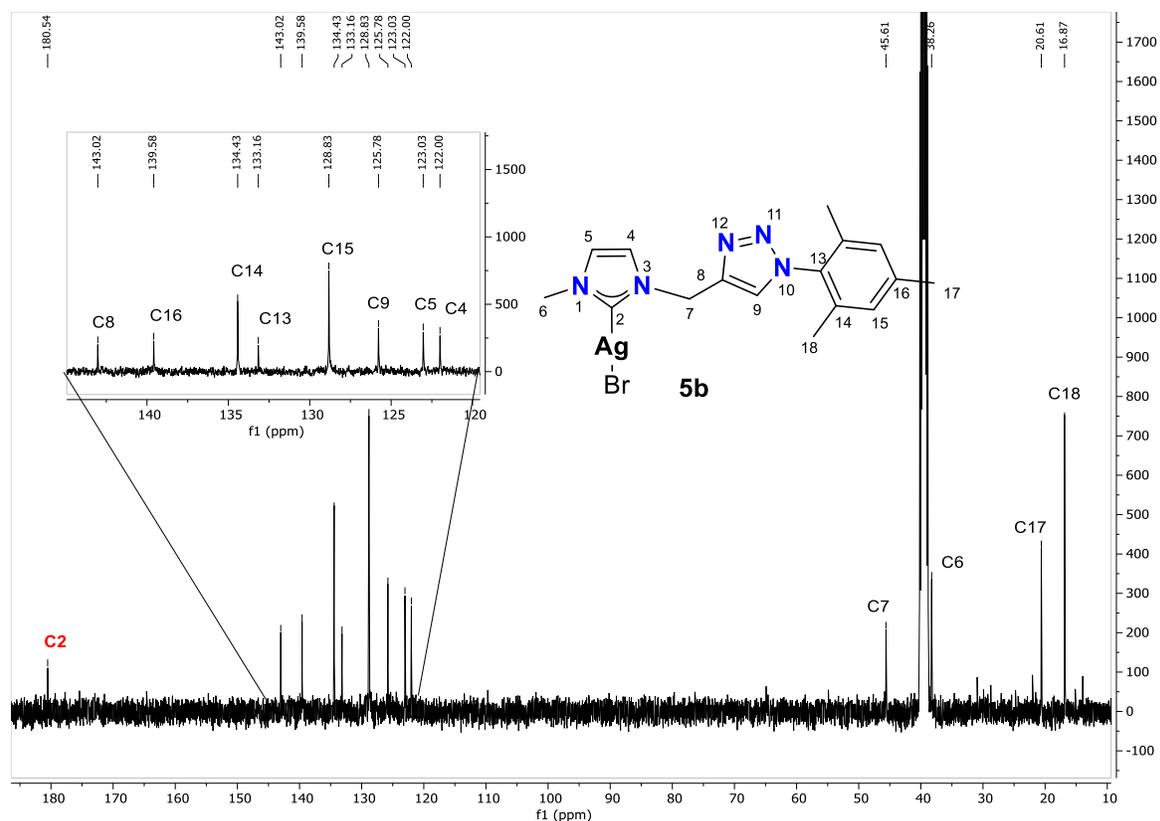


Figura 70. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de **5b** en DMSO-d_6 .

2.3.3 Síntesis de complejos monocarbénicos de Au(I) **6a** y **6b** a partir de **5a** y **5b**.

Los complejos organometálicos de Au(I) **6a** y **6b** fueron sintetizados a partir de la reacción de transmetalación de los compuestos de Ag(I) **5a** y **5b** en presencia de $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$ en una mezcla de disolventes acetonitrilo-diclorometano a temperatura ambiente durante 24 horas, Figura 71.^{42b,43}

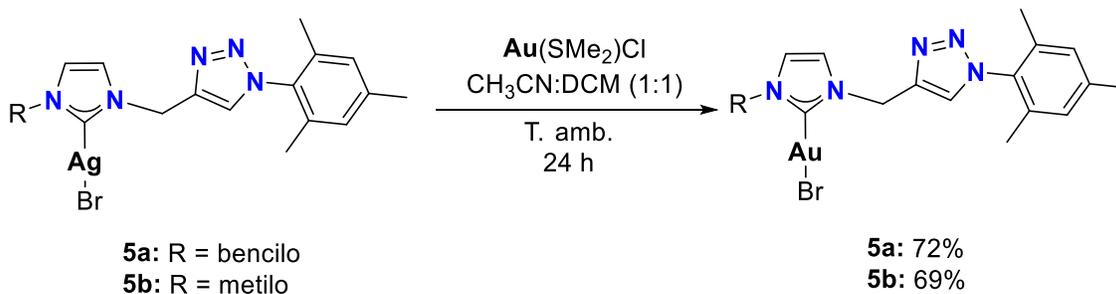


Figura 71. Preparación de los complejos monometálicos de oro(I) **6a-b**.

2.3.3.1 Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos monocarbénicos de Au(I) **6a** y **6b**.

El espectro de RMN de ^1H del complejo **6a** es similar al espectro **5a** ya que tiene el mismo esqueleto hidrocarbonado. Se observan las señales del protón H13 del anillo de triazol en 7.91 ppm, las señales sobrepuestas de los protones del fragmento fenilo (H8-H10) y los protones H4 y H5 del imidazol aparecen en la región de 7.36 a 7.28 ppm y las señales simples de los protones metilénicos H11 y H6 en 5.57 y 5.37 ppm, respectivamente. Las señales simples de los protones meta H19, Me21 y Me22 del grupo mesitilo, se muestran en 7.00, 2.36 y 1.94 ppm, respectivamente, Figura 72.

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestra la señal del carbono carbénico del imidazol (C2) en 171.0 ppm debido a la transmetalación de un átomo de plata por un átomo de oro, además, este desplazamiento es congruente con lo reportado en la literatura para este tipo de complejos monocarbénicos, Figura 73.⁴²¹

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **6a** es similar a **5a**, presentado un comportamiento similar que en **6b** y **5b**. Se observa la señal simple correspondiente al protón ácido H9 en 7.84 ppm, las señales simples de los protones H4 y H5 del anillo de imidazol en 7.25 y 6.93 ppm, respectivamente. La señal simple de los protones meta H15 en 6.90 ppm, la señal simple perteneciente a los protones metilénicos H7 en 5.47 ppm, la señal simple del fragmento metilo Me6 en 3.76 ppm y por último las señales simples de los grupos Me17 y Me18 del fragmento mesitilo en 2.27 y 1.85 ppm respectivamente, Figura 74.

En el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **6b** se observa la señal perteneciente al carbono carbénico del imidazol (C2) en 169.1 ppm, así como el resto de señales características del esqueleto hidrocarbonado, Figura 75.

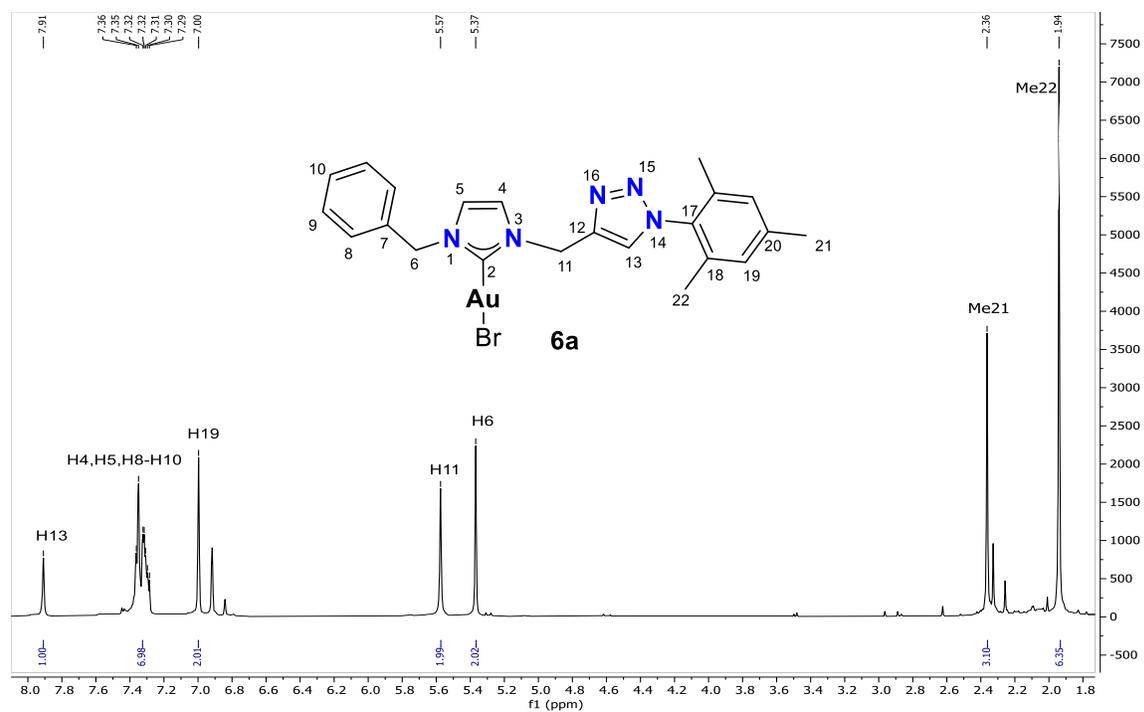


Figura 72. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de 6a en CDCl_3 .

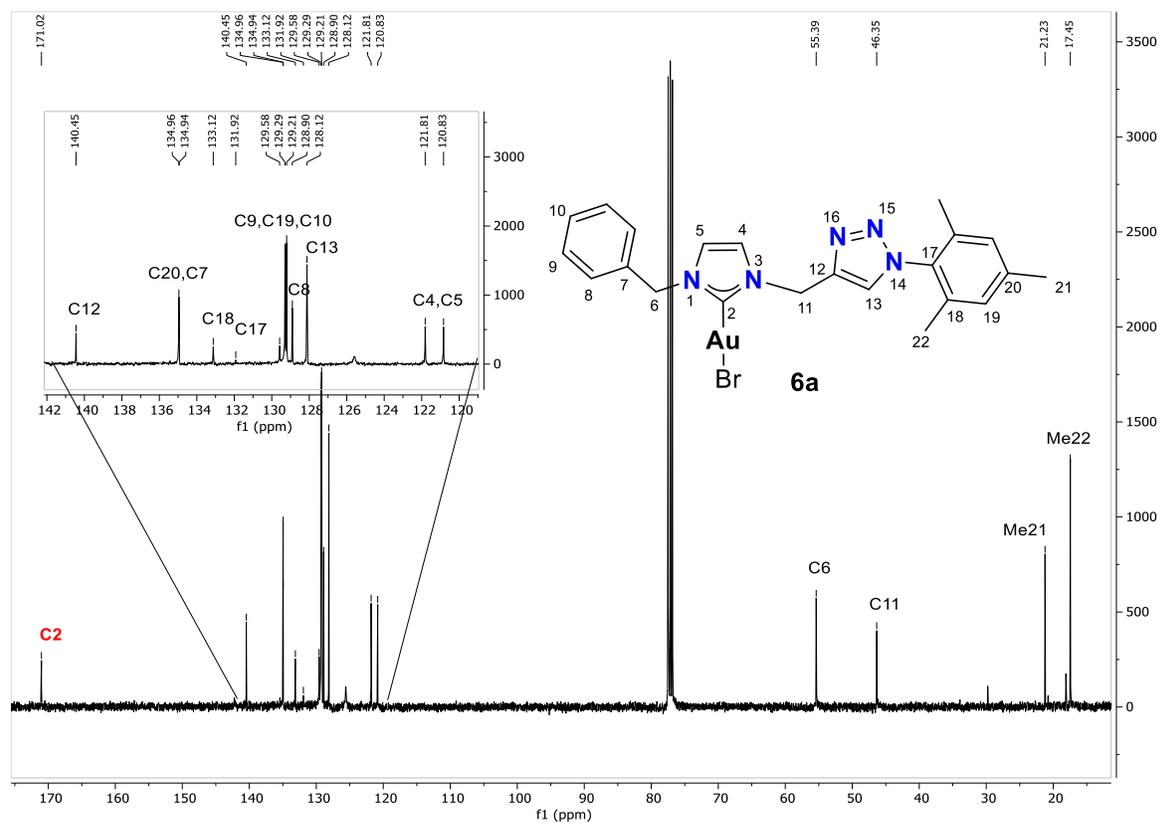


Figura 73. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de 6a en CDCl_3 .

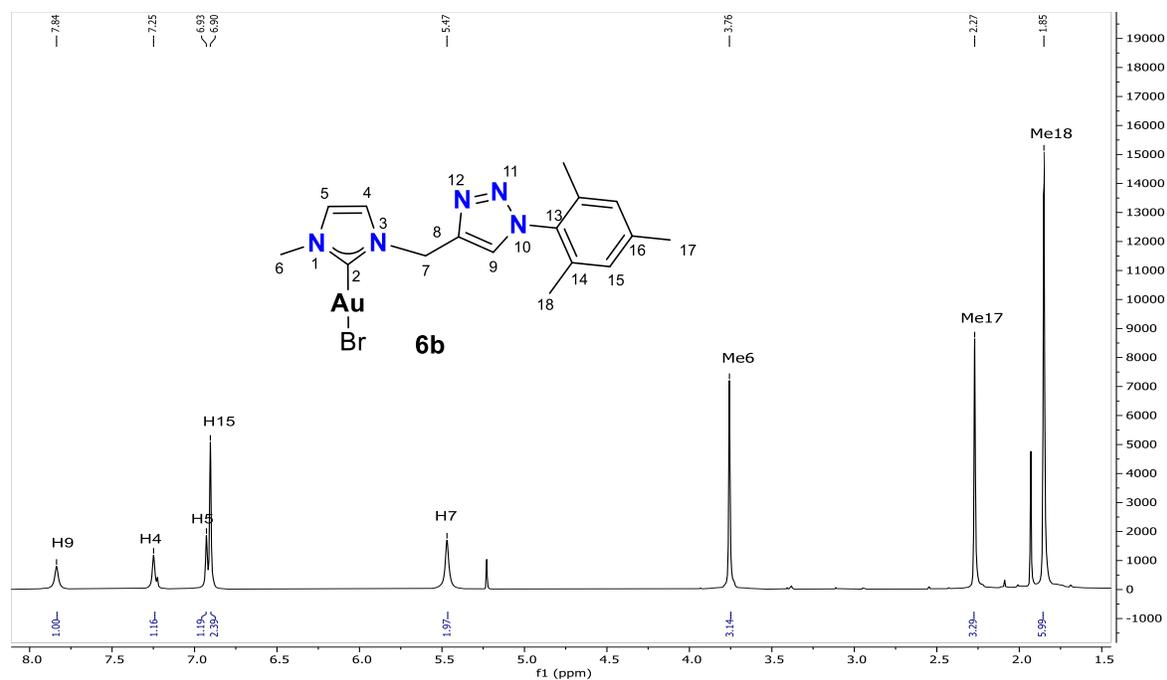


Figura 74. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) de **6b** en CDCl₃.

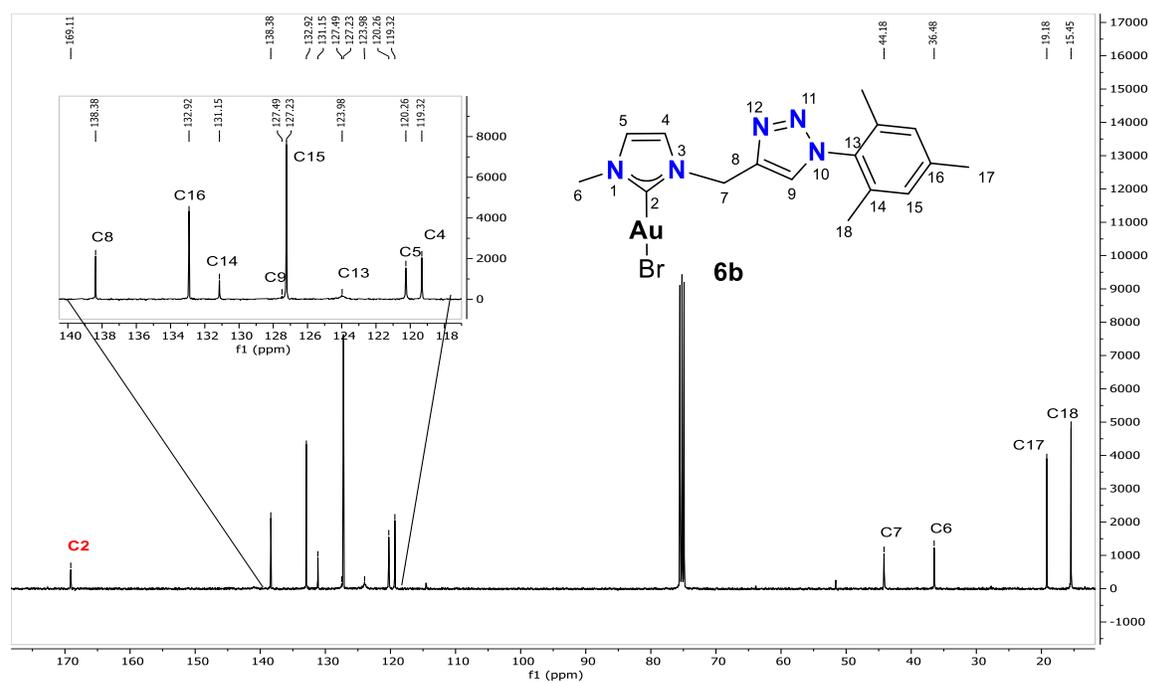


Figura 75. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} (100 MHz) de **6b** en CDCl₃.

2.3.4 Metilación en N3 de complejos monocarbénicos de Au(I) **6a** y **6b** para generar **7a** y **7b**.

Con la finalidad de obtener complejos heterobimetálicos de oro, se realizó un procedimiento de metilación en N3 al anillo de triazol, esto para favorecer la acidez de los protones etiquetados como H13 y H9 en ambos complejos para promover una segunda desprotonación de una manera más sencilla e insertar un segundo centro metálico en el anillo de triazol. La técnica utilizada fue reportada anteriormente en la literatura^{43a,44b}, Figura 76.

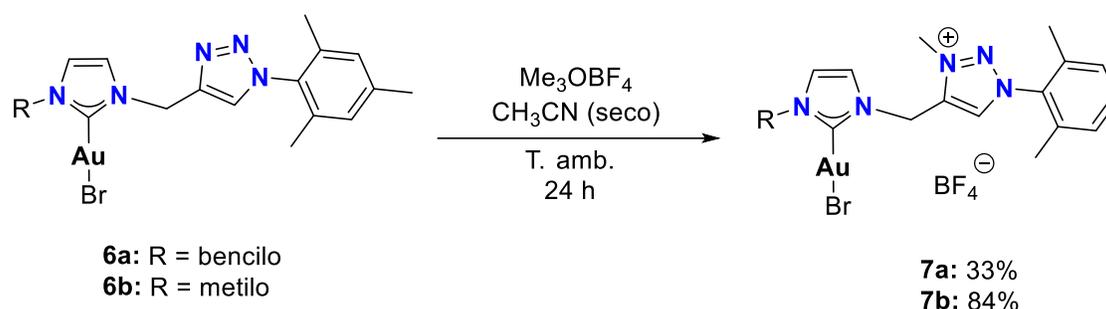


Figura 76. Ruta de metilación en N3 de complejos monocarbénicos de oro(I) **6a** y **6b**.

2.3.4.1 Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos metilados monocarbénicos de Au(I).

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **7a** se observan las señales del protón H13 del anillo de triazol en 8.28 ppm, las señales sobrepuestas de los protones del fragmento fenilo (H8-H10) y los protones H4 y H5 del imidazol aparecen en la región de 7.63 a 7.26 ppm y las señales simples de los protones metilénicos H11 y H6 en 5.75 y 5.31 ppm, respectivamente. Las señales simples de los protones meta H19, Me21 y Me22 del grupo mesitilo, se muestran en 7.00, 2.34 y 2.03 ppm, respectivamente, Figura 77.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **7b** se observa la señal simple correspondiente al protón ácido H9 en 8.89 ppm, las señales simples de los protones H4 y H5 del anillo de imidazol en 8.16 y 7.74 ppm, respectivamente. La señal simple de los protones meta H15 en 7.03 ppm, la señal simple perteneciente a los protones metilénicos H7 en 5.76 ppm, la señal simple del fragmento metilo

Me19 en 4.52 ppm, la señal simple del fragmento metilo Me6 en 3.84 ppm y por último las señales simples de los grupos Me17 y Me18 del fragmento mesitilo en 2.36 y 2.07 ppm respectivamente, Figura 78.

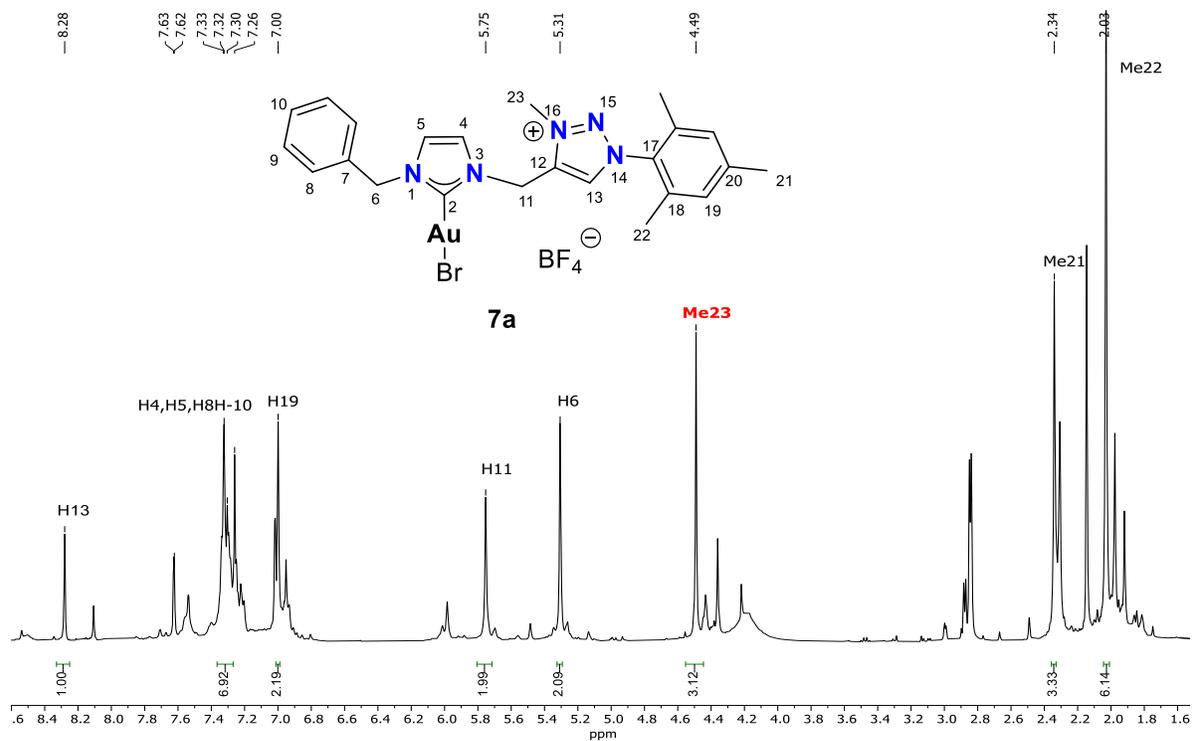


Figura 77. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) de **7a** en CDCl₃.

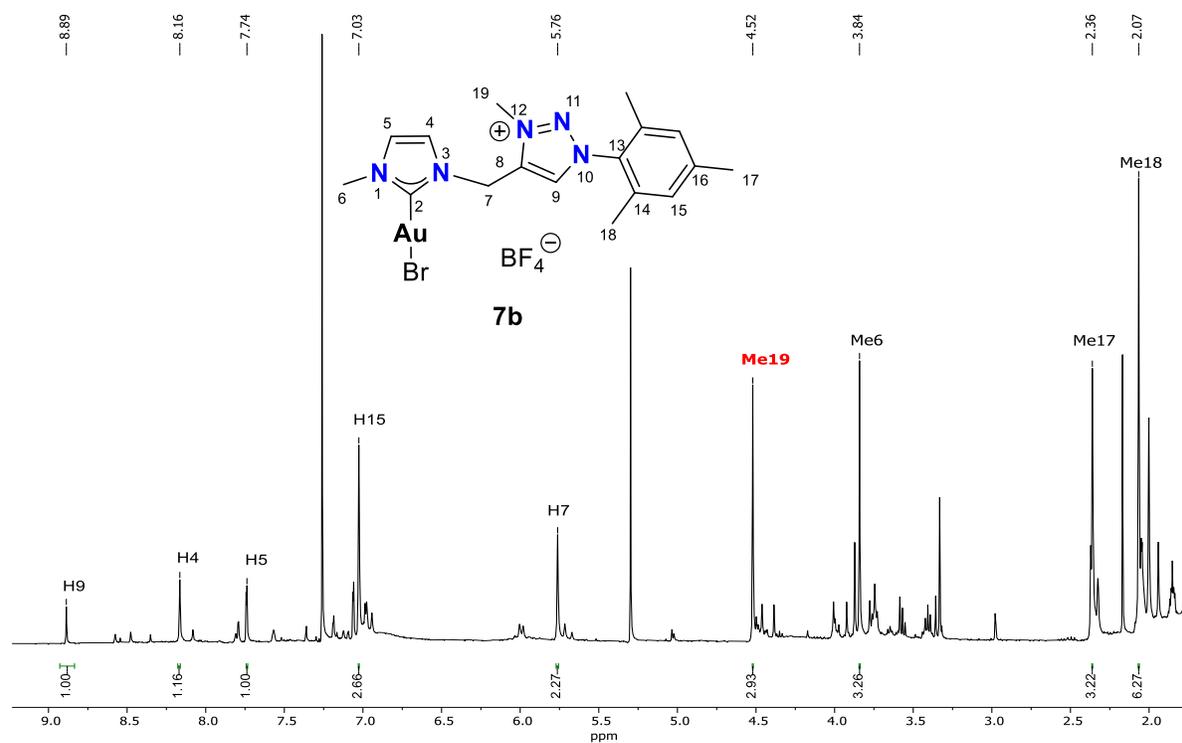


Figura 78. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) de **7b** en CDCl₃.

2.4 Conclusiones

- Una serie de sales mixtas (**3a**, **3b**, **4a** y **4b**) que contienen en su estructura anillos heterocíclicos de imidazolio y triazolio fueron sintetizadas mediante reacciones de sustitución nucleofílica de imidazoles monosustituídos, ciclación 1,3-dipolar entre un alquino terminal y una azida orgánica y metilaciones selectivas en el anillo de triazol obteniendo rendimientos de buenos a excelentes.
- Las sales mixtas que contienen en su estructura anillos heterocíclicos de imidazolio y triazolio fueron empleadas como precursoras para la formación de complejos carbénicos de Ag(I) (**5a**, **5b**) y Au(I) (**6a**, **6b**, **7a** y **7b**) mediante técnicas de metalación *in situ* y transmetalación.
- La elucidación estructural y caracterización espectroscópica de las moléculas sintetizadas fue realizada por espectroscopía de resonancia magnética nuclear en 1D y 2D realizando experimentos HSQC y HMBC.

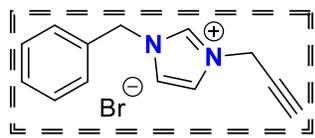
2.5 Sección experimental

2.5.1 Generalidades

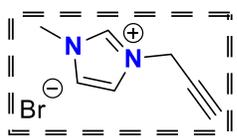
Las reacciones se llevaron a cabo utilizando material de vidrio previamente secado en estufa a 100°C. Para la cromatografía en columna flash se utilizó gel de sílice Whatman 60 (tamaño de partícula 230-400 Å) y sistemas de gradiente con disolventes previamente destilados y secados por métodos estandarizados (THF con Na/benzofenona, DCM y CH₃CN con CaH₂). Los reactivos **1a-b** se obtuvieron de la empresa sigma Aldrich. Los disolventes se eliminaron por evaporación a presión reducida en un roto-evaporador BUCHI R-205. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protón (¹H) [400 MHz] y carbono ¹³C{¹H} [100 MHz] se obtuvieron en un equipo NMR BRUKER Bruker Ascend (400 MHz) utilizando disolventes deuterados comerciales como cloroformo (CDCl₃), acetonitrilo (CD₃CN) y dimetilsulfóxido (DMSO-d₆). Para todos los espectros de RMN de ¹H se utilizó la señal residual de cada disolvente deuterado como referencia. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos. Los análisis elementales se obtuvieron con un aparato Thermo Finnegan CHNSO-1112 y un instrumento Perkin Elmer Serie II CHNS/O 2400. Los datos de difracciones de rayos x de monocristal, se obtuvieron con un difractómetro Agilent Gemini usando radiación Mo Ka ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Los datos se integraron, escalaron, clasificaron y promediaron utilizando el paquete de software CrysAlisPro. Las estructuras se resolvieron usando métodos directos, usando SHELX 2014 y refinadas por mínimos cuadrados de matriz completa contra F².

2.5.2 Síntesis de compuestos

2.5.2.1 Síntesis de derivados propargilados **2a** y **2b**.

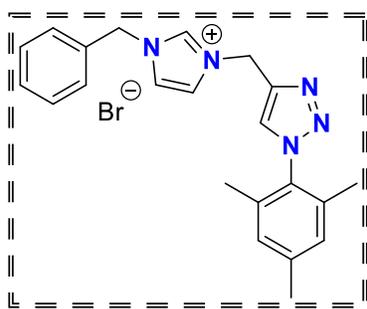


Síntesis de la sal de imidazolio **2a**. En un tubo de presión secado en estufa y equipado con un agitador magnético, se añadieron N-bencilimidazol (0.50 g, 3.16 mmol) y bromuro de propargilo (0.75 g, 6.32 mmol), seguidos de acetonitrilo (10 mL), y se agitó durante 24 horas a 95°C. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se evaporó el acetonitrilo y se añadió éter etílico para eliminar el exceso de bromuro de propargilo; a continuación, el residuo se secó al vacío para obtener el compuesto como un aceite viscoso de color marrón. Rendimiento: 0.85 g (3.08 mmol, 98%). **RMN de ¹H** (400 MHz, CD₃CN) δ = 9.51 (s, 1H, H2), 7.59 (s, 1H, H5), 7.55 (s, 1H, H4), 7.43 (m, 2H, H9), 7.41 (m, 3H, H8, H10), 5.49 (s, 2H, H6), 5.16 (d, J = 2.3 Hz, 2H, H11), 3.08 (t, J = 2.4 Hz, 1H, H13). **RMN de ¹³C{¹H}** (100 MHz, CD₃CN) δ = 137.1 (C2), 134.9 (C7), 130.0 (C10), 130.0 (C9), 129.6 (C8), 123.5 (C4), 123.3 (C5), 78.4 (C13), 75.5 (C12), 53.6 (C6), 40.1 (C11).



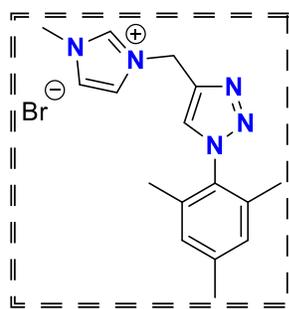
Síntesis de la sal **2b**. Siguiendo el mismo procedimiento que para la sal **2a** pero utilizando N-metilimidazol (0.50 g, 6.10 mmol) y bromuro de propargilo (1.45 g, 12.18 mmol), se obtuvo el producto del título como un aceite viscoso higroscópico marrón. Rendimiento: 1.21 g (6.10 mmol, 99%). **RMN de ¹H** (400 MHz, CD₃CN) δ = 9.49 (s, 1H, H2), 7.76 (s, 1H, H4), 7.72 (s, 1H, H5), 5.35 (d, J = 2.6 Hz, 2H, H7), 3.95 (s, 3H, H6), 3.41 (t, J = 2.5 Hz, 1H, H9). **RMN de ¹³C{¹H}** (100 MHz, CD₃CN) δ = 137.5 (C2), 124.8 (C5), 122.9 (C4), 78.2 (C9), 75.7 (C8), 39.9 (C7), 37.0 (C6)

2.5.2.2 Síntesis de derivados de 1,2,3-triazoles **3a** y **3b**.



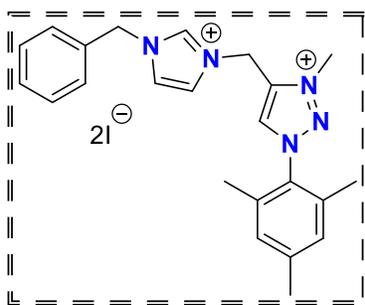
Síntesis de la sal de imidazolio-triazol **3a**. A un matraz de fondo redondo que contenía la sal **2a** (0.85 g, 3.08 mmol) y mesitil azida (0.59 g, 3.68 mmol) se añadieron 30 mL de una mezcla de acetonitrilo y H₂O (1:1). La mezcla resultante se agitó durante 10 min para hacerla homogénea, y se añadió CuI (0.14 g, 0.76 mmol),

seguido de Et₃N (0.65 g, 6.44 mmol). La solución se agitó durante toda la noche a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se extrajo con diclorometano (2 × 20 mL). La fase orgánica combinada se secó sobre Na₂SO₄ anhidro y ambos disolventes se eliminaron al vacío. El residuo obtenido se lavó con éter dietílico (5 × 5 mL) y se secó al vacío para obtener el compuesto como un sólido de color crema estable al aire. Rendimiento: 0.94 g (2.14 mmol, 70%). **RMN de ¹H** (400 MHz, DMSO-d₆) δ = 9.50 (s, 1H, H2), 8.50 (s, 1H, H13), 7.88 (s, 1H, H5), 7.87 (s, 1H, H4), 7.44 (m, 5H, H8, H9, H10), 7.11 (s, 2H, H19), 5.69 (s, 2H, H11), 5.49 (s, 2H, H6), 2.33 (s, 3H, H21), 1.88 (s, 6H, H22). **RMN de ¹³C{¹H}** (100 MHz, DMSO-d₆) δ = 140.5 (C12), 139.7 (C20), 136.4 (C2), 134.7 (C7), 134.4 (C18), 133.0 (C17), 129.0 (C9), 128.9 (C19), 128.7 (C10), 128.2 (C8), 126.5 (C13), 122.9 (C4), 122.8 (C5CH_{imid}), 52.0 (C6), 43.8 (C11), 20.6 (C21), 16.8 (C22).



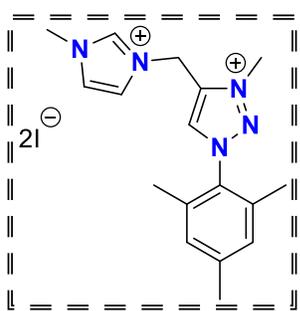
Síntesis de la sal **3b**. Siguiendo el mismo procedimiento que para la sal **3a** pero usando la sal **2b** (1.21 g, 6.02 mmol), mesitil azida (1.16 g, 7.22 mmol), CuI (0.29 g, 1.52 mmol) y Et₃N (1.29 g, 12.74 mmol) se obtuvo el producto del título como un sólido estable al aire de color crema. Rendimiento: 1.10 g (3.03 mmol, 50%). **RMN de ¹H** (400 MHz, DMSO-d₆) δ = 9.27 (s, 1H, H2), 8.46 (s, 1H, H9), 7.80 (s, 1H, H4), 7.74 (s, 1H, H5), 7.09 (s, 2H, H15), 5.65 (s, 2H, H7), 3.88 (s, 3H, H6), 2.31 (s, 3H, H17), 1.87 (s, 6H, H18). **RMN de ¹³C{¹H}** (100 MHz, DMSO-d₆) δ = 141.1 (C8), 140.2 (C16), 137.2 (C2), 134.9 (C14), 133.5 (C13), 129.4 (C15), 127.0 (C9), 124.4 (C5), 122.8 (C4), 44.1 (C7), 36.4 (C6), 21.1 (C17), 17.3 (C18).

2.5.2.3 Síntesis de derivados de 1,2,3-triazolios 4a y 4b.



Síntesis de sal de imidazolo-triazolium **4a**. Se añadió yoduro de metilo (6.01 g, 42.36 mmol) a una disolución de acetonitrilo de 10 mL del triazol **3a** (0.46 g, 1.06 mmol), y la disolución clara resultante se sometió a reflujo durante 24 horas en un tubo de presión. Tras alcanzar la temperatura ambiente, el disolvente se

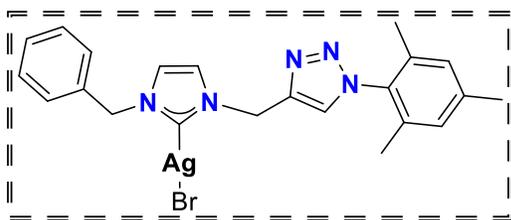
redujo a un tercio del volumen original y se añadió éter dietílico lentamente hasta que se formó un precipitado. El sólido se recogió por filtración y se lavó a fondo con éter dietílico frío. Se obtuvo producto puro en forma de cristales rojizos con un rendimiento del 80% (0.53 g, 0.84 mmol) tras recristalización con acetonitrilo/éter dietílico (1:1). **RMN de ^1H** (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 9.50 (s, 1H, H2), 9.27 (s, 1H, H13), 7.97 (s, 1H, H5), 7.94 (s, 1H, H4), 7.44 (m, 5H, H8, H9, H10), 7.22 (s, 2H, H19), 5.96 (s, 2H, H11), 5.50 (s, 2H, H6), 4.47 (s, 3H, H23), 2.37 (s, 3H, H21), 2.04 (s, 6H, H22). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100 MHz, DMSO- d_6) δ = 142.1 (C20), 138.6 (C12), 138.1 (C7), 137.4 (C2), 134.3 (C17), 132.8 (C13), 131.0 (C18), 129.6 (C9), 129.1 (C19), 129.0 (C8), 128.5 (C7), 123.3 (C4), 123.2 (C5), 52.3 (C6), 41.2 (C11), 39.7 (C23), 20.7 (C21), 16.9 (C22).



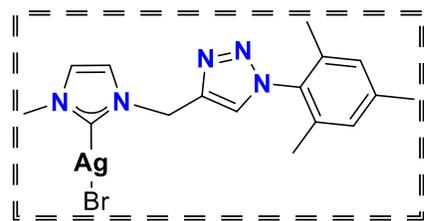
Síntesis de la sal **4b**. Siguiendo el mismo procedimiento que para la sal **4a**, se añadió yoduro de metilo (7.84 g, 55.20 mmol) a una disolución de acetonitrilo de 10 mL de triazol **3b** (0.50 g, 1.38 mmol), y la disolución clara resultante se sometió a reflujo durante 24 h en un tubo a presión. Se obtuvo

producto puro como polvo incoloro en un 67% de rendimiento (0.51 g, 0.92 mmol). **RMN de ^1H** (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 9.35 (s, 1H, H2), 9.24 (s, 1H, H9), 7.92 (s, 1H, H4), 7.82 (s, 1H, H5), 7.21 (s, 2H, H15), 5.97 (s, 2H, H7), 4.47 (s, 3H, H19), 3.91 (s, 3H, H6), 2.35 (s, 3H, H17), 2.04 (s, 6H, H18). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100 MHz, DMSO- d_6) δ = 142.1 (C16), 138.9 (C8), 137.8 (C2), 134.3 (C13), 132.7 (C9), 131.0 (C14), 129.5 (C15), 124.3 (C5), 122.7 (C4), 41.2 (C7), 39.7 (C19), 36.3 (C6), 20.7 (C17), 17.0 (C18).

2.5.2.4 Síntesis de complejos monocarbénicos de plata **5a** y **5b**.

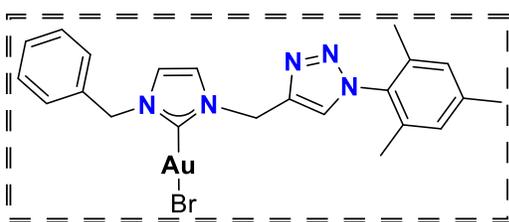


Complejo monocarbénico de plata **5a**. A un matraz de fondo redondo que contenía la sal **3a** (0.040 g, 0.091 mmol) y óxido de plata (0.025 g, 0.109 mmol) se añadieron 4 mL de acetonitrilo en ausencia de luz, la mezcla resultante se agitó durante 24 horas. A continuación, la solución se filtró utilizando Celita y el disolvente se eliminó al vacío para obtener el compuesto como sólido incoloro. Rendimiento: 0.047 g (0.087 mmol, 96%). **RMN de ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.00 (s, 1H, H13), 7.34-7.20 (m, 7H, H4, H5, H8, H9, H10), 6.94 (s, 2H, H19), 5.59 (s, 2H, H11), 5.28 (s, 2H, H6), 2.33 (s, 3H, H21), 1.89 (s, 6H, H22). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100 MHz, CDCl_3) δ = 182.5 (C2), 142.6 (C12), 140.2 (C20), 135.7 (C7), 135.0 (C18), 133.2 (C17), 129.2 (C9), 129.1 (C19), 128.6 (C10), 127.9 (C8), 125.7 (C13), 122.0 (C4), 121.3 (C5), 55.8 (C6), 46.7 (C11), 21.2 (C21), 17.5 (C22).



Síntesis del complejo de plata **5b**. Siguiendo el mismo procedimiento que para el complejo **5a** se añadió óxido de plata (0.031 g, 0.132 mmol) a una disolución de acetonitrilo de 4 mL de sal **3b** (0.040 g, 0.110 mmol), y la disolución resultante se agitó durante 24 horas en un matraz de fondo redondo para obtener el producto como sólido incoloro en un 87% de rendimiento (0.044 g, 0.110 mmol). **RMN de ^1H** (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 8.34 (s, 1H, H9), 7.53 (d, J = 1.71 Hz, 1H, H4), 7.45 (d, J = 1.71 Hz, 1H, H5), 7.07 (s, 2H, H15), 5.54 (s, 2H, H7), 3.82 (s, 3H, H6), 2.32 (s, 3H, H17), 1.83 (s, 6H, H18). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100 MHz, DMSO-d_6) δ = 180.4 (C2), 143.0 (C8), 139.5 (C16), 134.4 (C14), 133.1 (C13), 128.8 (C15), 125.7 (C9), 123.0 (C5), 122.0 (C4), 45.6 (C7), 38.2 (C6), 20.6 (C17), 16.8 (C18).

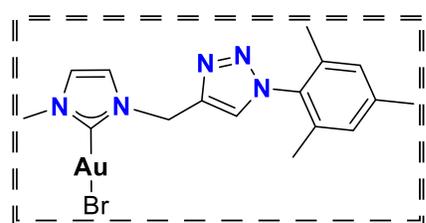
2.5.2.5 Síntesis de complejos monocarbénicos de oro **6a**, **6b**, **7a** y **7b**.



Complejo monocarbénico de oro **6a**. A un matraz de fondo redondo que contenía el complejo **5a** (0.047 g, 0.087 mmol) y cloro(dimetilsulfuro)oro(I) (0.025 g, 0.087

mmol) se añadieron 4 mL de mezcla de acetonitrilo/diclorometano (1:1) en ausencia de luz, la solución resultante se agitó durante 24 horas. A continuación, la solución se filtró utilizando Celita y los disolventes se eliminaron al vacío para obtener el compuesto como un sólido amarillento. Rendimiento: 0.041 g (0.064 mmol, 72%).

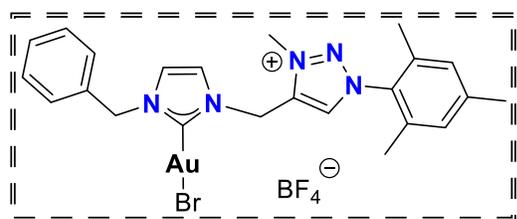
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.91 (s, 1H, H13), 7.37 – 7.28 (m, 7H, H4, H5, H8, H9, H10), 7.00 (s, 2H, H19), 5.57 (s, 2H, H11), 5.37 (s, 2H, H6), 2.36 (s, 3H, H21), 1.94 (s, 6H, H22). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100 MHz, CDCl_3) δ = 171.0 (C2), 142.2 (C12), 140.4 (C20), 134.9 (C7), 134.9 (C18), 133.1 (C17), 131.9 (C9), 129.2 (C19), 129.2 (C10), 128.9 (C8), 128.1 (C13), 121.8 (C4), 120.8 (C5), 55.3 (C6), 46.3 (C11), 21.2 (C21), 17.4 (C22).



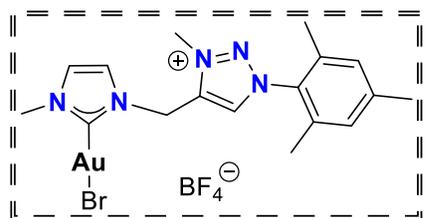
Síntesis del complejo monocarbénico de oro **6b**.

Seguendo el mismo procedimiento que para el complejo **6a** se añadió cloro(dimetilsulfuro)oro(I) (0.025 g, 0.085 mmol) a una disolución de 4 mL de acetonitrilo/diclorometano (1:1) del complejo **5b** en ausencia de luz, la mezcla

resultante se agitó durante 24 horas, para obtener el producto como un sólido amarillento en un rendimiento del 69% (0.033 g, 0.059 mmol). **RMN de ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.84 (s, 1H, H9), 7.25 (s, 1H, H4), 6.93 (s, 1H, H5), 6.90 (s, 2H, H15), 5.47 (s, 2H, H7), 3.76 (s, 3H, H6), 2.27 (s, 3H, H17), 1.85 (s, 6H, H18). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100 MHz, CDCl_3) δ = 169.1 (C2), 140.3 (C8), 134.8 (C16), 133.0 (C14), 129.4 (C13), 129.1 (C15), 125.9 (C9), 122.2 (C5), 121.2 (C4), 46.1 (C7), 38.4 (C6), 21.1 (C17), 17.3 (C18).



Síntesis del complejo monocarbénico de oro metilado **7a**. A un matraz Schlenk secado al horno se cargó tetrafluoroborato de trimetiloxonio (0.037 g, 0.249 mmol), complejo **6a** (0.048 g, 0.075 mmol) y diclorometano seco y se agitó durante 24 horas. Una vez completado el tiempo, la suspensión final se filtró mediante cánula y la solución se secó al vacío. El residuo se lavó con éter dietílico (2 × 5 mL) y se secó para obtener el producto bruto como sólido amarillo. Rendimiento: 0.018 g (0.025 mmol, 33%). **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.28 (s, 1H, H13), 7.37 – 7.27 (m, 7H, H4, H5, H8, H9, H10), 7.00 (s, 2H, H19), 5.75 (s, 2H, H11), 5.31 (s, 2H, H6), 4.49 (s, 3H, H23), 2.34 (s, 3H, H21), 2.03 (s, 6H, H22).



Síntesis del complejo monocarbénico de oro metilado **7b**. Siguiendo el mismo procedimiento que para el complejo **7a** se cargó tetrafluoroborato de trimetiloxonio (0.026 g, 0.177 mmol), complejo **6a** (0.030 g, 0.054 mmol) y diclorometano en un sistema Schlenk para dar el producto como un sólido amarillento. Rendimiento: 0.030 g (0.045 mmol, 84%). **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.89 (s, 1H, H9), 8.16 (s, 1H, H4), 7.74 (s, 1H, H5), 7.03 (s, 2H, H15), 5.76 (s, 2H, H7), 4.52 (s, 3H, H19), 3.84 (s, 3H, H6), 2.36 (s, 3H, H17), 2.07 (s, 6H, H18).

Capítulo 3

*Síntesis de complejos
biscarbénicos de Au(I) y
complejos heteroditópicos de
Au(I) y Pd(II) y sus posibles
aplicaciones catalíticas*

3.1 Sales mixtas precursoras de carbenos híbridos

La importancia de sintetizar sales mixtas que contengan anillos de imidazolio y triazolio, está relacionada con el potencial de coordinar dos o más centros metálicos dentro de la misma molécula. En este proceso, la diferencia en la acidez encontrada en los dos fragmentos catiónicos permite instalar centros metálicos de manera selectiva. Los complejos heterometálicos suelen poseer actividades catalíticas interesantes, logrando realizar un proceso catalítico diferente por cada tipo de centro metálico presente en estas especies.⁴⁶ Otra de las bondades que encontramos al utilizar sales híbridas del tipo imidazolio-triazolio es que además de colocar un par de centros metálicos diferentes, es posible elegir si el segundo átomo metálico se coordina directamente al carbono carbénico del anillo de triazolio o a uno de los átomos de nitrógeno del mismo anillo. Esto va a depender de las necesidades del investigador y de los objetivos planteados, las secuencias de metilación y metalación se pueden invertir para obtener un complejo u otro, Figura 79. De esta manera, el ligante en cuestión (triazolio) presentará más o menos labilidad, y ello repercutirá en su actividad catalítica.^{44a,b}

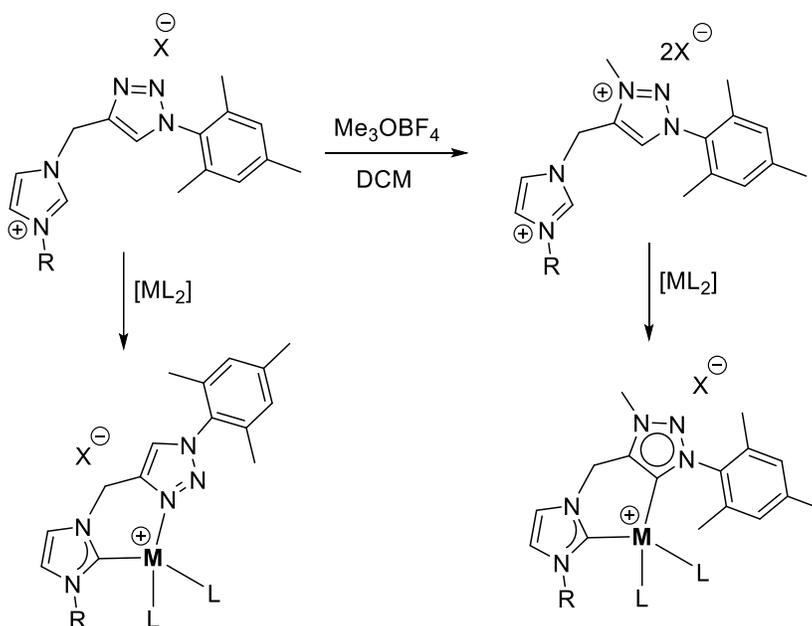


Figura 79. Ruta de síntesis de complejos metálicos con distintos tipos de coordinación en ligantes mixtos.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar una serie de complejos biscarbénicos de Au(I) soportados por ligantes híbridos con anillos heterocíclicos de imidazolio y triazolio, así como la generación de complejos heterometálicos de Au(I) y Pd(II) para estudiar su posible actividad catalítica.

3.2.2 Objetivos específicos

- ✎ Realizar desprotonaciones y metalaciones *in situ* usando como base bis(trimetilsilil)amida de potasio (KHMDs) y como fuente de metal AuCl(SMe₂) para obtener especies organometálicas biscarbénicas del tipo NHC-Au-NHC a partir de las sales híbridas **3a** y **3b**.
- ✎ Metilar la posición N3 del anillo de triazol de los complejos biscarbénicos de Au(I) con Me₃OBf₄.
- ✎ Obtener especies organometálicas heteroditópicas del tipo Pd-MIC(CH₂)NHC-Au-NHC(CH₂)MIC-Pd, empleando un segundo proceso de metalación *in situ* utilizando como base bis(trimetilsilil)amida de potasio (KHMDs) y como fuente de metal [PdCl(alil)]₂.
- ✎ Caracterizar los complejos sintetizados mediante técnicas de RMN de ¹H y ¹³C, análisis elemental y difracción de rayos x (en caso de obtener cristales de calidad).
- ✎ Investigar los posibles usos catalíticos de los complejos heterotrimetálicos de Au(I) y Pd(II).

3.3 Resultados y discusiones

3.3.1 Síntesis de complejos biscarbénicos de Au(I) **8a** y **8b**.

La obtención de los complejos biscarbénicos de Au(I) **8a** y **8b** se logró mediante técnica Schlenck con el tratamiento *in situ* de la sal de imidazolio **3a** con 0.5 equivalentes de cloro(dimetilsulfuro)oro(I) y bis(trimetilsilil)amida de potasio (KHMDS) en tetrahidrofurano anhidro (THF) a -78°C con agitación y en ausencia de luz durante 24 horas, Figura 80.

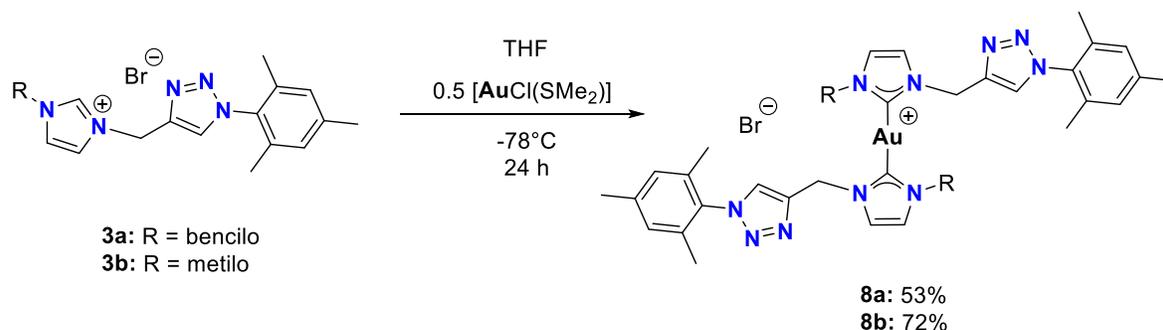


Figura 80. Ruta de síntesis de complejos biscarbénicos de oro(I).

3.3.1.1 Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos biscarbénicos de Au(I) **8a** y **8b**.

La obtención de ambos complejos **8a** y **8b** se confirmó mediante RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. El espectro de RMN de ^1H del compuesto **8a** muestra la ausencia de la señal simple característica del protón ácido del imidazolio H2 en 9.50 ppm como consecuencia de la coordinación del átomo de oro al heterociclo de imidazol. La señal del protón H13 del anillo de triazol se observa en 8.42 ppm, la señal simple del protón H5 del anillo de imidazol en 7.72 ppm, las señales sobrepuestas correspondientes al grupo fenilo (H8-H10) y el protón H4 del anillo de imidazol aparecen en el rango de 7.27 - 7.28 ppm. Las señales simples de los protones metilénicos H11 y H6 se encuentran en 5.90 ppm y 5.36 ppm, respectivamente, y las señales simples de los protones meta H19, Me21 y Me22 del grupo mesitilo se observan en 6.93, 2.34 y 1.86 ppm, respectivamente, Figura 81.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observa la señal en 184.1 ppm correspondiente al carbono carbénico en la posición dos del imidazol coordinado al centro metálico de oro, Figura 82.

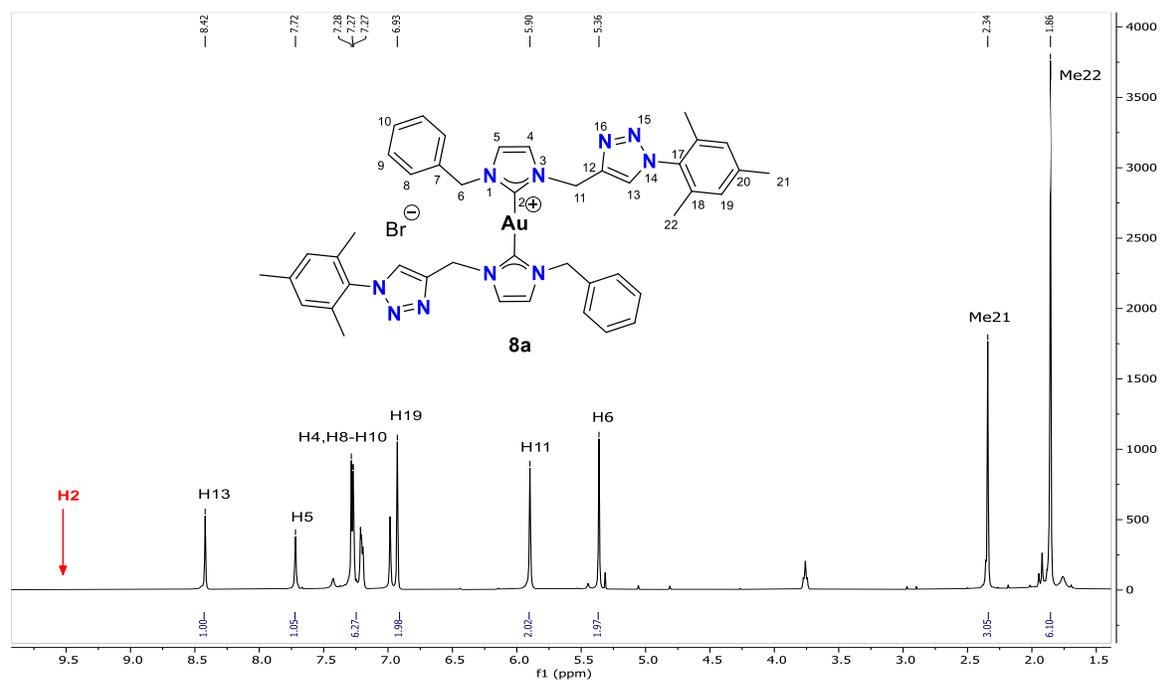


Figura 81. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) de **8a** en CDCl₃.

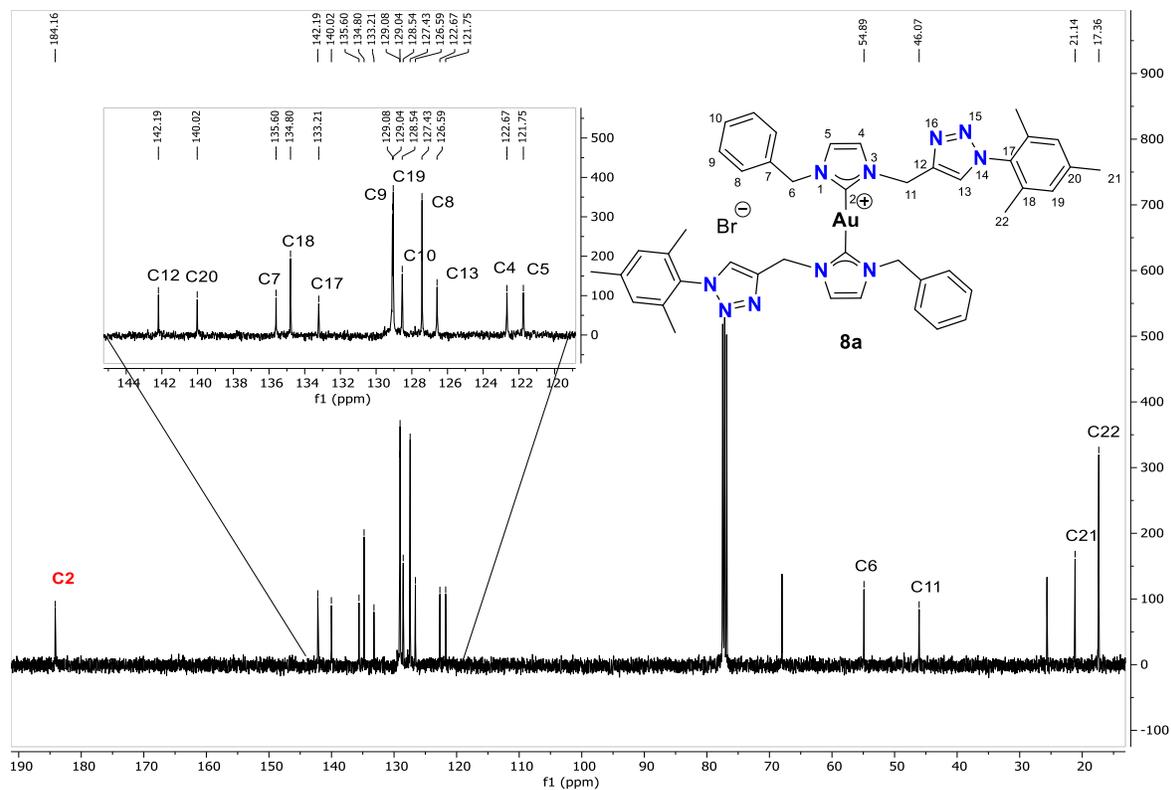


Figura 82. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} (100 MHz) de **8a** en CDCl₃.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **8b** muestra la ausencia del protón ácido del anillo de imidazolio H2 en 9.27 ppm, la señal simple correspondiente al protón H9 en 8.46 ppm, las señales simples de los protones H4 y H5 en 7.70 y 7.02 ppm respectivamente, la señal de los protones meta H15 en 6.89 ppm, la señal simple de los protones metilénicos H7 en 5.88 ppm, el fragmento metilo Me6 en 3.94 ppm, y por último dos señales simples de los fragmentos metilo Me17 y Me18 en 2.31 y 1.83 ppm, respectivamente, Figura 83.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal a frecuencias altas, específicamente en 184.2 ppm perteneciente al carbono carbénico C2 del anillo de imidazol coordinado al átomo metálico de oro, Figura 84.

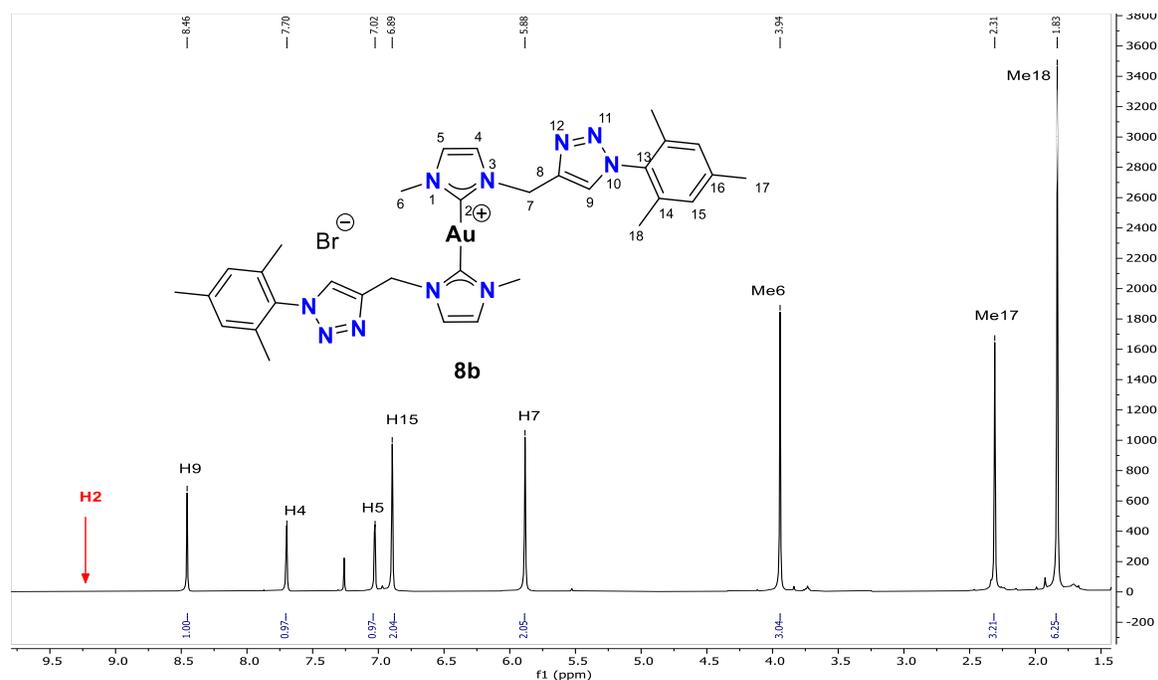


Figura 83. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de **8b** en CDCl_3 .

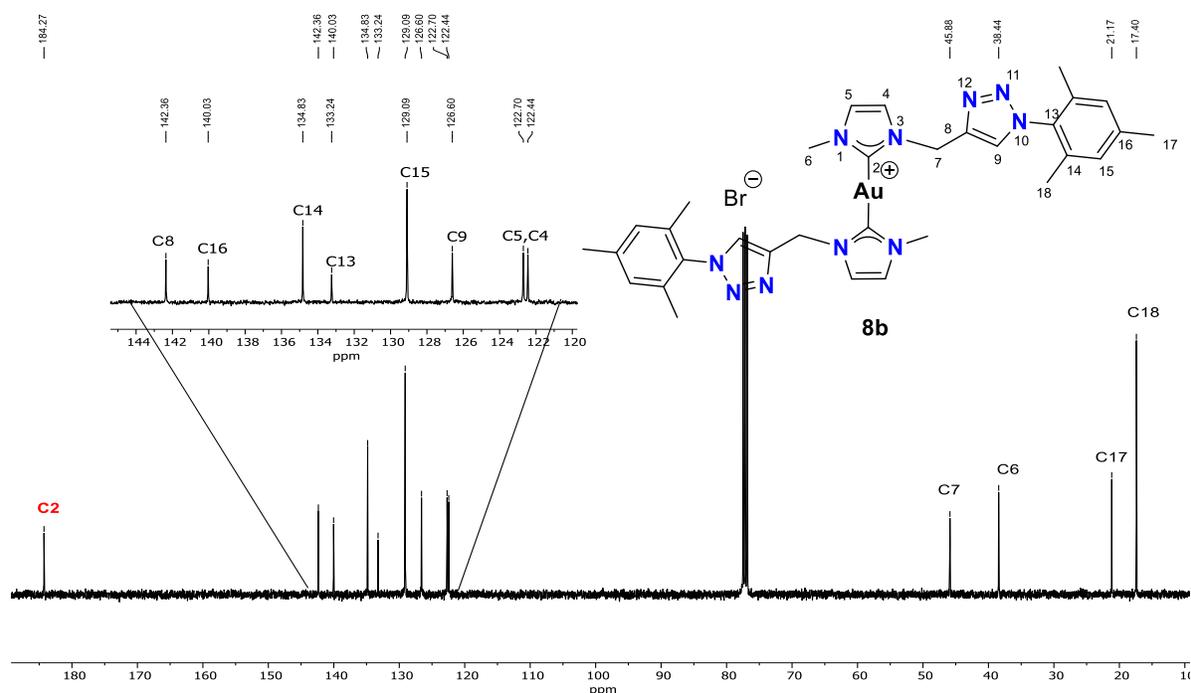


Figura 84. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de **8b** en CDCl_3 .

3.3.2 Metilación en N3 de los complejos biscalbénicos de Au(I).

Para favorecer la acidez de los protones marcados como H13 en **8a** y H9 en **8b** y así fomentar una segunda desprotonación de una manera más sencilla que permita insertar un segundo centro metálico en el correspondiente anillo de triazol, se llevó a cabo la metilación en N3 del anillo de triazol aplicando una metodología previamente reportada, Figura 85.^{44a,b}

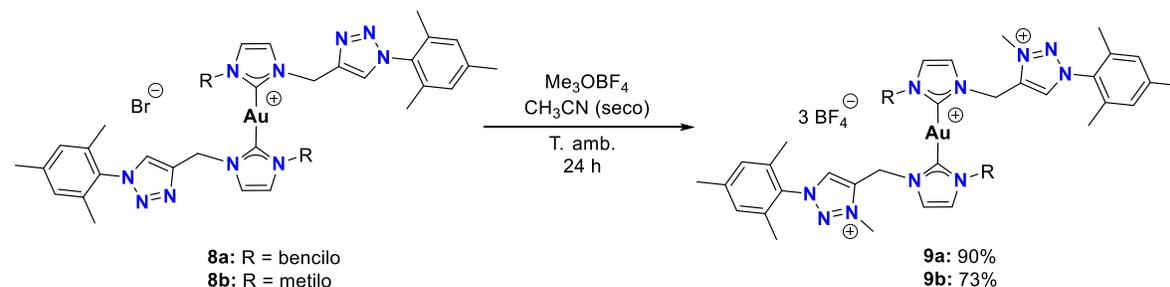


Figura 85. Ruta de metilación en N3 de complejos biscalbénicos de oro(I) para la obtención de **9a-b**.

3.3.2.1 Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos biscarbénicos metilados de Au(I).

El espectro de RMN de ^1H de **9a** mostró la presencia del protón H13 del anillo de triazol en 8.42 ppm, se observan las señales dobles de los protones H4 y H5 del anillo de imidazol ($J = 1.9$ Hz) en 7.44 y 7.39 ppm, respectivamente, los protones del fragmento fenilo H8-H10 entre 7.31 y 7.33 ppm. Las señales de los protones metilénicos H11 y H6 se aprecian en 5.83 ppm y 5.38 ppm, respectivamente, la señal simple correspondiente al grupo metilo Me23 en 4.34 ppm, mientras que las señales de los protones meta H19, Me21 y Me22 del grupo mesitilo se localizan en 7.18, 2.41, y 2.01 ppm, respectivamente, Figura 86. En el el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ podemos destacar una nueva señal en 40.2 ppm perteneciente al grupo metilo Me23 y la señal perteneciente al carbono carbénico (C2) unido al átomo de oro en 185.2 ppm, Figura 87.

Siguiendo la metodología descrita para la obtención de **9a** se obtuvo el derivado del complejo biscarbénico de oro **9b** a partir del complejo **8b**. En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **9b** se observa la señal simple del protón ácido H9 en 8.42 ppm, dos señales simples pertenecientes a los protones H4 y H5 del anillo de imidazol en 7.43 y 7.36 ppm respectivamente, la señal simple de los protones H7 en 5.85 ppm, la señal simple del fragmento metilo Me19 en 4.39 ppm, la señal simple del fragmento metilo Me6 en 3.92 ppm, y por último las señales simples de los protones meta H15, Me21 y Me22 en 7.17, 2.40 y 2.03 ppm, respectivamente, Figura 88. En el el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ podemos destacar una nueva señal en 40.16 ppm perteneciente grupo metilo Me19 y la señal en 186.1 correspondiente al átomo de carbono carbénico C2 del anillo de imidazol unido al átomo de oro, Figura 89.

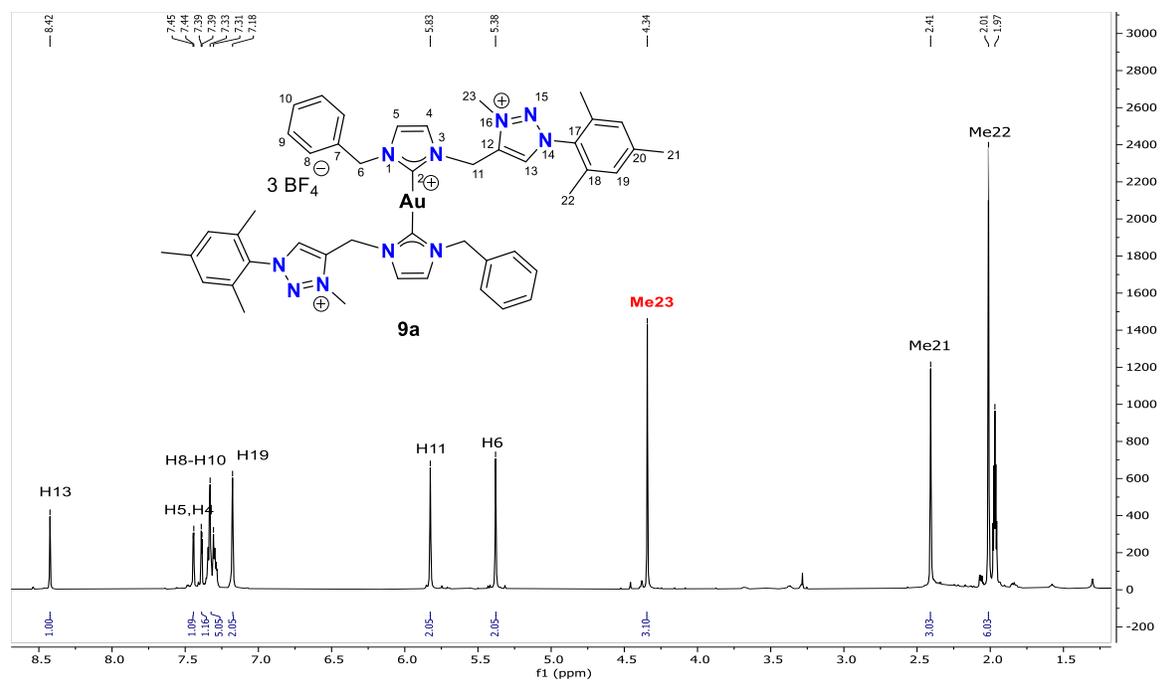


Figura 86. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de **9a** en CD_3CN .

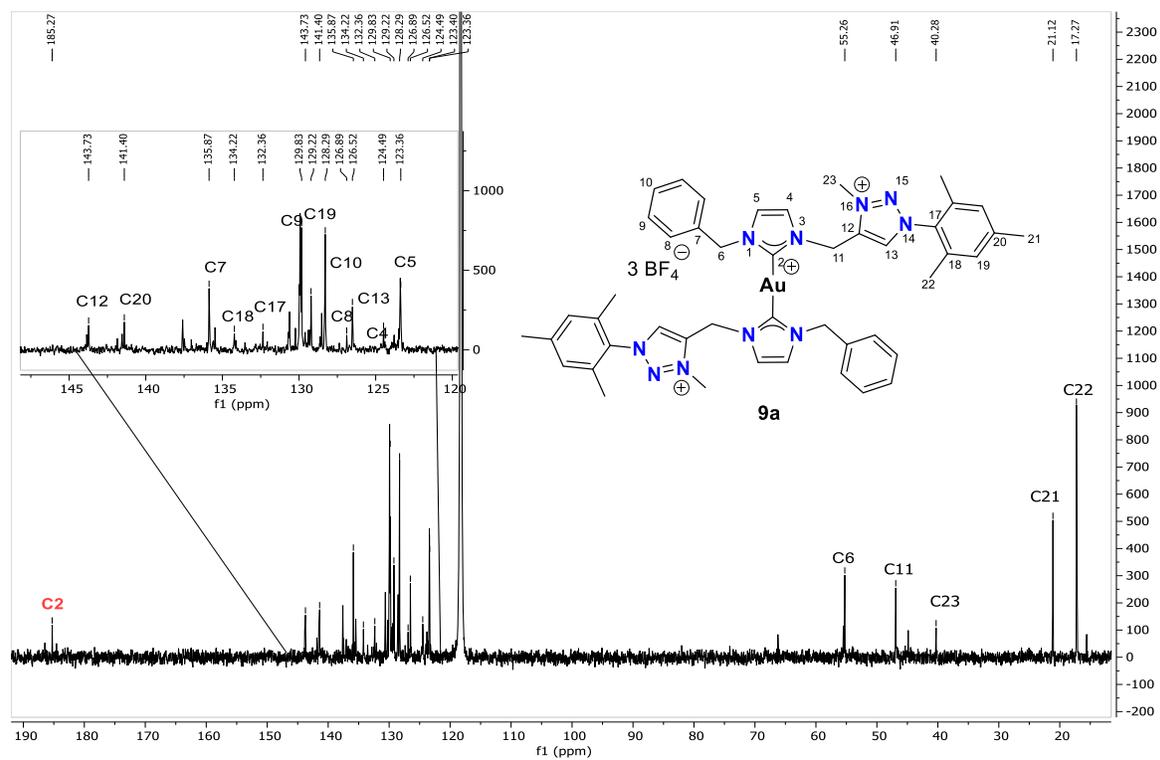


Figura 87. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de **9a** en CD_3CN .

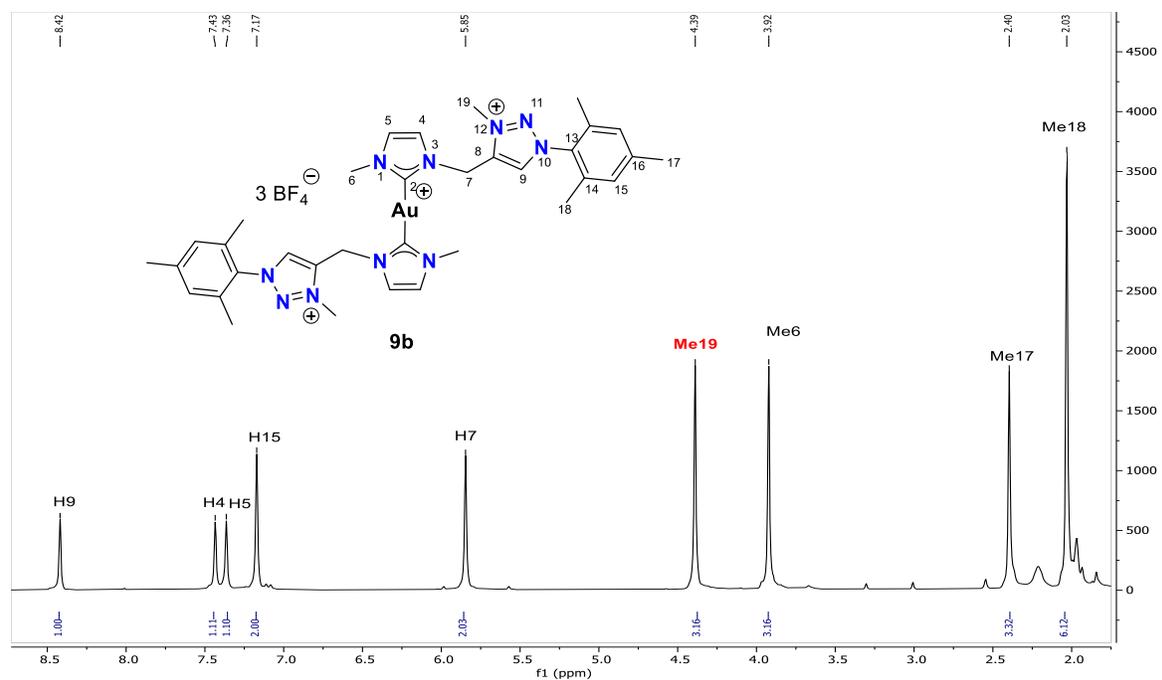


Figura 88. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de **9b** en CD_3CN .

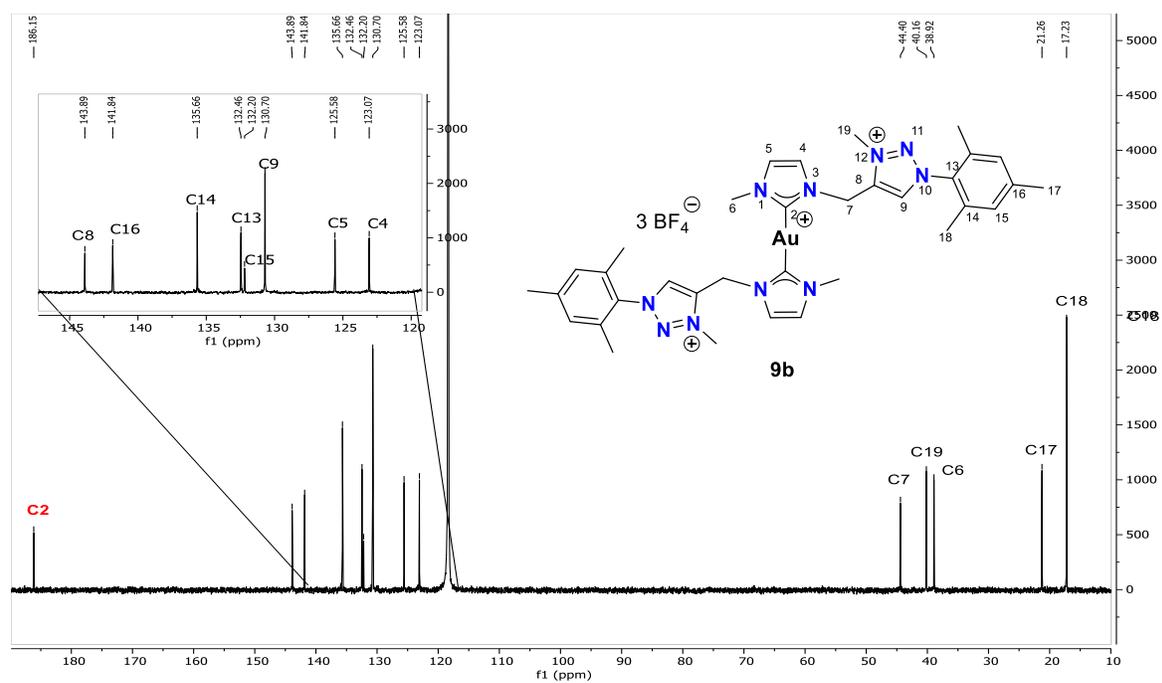


Figura 89. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de **9b** en CD_3CN .

3.3.2.2 Caracterización por difracción de rayos x de monocristal de los compuestos **8a**, **8b** y **9b**.

Mediante la técnica de cristalización por difusión con diclorometano y tetrahidrofurano se lograron obtener cristales adecuados para estudios de difracción de rayos x de monocristal del compuesto **8a**, en la Tabla 6 se presentan los datos cristalográficos y de refinamiento.

El compuesto cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial $I2/a$, los anillos de imidazol se encuentran coplanares, mientras que los anillos de triazolio se ubican cuasi perpendiculares a los anillos de imidazol con un ángulo cercano a los 90° , la distancia de enlace C2-Au1 es de 2.038 \AA , la geometría que adopta el centro metálico de oro es lineal y el ángulo formado entre ambos carbonos carbénicos y el átomo de oro es de 180° , Figura 90. La tabla 6 resume los datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura **8a**.

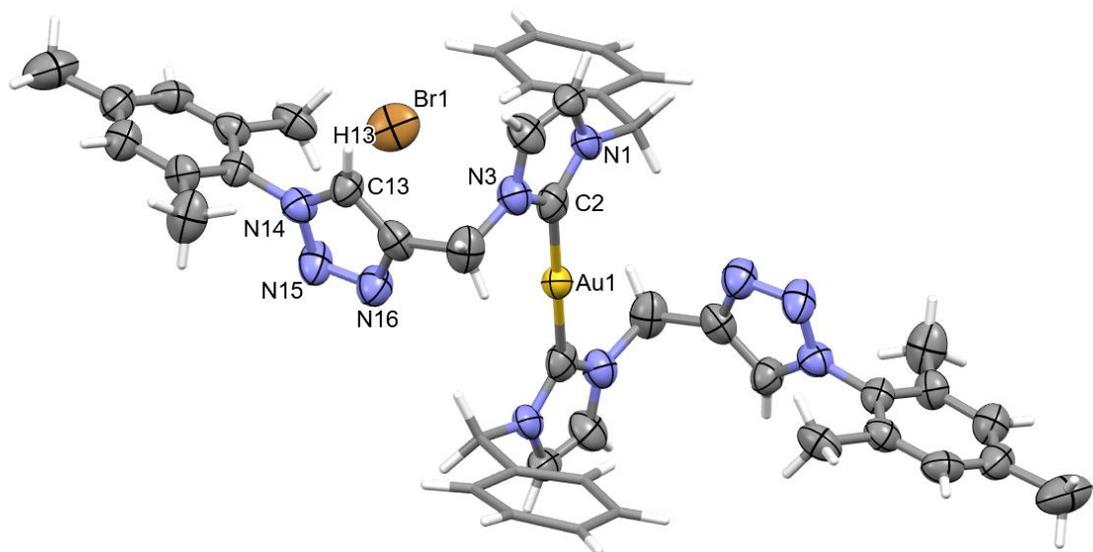


Figura 90. Estructura molecular del compuesto **8a**. Representación en barras y elipsoides al 40% para mayor claridad.

Tabla 6. Datos cristalográficos y datos de refinamiento del compuesto **8a**.

	8a
Fórmula empírica	C ₄₄ H ₄₈ AuBrN ₁₀ O ₂
Peso molecular	1023.78
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	I2/a
a/Å	19.115(2)
b/Å	11.0986(15)
c/Å	25.987(3)
α/°	90
β/°	92.425(12)
γ/°	90
Volumen/Å ³	5508.2(12)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.235
μ/mm ⁻¹	3.435
F(000)	2040.0
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Rango para la colecta de datos /°	6.276 a 59.084
Intervalo del índice	-26 ≤ h ≤ 18, -15 ≤ k ≤ 14, -34 ≤ l ≤ 34
Reflexiones colectadas	16983
Reflexiones independientes	6636 [R _{int} = 0.0571, R _{sigma} = 0.0842]
Datos/restricciones/parámetros	6636/0/247
GOF de F ²	0.963
Índices finales [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0856, wR ₂ = 0.2462
Índices finales [datos completos]	R ₁ = 0.1670, wR ₂ = 0.3327
Residuales/ e Å ⁻³	1.90/-1.77

Se obtuvieron cristales adecuados para la difracción del complejo **8b** mediante difusión en una mezcla de disolventes DCM-THF/Hexano. Cristalizó en un sistema triclínico con un grupo espacial P-1. Los anillo de imidazol se encuentran no coplanares, mientras que los grupos mesitilo se ubican cuasi coplanares. La distancia de enlace C2-Au1 es de 2.019 Å, la geometría que adopta el átomo metálico de oro es lineal ligeramente distorsionada con un ángulo de 178.57°, consistente con los reportado en la literatura Figura 91.^{43a,b} La tabla 7 resume los datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura molecular.

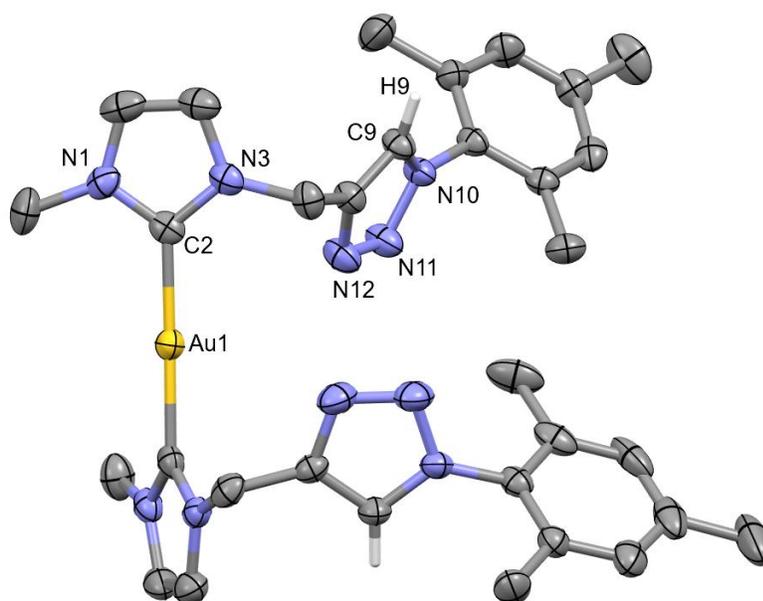


Figura 91. Estructura molecular del compuesto **8b**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 40%. Contraíón y algunos hidrógenos omitidos para mayor claridad.

Tabla 7. Datos cristalográficos y datos de refinamiento del compuesto **8b**.

	8b
Fórmula empírica	C ₃₂ H ₃₈ AuIN ₁₀
Peso molecular	886.59
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a/Å	8.9230(4)
b/Å	12.6988(6)
c/Å	15.6740(8)
α/°	73.260(4)

$\beta/^\circ$	80.365(4)
$\gamma/^\circ$	85.429(4)
Volumen/ \AA^3	1675.85(14)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.757
μ/mm^{-1}	5.349
F(000)	864.0
Radiación	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 Θ Rango para la colecta de datos / $^\circ$	6.324 a 58.94
Intervalo del índice	$-12 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 16, -20 \leq l \leq 21$
Reflexiones colectadas	19619
Reflexiones independientes	8058 [$R_{\text{int}} = 0.0430, R_{\text{sigma}} = 0.0574$]
Datos/restricciones/parámetros	8058/0/405
GOF de F^2	1.050
Índices finales [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0480, wR_2 = 0.1106$
Índices finales [datos completos]	$R_1 = 0.0657, wR_2 = 0.1245$
Residuales/ $e \text{\AA}^{-3}$	1.13/-2.55

Mediante la técnica de cristalización por difusión con DCM y THF se lograron obtener cristales adecuados para difracción de rayos x de monocristal del compuesto **9b**, Figura 92. La estructura cristalizó en un sistema triclinico con un grupo espacial P-1. Los anillos de imidazol se encuentran cuasi coplanares, mientras que los grupos mesitilo se ubican cuasi perpendiculares a los anillos de triazolio, la distancia de enlace C2-Au1 es de 2.011 Å, el centro metálico de oro adopta una geometría lineal distorsionada con un ángulo de 177.45°, valores

similares a los reportados en la literatura para este tipo de complejos.^{43a,b} La Tabla 8 resume los datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura molecular.

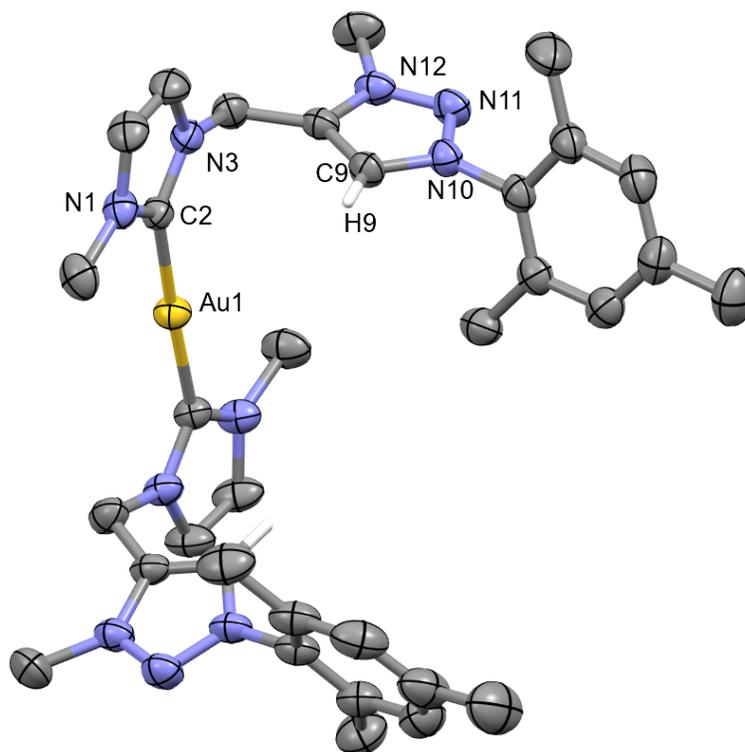


Figura 92. Estructura molecular del compuesto **9b**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 40%. Contraiones y algunos hidrógenos omitidos para mayor claridad.

Tabla 8. Datos cristalográficos y datos de refinamiento del compuesto **9b**.

	9b
Fórmula empírica	C ₃₄ H ₄₄ AuB ₃ F ₁₂ N ₁₀
Peso molecular	1050.19
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a/Å	9.6038(2)
b/Å	14.7652(5)
c/Å	17.0882(5)
α/°	68.359(3)
β/°	77.804(2)
γ/°	72.235(2)
Volumen/Å ³	2131.56(11)
Z	2
ρ _{calc} /cm ³	1.636

μ/mm^{-1}	3.542
F(000)	1040.0
Radiación	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
2θ Rango para la colecta de datos / $^\circ$	6.08 a 59.52
Intervalo del índice	$-13 \leq h \leq 12, -20 \leq k \leq 20, -23 \leq l \leq 23$
Reflexiones colectadas	114373
Reflexiones independientes	11555 [$R_{\text{int}} = 0.0406, R_{\text{sigma}} = 0.0234$]
Datos/restricciones/parámetros	11555/0/551
GOF de F^2	1.087
Índices finales [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0374, wR_2 = 0.0960$
Índices finales [datos completos]	$R_1 = 0.0530, wR_2 = 0.1077$
Residuales/ $e \text{ \AA}^{-3}$	1.63/-0.76

3.3.3 Síntesis de complejos heterotrimetálicos de Au(I) y Pd(II) 11a y 11b.

El compuesto **9a** se hizo reaccionar con el dímero de cloruro de alil paladio en THF seco a -78°C en agitación durante 2 horas con el fin de obtener complejos heterotrimetálicos de oro y paladio del tipo **11a** y **11b**, Figura 93.

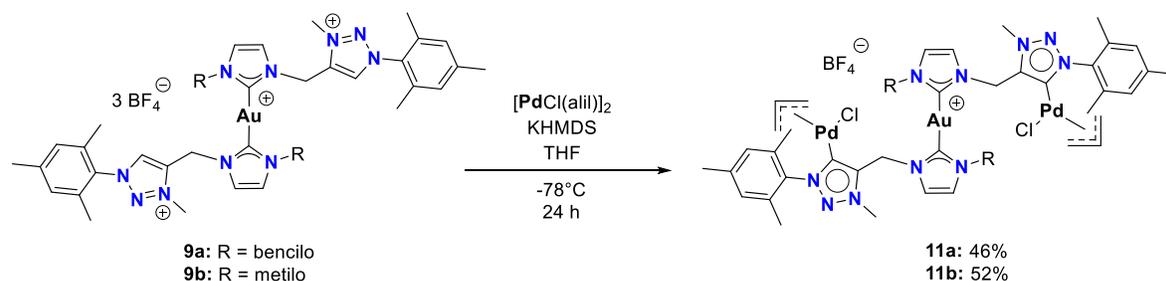


Figura 93. Ruta de síntesis de complejos trimetálicos de oro(I) y paladio(II).

3.3.3.1 Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos heteroditópicos 11a y 11b.

El espectro de RMN de ^1H de **11a** muestra una señal simple en 7.99 ppm correspondiente al protón H5 del anillo de imidazol. Las señales sobrepuestas del fragmento fenilo H8-H10, el protón H4 y los protones meta H19 se localizan entre 6.88 y 7.03 ppm. Los protones metilénicos H11a, H11b y H6a, H6b aparecen como sistemas AB en 5.88 ppm y en 5.32 ppm, respectivamente. Las correspondientes señales del grupo alilo H24a, H24b, H25, H26a y H26b aparecen en 2.83, 1.85, 4.88, 3.90 y 2.52 ppm, respectivamente. Finalmente, las señales de los grupos metilo

Me21 y Me22 del grupo mesitilo y Me23 del anillo de triazol se observan en 2.37, 1.90 y 4.54 ppm, respectivamente, Figura 94. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a frecuencias altas se observan un par de señales correspondientes a los carbonos carbénicos C2 y C13 en 175.6 y 162.8 ppm respectivamente, a frecuencias bajas se observan tres señales pertenecientes a los tres carbonos del fragmento alilo C24, C25 y C26 en 56.3, 118.4, 59.1 ppm, respectivamente, Figura 95.

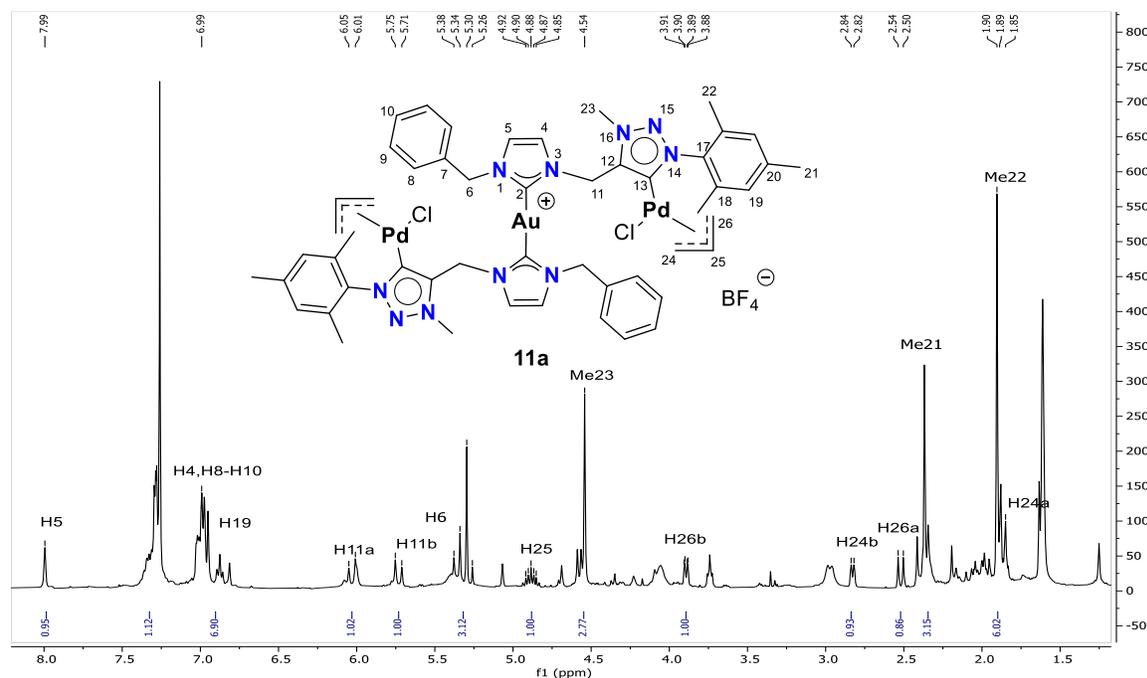


Figura 94. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de **11a** en CDCl_3 .

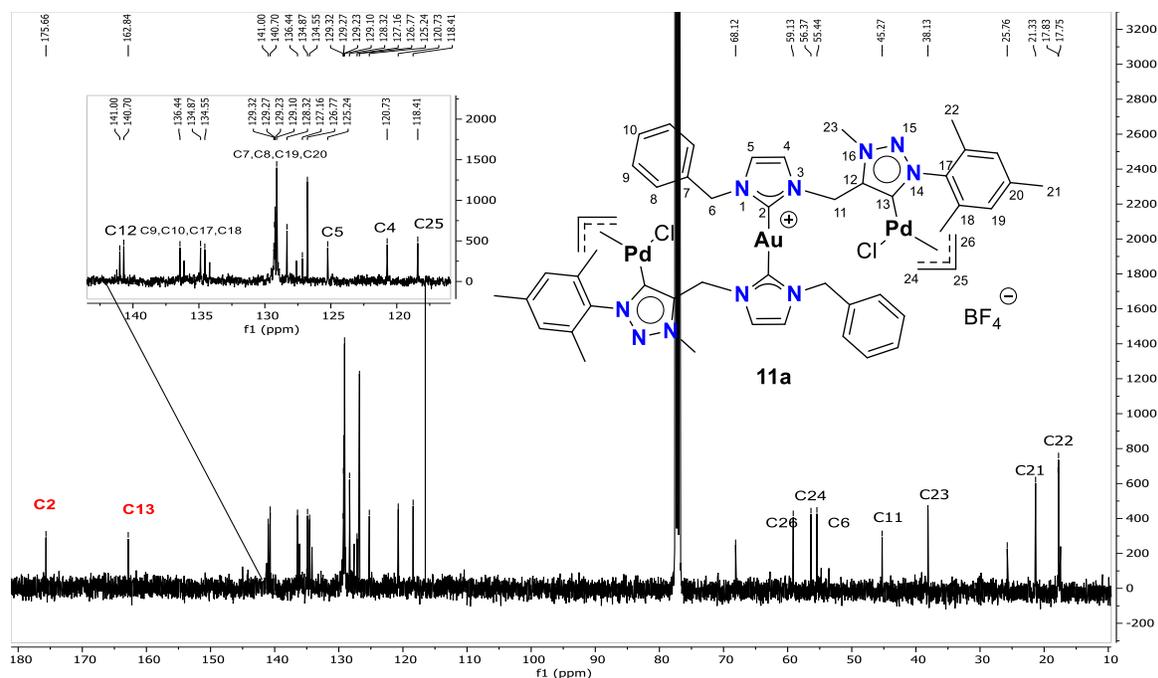


Figura 95. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de **11a** en CDCl_3 .

Siguiendo la metodología descrita para la obtención de **11a** se obtuvo el derivado del complejo bimetalico de oro y paladio **11b** a partir del compuesto **9b**. En el espectro de RMN de ^1H **11b** se observa una señal simple en 7.75 ppm correspondiente al protón H5 del anillo de imidazol, las señales sobrepuestas del protón H4 y los protones meta H15 se localizan entre 6.98 y 7.04 ppm. Los protones metilénicos H7a, H7b aparecen como sistemas AB en 5.65 ppm. Las correspondientes señales del grupo alilo H20a, H20b, H21, H22a y H22b aparecen en 1.91, 2.87, 4.96, 2.61 y 4.04 ppm, respectivamente. Finalmente, las señales de los grupos metilo Me17 y Me18 del grupo mesitilo y Me23 del anillo de triazol se observan en 2.38, 1.93 y 4.44 ppm, respectivamente, Figura 96. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan dos señales pertenecientes a los carbonos carbénicos C2 y C9 en 174.1 y 162.4 ppm, las señales del fragmento alilo C20, C21 y C22 en 56.4, 118.2, 58.65 ppm, respectivamente, Figura 97.

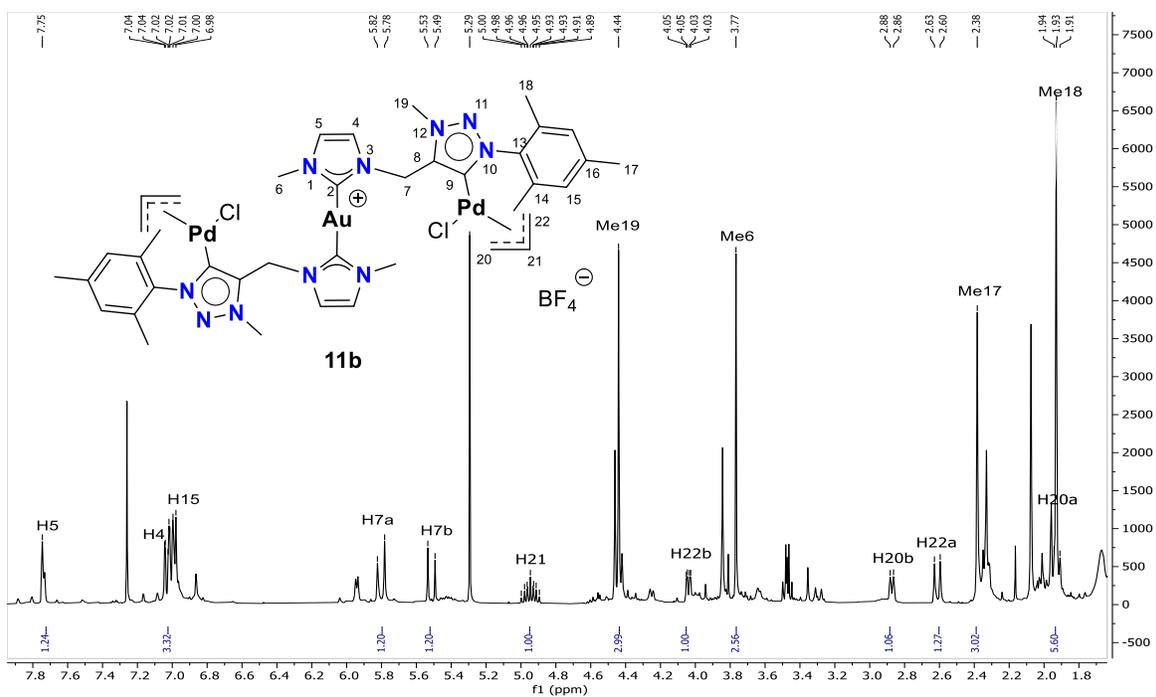


Figura 96. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de 11b en CDCl_3 .

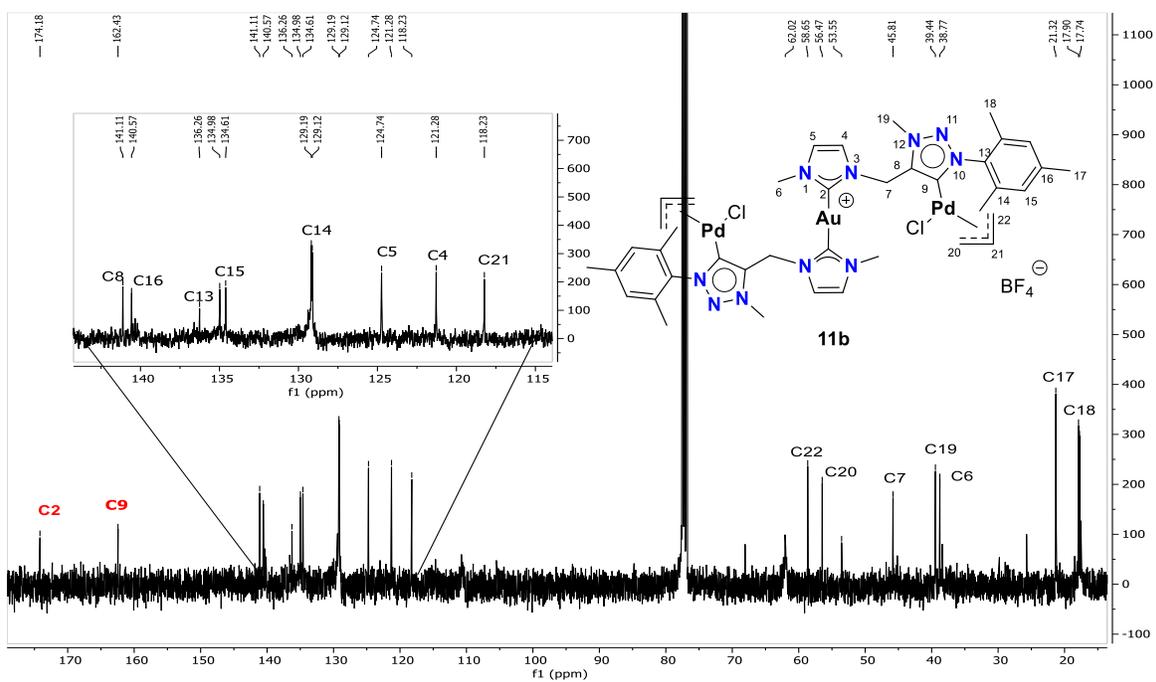


Figura 97. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100MHz) de 11b en CDCl_3 .

3.3.4 Posibles aplicaciones catalíticas de los complejos 11a y 11b.

Las reacciones de acoplamiento que permiten la formación catalítica de enlaces C-C o C-X (X = B, N, O) han revolucionado la síntesis química permitiendo obtener compuestos orgánicos complejos a partir de componentes más sencillos. El paradigma dominante en catálisis química es el uso de catalizadores homogéneos monometálicos de “actividad única”, adaptando los ligantes a su alrededor para modificar la reactividad del centro metálico. En algunos casos la reactividad catalítica puede ser accesible con metales abundantes y más económicos que no son tan comunes de usar en acoplamientos cruzados, en otros casos, esto conlleva algunas complicaciones. Uno de los enfoques alternativos dentro de la catálisis química es el uso de catalizadores heterometálicos, es decir, catalizadores que posean al menos dos metales de diferente naturaleza con el fin de realizar dos procesos catalíticos en un mismo seno de reacción. La literatura refiere este tipo de procesos como “catálisis heterometálica”, “catálisis de dos componentes”, “Reacciones co-catalizadas”, “catálisis cooperativa/asistida” o “catálisis dual”.^{46e,c}

La catálisis bimetálica es una estrategia muy útil para desarrollar reacciones químicas que son imposibles de realizar con un catalizador monometálico, además de ofrecer atractivas ventajas medioambientales y económicas. Un punto esencial para que el proceso se lleve a cabo es que ambos metales estén conectados por un paso de transmetalación en dos ciclos catalíticos diferentes.

En este apartado se presenta una breve exploración sobre el posible uso de los complejos sintetizados **11a** y **11b**, estos complejos heterometálicos poseen al menos dos átomos metálicos de distinta naturaleza, siendo oro(I) y paladio(II). La química independiente del oro y del paladio se ha desarrollado ampliamente a lo largo de los años, sin embargo, se conoce muy poco sobre la reactividad del oro y el paladio juntos en reacciones catalíticas duales. El primer ejemplo de este tipo de catálisis se originó en 2009, fue nombrado “catálisis catalizada” y desarrollado por Blum y colaboradores.^{46g} En este tipo de mecanismo, el ciclo catalítico del paladio únicamente puede comenzar una vez que el ciclo catalítico del oro ha iniciado.

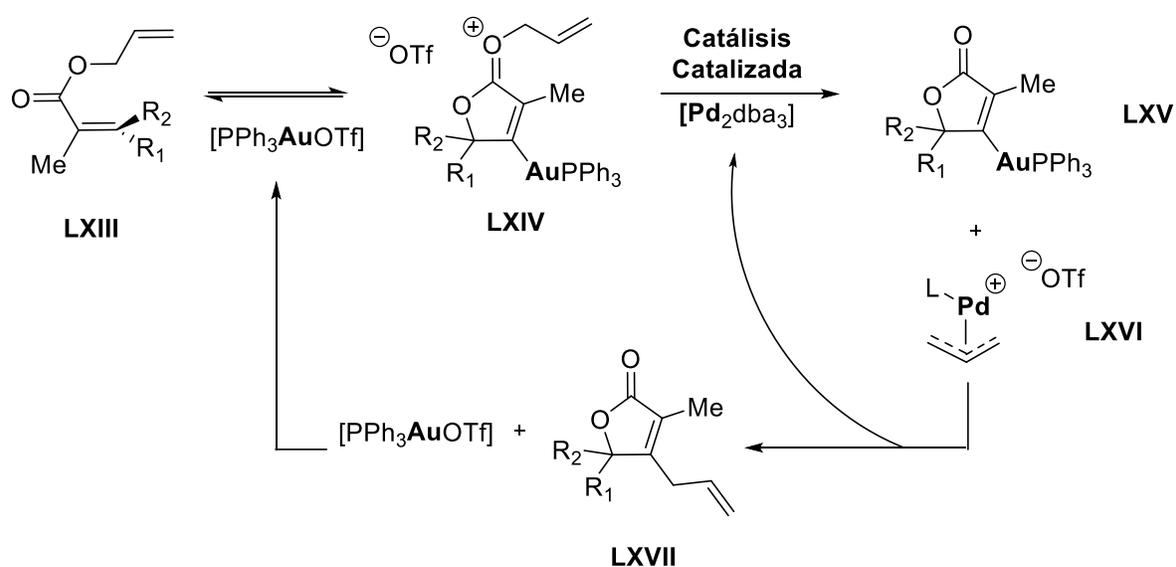


Figura 98. Mecanismo propuesto de catálisis cooperativa para el binomio oro/paladio.

Los autores anticipan que el reordenamiento catalizado por Au del alenoato **LXIII** producirá el alil oxonio **LXIV**. Sugieren hipotéticamente que este reordenamiento permitirá un aumento en la reactividad del éster hacia la desalilación por Pd(0) debido al aumento de la velocidad de adición oxidativa de Pd(0) hacia sustratos alílicos con grupos salientes catiónicos. La subsecuente transmetalación entre un complejo vinílico de oro **LXV** y un complejo alílico de paladio **LXVI** seguida de la formación de un enlace carbono-carbono mediante una eliminación reductiva

completará ambos ciclos catalíticos y formará el butenólido sustituido **LXVII**, Figura 98.

En 2011 Hirner y colaboradores^{46b} reportan la carboestanilación de alquinos mediante el uso cooperativo de centros metálicos de Au y Pd. Proponen que el uso dual de catalizadores de Au y Pd podría efectuar una reacción de carboestanilación en la que un enlace estaño-carbono podría romperse y añadirse a través de un enlace múltiple carbono-carbono. Evaluaron su hipótesis al estudiar la catálisis cooperativa Au/Pd en la adición de organoestaños junto con alquinos eléctricamente deficientes, Figura 99.

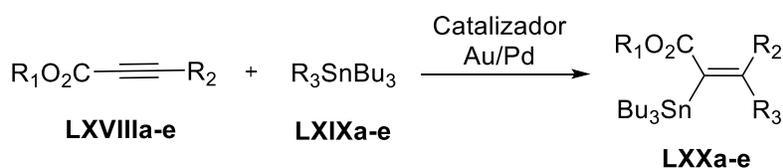


Figura 99. Productos representativos de carboestanilación catalizados por oro y paladio.

La reacción catalítica de vinilestanilación de alquinos en presencia de Pd da como resultado productos de doble adición. En un intento de carboestanilación de alquinos en presencia de un catalizador de Au, pero en ausencia de Pd, la reacción no produce ningún producto. Estos resultados proveen información al mostrar que las reacciones catalizadas por dos metales en las que interviene el oro, permiten una reactividad y una selectividad diferentes de las de sus homólogas catalizadas por un solo metal, Figura 100.

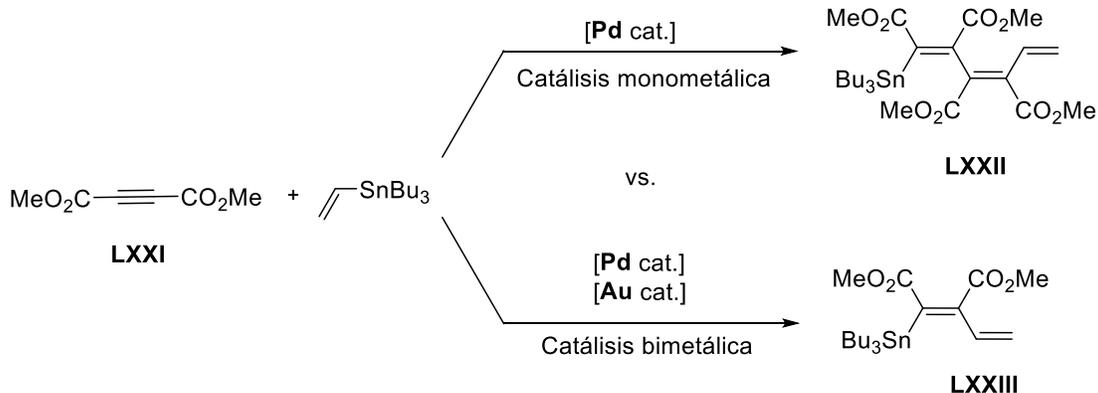


Figura 100. Contraste entre la carboestanilación de alquinos catalizada sólo por paladio y por doble catalizador oro/paladio.

Al-Amin y colaboradores^{46h} realizaron estudios quimioselectivos de tres sistemas catalíticos: sistema cooperativo Au/Pd, sistema de Au en solitario y sistema de Pd en solitario. El tratamiento del compuesto **LXXIX** con el catalizador cooperativo de Au/Pd da exclusivamente el producto **LXXX** a partir de la activación del éster alílico en la posición 1, la ciclación y posterior transferencia por acoplamiento cruzado de dicho grupo alílico al esqueleto de carbono, Figura 101. El éster alílico en la posición 4 permaneció intacto, además, la reacción fue altamente regioselectiva hacia la formación del anillo de 6 miembros exclusivamente.

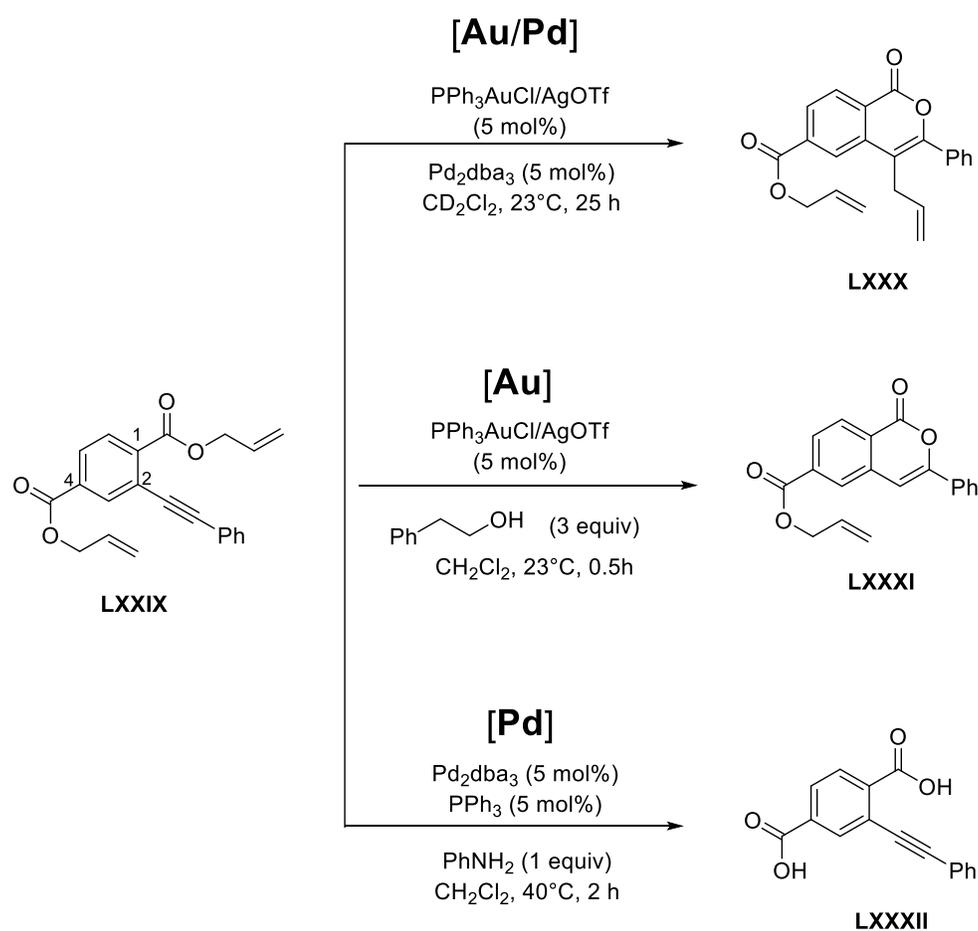


Figura 101. Quimioselectividad de sistemas catalíticos: Au/Pd (arriba), exclusivamente Au (medio), exclusivamente Pd (abajo).

El estudio mecanístico muestra que únicamente el éster alílico en la posición 1 reaccionó mostrando selectividad hacia este grupo éster que se convierte en un electrófilo mejorado a través de la formación de un oxocarbenio (**LXXIX''**) tras la ciclación inducida por Au, Figura 102.

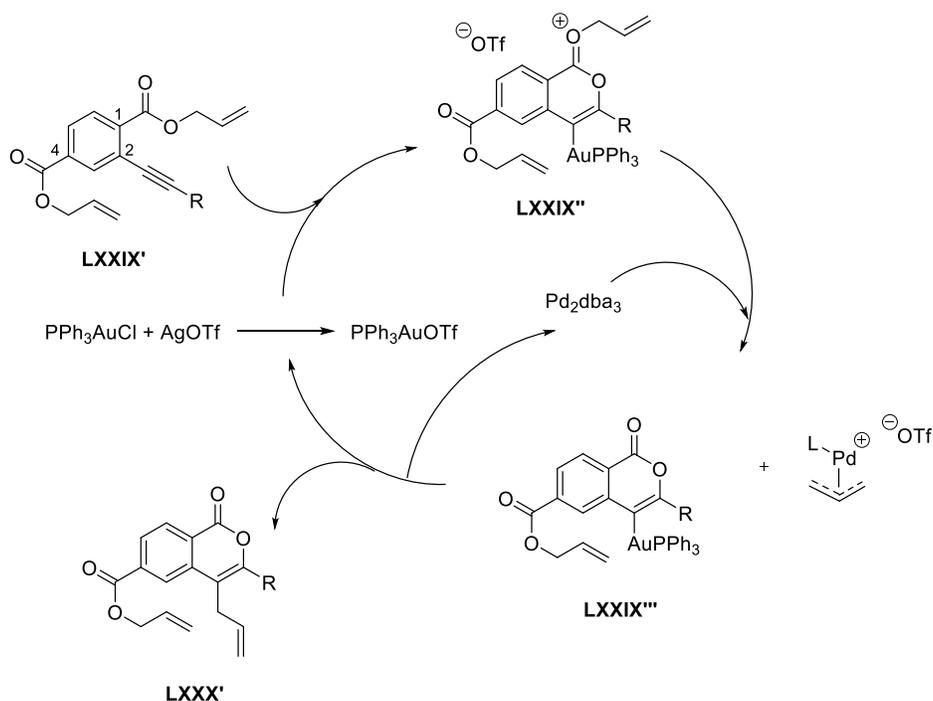


Figura 102. Ciclo catalítico dual mostrando el origen de la quimioselectividad en este estudio.

Los estudios catalíticos bimetálicos continúan en constante desarrollo, se pretende el desarrollo de la compatibilidad y reactividad de distintos metales que actúen en conjunto optimizando condiciones de reacción en transformaciones orgánicas. Los estudios de mecanismos de reacción obtenidos a través de la investigación de los ciclos catalíticos de Au/Pd permitirá impulsar diversas reacciones catalizadas por Pd y Au por separado, además de reacciones de catálisis cooperativa de Au/Pd. Una gran parte de la literatura sobre catálisis bimetálica aplicada a la formación de enlaces C-C y C-X (X = B, N, O) consiste en interconectar la catálisis clásica del Pd con nucleófilos organometálicos generados catalíticamente.

3.4 Conclusiones

- ✦ La síntesis y caracterización de complejos biscarbénicos de Au(I) de tipo NHC-Au-NHC (**8a** y **8b**) se logró a partir de las sales híbridas de imidazolio-triazol **3a** y **3b** efectuando desprotonaciones selectivas y metalación *in situ* utilizando KHMDS como base y AuCl(SMe₂) como fuente del metal.
- ✦ La metilación a los respectivos anillos de triazol de **8a** y **8b** generó los compuestos **9a** y **9b** a los que se les efectuó un segundo paso de metalación con [PdCl(alil)]₂ y KHMDS como base, obteniendo como resultado los complejos heteroditópicos **11a** y **11b**. Todas las moléculas fueron caracterizadas mediante espectroscopía de RMN de ¹H y ¹³C. En el caso de los complejos **8a**, **8b** y **9b** fue posible su caracterización por difracción de rayos x de monocristal.
- ✦ El estudio del arte del posible uso de los complejos heterometálicos de Au/Pd resalta los estudios mecanísticos que involucran dos ciclos catalíticos interconectados por un proceso de transmetalación. Los procesos de catálisis cooperativa se encuentran aún en desarrollo, se pretende ampliar la gama de binomios metálicos para su aplicación en transformaciones orgánicas.

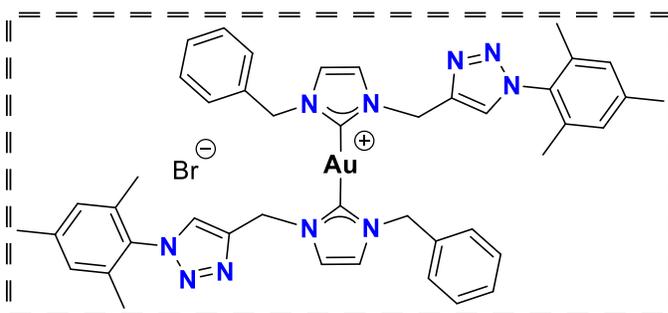
3.5 Sección experimental

3.5.1 Generalidades

Las reacciones se llevaron a cabo utilizando material de vidrio previamente secado en estufa a 100°C. Para la cromatografía en columna flash se utilizó gel de sílice Whatman 60 (tamaño de partícula 230-400 Å) y sistemas de gradiente con disolventes previamente destilados y secados por métodos estandarizados (THF con Na/benzofenona, DCM y CH₃CN con CaH₂). Los disolventes se eliminaron por evaporación a presión reducida en un evaporador rotativo BUCHI R-205. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protón (¹H) [400 MHz] y carbono ¹³C{¹H} [100 MHz] se obtuvieron en un equipo NMR Bruker Ascend (400 MHz) utilizando disolventes deuterados comerciales como cloroformo (CDCl₃), acetonitrilo (CD₃CN) y dimetilsulfóxido (DMSO-d₆). Para todos los espectros de RMN de ¹H se utilizó la señal residual de cada disolvente deuterado como referencia. Las difracciones de rayos X, se obtuvieron con un difractómetro Agilent Gemini usando radiación Mo Ka (λ=0.71073 Å). Los datos se integraron, escalaron, clasificaron y promediaron utilizando el paquete de software CrysAlisPro. Las estructuras se resolvieron usando métodos directos, usando SHELX 2014 y refinadas por mínimos cuadrados de matriz completa contra F². Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos. Los análisis elementales se obtuvieron con un aparato Thermo Finnegan CHNSO-1112 y un instrumento Perkin Elmer Serie II CHNS/O 2400.

3.5.2 Síntesis de compuestos

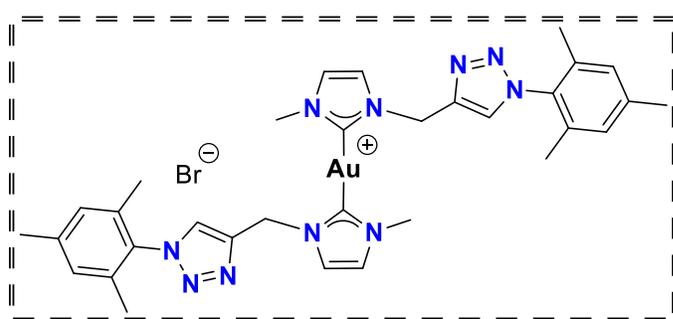
3.5.2.1 Síntesis de complejos biscarbénicos de oro 8a, 8b, 9a y 9b.



Síntesis de complejo biscarbénico de oro **8a**. La sal **3a** (0.050 g, 0.114 mmol), hexametildisililazida de potasio (KHMDS, 0.029 g, 0.148 mmol), y cloro(dimetilsulfuro)oro(I) (0.016 g,

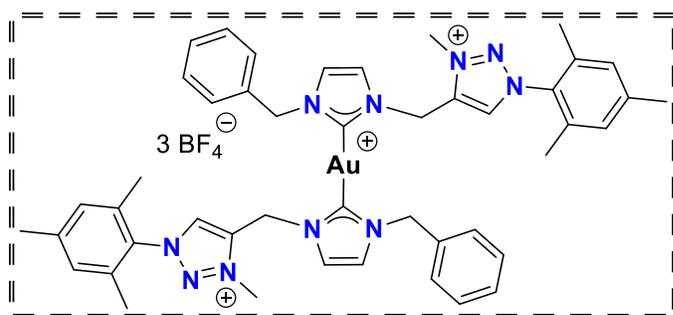
0.06 mmol) se cargaron en un matraz Schlenk purgado con nitrógeno. Se añadió THF seco (7 mL) a -78 °C, y la mezcla de reacción se agitó durante 24 horas

mientras alcanzaba la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se extrajo con 10 mL de diclorometano (DCM) y se filtró con cánula, y la disolución se evaporó y se secó al vacío para obtener el producto bruto como sólido blanco. Se obtuvo **8a** puro en un 53% de rendimiento después de lavarlo con THF (2 x5 mL) (0.083 g, 0.083 mmol). **RMN de ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.42 (s, 1H, H13), 7.72 (s, 1H, H5), 7.33 – 7.16 (m, 6H, H4, H8, H9, H10), 6.93 (s, 2H, H19), 5.90 (s, 2H, H11), 5.36 (s, 2H, H6), 2.34 (s, 3H, H21), 1.86 (s, 6H, H22). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100 MHz, CDCl_3) δ = 184.1 (C2), 142.1 (C12), 140.0 (C20), 135.6 (C7), 134.8 (C18), 133.2 (C17), 129.0 (C9), 129.0 (C19), 128.5 (C10), 127.4 (C8), 126.5 (C13), 122.6 (C4), 121.7 (C5), 54.8 (C6), 46.0 (C11), 21.1 (C21), 17.3 (C22).



Síntesis de complejo biscarbénico **8b**. Siguiendo el mismo procedimiento que para el complejo **8a**, se cargaron en un matraz Schlenk la sal **3b** (0.050 g, 0.138 mmol), hexametidisililazida

de potasio (KHMDS, 0.035 g, 0.179 mmol) y cloro(dimetilsulfuro)oro(I) (0.020 g, 0.07 mmol) para dar el producto como sólido blanco. Rendimiento: 0.041 g (0.048 mmol, 72%). **RMN de ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.46 (s, 1H, H9), 7.70 (s, 1H, H4), 7.02 (s, 1H, H5), 6.89 (s, 2H, H15), 5.88 (s, 2H, H7), 3.94 (s, 3H, H6), 2.31 (s, 3H, H17), 1.83 (s, 6H, H18). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100 MHz, CDCl_3) δ = 184.2 (C2), 142.3 (C8), 140.0 (C16), 134.8 (C14), 133.2 (C13), 129.0 (C15), 126.6 (C9), 122.7 (C5), 122.4 (C4), 45.8 (C7), 38.4 (C6), 21.1 (C17), 17.4 (C18).



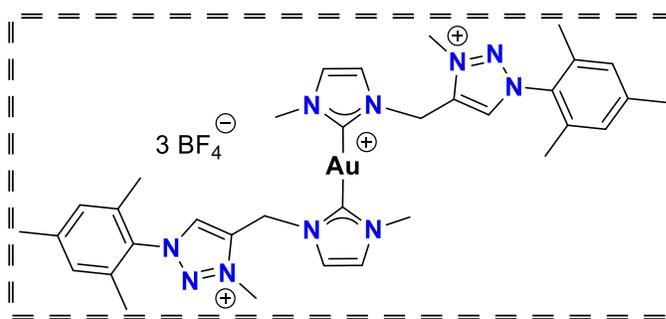
Síntesis del complejo biscarbénico de oro metilado **9a**. A un matraz Schlenk secado en estufa se cargó tetrafluoroborato de trimetiloxonio (0.022 g, 0.149 mmol), complejo **8a** (0.045 g,

0.045 mmol) y diclorometano seco (6 mL) y se agitó durante 24 horas. Una vez

completado el tiempo, la suspensión final se filtró por cánula y la disolución se secó al vacío. El residuo se lavó con éter dietílico (2 x 5 mL) y se secó para obtener el producto como un sólido amarillento. Rendimiento: 0.048 g (0.040 mmol, 90%).

RMN de ^1H (400 MHz, CD_3CN) δ = 8.42 (s, 1H, H13), 7.44 (d, J = 1.9 Hz, 1H, H5), 7.39 (d, J = 1.9 Hz, 1H, H4), 7.32 (m, 5H, H8, H9, H10), 7.18 (s, 2H, H19), 5.83 (s, 2H, H11), 5.38 (s, 2H, H6), 4.34 (s, 3H, H23), 2.41 (s, 3H, H21), 2.01 (s, 6H, H22).

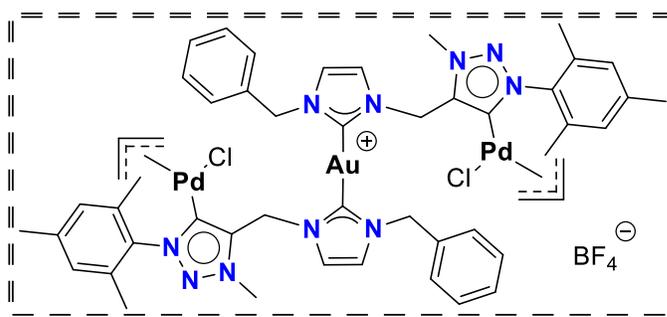
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3) δ = 185.1 (C2), 143.7 (C12), 141.4 (C20), 135.8 (C7), 134.2 (C18), 132.3 (C17), 129.8 (C9), 129.2 (C19), 128.2 (C10), 126.8 (C8), 126.5 (C13), 124.4 (C4), 123.3 (C5), 55.2 (C6), 46.9 (C11), 40.2 (C23), 21.1 (C21), 17.2 (C22).



Síntesis de complejo biscarbénico de oro metilado **9b**. Siguiendo el mismo procedimiento que para el complejo **9a**, se cargó el complejo **8b** (0.050 g, 0.059 mmol), tetrafluoroborato de trimetiloxonio

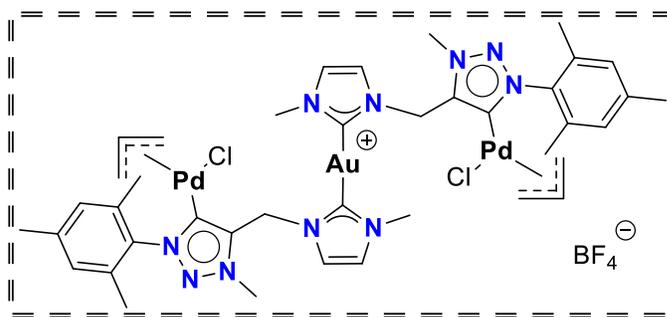
(0.029 g, 0.196 mmol), y diclorometano seco (6 mL) en un sistema Schlenk y se agitó durante 24 horas. Para dar el producto como un sólido amarillento. Rendimiento: 0.045 g (0.043 mmol, 73%). **RMN de ^1H** (400 MHz, CD_3CN) δ = 8.42 (s, 1H, H9), 7.43 (s, 1H, H4), 7.36 (s, 1H, H5), 7.17 (s, 2H, H15), 5.85 (s, 2H, H7), 4.39 (s, 2H, H19), 2.39 (s, 2H, H6), 2.03 (s, 3H, H17), 1.83 (s, 6H, H18). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100 MHz, CD_3CN) δ = 186.1 (C2), 143.8 (C8), 141.8 (C16), 135.6 (C14), 132.4 (C13), 132.2 (C15), 130.7 (C9), 125.5 (C5), 123.0 (C4), 44.4 (C7), 40.1 (C19), 38.9 (C6), 21.2 (C17), 17.2 (C18).

3.5.2.2 Síntesis de complejos heterotrimetálicos **11a** y **11b**.



Síntesis de complejo trimetálico de oro-paladio **11a**. El complejo **9a** (0.020 g, 0.017 mmol), hexametildisililazida de potasio (KHMDs, 0.008 g, 0.045 mmol) y dímero de cloruro de alilo paladio

(0.006 g, 0.017 mmol) se cargaron en un matraz Schlenk purgado con nitrógeno. Se añadió THF seco (7 mL) a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, y la mezcla de reacción se agitó durante 24 horas. La mezcla de reacción se extrajo con 10 mL de diclorometano (DCM) y se filtró por cánula, y la solución se evaporó y se secó al vacío para obtener el producto como un sólido marrón. Rendimiento: 46% (0.010 g, 0.007 mmol). **RMN de ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.99 (s, 1H, H5), 7.29 (s, 1H, H4), 6.99 (m, 7H, H8, H9, H10, H19), 6.03 (d, J = 16.8 Hz, 1H, H11a), 5.73 (d, J = 16.5 Hz, 1H, H11b), 5.41 – 5.23 (m, 2H, H6), 4.88 (m, 1H, H25), 4.54 (s, 3H, H23), 3.89 (dd, J = 7.6, 2.3 Hz, 1H, H26b), 2.83 (d, J = 7.5 Hz, 1H, H24b), 2.52 (d, J = 13.3 Hz, 1H, H26a), 2.36 (s, 3H, H21), 1.90 (s, 6H, H22), 1.87 (d, J = 12.2 Hz, 1H, H24a). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100 MHz, CDCl_3) δ = 175.66 (C2), 162.84 (C13), 141.00 (C12), 140.70 (C18), 136.44 (C9), 134.87 (C17), 129.32 (C10), 129.27 (C20), 129.10 (C19), 128.32 (C7), 126.77 (C8), 125.24 (C5), 120.73 (C4), 118.41 (C25), 59.13 (C26), 56.37 (C24), 55.44 (C6), 45.27 (C11), 38.13 (C23), 21.33 (C21), 17.75 (C22).



Síntesis de complejo trimetálico de oro-paladio **11b**. Siguiendo el mismo procedimiento que para el complejo **11a**, se cargó el complejo **9b** (0.026 g, 0.025 mmol), hexametildisilazano de potasio (KHMDs, 0.014 g, 0.068 mmol) y dímero de cloruro de alilo paladio (0.009 g, 0.025 mmol) en un sistema Schlenk y se agitó durante 24 horas. Para dar el producto como sólido marrón. Rendimiento: 0.028 g (0.022 mmol, 52%). **RMN de ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.75 (s, 1H, H5), 7.08 – 6.92 (m, 3H, H4, H15), 5.80 (d, J

= 16.5 Hz, 1H, H7a), 5.51 (d, $J = 16.6$ Hz, 1H, H7b), 4.95 (tt, $J = 13.2, 7.4$ Hz, 1H, H21), 4.44 (s, 3H, H19), 4.04 (dd, $J = 13.3$ Hz, 7.6 Hz, H22b), 3.77 (s, 3H, H6), 2.87 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, H20b), 2.61 (d, $J = 13.3$ Hz, 1H, H22a), 2.38 (s, 3H, H17), 1.93 (s, 6H, H18), 1.92 (d, $J = 13.3$ Hz, 1H, H20a). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100 MHz, CDCl_3) δ = 174.18 (C2), 162.43 (C9), 141.11 (C8), 140.57 (C16), 134.98 (C13), 129.19 (C15), 129.12 (C14), 124.74 (C5), 121.28 (C4), 118.23 (C21), 58.65 (C22), 56.47 (C20), 45.81 (C7), 39.44 (C19) 38.77 (C6), 21.32 (C17), 17.74 (C18).

Capítulo 4

Complejos de Pd(II) de tipo quelato: Síntesis y aplicaciones catalíticas

4.1 Complejos quelato con sales mixtas

Con la exitosa síntesis secuenciada de los complejos heterometálicos de oro/paladio, decidimos explorar si la desprotonación completa de las sales de azolio mixtas **4a** y **4b** podría conducir a la generación de especies metálicas quelato NHC/MIC. Después de la revisión bibliográfica correspondiente, descubrimos que el tratamiento de **4a** y **4b** con exceso de KHMDS y medio equivalente de $[\text{Pd}(\text{alil})\text{Cl}]_2$ es capaz de producir complejos biscarbénicos quelato.^{44d}

En busca de una posible aplicación catalítica de los complejos sintetizados, nos encontramos escasos reportes referentes al uso de catalizadores conteniendo átomos metálicos de paladio en la hidrosililación de alquinos.⁴⁷ La literatura cuenta con una extensa variedad de estudios relacionados con la hidrosililación de alquinos terminales mediante el uso de complejos de rodio(I) predominantemente.⁴⁸ El rodio es un metal escaso y sumamente costoso a diferencia del paladio. Debido a la relevancia de los vinilsilanos como bloques de construcción versátiles en la síntesis orgánica, el desarrollo de metodologías eficientes y selectivas para su preparación es un tema de investigación continua.⁴⁹ Entre los diversos enfoques para la construcción de enlaces C-Si, las hidrosililaciones de alquinos terminales catalizadas por metales surgen como un método ideal para preparar vinilsilanos. A pesar de la relevancia de este proceso, el control preciso de la regioselectividad y la estereoselectividad de esta reacción sigue siendo un paso clave, ya que la hidrosililación de alquinos suele producir una mezcla de isómeros *Z*, *E* y α , Figura 103.⁵⁰

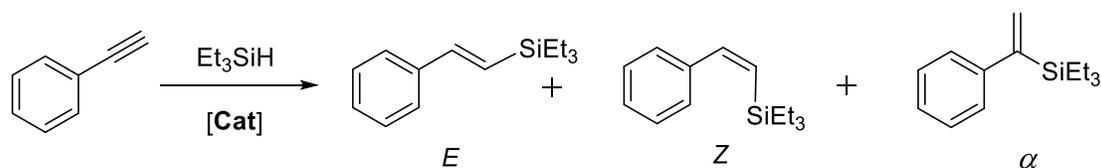


Figura 103. Esquema de síntesis de vinilsilanos mediante la hidrosililación de alquinos terminales y sus respectivos regioisómeros (*E*, *Z* y α).

Además, para continuar comprobando el potencial catalítico de los complejos quelato y debido a la relevancia de los procesos de acoplamiento cruzado en la construcción de nuevos enlaces C-C,⁵¹ se pretende evaluar su eficacia en la formación de derivados de bifenilo, utilizando reactivos organoclorados como sustratos.

4.2 Objetivos

Sintetizar y caracterizar una serie de complejos organometálicos quelato de Pd(II) que contengan ligantes híbridos con imidazol-2-ilidenos y triazol-5-ilidenos, así como evaluar su actividad catalítica en reacciones orgánicas.

4.2.1 Objetivos específicos

- ✿ A partir de las sales híbridas **4a** y **4b** descritas en el capítulo 2, realizar desprotonaciones y metalaciones *in situ* usando como base bis(trimetilsilil)amida de potasio (KHMDs) y como fuente de metal $[\text{PdCl}(\text{alil})]_2$ para obtener especies organometálicas quelato del tipo NHC-Pd-MIC.
- ✿ Caracterizar los complejos sintetizados mediante técnicas de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, análisis elemental y difracción de rayos x (en caso de obtener cristales adecuados para el análisis).
- ✿ Investigar y estudiar la efectividad catalítica de los complejos de Pd en reacciones de hidrosililación de alquinos terminales y reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura utilizando sustratos organoclorados.

4.3 Resultados y discusiones

4.3.1 Síntesis de complejos biscarbénicos de Pd(II) 10a y 10b.

Con el fin de obtener nuevos complejos organometálicos, se optó por una nueva estrategia de metalación de las sales híbridas. La técnica consistió en hacer reaccionar el compuesto **4a** y su análogo **4b** con cloruro de alil paladio(II) y KHMDS (con los equivalentes adecuados para desprotonar ambos anillos heterocíclicos) en THF anhidro a -78°C con agitación constante durante 24 horas, con la idea de generar complejos quelato de paladio, permitió obtener los complejos **10a** y **10b**, respectivamente, Figura 104.

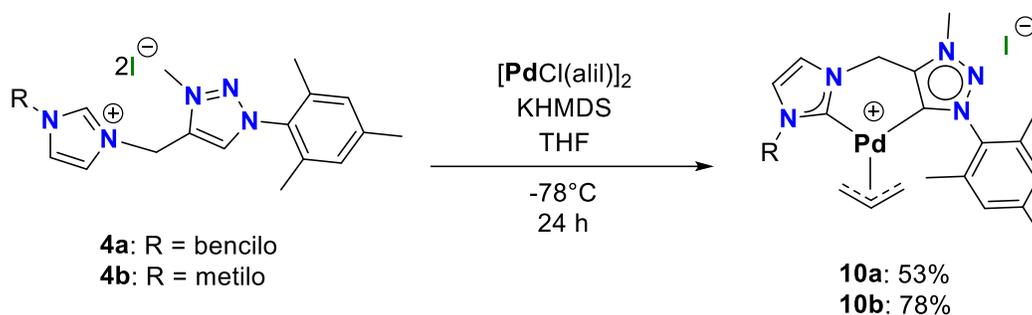


Figura 104. Ruta de síntesis de complejos quelato de paladio(II).

4.3.1.1 Caracterización por RMN de los complejos biscarbénicos de Pd(II).

El espectro de RMN de ^1H de **10a** muestra una señal simple correspondiente al protón H5 del anillo de imidazol en 8.47 ppm, un conjunto de señales sobrepuestas pertenecientes a los protones H4 del anillo de imidazol y los protones H9 del fragmento fenilo, un conjunto de señales sobrespuestas propias de los protones meta H19 y los protones H8 y H10 del fragmento fenilo. Los protones metilénicos H11a, H11b y H6a, H6b aparecen como sistemas AB en 6.18 ppm ($J = 16.3$ Hz), y 5.32 ppm ($J = 16.3$ Hz), respectivamente. Las correspondientes señales del grupo alilo H24a, H24b, H25, H26a y H26b aparecen en 2.53, 2.83, 4.88, 1.87 y 3.91 ppm ($J = 13.3$ Hz; $J = 7.6, 2.1$ Hz; $J = 13.3$ Hz, 7.4 Hz; $J = 13.5$ Hz; $J = 7.4, 2.4$ Hz), respectivamente. Finalmente, las señales de los grupos metilo Me21 y Me22 del grupo mesitilo y Me23 del anillo de triazol se observan en 2.36, 1.90 y 4.71 ppm, respectivamente, Figura 105. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ podemos notar la presencia de dos señales a frecuencias altas correspondientes a los carbonos carbénicos C2 y C13 unidos al átomo metálico de paladio en 175.7 y 162.9 ppm

respectivamente. A frecuencias bajas se observan dos señales pertenecientes a los carbonos C26 y C24 del fragmento alilo en 59.1 y 56.3 ppm respectivamente, la señal del carbono C25 del fragmento alilo se localiza en 118.4 ppm, Figura 106.

Siguiendo la metodología descrita para la obtención de **10a** se obtuvo el derivado del complejo de paladio **10b** a partir de la sal **4b**. En el espectro de RMN de ^1H podemos observar una señal doble correspondiente al protón H5 del anillo de imidazol en 8.32 ppm ($J = 1.91$ Hz), una señal doble perteneciente al protón H4 del anillo de imidazol en 7.02 ppm ($J = 1.87$ Hz), una señal simple propia de los protones meta H15 en 6.99 ppm. Los protones metilénicos H7a y H7b aparecen como un sistema AB en 5.37 ppm ($J = 16.38$ Hz) y 5.83 ppm ($J = 16.38$ Hz), las señales correspondientes de los protones del fragmento alilo H20a, H20b, H21, H22a y H22b aparecen en 1.91, 2.87, 4.94, 2.62 y 4.03 ppm ($J = 13.3$ Hz; $J = 7.5$, 2.1 Hz; $J = 13.2$, 7.3 Hz; $J = 13.3$ Hz; $J = 7.2$, 2.5 Hz), respectivamente. Finalmente, las señales de los grupos metilo Me17 y Me18 del grupo mesitilo y Me19 del anillo de triazol se observan en 2.38, 1.93 y 4.67 ppm, respectivamente, Figura 107. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ podemos notar la presencia de dos señales a frecuencias altas correspondientes a los carbonos carbénicos C2 y C9 unidos al átomo metálico de paladio en 174.4 y 162.8 ppm respectivamente. A frecuencias bajas se observan dos señales pertenecientes a los carbonos C22 y C20 del fragmento alilo en 58.9 y 56.7 ppm respectivamente, la señal del carbono C21 del fragmento alilo se localiza en 118.4 ppm Figura 108.

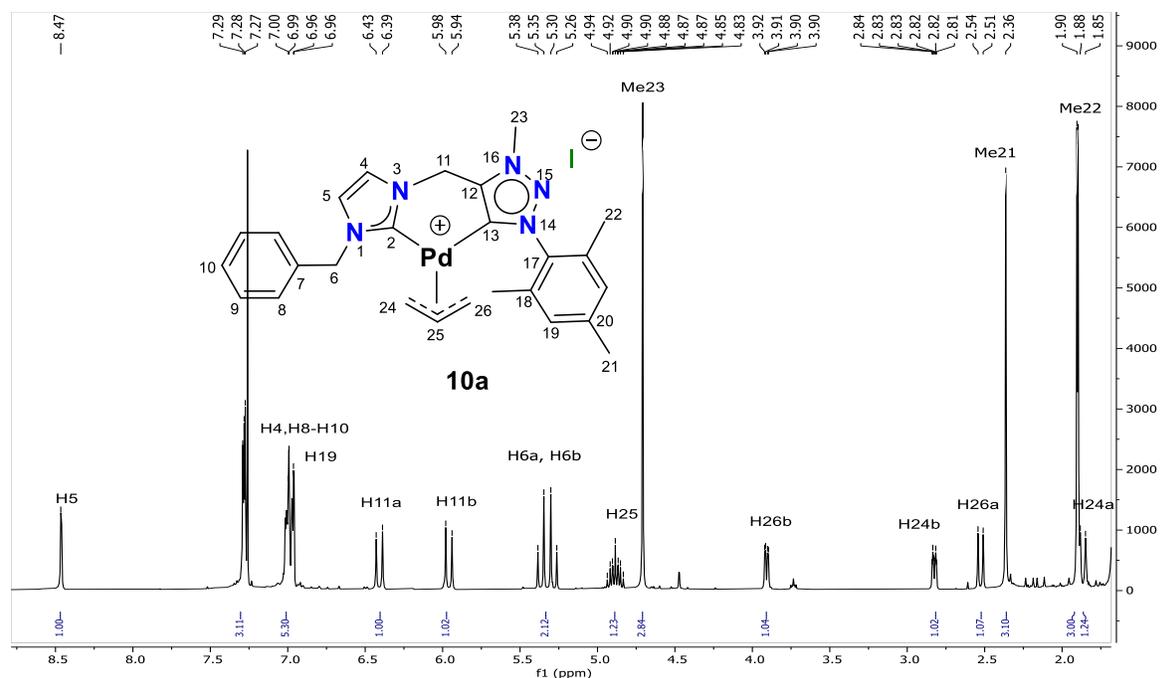


Figura 105. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de **10a** en CDCl_3 .

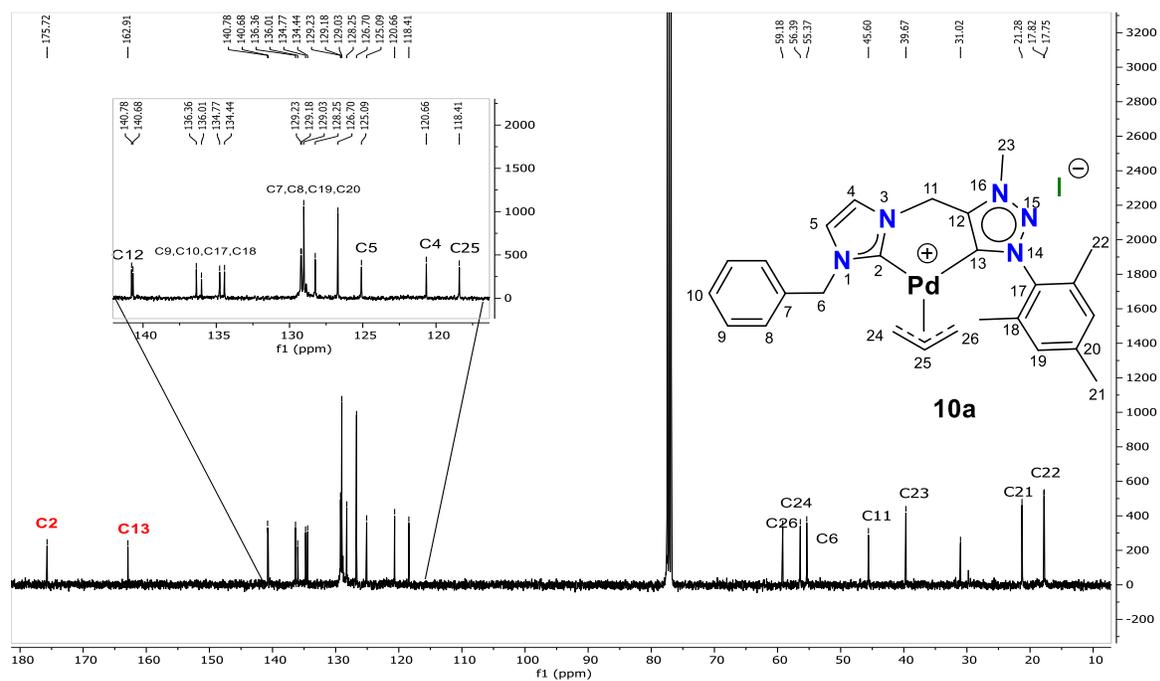


Figura 106. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de **10a** en CDCl_3 .

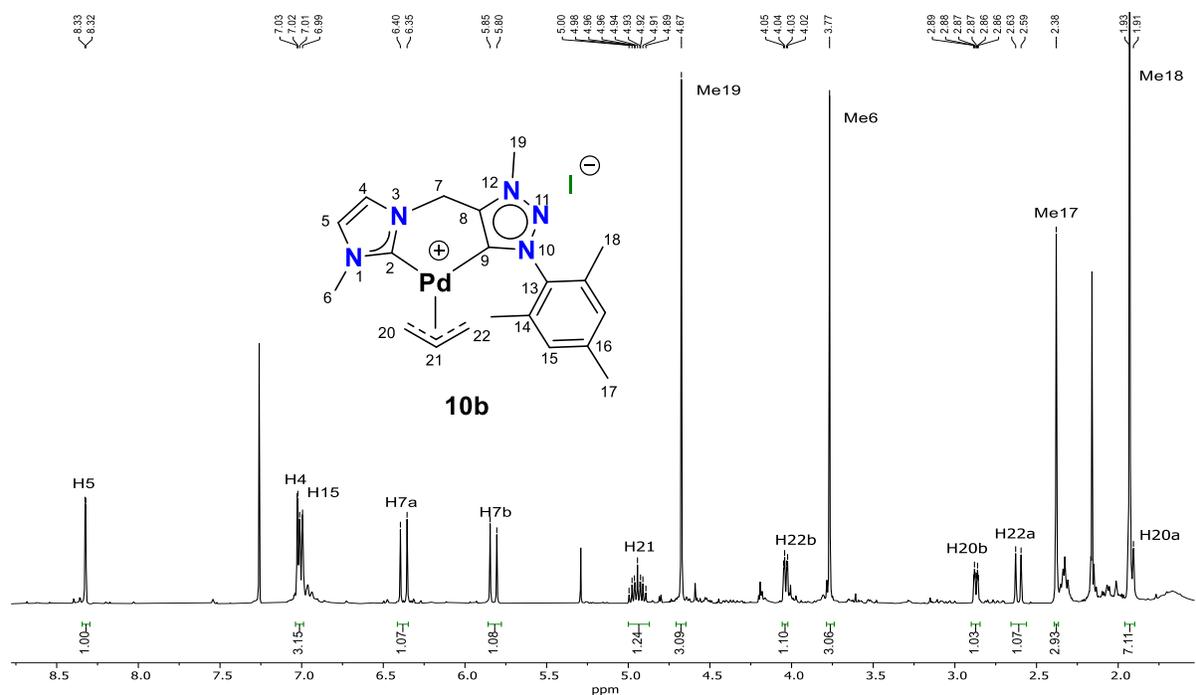


Figura 107. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de **10b** en CDCl_3 .

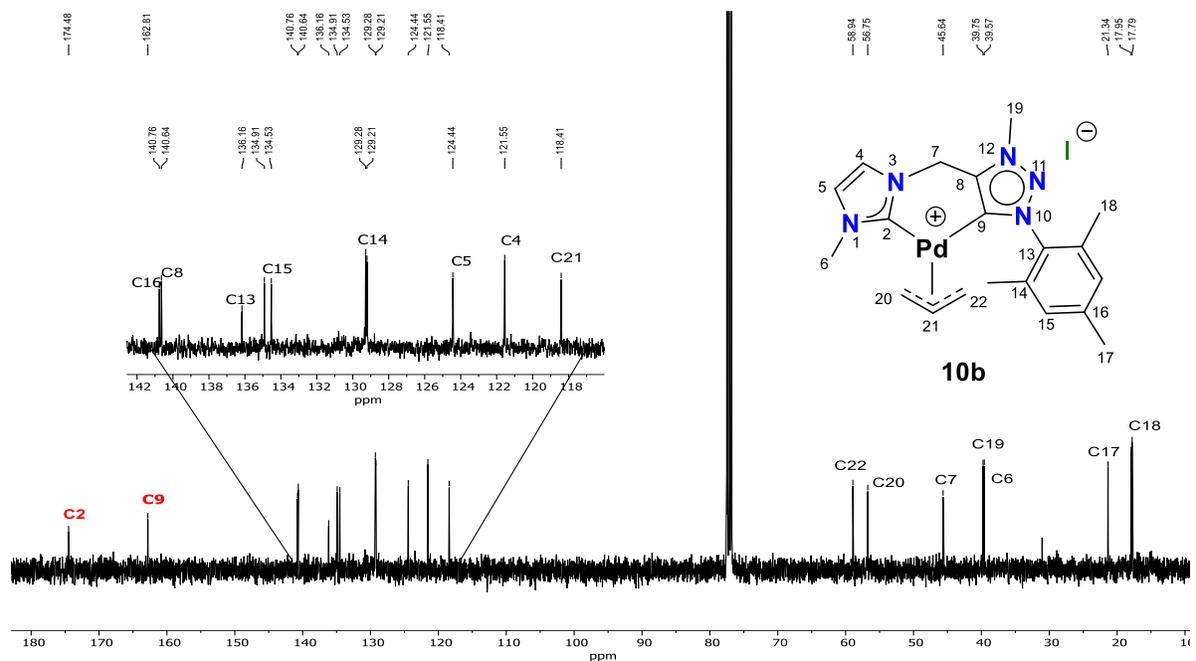


Figura 108. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) de **10b** en CDCl_3 .

La elucidación estructural y caracterización espectroscópica de los complejos sintetizados fue realizada por espectroscopía de resonancia magnética nuclear en 1D y 2D realizando experimentos HSQC y HMBC (revisar anexos); este tipo de espectroscopía permite asignar las señales para cada compuesto debido a los acoplamientos ^1H - ^{13}C a distintos enlaces, así como diferenciar carbonos cuaternarios. Además, esos mismos desplazamientos químicos concuerdan con los reportados en la literatura en compuestos similares.^{41a,44d}

4.3.1.2 Caracterización por difracción de rayos x de monocristal del compuesto **10b**.

Mediante la técnica de difusión de vapor se lograron obtener cristales adecuados del complejo **10b** para su difracción por rayos x. El complejo cristalizó en un sistema triclínico con un grupo espacial P-1. El centro metálico de paladio muestra una geometría cuadrado plana distorsionada con distancias de enlace C2-Pd1 de 2.045 Å y C9-Pd1 de 2.107 Å. La coordinación del ligante mixto hacia el centro metálico origina un metalacido de seis miembros que reside en una conformación de bote con pequeñas desviaciones en el fragmento metileno y del fragmento alilo-Pd. El grupo mesitilo está situado ortogonalmente al anillo de triazolío proporcionando protección estérica al centro de paladio, Figura 109. La Tabla 9 resume los datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura **10b**.

Tabla 9. Datos cristalográficos y datos de refinamiento del compuesto **10b**.

	10b
Fórmula empírica	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{IN}_5\text{Pd}$
Peso molecular	567.767
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a/Å	7.0943(2)
b/Å	12.0247(3)
c/Å	13.8199(3)
α /°	90.653(2)
β /°	100.850(2)
γ /°	106.799(2)
Volumen/Å ³	1105.73(5)
Z	2

$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.705
μ/mm^{-1}	2.249
F(000)	553.5
Tamaño del cristal	0.1 × 0.08 × 0.08
Radiación	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ Rango para la colecta de datos / $^\circ$	6.02 a 59.46
Intervalo del índice	-9 ≤ h ≤ 9, -16 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 19
Reflexiones colectadas	80275
Reflexiones independientes	5965 [R _{int} = 0.0340, R _{sigma} = 0.0156]
Datos/restricciones/parámetros	5965/0/268
GOF de F ²	1.056
Índices finales [$ I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0284, wR ₂ = 0.0637
Índices finales [datos completos]	R ₁ = 0.0408, wR ₂ = 0.0702
Residuales/ e Å ⁻³	1.23/-1.17

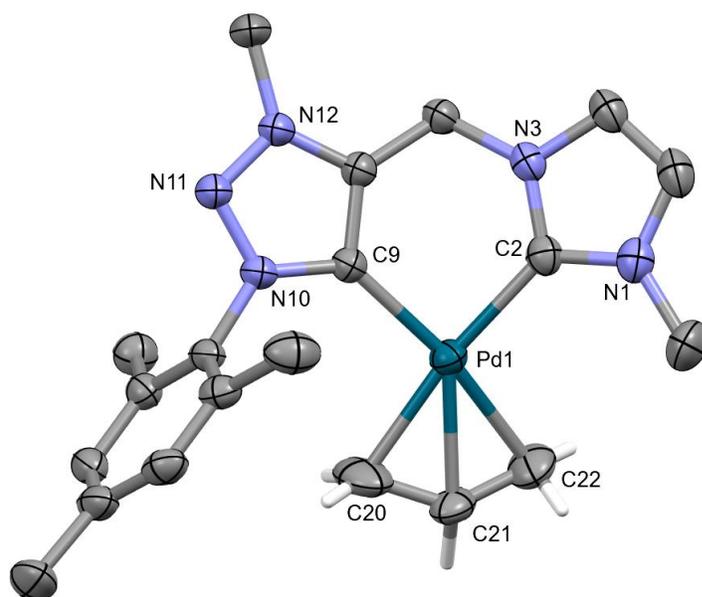


Figura 109. Estructura molecular del complejo **10b**. Elipsoides mostrados al 40% de probabilidad. Se han omitido los contraiones y algunos hidrógenos para mayor claridad.

4.3.2 Hidrosililación de alquinos terminales

4.3.2.1 Ensayos catalíticos

Procedimiento general para la hidrosililación de alquinos terminales con trietilsilano

En un matraz Schlenk bajo atmósfera de argón se añadieron el complejo **10a**, trietilsilano (29 μ l, 0.185 mmol), fenilacetileno (17 μ l, 0.154 mmol) y 2 mL de disolvente anhidro. La mezcla se calentó a 110°C con agitación constante durante 18 horas. Tras alcanzar la temperatura ambiente, la suspensión final se secó al vacío y se analizó por espectroscopia de RMN de ^1H .

Las condiciones iniciales para las reacciones de hidrosililación de alquinos constaron del uso de 1 equivalente de fenilacetileno, 1.2 equivalentes de trietilsilano, el complejo **10a** como catalizador, y benceno deuterado como disolvente con la finalidad de tener el control del avance de la reacción con respecto al tiempo y evitar pérdidas de material de partida en cada procesamiento de la misma. Los monitoreos se llevaron a cabo cada 2 horas durante 28 horas mediante la técnica de resonancia magnética nuclear de protón, generándose los siguientes resultados; en la entrada 1 (Tabla 10) con una carga de catalizador de 1 mol% y una temperatura de 110°C durante las 2 primeras horas se logró alcanzar una conversión de apenas el 4% con una relación de isómeros E/Z/ α igual a 41/44/14. Posteriormente, después de 4 horas de reacción (Tabla 10, entrada 2) se observó únicamente un ligero cambio en la relación de cada uno de los isómeros manteniéndose la conversión en 4%. Después de 6 horas de reacción (Tabla 10, entrada 3), la conversión aumento a 5% con una mayor presencia del isómero E. A las 8 horas de reacción (Tabla 10, entrada 4) la conversión aumentó a 7% con una relación de isómeros E/Z/ α igual a 44/40/15. Cumpliendo las 18 horas de reacción (Tabla 10, entrada 5) se alcanzó una conversión del 15% y una relación de isómeros E/Z/ α de 57/27/15. Concluyendo las 28 horas de reacción (Tabla 10, entrada 7) se obtuvo una conversión del 18% y una relación de isómeros E/Z/ α de 61/9/29. Al observar la baja conversión a los productos se decidió aumentar la carga de catalizador a 2 mol% con un tiempo de 18 horas (mejor

conversión/ tiempo) y una temperatura de 110°C en benceno deuterado (Tabla 10, entrada 8); con estas nuevas condiciones se logró alcanzar una conversión del 23% y una relación de isómeros E/Z/ α de 62/10/27. Aumentando la carga de catalizador a 3 mol% a 18 y 24 horas observamos una conversión del 56 y 61%, respectivamente (Tabla 10, entradas 9 y 10). Agregando una cantidad de 5 mol% de catalizador y un tiempo de 18 horas manteniendo la temperatura a 110°C observamos una conversión del 99% (Tabla 10, entrada 11). La conversión del 99% fue interpretada por espectroscopía de resonancia magnética nuclear al observarse la desaparición por completo de la señal característica del alquino terminal CH del fenilacetileno en 2.72 ppm. En las entradas 12 a 16 se realizaron cambios de temperatura y disolvente observando una disminución en cada uno de estos experimentos, por lo que se decidió tomar como condiciones de reacción idóneas las de la entrada 11. La entrada 17 es referente al uso del catalizador **10b** en las condiciones óptimas de reacción obtenidas para el complejo **10a** (5 mol%, 110°C, 18 horas), obteniendo como resultado una conversión del 99% y una selectividad de isómeros de E/Z/ α de 51/30/18, que posteriormente también fue evaluado en la reacción de hidrosililación de distintos alquinos terminales.

Continuando con la experimentación, se evaluó el alcance del catalizador con distintos alquinos terminales con las condiciones de reacción optimizadas: 5 mol% de catalizador, temperatura de 110°C, tiempo de 18 horas y benceno como disolvente, obteniendo como resultado una mayor selectividad de los isómeros E y Z cuando el anillo aromático que contiene el alquino posee un grupo electrodonador en la posición *orto* y *meta* con respecto al alquino terminal (Tabla 11, entradas 1 a 5). Esto puede deberse a una mayor donación electrónica por efecto inductivo de cada uno de los grupos electrodonadores y el impedimento estérico de los mismos, lo que ocasiona que la inserción migratoria se efectue en el carbono CH del alquino. Caso similar cuando los grupos electrodonadores se encuentran en la posición *para*, en este par de casos en particular el impedimento estérico es menor que en los casos anteriores y se obtiene una mayor proporción del isómero α , lo que nos indica que aumenta la inserción migratoria en el carbono cuaternario del alquino (Tabla 11, entradas 6 y 7).

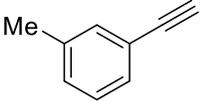
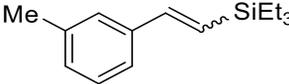
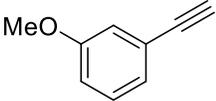
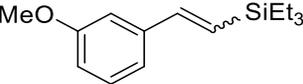
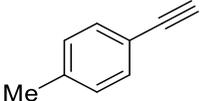
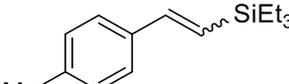
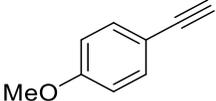
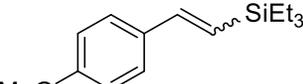
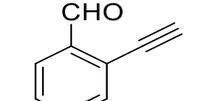
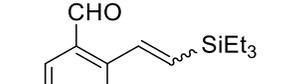
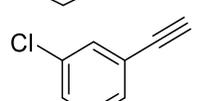
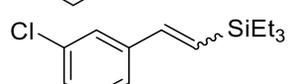
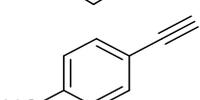
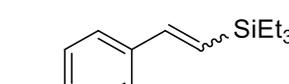
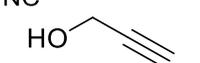
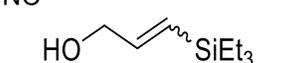
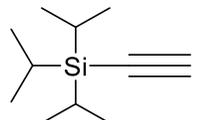
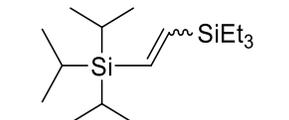
Cuando el anillo aromático posee un grupo electroatractor en la posición *orto* se observa una selectividad mayoritaria para el isómero E, sin embargo, no es muy superior con respecto a los isómeros Z y α , además de que la conversión total es del 67% lo que indica una “desactivación” del alquino terminal por efecto inductivo (Tabla 11, entrada 8); por otro lado, cuando el grupo electroatractor se encuentra en la posición *meta* o *para* con respecto al alquino terminal se nota un cambio en la proporción de los isómeros, teniendo un aumento en la cantidad del isómero E y una muy deficiente o nula cantidad del isómero α , lo que nos indica una “activación” del carbono cuaternario del alquino donde se efectúa la inserción migratoria (Tabla 11, entradas 9 y 10).

Al utilizar alquinos terminales no aromáticos se observa una selectividad hacia el isómero E que va del 60% hasta el 99%, esto puede deberse a un efecto de resonancia que ayuda a activar el carbono CH del alquino (Tabla 11, entrada 11) e impedimento estérico que evita la formación de los isómeros E y α (Tabla 11, entrada 12).

La conversión total y de cada uno de los isómeros se obtiene a partir de los espectros de RMN de ^1H de los compuestos obtenidos con respecto a la señal del alquino terminal en cada caso particular. Por ejemplo, en el espectro de la figura 17.A (anexos) podemos observar una conversión del 99%, la señal característica del CH del alquino terminal en 1.54 ppm no aparece en el espectro, se realiza el cálculo de los isómeros asignando como integral con un valor de 1.00 a la cantidad del isómero con menor proporción; de acuerdo al valor de esta integral se asigna el resto de los isómeros, en este caso particular, el valor de 1.00 le corresponde al isómero α , el cual posee la constante de acoplamiento (J) de valor más bajo de los tres isómeros (3.12 Hz), seguido del isómero Z con la constante de acoplamiento intermedia (15.24 Hz) y una integral de 1.43, por último el isómero E con una constante de 16.24 Hz y una integral de 4.44. La suma de las tres integrales será igual al valor total de la conversión, es decir, 6.87 será el valor de referencia total y con base en este número se obtiene la cantidad respectiva de cada isómero con una simple regla de tres, el resultado final de la proporción de cada uno de los 3 isómeros se resume en la Tabla 10, entrada 11.

Tabla 11. Alcance de la hidrosililación de varios alquinos con trietilsilano catalizados por el complejo **10a**.

Entrada	Alquino	Producto E/Z	Conversión (%)	Conversión E / Z / α
1			79*	76/23/0
2			99	55/31/13
3			99	43/44/12

4			99	57/42/0
5			99	65/25/9
6			99	49/36/14
7			71*	37/47/15
8			67*	44/32/23
9			99	59/36/4
10			99	72/27/0
11			99	59/40/0
12			64*	99/0/0

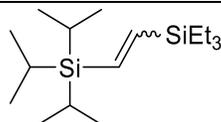
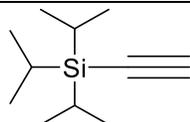
Condiciones de reacción: 1 mmol de alquino, 1.2 mmol de trietilsilano, 2 mL de disolvente, 18 horas. *Conversión después de 48 horas.

Al obtener resultados satisfactorios en las condiciones óptimas de reacción al utilizar el complejo **10b** como catalizador en la hidrosililación de fenilacetileno, se decidió ampliar el estudio al hacer uso de distintos alquinos terminales como sustratos de reacción. Podemos observar que, en general, el compuesto **10b** tiene un comportamiento similar al complejo **10a** al exhibir una mayor selectividad hacia el isómero E, seguido del isómero Z y del isómero α , Tabla 12.

Tabla 12. Alcance de la hidrosililación de varios alquinos con trietilsilano catalizados por complejo **10b**.

Entrada	Alquino	Producto E/Z	Conversión (%)	Conversión E / Z / α
1			75*	0/0/99
2			99	64/35/0
3			76*	28/23/48
4			80	69/24/6
5			48*	66/24/9
6			81	20/78/1
7			91	72/27/0
8			63*	49/39/11
9			83	74/25/0
10			99	58/29/12
11			63	36/63/0

12



99

99/0/0

Condiciones de reacción: 1 mmol de alquino, 1.2 mmol de trietilsilano, 2 mL de disolvente, 18 horas. *Conversión después de 48 horas.

Los espectros de RMN de ¹H de los crudos de reacción de hidrosililación de alquinos terminales se encuentran en el apartado de anexos, Figuras 30.A a 41.A.

4.3.3 Acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura

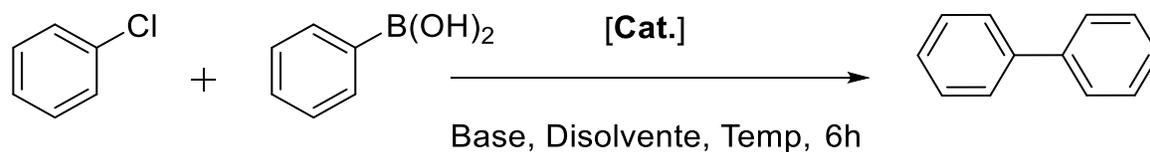
4.3.3.1 Ensayos catalíticos

Procedimiento general para el acoplamiento Suzuki-Miyaura de cloruro de arilo y ácidos borónicos.

Se cargaron base (1.5 mmol), ácido borónico (1.2 mmol) y clorobenceno (1.0 mmol) en un vial con tapón de rosca equipado con una barra magnética. Se añadieron los complejos **10a** o **10b** (5 mol%) y 3 mL de dioxano anhidro, la mezcla se agitó a 110°C durante 6 horas. Posteriormente se añadió agua (5 mL) a la mezcla de reacción, se extrajo la fase orgánica con acetato de etilo, se secó sobre sulfato sódico anhidro y se evaporó el disolvente al vacío para dar el producto deseado.

Como primeras condiciones de reacción se utilizaron: 5 mol% de catalizador, temperatura de 110°C, tiempo de 6 horas, 1,4-dioxano como disolvente y terbutóxido de sodio como base, teniendo como resultado un rendimiento del 99% con ambos complejos **10a** y **10b** por separado (Tabla 13, entradas 1 y 2). Al disminuir la temperatura a 80°C no se observó un cambio significativo en el rendimiento de la reacción 99% (Tabla 13, entradas 3 y 4); realizando un cambio en el disolvente, pasando de 1,4-dioxano a tolueno y reduciendo la temperatura a 60°C se observa una reducción en el rendimiento de la reacción hasta un 74 y 76% para los compuestos **10a** y **10b**, respectivamente (Tabla 13, entradas 5 y 6). Al disminuir la carga de catalizador del 5 mol% al 3 mol% a una temperatura de 80°C y dioxano como disolvente, se consigue nuevamente un rendimiento del 99% con ambos complejos (Tabla 13, entradas 7 y 8). Reduciendo una vez más la carga de catalizador a 1 mol% se observó un decaimiento en el rendimiento de la reacción a un 69 y 72% (Tabla 13, entradas 9 y 10). Empleando THF como disolvente, una

carga de 3 mol% y una temperatura de 80°C, se obtienen rendimientos del 91 y 93% con los complejos **10a** y **10b**, respectivamente (Tabla 13, entradas 11 y 12). Al hacer un cambio de base, utilizando K_2PO_4 , K_2CO_3 , KOH y Cs_2CO_3 con una carga de catalizador de **10a** de 3 mol% y una temperatura de 80°C, se observan rendimientos bajos, que van desde el 44 al 87% (Tabla 13, entradas 13 a 16).

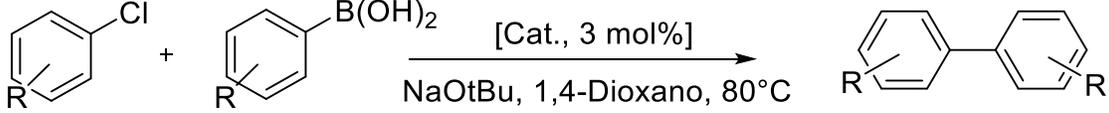
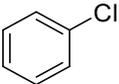
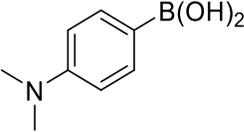
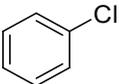
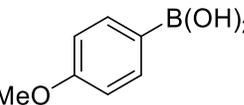
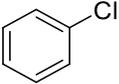
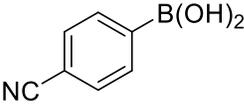
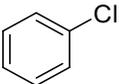
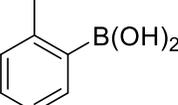
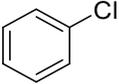
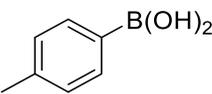
Tabla 13. Ensayos de investigación en la optimización de la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura catalizada por los complejos **10a** y **10b**.

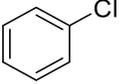
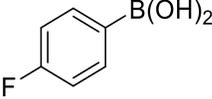
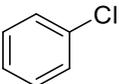
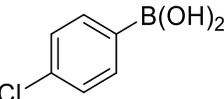
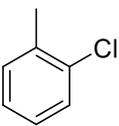
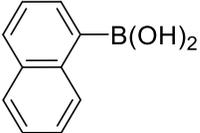
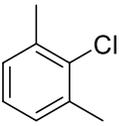
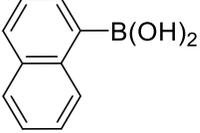
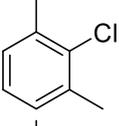
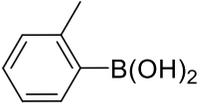
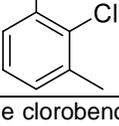
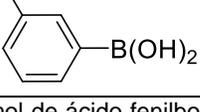
Entrada	Catalizador	Catalizador (mol %)	Temperatura (°C)	Disolvente	Base	Rendimiento (%)
1	10a	5	110	Dioxano	NaO ^t Bu	99
2	10b	5	110	Dioxano	NaO ^t Bu	99
3	10a	5	80	Dioxano	NaO ^t Bu	99
4	10b	5	80	Dioxano	NaO ^t Bu	99
5	10a	5	60	Tolueno	NaO ^t Bu	74
6	10b	5	60	Tolueno	NaO ^t Bu	76
7	10a	3	80	Dioxano	NaO ^t Bu	99
8	10b	3	80	Dioxano	NaO ^t Bu	99
9	10a	1	80	Dioxano	NaO ^t Bu	69
10	10b	1	80	Dioxano	NaO ^t Bu	72
11	10a	3	80	THF	NaO ^t Bu	91
12	10b	3	80	THF	NaO ^t Bu	93
13	10a	3	80	Dioxano	K ₃ PO ₄	44
14	10a	3	80	Dioxano	K ₂ CO ₃	57
15	10a	3	80	Dioxano	KOH	66
16	10a	3	80	Dioxano	Cs ₂ CO ₃	87

Condiciones de reacción: 1 mmol de clorobenceno, 1,2 mmol de ácido fenilborónico, 1,5 mmol de base, 2 mL de disolvente.

Una vez que las condiciones óptimas fueron establecidas (3 mol% de catalizador, 80°C, 6h, dioxano, NaOtBu), se decidió ampliar la exploración del alcance de la reacción con distintos ácidos fenilborónicos y cloruros de arilo. La Tabla 14 resume los resultados obtenidos en la preparación de biarilos sustituidos. En ella podemos observar que, en general, existe una sutil ventaja en cuanto al rendimiento del complejo **10a** comparado con el complejo **10b**. Los grupos electrodonadores o electroattractores en la posición *orto* y *para* con respecto al átomo de boro parecen no influir demasiado en la reactividad del derivado de ácido borónico, salvo en algunas excepciones donde el grupo ciano (-CN) y el átomo de cloro (-Cl) orientados en *para* con respecto al boro tienden a reducir ligeramente el rendimiento de la reacción. Cuando el sustrato organoclorado y/o el derivado borónico poseen un grupo metilo en posiciones *orto* o *meta* el rendimiento decae por debajo del 90%, esto puede deberse a un efecto de impedimento estérico que evita la formación del biarilo sustituido.

Tabla 14. Alcance del acoplamiento Suzuki-Miyaura de cloruros de arilo y ácidos fenilborónicos catalizado por los complejos **10a** y **10b**.

			
Entrada	Cloruro de arilo	Ácido borónico	Rendimiento (%)
1			10a: 99 10b: 97
2			10a: 99 10b: 86
3			10a: 82 10b: 78
4			10a: 99 10b: 95
5			10a: 96 10b: 93

6			10a: 98 10b: 94
7			10a: 89 10b: 83
8			10a: 92 10b: 88
9			10a: 95 10b: 92
10			10a: 89 10b: 86
11			10a: 93 10b: 90

Condiciones de reacción: 1 mmol de clorobenceno, 1,2 mmol de ácido fenilborónico, 1,5 mmol de base, 2 mL de disolvente.

4.4 Conclusiones

-  Se llevó a cabo la síntesis y caracterización satisfactoria de compuestos quelato de paladio. La utilización de los adecuados equivalentes de KHMDS y de la fuente metálica permite la desprotonación y metalación de ambos fragmentos azolio accediendo directamente a los respectivos paladacilos **10a** y **10b**. Estos complejos fueron probados en reacciones de hidrosililación de fenilalquinos terminales conteniendo distintos sustituyentes electrodonadores y electroattractores en diferentes posiciones en el anillo aromático, mostrando en todos casos una mayor selectividad hacia el isómero E, seguido del isómero Z y una menor proporción del isómero α .
-  Además, con el fin de corroborar el potencial catalítico de los complejos **10a** y **10b** y dada la relevancia de los procesos de acoplamiento cruzado, estos complejos fueron evaluados en la formación de enlaces C-C en las reacciones de acoplamiento cruzado de tipo Suzuki-Miyaura de derivados bifenílicos utilizando sustratos organoclorados, proporcionando rendimientos de buenos a excelentes con bajas cargas de catalizador en ambos casos.

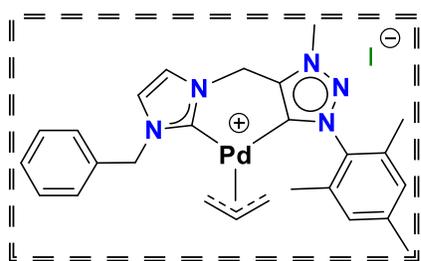
4.5 Sección experimental

4.5.1 Generalidades

Las reacciones se llevaron a cabo utilizando material de vidrio previamente secado en estufa a 100°C. Para la cromatografía en columna flash se utilizó gel de sílice Whatman 60 (tamaño de partícula 230-400 Å) y sistemas de gradiente con disolventes previamente destilados y secados por métodos estandarizados (THF con Na/benzofenona, DCM y CH₃CN con CaH₂). Los disolventes se eliminaron por evaporación a presión reducida en un evaporador rotativo BUCHI R-205. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protón (¹H) [400 MHz] y carbono ¹³C{¹H} [100 MHz] se obtuvieron en un equipo NMR Bruker Ascend (400 MHz) utilizando disolventes deuterados comerciales como cloroformo (CDCl₃), acetonitrilo (CD₃CN) y dimetilsulfóxido (DMSO-d₆). Para todos los espectros de RMN de ¹H se utilizó la señal residual de cada disolvente deuterado como referencia. Las difracciones de rayos X, se obtuvieron con un difractómetro Agilent Gemini usando radiación Mo Ka (λ=0.71073 Å). Los datos se integraron, escalaron, clasificaron y promediaron utilizando el paquete de software CrysAlisPro. Las estructuras se resolvieron usando métodos directos, usando SHELX 2014 y refinadas por mínimos cuadrados de matriz completa contra F². Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos. Los análisis elementales se obtuvieron con un aparato Thermo Finnegan CHNSO-1112 y un instrumento Perkin Elmer Serie II CHNS/O 2400.

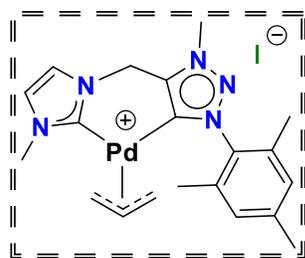
4.5.2 Síntesis de compuestos

4.5.2.1 Síntesis de complejos de paladio 10a y 10b.



Síntesis de complejo quelato **10a**. El dímero de cloruro de alilo paladio (0.014 g, 0.040 mmol), hexametildisilazida de potasio (0.048 g, 0.40 mmol) y la sal **4a** (0.050 g, 0.080 mmol) se combinaron en un matraz Schlenk y se disolvieron en THF (10 mL) a -78 °C. La mezcla resultante se agitó 24 horas. La suspensión amarilla final se secó al vacío y el residuo se extrajo con diclorometano. La suspensión amarilla final se secó al vacío, y el residuo se extrajo con diclorometano, la solución final se filtró

mediante cánula y después se secó al vacío para obtener el producto como sólido amarillo. Rendimiento: 0.028 g (0.042 mmol, 53%). **RMN de ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.47 (s, 1H, H5), 7.29 – 7.27 (m, 3H, H4, H19), 6.98 (m, 5H, H8, H9, H10), 6.41 (d, J_{AB} = 16.3 Hz, 1H, H11a), 5.96 (d, J_{AB} = 16.3 Hz, 1H, H11b), 5.37 (d, J_{AB} = 15.4 Hz, 1H, H6a), 5.28 (d, J_{AB} = 15.4 Hz, 1H, H6b), 4.88 (tt, J = 13.3, 7.4 Hz, 1H, H25), 4.71 (s, 3H, H23), 3.91 (dd, J = 7.4, 2.4 Hz, 1H, H26b), 2.83 (dt, J = 7.6, 2.1 Hz, 1H, H24b), 2.53 (d, J = 13.3 Hz, 1H, H26a), 2.36 (s, 3H, H21), 1.90 (s, 3H, H22), 1.87 (d, J = 13.5 Hz, 1H, H24a). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100 MHz, CDCl_3) δ = 175.72 (C2), 162.91 (C13), 140.78 (C12), 140.68 (C17), 136.01 (C9), 134.44 (C18), 129.23 (C10), 129.18 (C7), 129.03 (C19), 128.25 (C8), 126.70 (C20), 125.09 (C5), 120.66 (C4), 118.41 (C25), 59.18 (C26), 56.39 (C24), 55.37 (C6), 45.60 (C11), 39.67 (C23), 21.28 (C21), 17.75 (C22).



Síntesis de complejo quelato **10b**. Siguiendo el mismo procedimiento que para el complejo **10a**, se cargó la sal **4b** (0.050 g, 0.091 mmol), hexametidisililazida de potasio (KHMDs, 0.014 g, 0.263 mmol) y dímero de cloruro de alilo paladio (0.017 g, 0.045 mmol) en un sistema Schlenk y se agitó durante 24 h. Para dar el producto como sólido amarillo. Rendimiento: 0.040 g (0.070 mmol, 78%). **RMN de ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.32 (d, J = 1.9 Hz, 1H, H5), 7.04 – 6.99 (m, 3H, H4, H15), 6.37 (d, J_{AB} = 16.4 Hz, 1H, H7a), 5.83 (d, J_{AB} = 16.4 Hz, 1H, H7b), 4.94 (tt, J = 13.2, 7.4 Hz, 1H, H21), 4.67 (s, 3H, H19), 4.04 (dd, J = 7.2, 2.5 Hz, 1H, H22b), 3.77 (s, 3H, H6), 2.87 (dt, J = 7.5, 2.1 Hz, 1H, H20b), 2.61 (d, J = 13.3 Hz, 1H, H22a), 2.38 (s, 3H, H17), 1.93 (s, 7H, H18, H20a). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100 MHz, CDCl_3) δ = 174.48 (C2), 162.81 (C9), 140.76 (C8), 140.64 (C16), 134.53 (C13), 129.28 (C15), 129.21 (C14), 124.44 (C5), 121.55 (C4), 118.41 (C21), 58.94 (C22), 56.75 (C20), 45.64 (C7), 39.75 (C19), 39.57 (C6), 21.34 (C17), 17.79 (C18).

Referencias bibliográficas

1. G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure Appl. Chem.*, **1995**, 67, 1307-1375.
2. Brinker, Udo H., *Advances in Carbene Chemistry*, **2001**, Vol. 3, Ed.; JAI Press, USA.
3. R. A. Moss, M. P. Doyle, *Contemporary Carbene Chemistry*, **2014**, Vol. 7, Ed.; Wiley, USA.
4. R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jr. Jones, *Reactive intermediate Chemistry*, **2004**, Ed.; Wiley, USA.
5. (a) A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6463. (b) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 621.
6. 11.- A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Soc. Chem.* **1991**, 113, 361.
7. (a) Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F. P., Bertrand, G. "Stable Carbenes," *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39. (b) Melaimi, M., Soleilhavoup, M., Bertrand, G. "Stable Cyclic Carbenes and Related Species Beyond Diaminocarbenes," *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8810.
8. (a) Hahn, F. E., Jahnke, M. C. **2008**, 47, 3122. (b) Diez-Gonzalez, S., Marion, N., Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3612.
9. (a) Marion, N., Diez-Gonzalez, S., Nolan, S. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2988. (b) Enders, D., Niemeier, O., Henseler, A. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5606.
10. Clavier, H., Nolan, S. P. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 841.
11. (a) Nair, V., Bindu, S., Sreekumar, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5130. (b) Droge, T., Glorius, F. "The Measure of All Rings—N-Heterocyclic Carbenes," *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6940.
12. D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2518.
13. K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, P42.
14. H.-W. Wanzlick, H. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 141.

15. Herrmann, W.; Köcher, C. *Angewandte Chemie* **1997**, 109 (20), 2256-2282.
16. M.N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, 510, 485-496.
17. O. Köhl, *Funcionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes*, 2010, Ed.; Wiley, Germany.
18. Lin, J. C. Y., Huang, R. T. W., Lee, C. S., Bhattacharyya, A., Hwang, W. S., Lin, I. J. B. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3561.
19. Crabtree, R. H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 689, 5451.
20. Köhl, O. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 592.
21. Tolman, C. *Journal of the American Chemical Society* **1970**, 92 (10), 2953-2956.
22. Nelson, D. J. & Nolan, S. P. Quantifying and understanding the electronic properties of N-heterocyclic carbenes. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 6723–6753 (2013).
23. Tolman, C. A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313–348 (1977).
24. Chianese, A.; Kovacevic, A.; Zeglis, B.; Faller, J.; Crabtree, R. *Organometallics* **2004**, 23 (10), 2461-2468.
25. Kelly III, R.; Clavier, H.; Giudice, S.; Scott, N.; Stevens, E.; Bordner, J.; Samardjiev, I.; Hoff, C.; Cavallo, L.; Nolan, S. *Organometallics* **2007**, 27 (2), 202-210.
26. Wolf, S.; Plenio, H. *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, 694 (9-10), 1487-1492.
27. Huynh, H.; Han, Y.; Jothibasur, R.; Yang, J. *Organometallics* **2009**, 28 (18), 5395-5404.
28. Teng, Q.; Huynh, H. *Dalton Transactions* **2017**, 46 (3), 614-627.
29. Tapu, D.; Dixon, D.; Roe, C. *Chemical Reviews* **2009**, 109 (8), 3385-3407.
30. Yuan, D.; Huynh, H. *Organometallics* **2011**, 31 (1), 405-412.
31. Aldeco-Perez, E., A. J., Rosenthal, G. Bertrand, *Science* **2009**, 326, 556–559.

32. Schuster, O. & Yang, L. Raubenheimer, H. G. & Albrecht, M., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 3445–3478.
33. Gründemann, S.; Kovacevic, A.; Albrecht, M.; Faller, J.; Crabtree, R. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124 (35), 10473-10481.
34. (a) Ung, G.; Bertrand, G. *Chemistry - A European Journal*, **2011**, 17 (30), 8269-8272. (b) Flores-Jarillo, M., Salazar-Pereda, V., Ruiz-Mendoza, F. J., Álvarez-Hernández, A., Suarez-Castillo, O. R., Mendoza-Espinosa, D., *Inorg. Chem.*, **2017**, 57, 28-31.
35. Mesoionic compounds' in IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 3rd ed. International Union of Pure and Applied Chemistry; **2006**. Online version 3.0.1, 2019. <https://doi.org/10.1351/goldbook.M03842>
36. Mathew, P.; Neels, A.; Albrecht, M. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130 (41), 13534-13535.
37. Guisado-Barrios, G.; Bouffard, J.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49 (28), 4759-4762.
38. (a) Bouffard, J.; Keitz, B.; Tonner, R.; Guisado-Barrios, G.; Frenking, G.; Grubbs, R.; Bertrand, G. *Organometallics* **2011**, 30 (9), 2617-2627. (b) Wirschun, W.; Winkler, M.; Lutz, K.; Jochims, J. C. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1998, 1755–1761. (c) Wirschun, W. *J. Prakt. Chem.* 1998, 340, 300–308.
39. (a) Mendoza-Espinosa, D., González-Olvera, R., Osornio, C., Negrón-Silva, G. E., Santillan, R., *New J. Chem.*, **2015**, 39, 1587. (b) Mendoza-Espinosa, D., González-Olvera, R., Negrón-Silva G. E., Angeles-Beltrán, D., Suarez-Castillo, O. R., Álvarez-Hernández, A., Santillan, R., *Organometallics*, **2015**, 34, 4529-4542. (c) Flores-Jarillo, M., Mendoza-Espinosa, D., Salazar-Pereda, V., González-Montiel, S., *Organometallics*, **2017**, 36, 4305-4312.
40. (a) Mendoza-Espinosa, D., González-Olvera, Osornio C., R., Negrón-Silva, G. E., Álvarez-Hernández, A., Bautista-Hernández, C. I., Suarez-Castillo, O. R., *Journal of Organometallic Chem.*, **2016**, 803, 142-149. (b) Maity, R.; Mekic, A.; van Der Meer, M.; Verma, A.; Sarkar, B. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 15106–15109. (c) Keske, E.; Zenkina, O.; Wang, R.; Crudden, C.

- Organometallics* **2012**, 31 (17), 6215-6221. (d) Maity, R.; Tichter, T.; van der Meer, M.; Sarkar, B. *Dalton Transactions* **2015**, 44 (42), 18311-18315. (e) Maity, R.; van der Meer, M.; Sarkar, B. *Dalton Transactions* **2015**, 44 (1), 46-49. (f) Rendón-Nava, D., Álvarez-Hernández, A., Rheingold, A. L., Suárez-Castillo, O. R., Mendoza-Espinosa, D., *Dalton Transactions*, **2019**, 48, (10), 3214-3222.
41. (a) Zamora, M. T., Ferguson, M., McDonald, R., Cowie M., *Organometallics* **2012** 31 (15), 5463-5477. (b) Zamora, M.; Ferguson, M.; Cowie, M. *Organometallics* **2012**, 31 (15), 5384-5395.
42. (a) Hollering, M., Albrecht, M., Kühn, F. E. 2016, 35, (17), 2980-2986. (b) Monticelli, M., Baron, M., Tubaro, C., Bellemin-Lapponnaz, S., Graiff, C., Bottaro, G., Armelao, L., Orian, L., *ACS Omega*, 2019, 4, 4192-4205. (c) Cai, J.; Yang, X.; Arumugam, K.; Bielawski, C.; Sessler, J. *Organometallics* **2011**, 30 (18), 5033-5037. (d) Iwasaki, H.; Teshima, Y.; Yamada, Y.; Ishikawa, R.; Koga, Y.; Matsubara, K. *Dalton Transactions* **2016**, 45 (13), 5713-5719. (e) Huang, W.; Zhang, Y.; Jin, R.; Chen, B.; Chen, Z. *Organometallics* **2018**, 37 (18), 3196-3209. (f) Heath, R.; Müller-Bunz, H.; Albrecht, M. *Chemical Communications* **2015**, 51 (41), 8699-8701. (g) Keske, E.; Zenkina, O.; Wang, R.; Crudden, C. *Organometallics* **2011**, 31 (1), 456-461. (h) AL-Shnani, F.; Guisado-Barrios, G.; Sainz, D.; Peris, E. *Organometallics* **2019**, 38 (3), 697-701. (i) Maity, R.; van der Meer, M.; Hohloch, S.; Sarkar, B. *Organometallics* **2015**, 34, 3090-3096. (j) Frutos, M.; de la Torre, M. C.; Sierra, M. A. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 11174-11185. (k) Carpio-Granillo, M., Vargas-Islas, P., Sánchez-Cabrera, G., Zuno-Cruz, F. J., Coronel-Olivares, C., Rosales-Hoz, M. del J., *Pädi*, 10, (20), **2023**, 101-109. (l) Rojo Gómez, E. G., Tesis, *Síntesis de carbenos N-heterocíclicos de plata, oro y paladio a partir de sales cuaternarias derivadas de azolio*, 2023.
43. (a) Longhi, A.; Baron, M.; Rancan, M.; Bottaro, G.; Armelao, L.; Sgarbossa, P.; Tubaro, C. *Molecules*, **2019**, 24, 2305. (b) Monticelli, M., Bellemin-Lapponnaz, S., Tubaro, C., Rancan, M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 18, 2488-

2495. (c) Mejuto, C.; Guisado-Barrios, G.; Gusev, D.; Peris, E. *Chemical Communications* **2015**, 51 (73), 13914-13917.
44. (a) Sluijter, S., Elsevier, C. J., *Organometallics*, **2014**, 33, 6389-6397. (b) Illam, P., Donthireddy, S. N., Chakrabartty, S., Rit, A., **2019**, *Organometallics*, 38, 2610-2623. (c) Donthireddy, S. N., Illam, P., Rit, A., **2020**, *Organometallics*, 38, 1835-1847. (d) Mendoza-Espinosa, Álvarez-Hernández, A., Angeles-Beltrán, D., Negrón-Silva, G. E., Suarez-Castillo, O. R., Vásquez-Pérez, J. M. *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 2092-2099.
45. (a) Zamora, M.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Cowie, M., *Dalton transactions*, **2009**, 7269-7287. (b) Paulose, T. A.; Olson, J. A.; Quail, W.; Foley, S. R., *Journal of Organometallic Chemistry*, **2008**, 693, 3405-3410. (c) Khan, S. S.; Liebscher, J., *Synthesis*, **2010**, 15, 2609-2615. (d) Wang, R.; Jin, C. M.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45 (16), 6396-6403. (e) Peris, E.; Crabtree R. H., *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 2239-2246. (f) Tubaro, C; Bertinazzo, D.; Monticelli, M.; Saoncella, O.; Volpe, A.; Basato, M.; Badoco, D.; Pastore, P.; Graiff, C.; Venzo, A., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 1524-1532. (g) Jantke D.; Cokoja, M.; Pöthig, A.; Herrmann, W.; Kühn F., *Organometallics*, **2013**, 32, 741-744. (h) Gandolfi, C.; Heckenroth, M.; Neels, A.; Laurency, G.; Albrecht, M., *Organometallics*, **2009**, 28, 5112-5121. (i) Biffis, A.; Baron, M.; Tubaro, C., *Organometallic Chemistry*, **2015**, 63, 203-288. (j) Gardiner, M.; Ho, C., *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 1-16. (k) Poyatos, M.; Mata, J. A.; Peris, E., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 3677-3707. (l) Wells, K. D.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Cowie M., *Organometallics*, **2008**, 27, 691-703.
46. (a) Verlee, A.; Heugebaert, T.; Van der Meer, T.; Kerchev, P.; Van Hecke, K.; Van Breusegem, F.; Stevens, C. V., *ACS Catalysis*, **2019**, 9, 7862-7269. (b) Hirner, J.; Shi, Y.; Blum, S., *Accounts of Chemical Research*, **2011**, 44 (8), 603-613. (c) Pérez-Temprano, M.; Casares, J. A.; Espinet, P., *Chem. Eur. Jour.*, **2012**, 18, 1864-1884. (d) Allen, A.; MacMillan, W. C. D., *Chemical Science*, **2012**, 3, 633-658. (e) Pye, D. R.; Mankad, N. P., *Chemical Science*, **2017**, 8, 1705-1718. (f) Toste, Dean; Michelet, Véronique, *Gold Catalysis An*

- Homogeneous Approach Vol. 13*, Imperial College Press, Singapore, **2014**. (g) Shi, Y.; Roth, K. E.; Ramgren, S. D.; Blum, S. A., *JACS Communications*, **2009**, 131, 18022-18023. (h) Al-Amin, M.; Johnson, J. S.; Blum, S. A., *Organometallics*, **2014**, 33, 5448-5456. (i) García-Domínguez, P.; Nevado, C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138 (10), 3266–3269.
- 47.(a) Rendón-Nava, D.; Angeles-Beltrán, D.; Rheingold, A. L.; Mendoza-Espinosa, D., *Organometallics*, **2021**, 40, 2166-2177. (b) Sadhukhan, T.; Junkaew, A.; Zhao, P.; Miura, H.; Shishido, T.; Ehara, M., *Organometallics*, **2020**, 39 (4), 528–537. (c) Shimamoto, T.; Chimori, M.; Sogawa, H.; Yamamoto, K., *JACS Communications*, **2005**, 127, 16410-16411. (d) Sumida, Y.; Kato, T.; Yoshida, S.; Hosoya, T., *Organic Letters*, **2012**, 14 (6), 1552-1555.
48. (a) De la Fuente-Olvera, A. A.; Ruiz-Mendoza, F.J.; Vásquez-Pérez, J.; Meléndez-Rodríguez, M.; Álvarez-Hernández, A.; Salazar-Pereda, V.; Mendoza-Espinosa, D., *Eur. Jour. Inorg. Chem.*, **2022**, 30, x-x. (b) Rendón-Nava, D.; Vásquez-Pérez, J.; Sandoval, C. I.; Álvarez-Hernández, A.; Mendoza-Espinosa, D., *Organometallics*, **2020**, 39, (22), 3961–3971. (c) Doyle, M.; High, K. G.; Nesione, C. L.; Clayton, T.; Lin, J., *Organometallics*, **1991**, 10, 1225-1226. (d) Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J.; Bartolomé, M. I.; Gierz, V.; Lahoz, F. J.; Oro, L., *Organometallics*, **2008**, 27, 224-234. (e) Morales-Cerón, J. P.; Lara, P.; López-Serrano, J.; Santos, L.; Salazar, V.; Álvarez, E.; Suárez, A., *Organometallics*, **2017**, 36, (13), 2460–2469. (f) Mori, A.; Takahisa, E.; Yamamura, Y.; Kato, T.; Mudalige, A. P.; Kajiro, H.; Hirabayashi, K.; Nishihara, Y.; Hiyama, T., *Organometallics*, **2004**, 23, 1755-1765. (g) Puerta-Oteo, R.; Munarriz, J.; Polo, V.; Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J., *Catalysis*, **2020**, 10, (13), 7367–7380. (h) Sánchez-Page, B.; Munarriz, J.; Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J.; Blasco, J.; Subias, G.; Passarelli, V.; Álvarez, P., *Catalysis*, **2020**, 10, 13334–13351. (i) Sánchez-Page, B.; Munarriz, J.; Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J.; Blasco, J.; Subias, G.; Granda, M.; Álvarez, P., *Appli. Nano Mater.*, **2020**, 3, 1640-1655. (j) Sato, Akinori; Kinoshita, H.; Shinokubo, H.; Oshima, K., *Organic Letters*,

- 2004**, 6, (13), 2217-2220. (k) Takeuchi, R.; Nitta, S.; Watanabe, D., *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 3045-3051. (l) Wang, Q.; Tinnermann, H.; Tan, S.; Young, R. D., *Organometallics*, **2019**, 38, (19), 3512–3520. (m) Zhao, X.; Yang, D.; Zhang, Y.; Wang, B.; Qu, J. *Organic Letters*, **2018**, 20, 5357-5361. (n) Zheng, N.; Song, W.; Zhang, T.; Li, M.; Zheng, Y.; Chen, L., *J. Org. Chem.*, **2018**, 83, 6210-6216.
49. (a) Langkopf, E.; Schinzer, D., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 1375-1408. (b) Fleming, I.; Barbero, A.; Walter, D., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2063-2192. (c) Denmark, S.; Sweis, R., *Acc. Chem. Res.*, 35, 835-846. (d) Komiyama, T.; Minami, Y.; Hiyama, T.; *Catalysis*, **2017**, 7, (1), 631–651.
50. (a) B. Marciniec, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluc, *Hydrosilylation of Alkynes and their derivatives. In Hydrosilylation. A Comprehensive Review of Recent Advances*; B. Marciniec, Ed., Springer: Berlin, **2009**; (b) D. S. W. Lim, E. A. Anderson, *Synthesis*, **2012**, 44, 983; (c) B. M. Trost, Z. T. Ball, *Synthesis* **2005**, 853 -887.
51. (a) L.-C. Campeau, N. Hazari, *Organometallics*, **2019**, 38, (3); (b) J. Pérez Sestelo, L. A. Sarandeses, *Molecules*, **2020**, 25, 4500; (c) P. Ruiz-Castillo, S. L. Buchwald, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, (19), 12564–12649.
52. (a) a) M. S. Viciu, O. Navarro, R. F. Germaneau, R. A. Kelly, W. Sommer, N. Marion, E. D. Stevens, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2004**, 23, 1629; b) H. Clavier, A. Correa, L. Cavallo, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 1767-1773.

Anexos

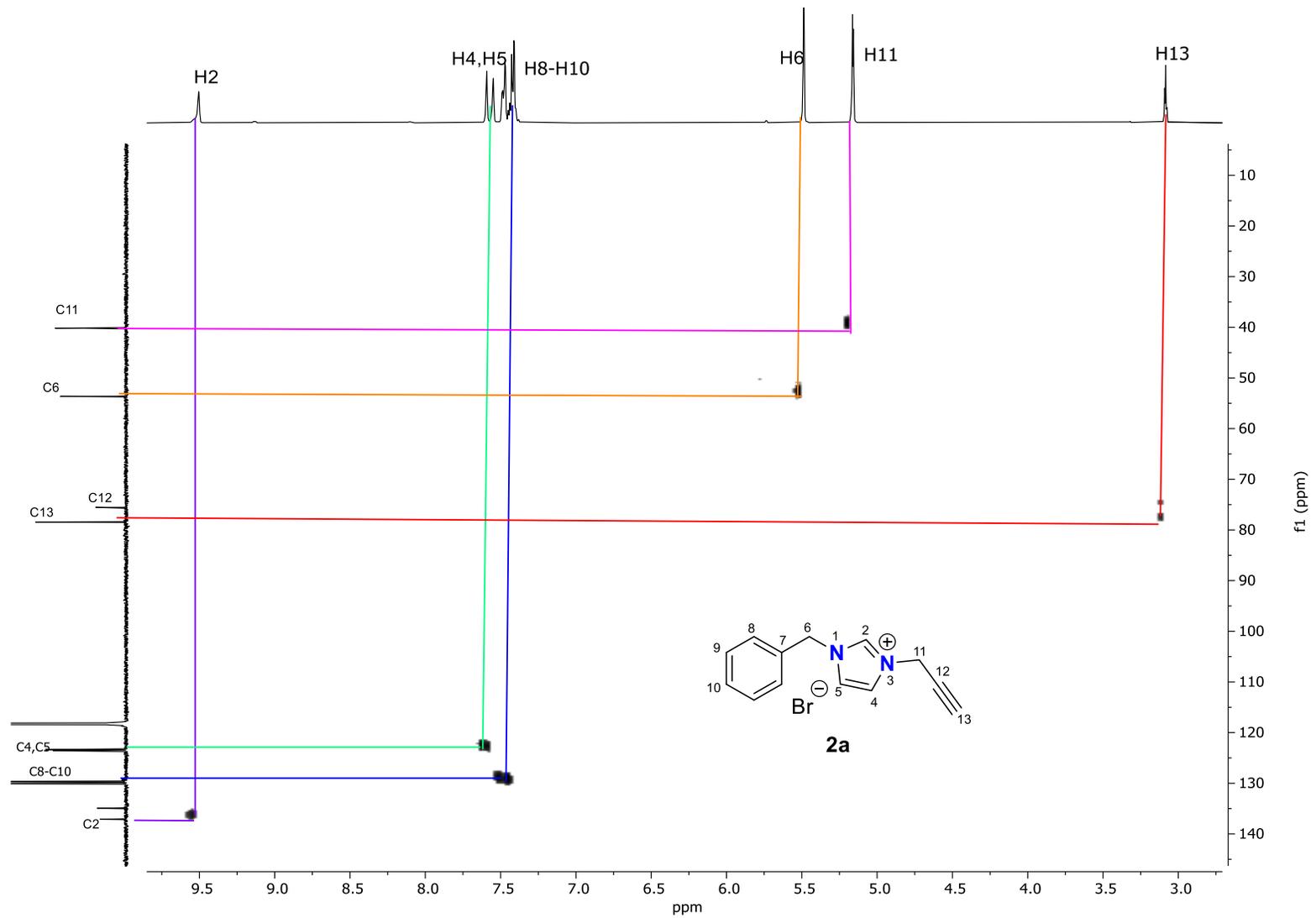


Figura 1.A. Diagrama de correlación HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto **2a** en CD_3CN .

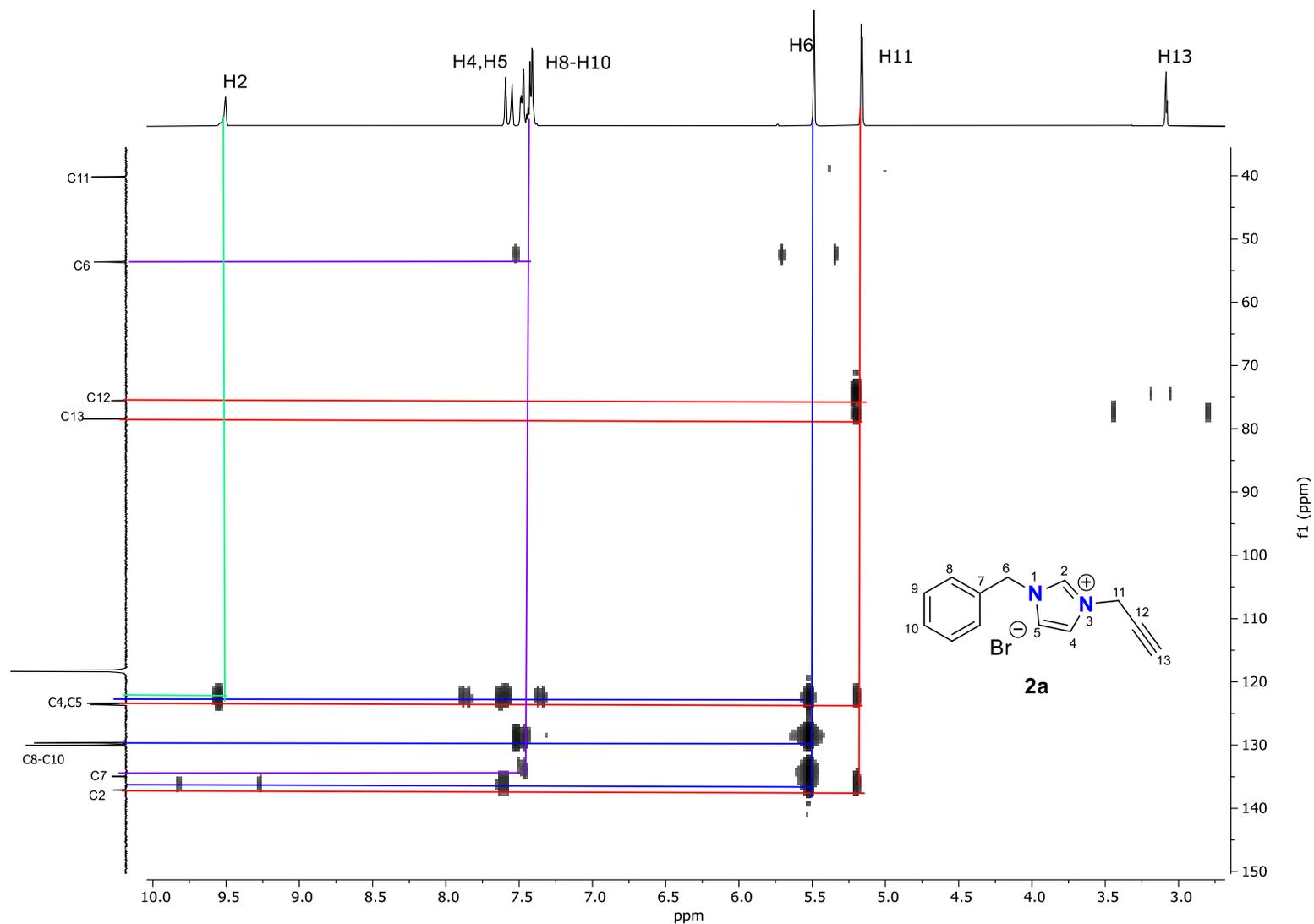


Figura 2.A. Diagrama de correlación HMBC ^1H - ^{13}C del compuesto **2a** en CD_3CN .

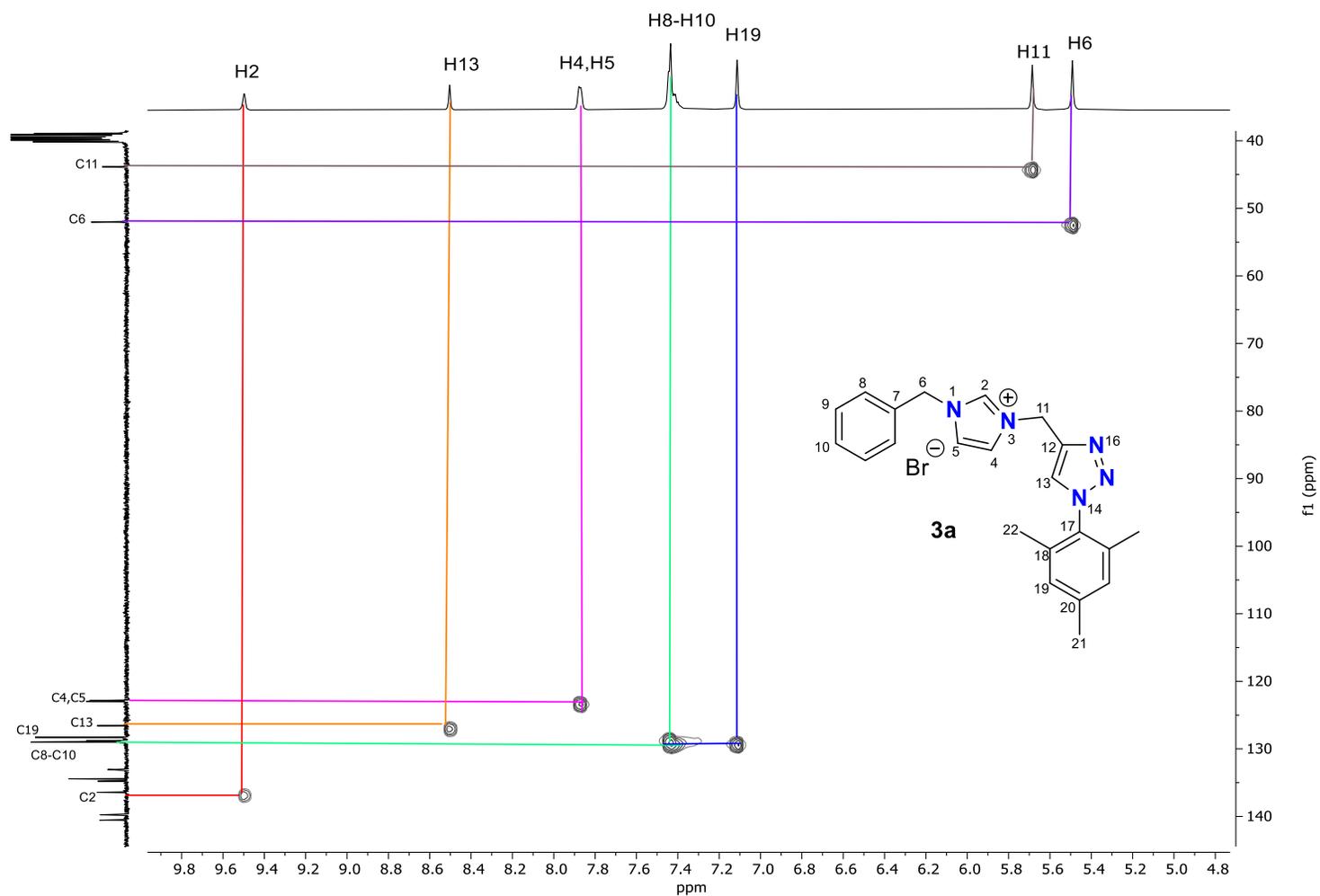


Figura 3.A. Diagrama de correlación HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto **3a** en DMSO-d_6 .

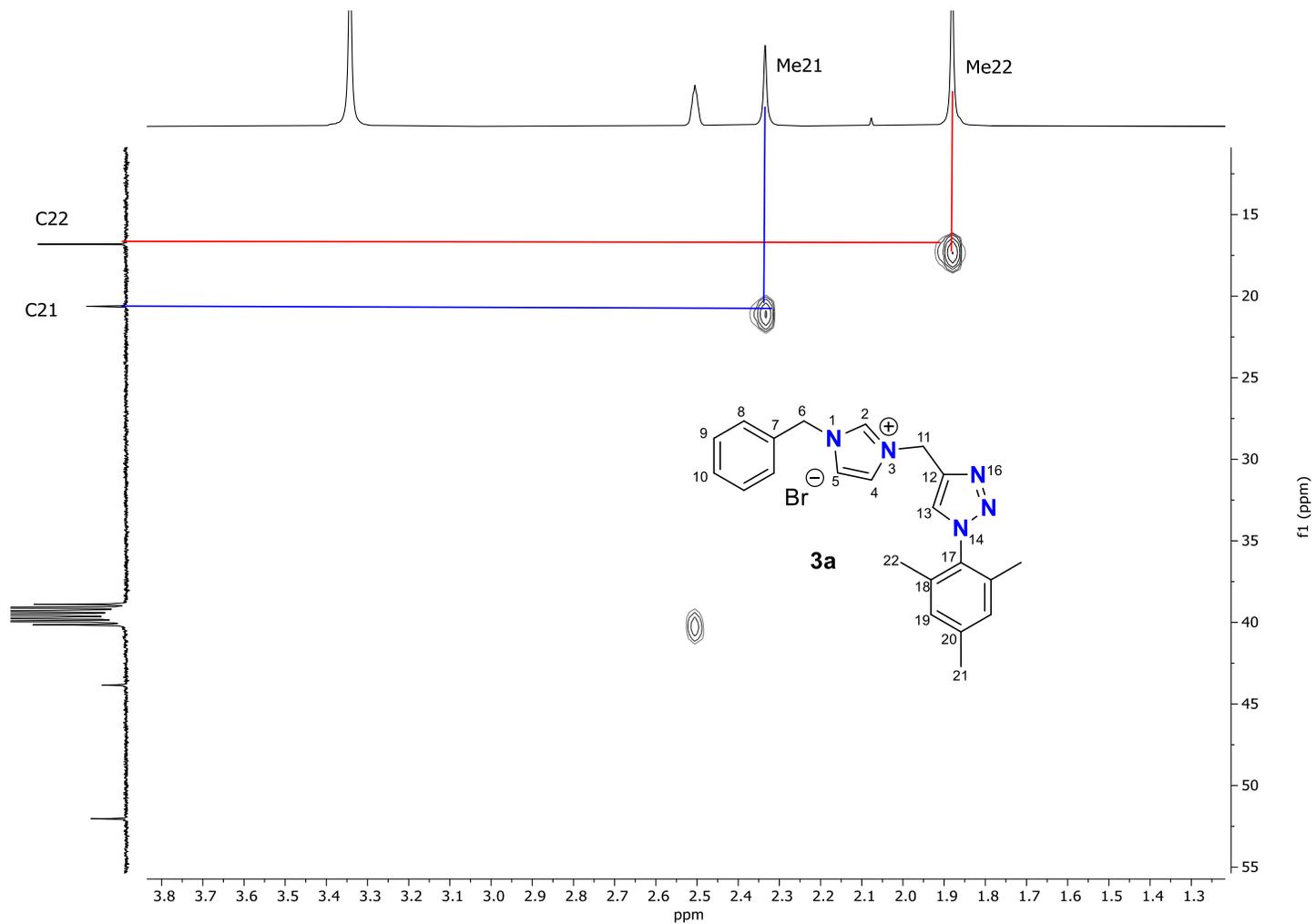


Figura 3.A (continuación). Diagrama de correlación HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto **3a** en DMSO- d_6 .

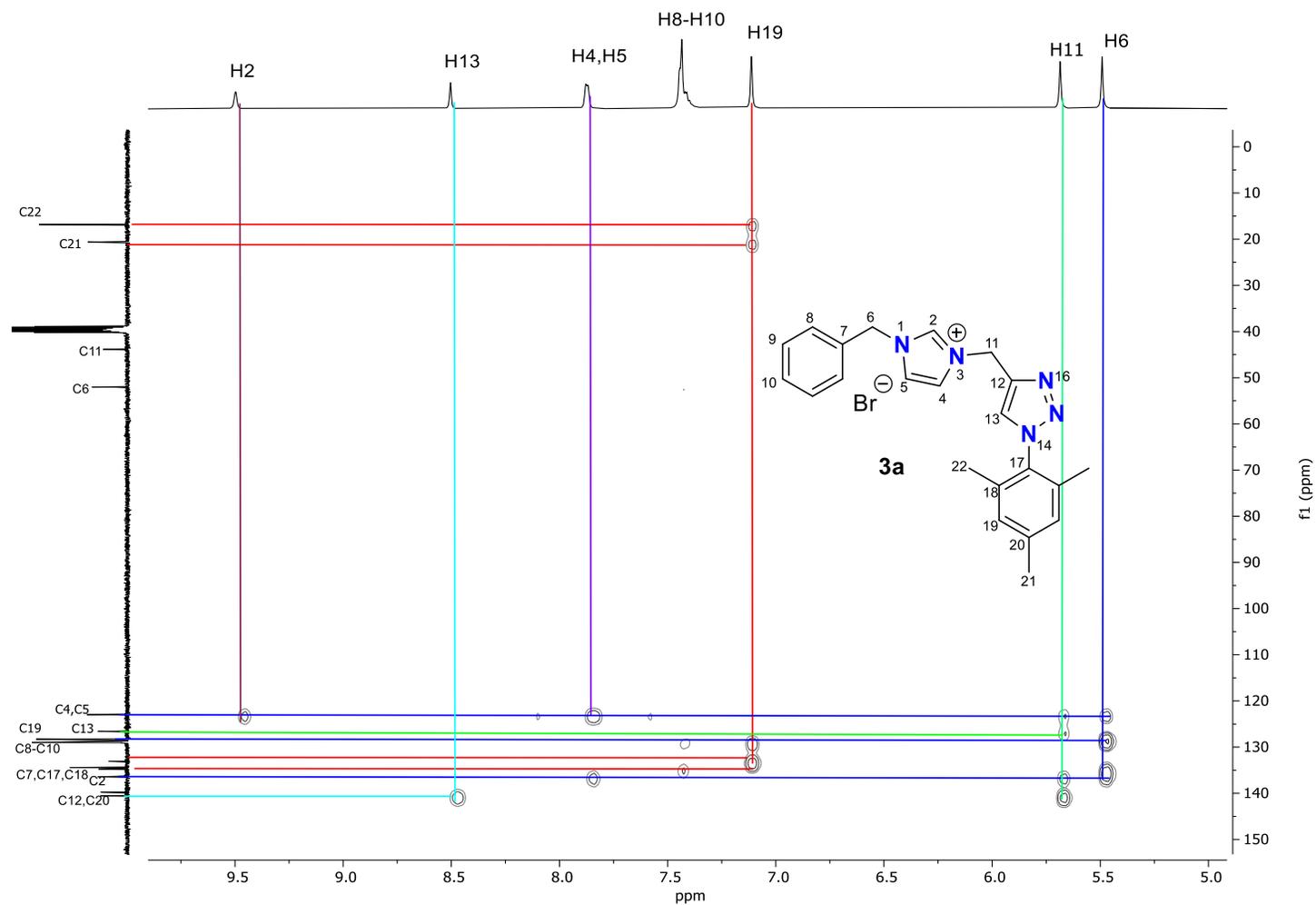


Figura 4.A. Diagrama de correlación HMBC ^1H - ^{13}C del compuesto **3a** en DMSO-d_6 .

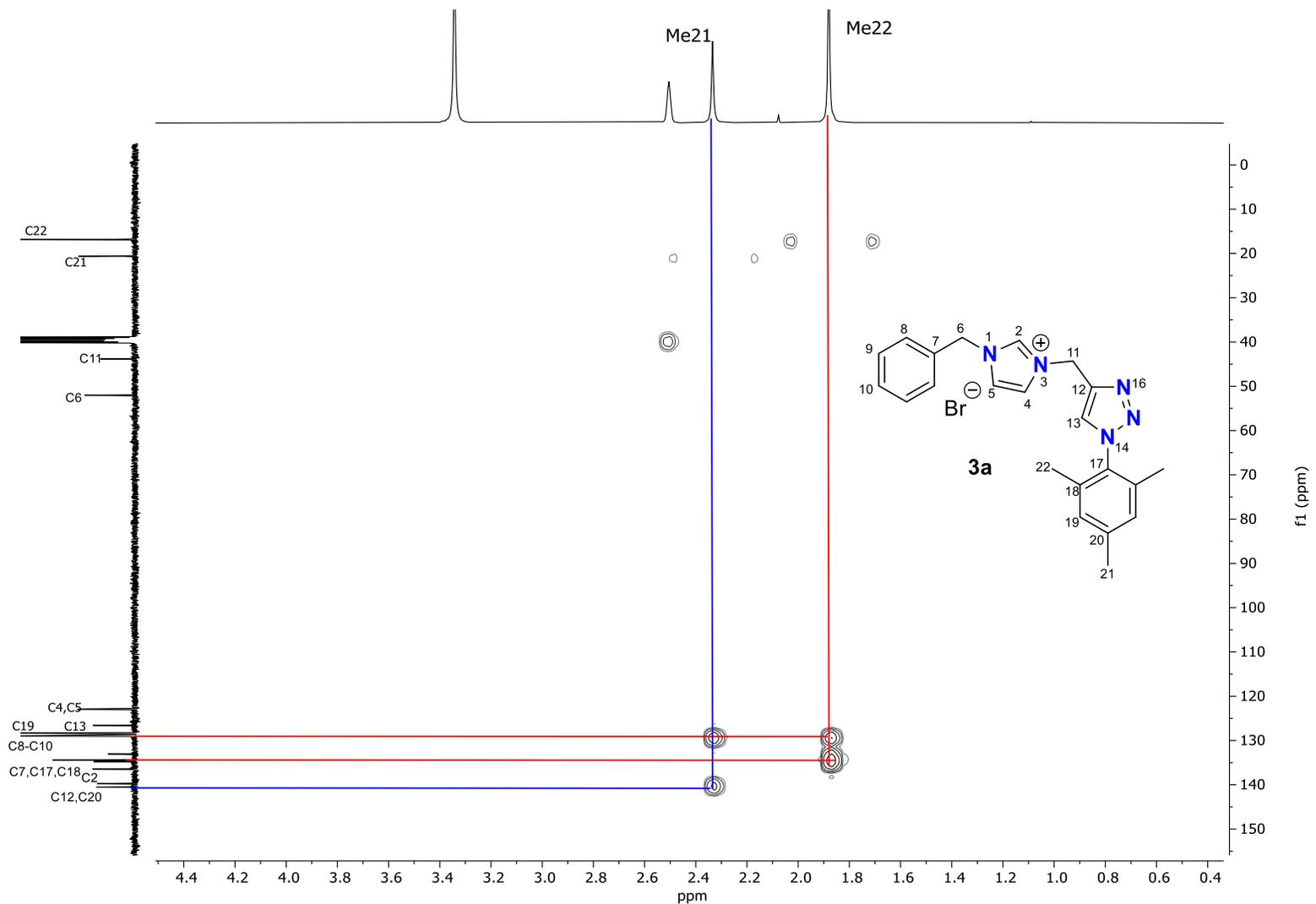


Figura 4.A (continuación). Diagrama de correlación HMBC ^1H - ^{13}C del compuesto **3a** en DMSO-d_6 .

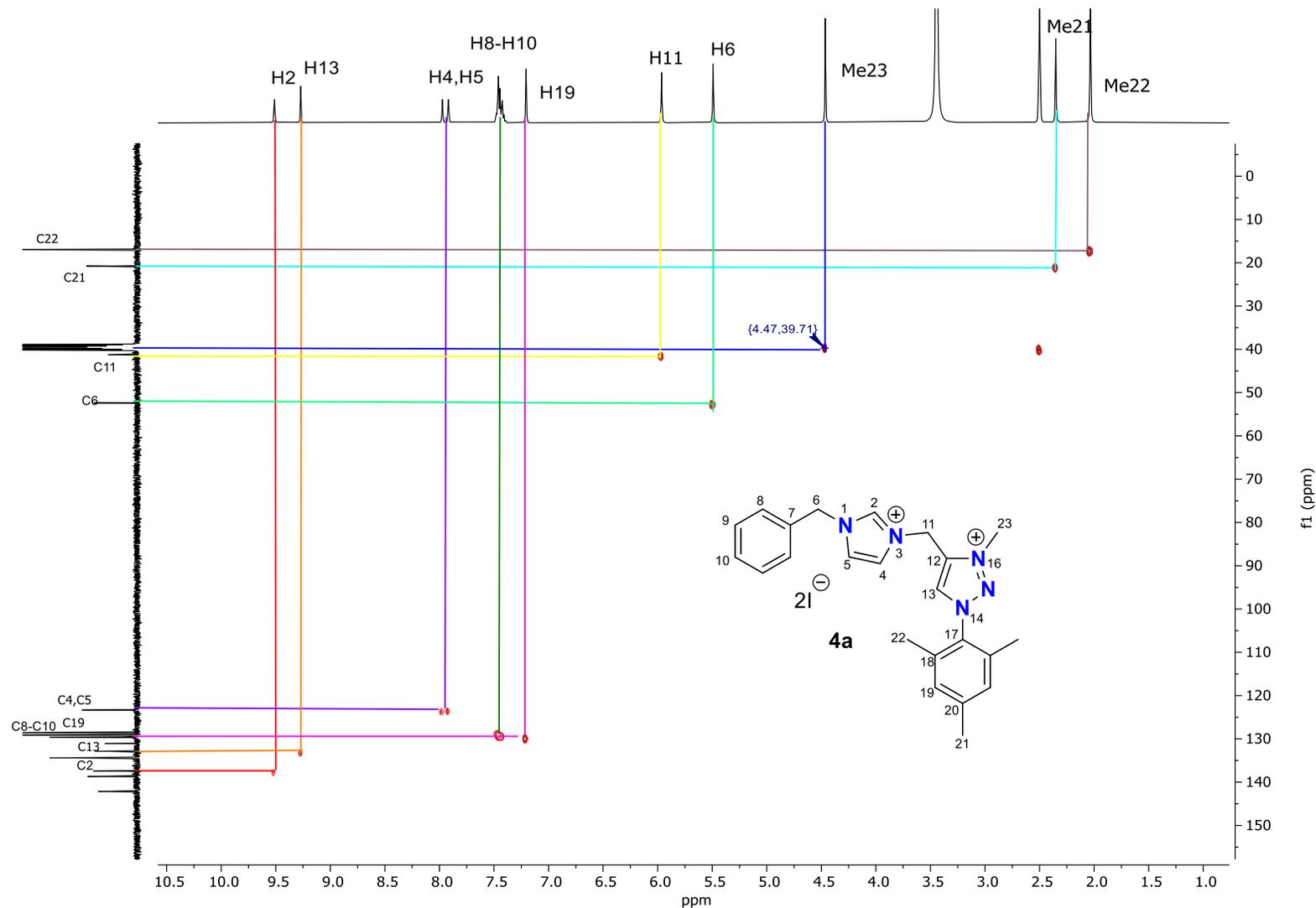


Figura 5.A. Diagrama de correlación HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto **4a** en DMSO-d_6 .

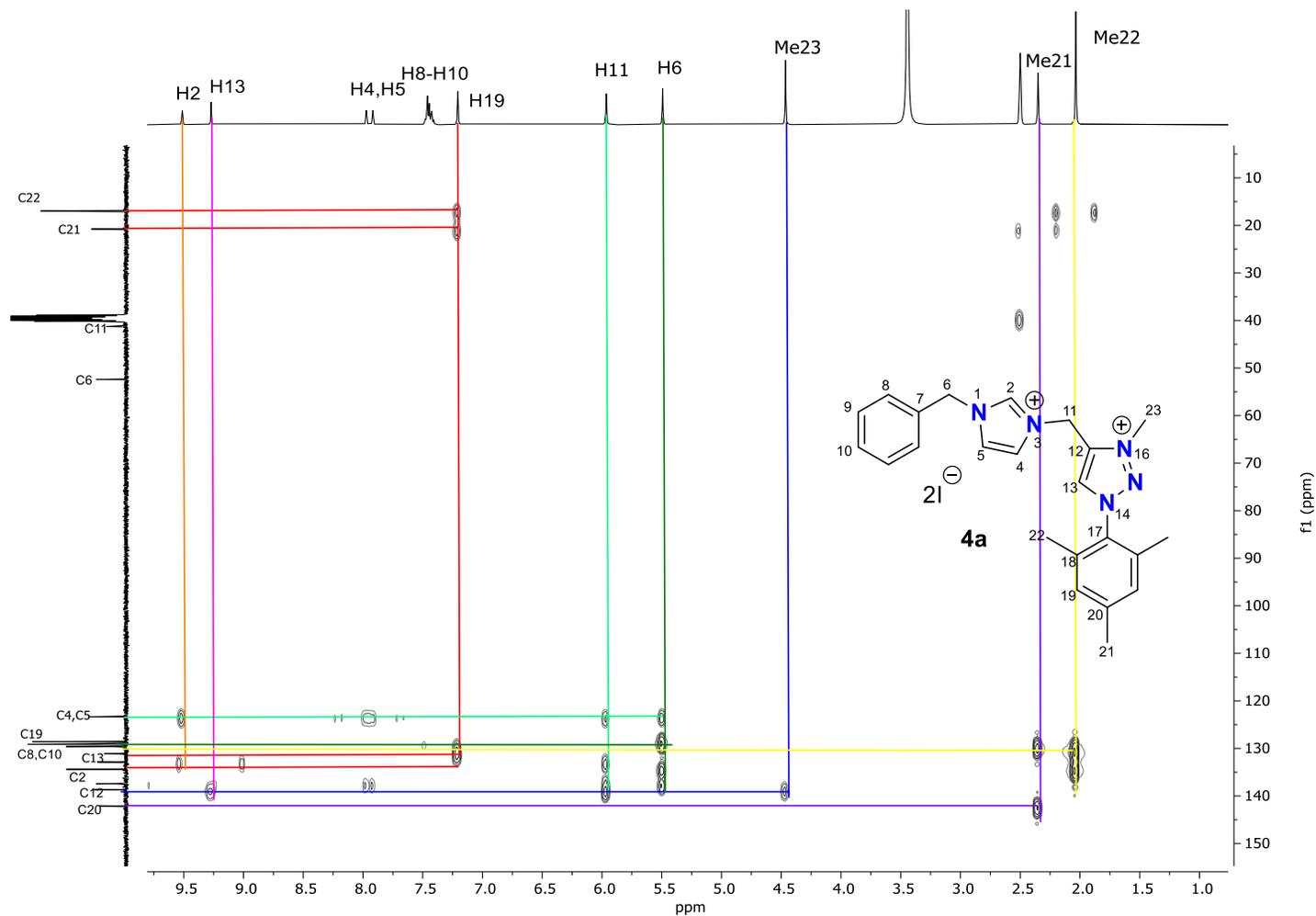


Figura 6.A. Diagrama de correlación HMBC ^1H - ^{13}C del compuesto **4a** en DMSO-d_6 .

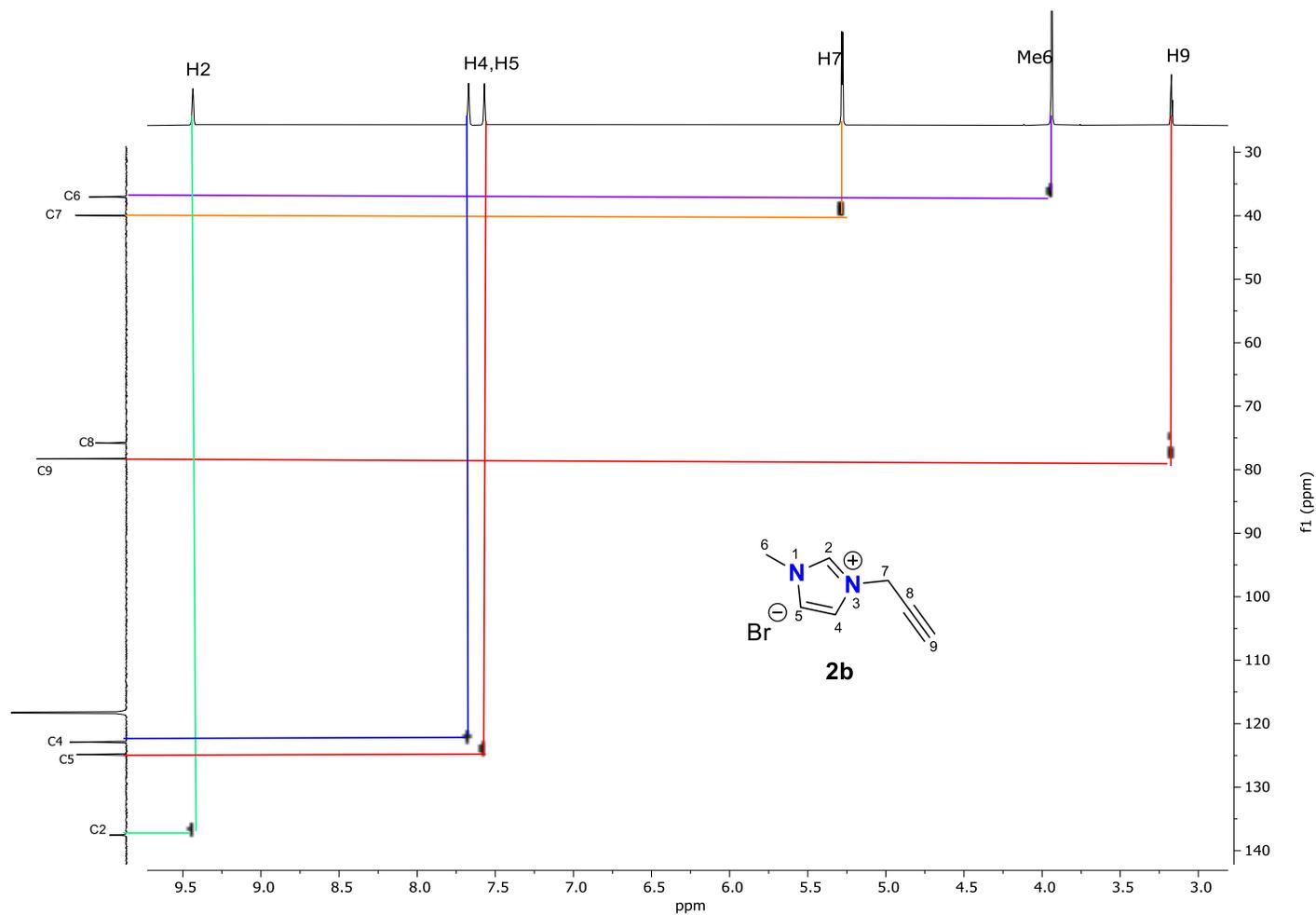


Figura 7.A. Diagrama de correlación HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto **2b** en CD_3CN .

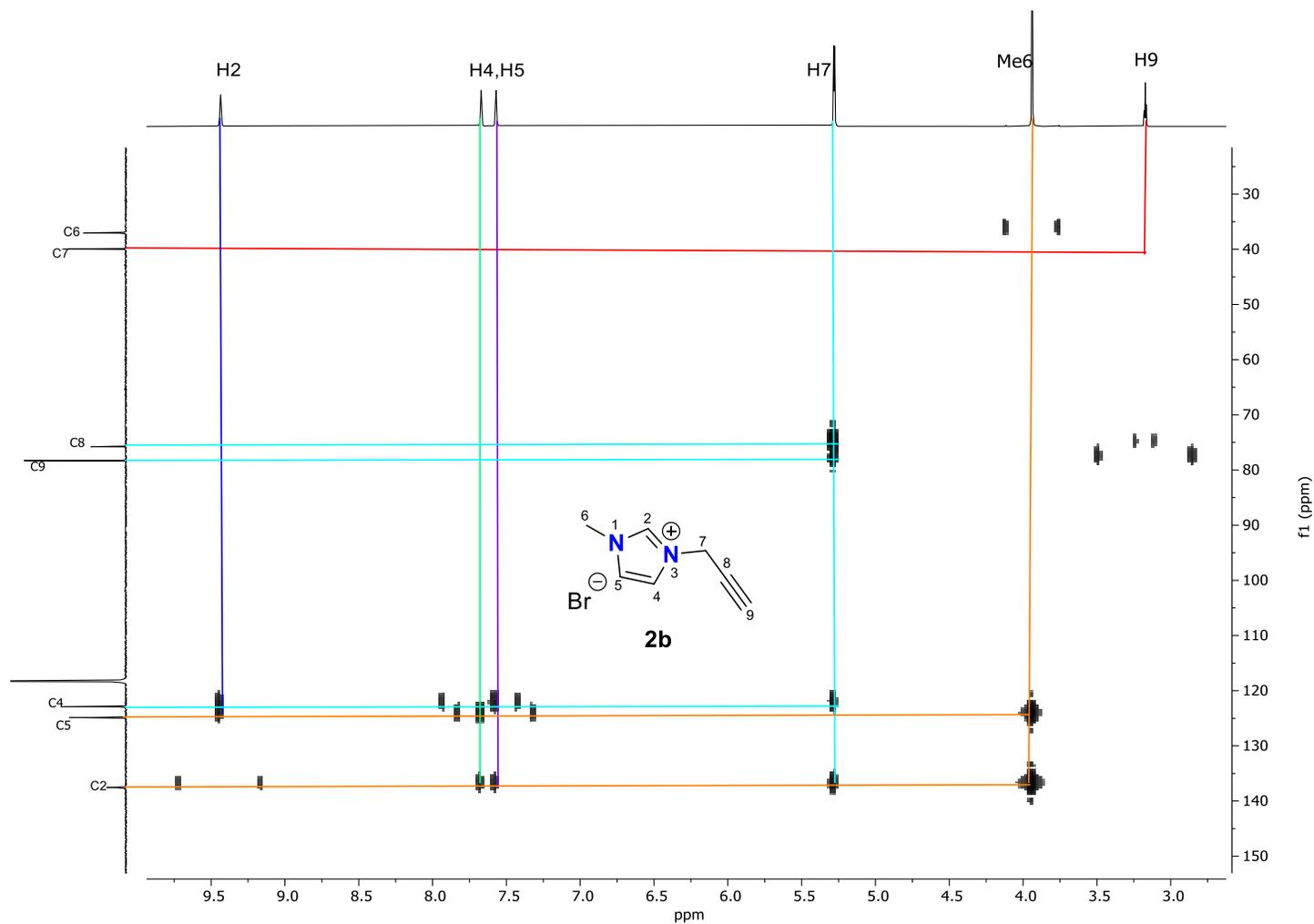


Figura 8.A. Diagrama de correlación HMBC ^1H - ^{13}C del compuesto **2b** en CD_3CN .

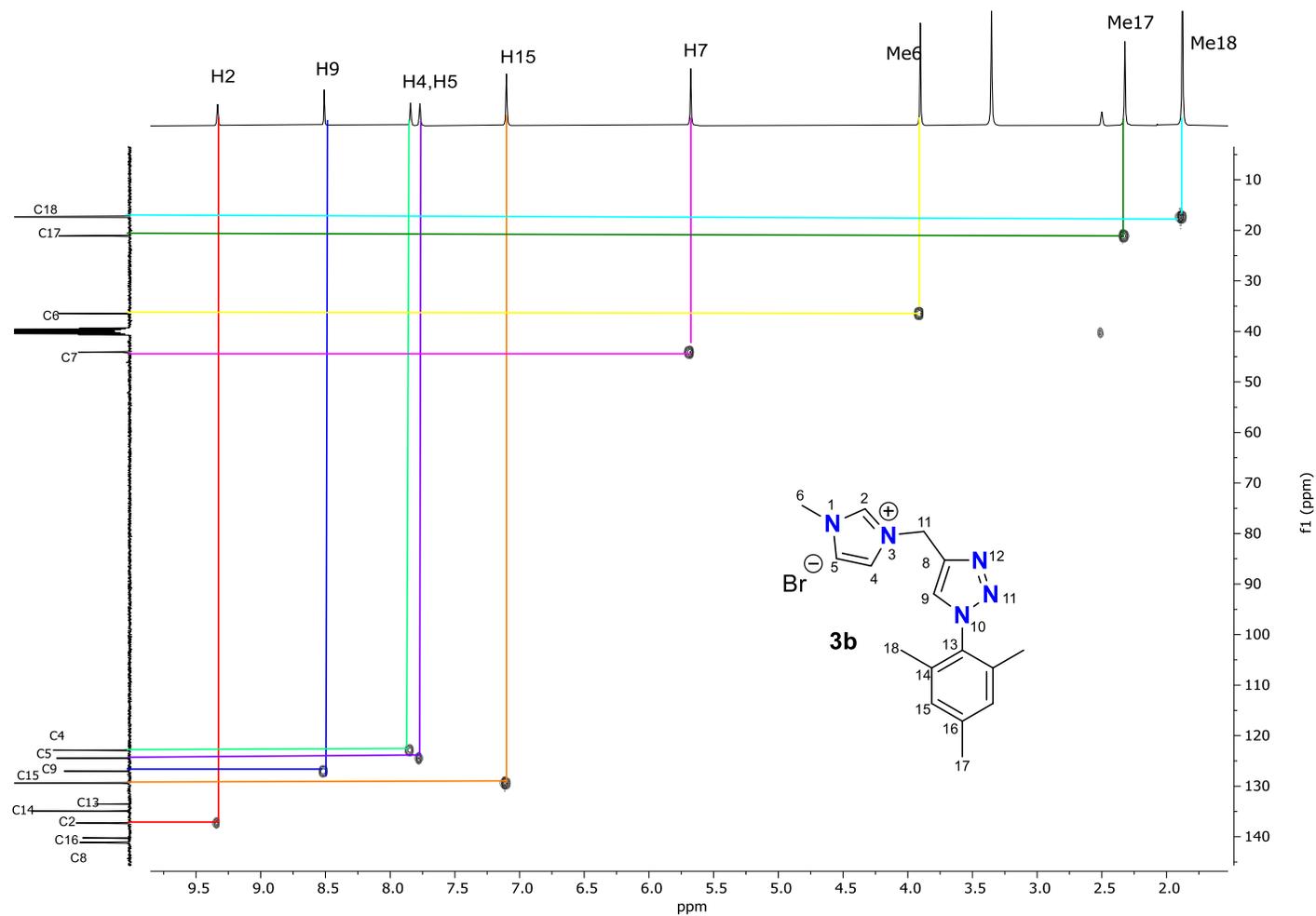


Figura 9.A. Diagrama de correlación HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto **3b** en DMSO-d_6 .

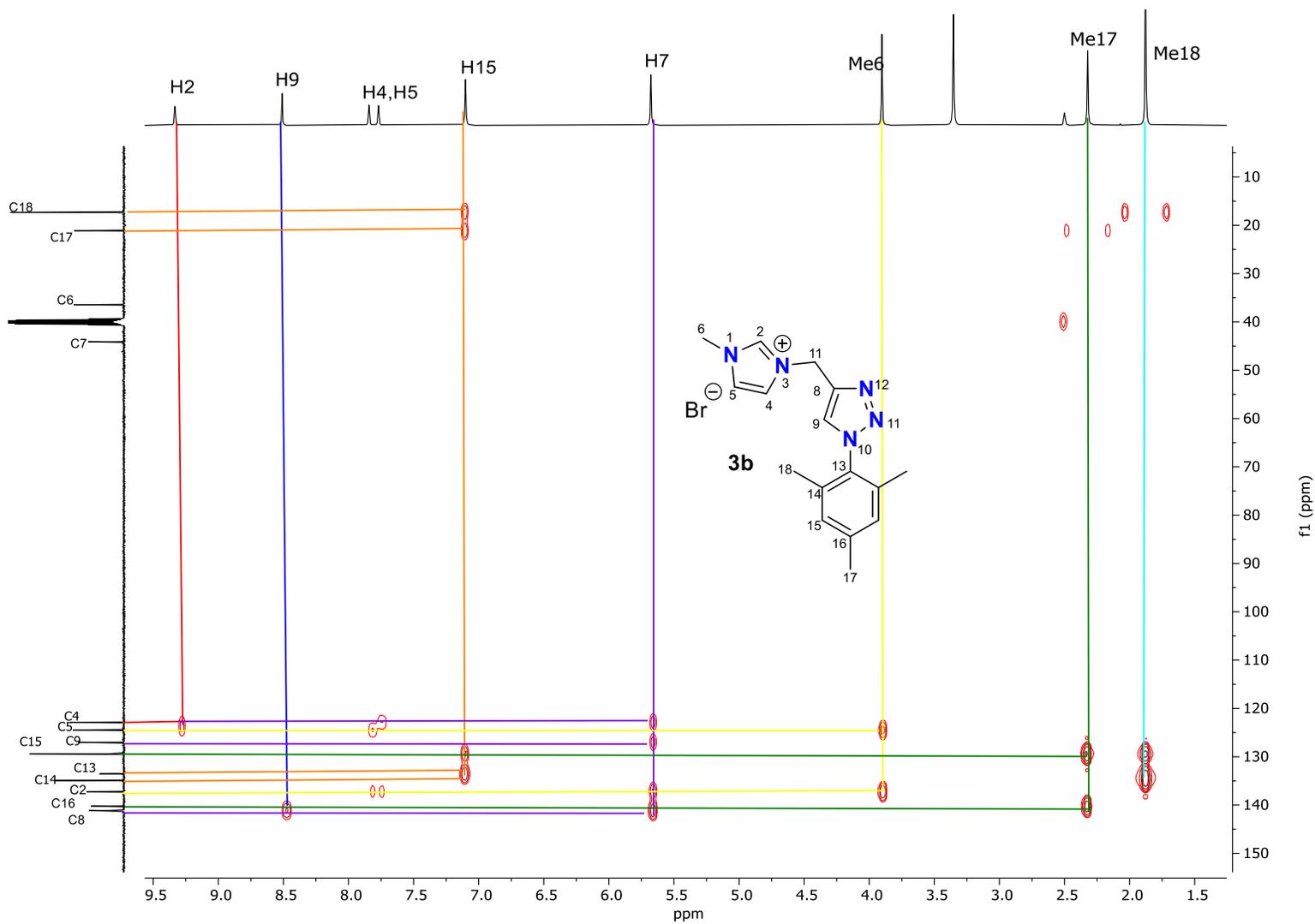


Figura 10.A. Diagrama de correlación HMBC ^1H - ^{13}C del compuesto **3b** en DMSO-d_6

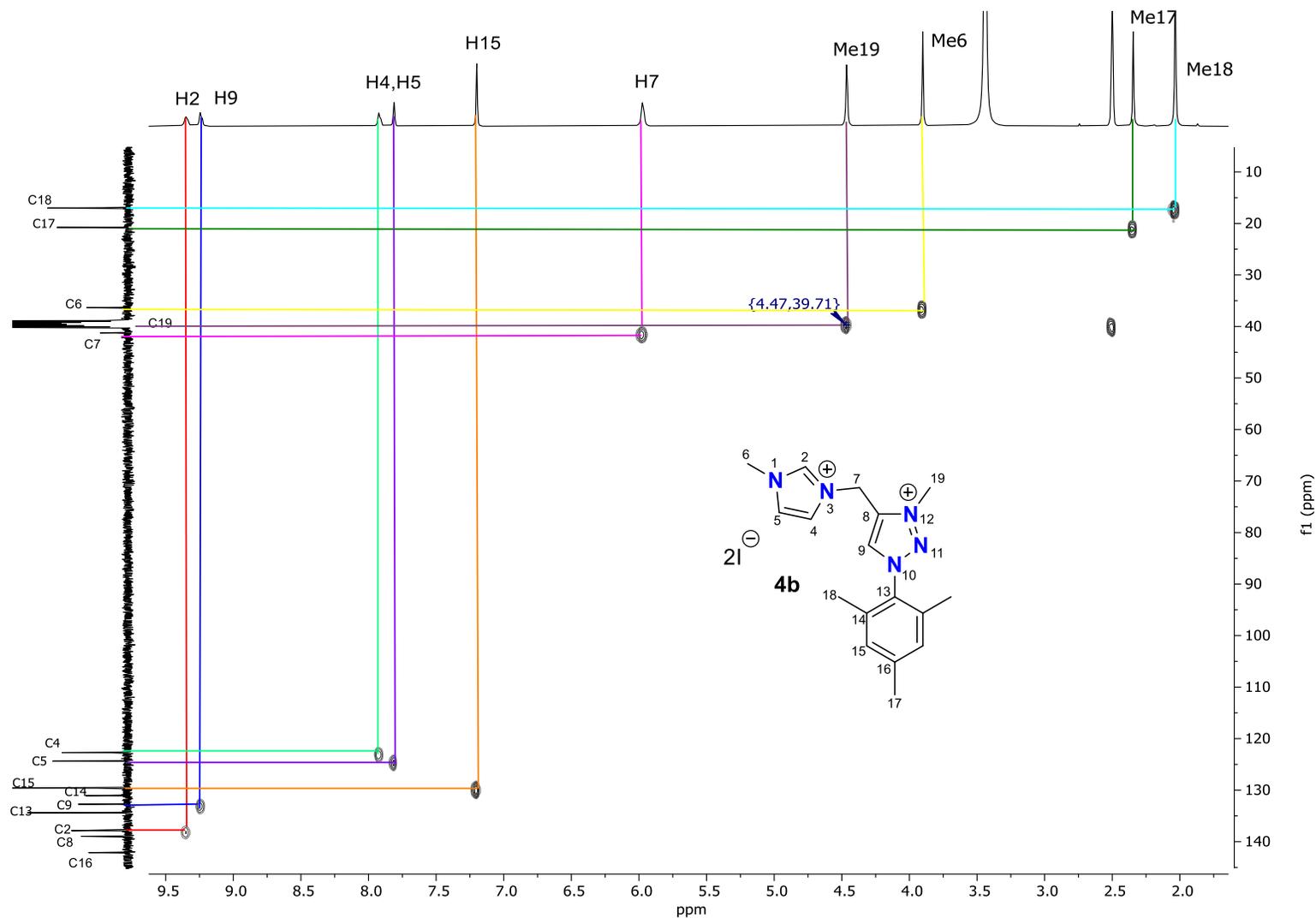


Figura 11.A. Diagrama de correlación HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto **4b** en DMSO-d_6 .

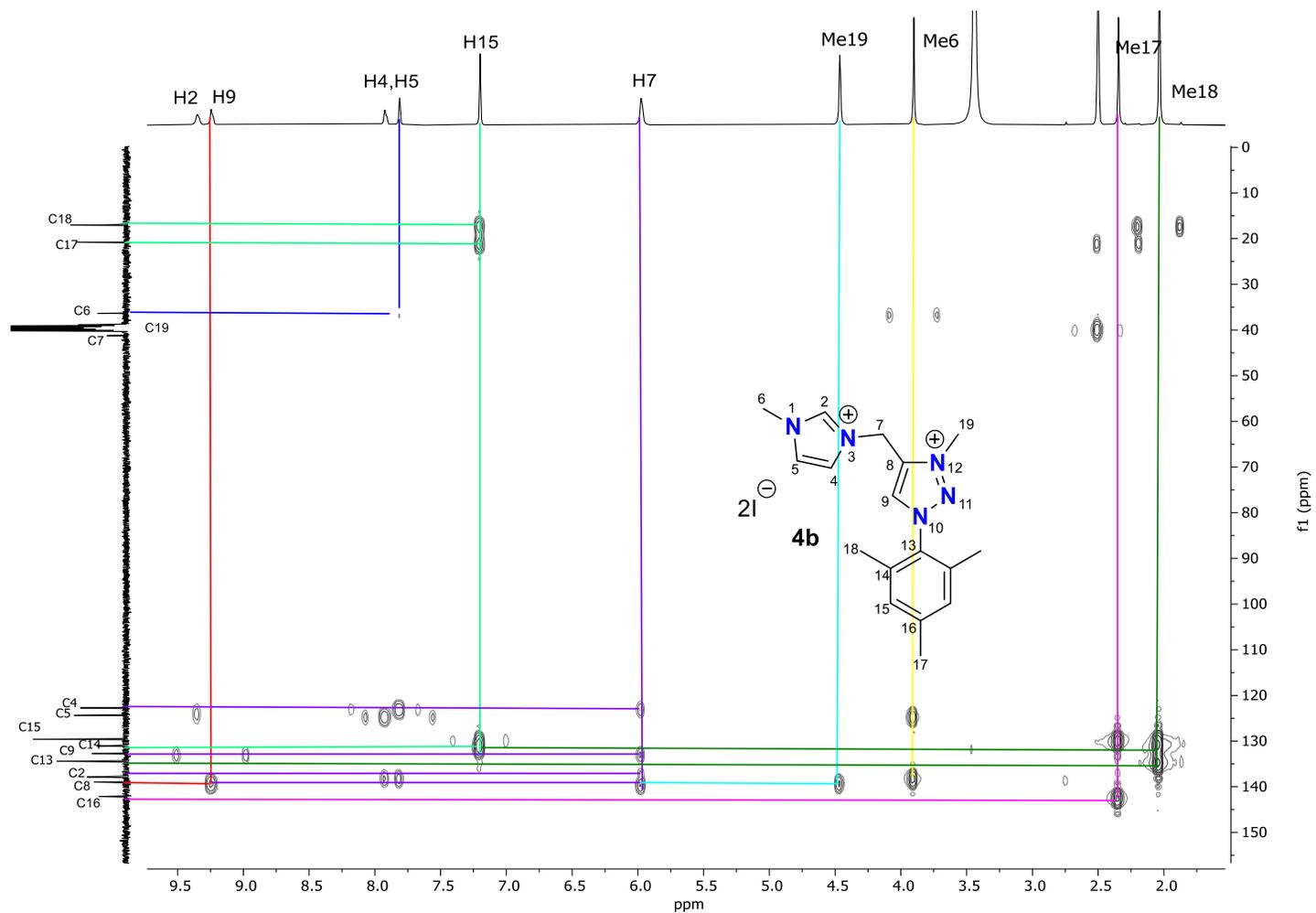


Figura 12.A. Diagrama de correlación HMBC ^1H - ^{13}C del compuesto **4b** en DMSO-d_6 .

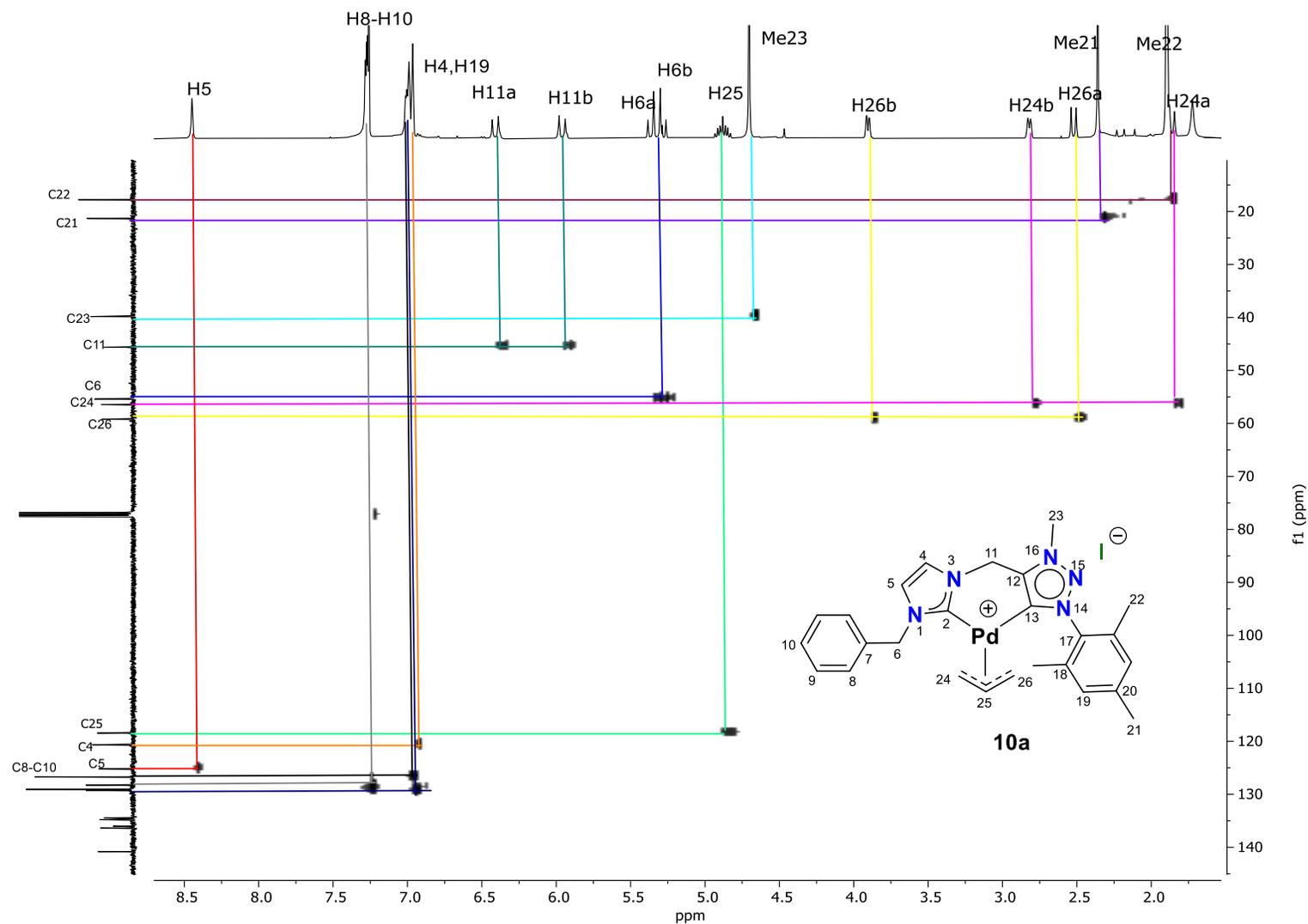


Figura 13.A. Diagrama de correlación HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto **10a** en CDCl_3 .

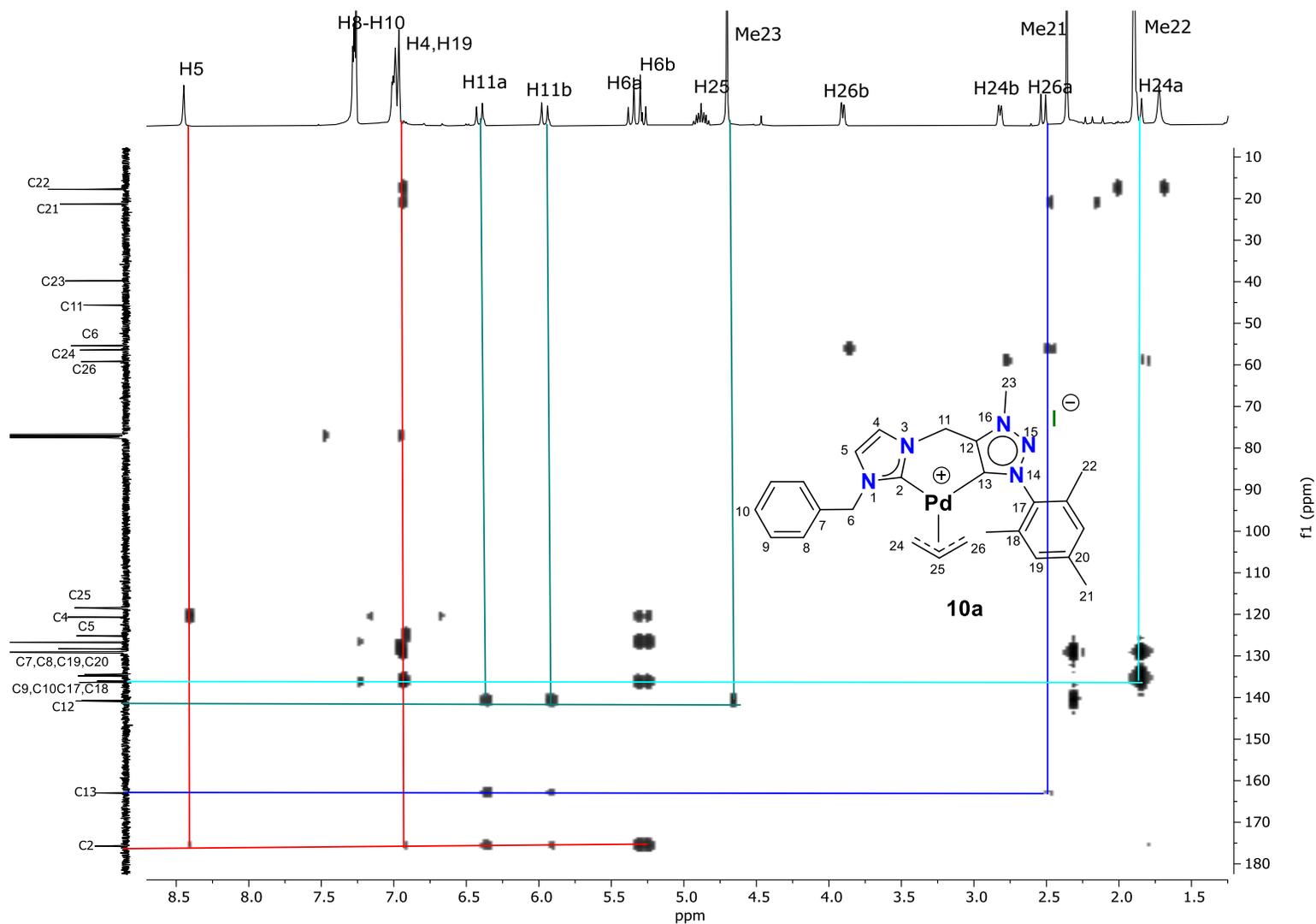


Figura 14.A. Diagrama de correlación HMBC ^1H - ^{13}C del compuesto **10a** en CDCl_3 .

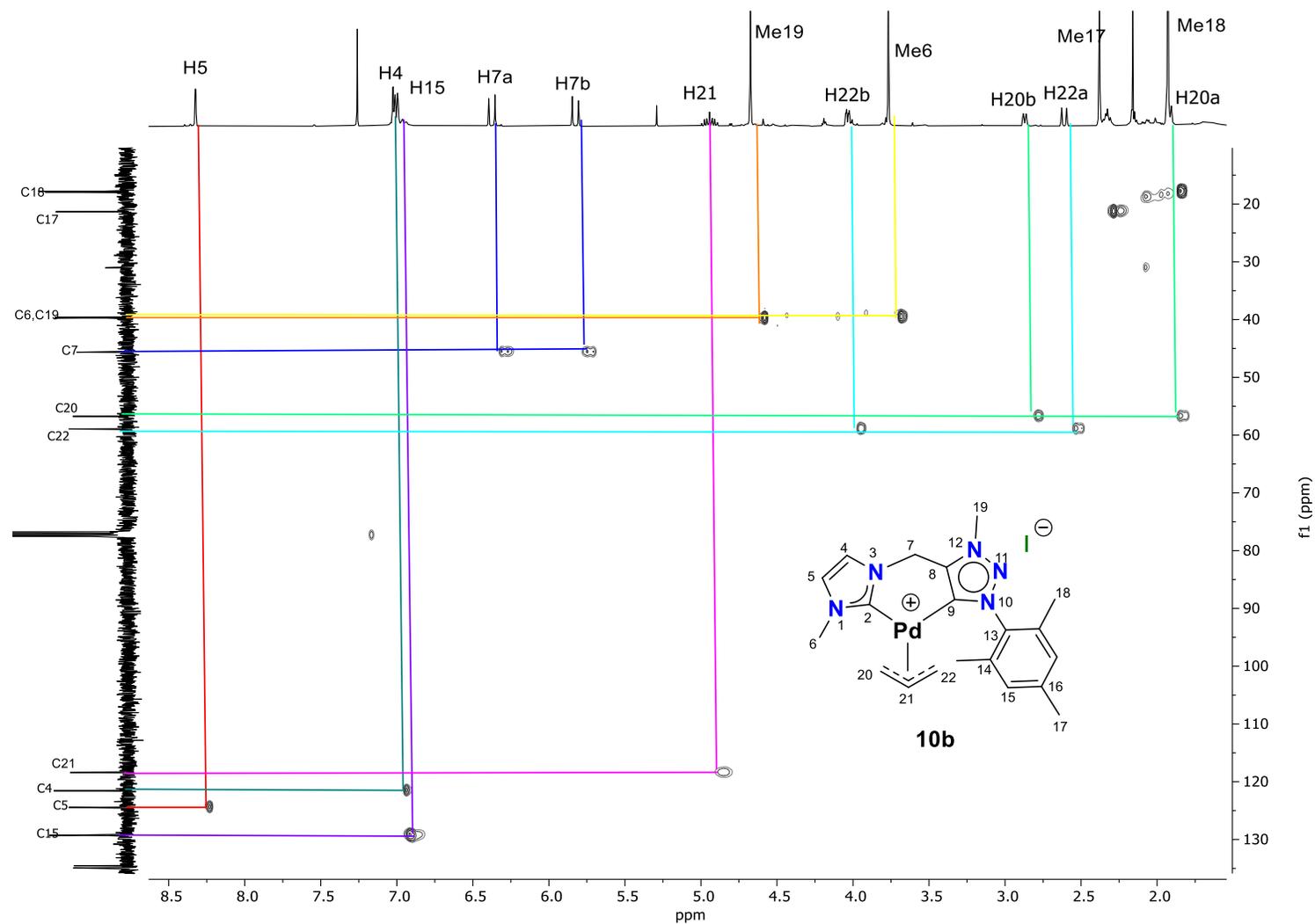


Figura 15.A. Diagrama de correlación HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto **10b** en CDCl_3 .

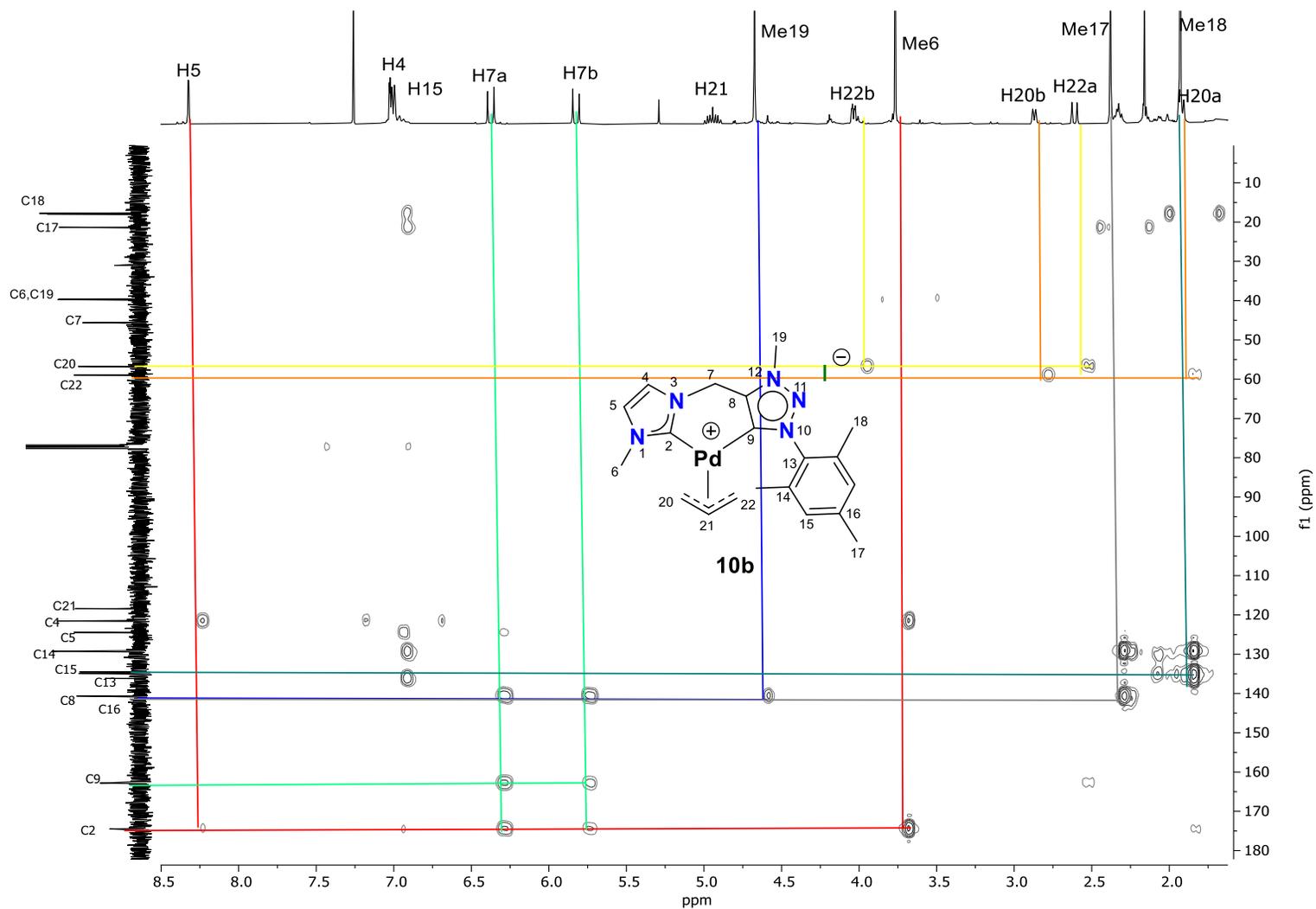


Figura 16.A. Diagrama de correlación HMBC ^1H - ^{13}C del compuesto **10b** en CDCl_3 .

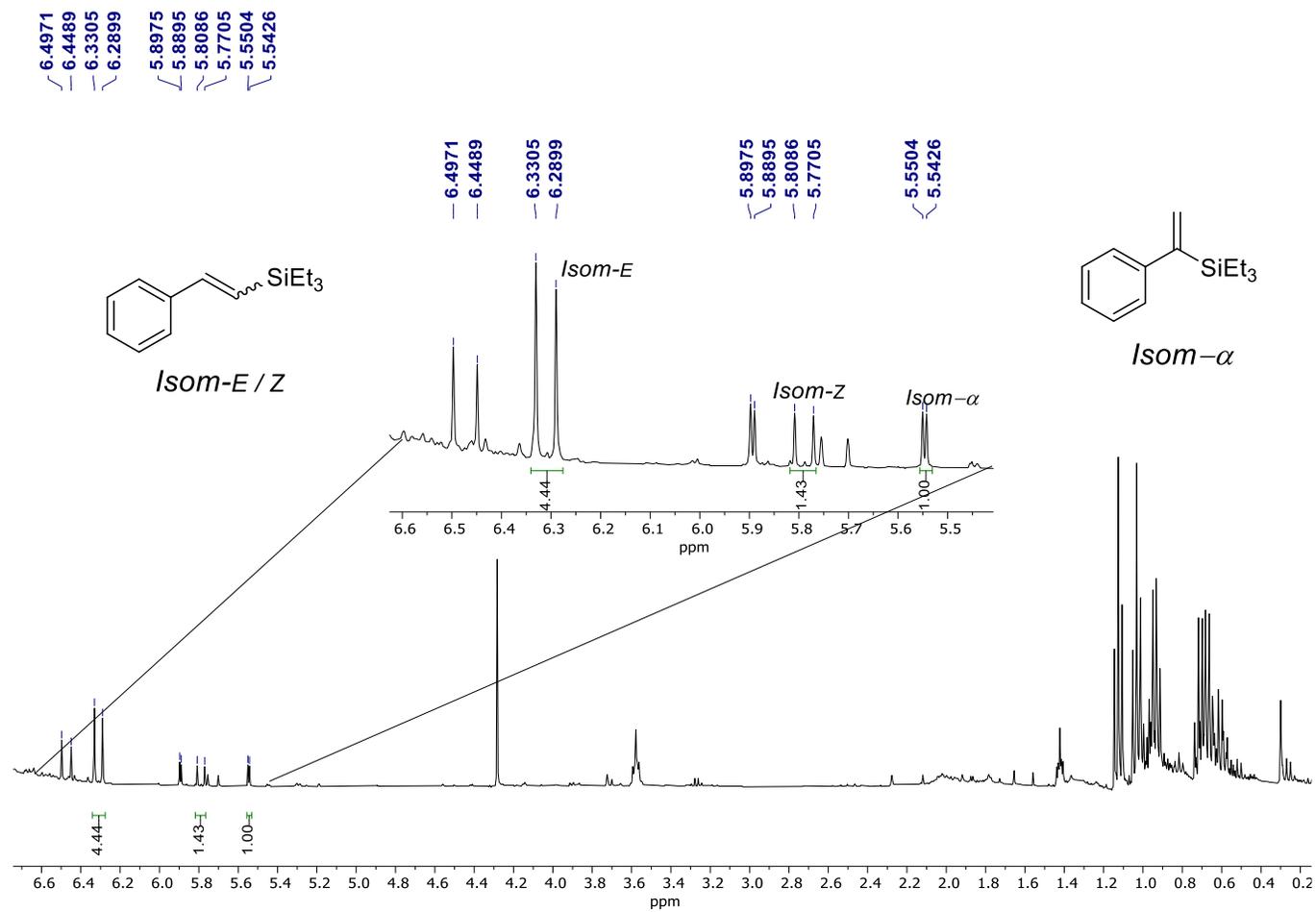


Figura 17.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de la hidrosililación de fenilacetileno con trietilsilano utilizando el complejo **10a** como catalizador.

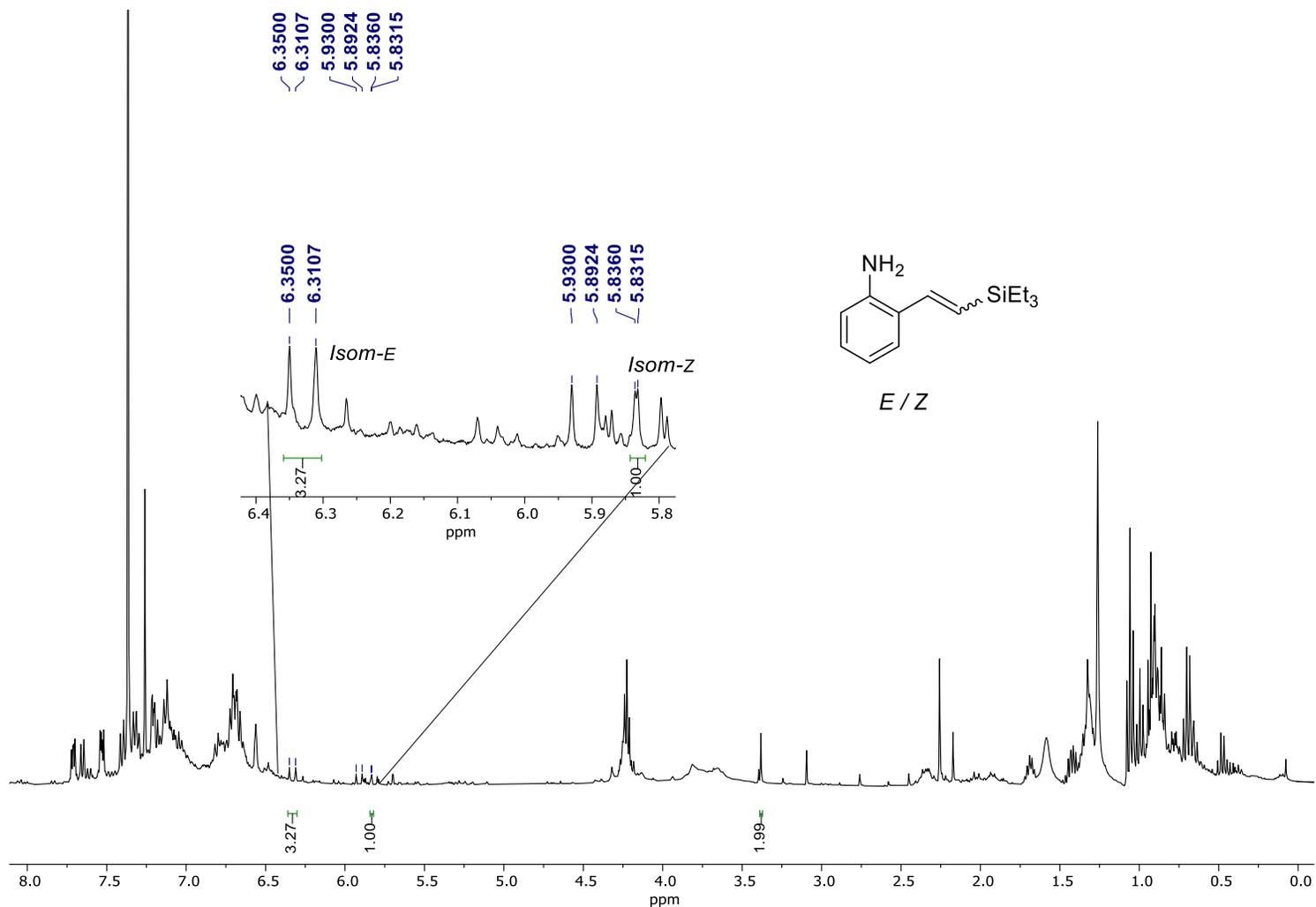


Figura 18.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de la hidrosililación de 2-etinilanilina con trietilsilano utilizando el complejo **10a** como catalizador.

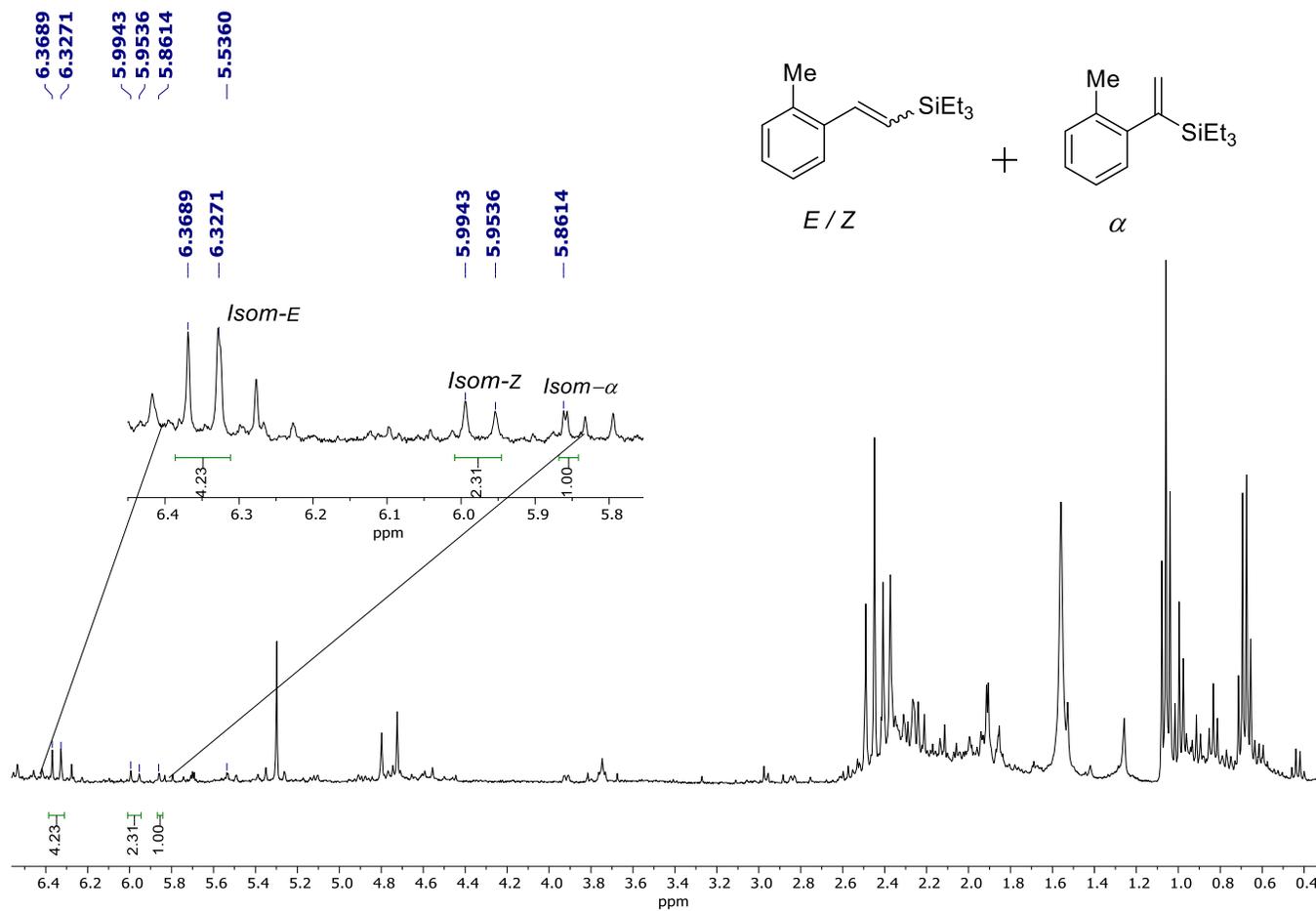


Figura 19.A. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) de la hidrosililación de 1-etil-2-metilbenceno con trietilsilano utilizando el complejo **10a** como catalizador.

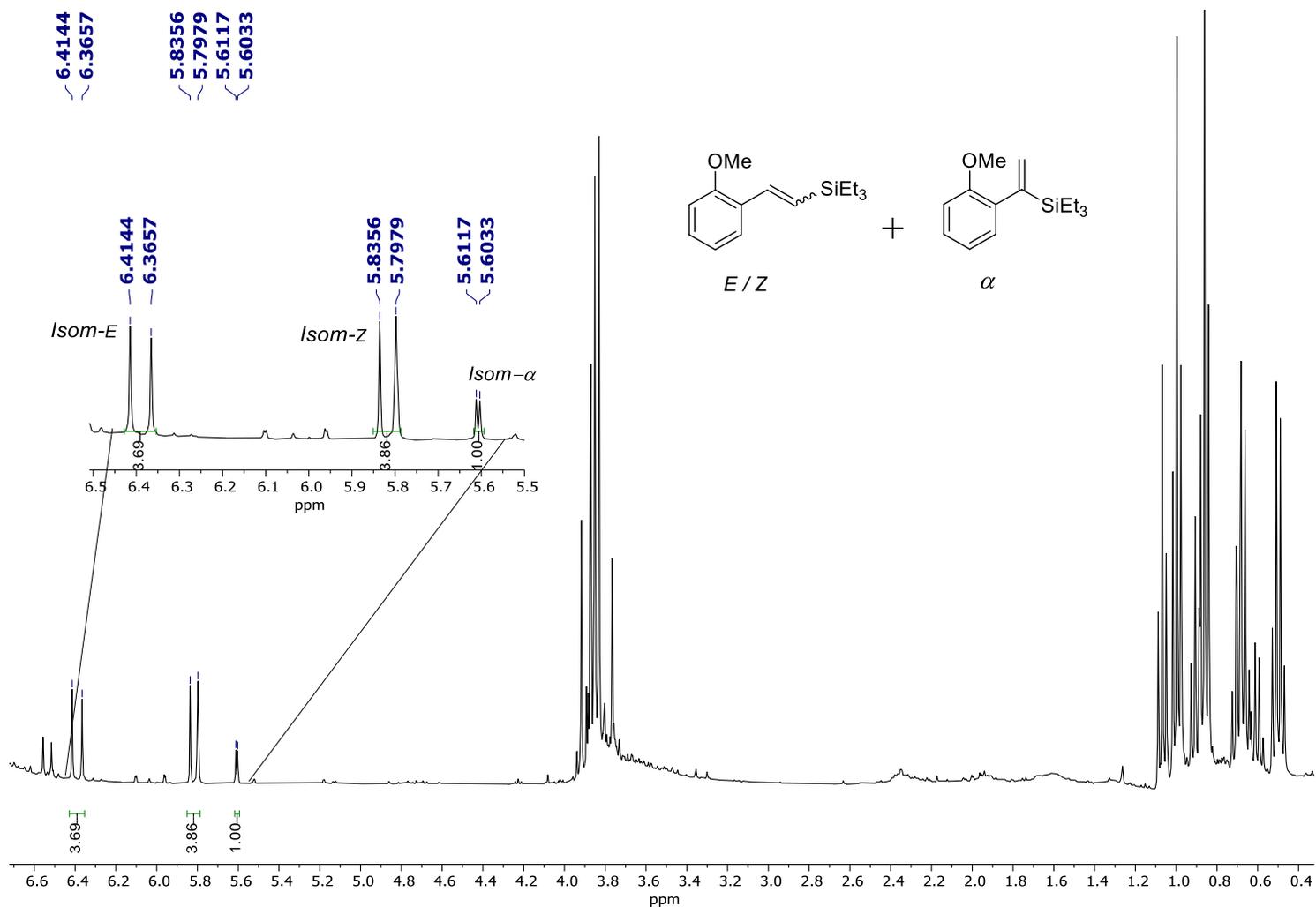


Figura 20.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de la hidrosililación de 1-etinil-2-metoxibenceno con trietilsilano utilizando el complejo **10a** como catalizador.

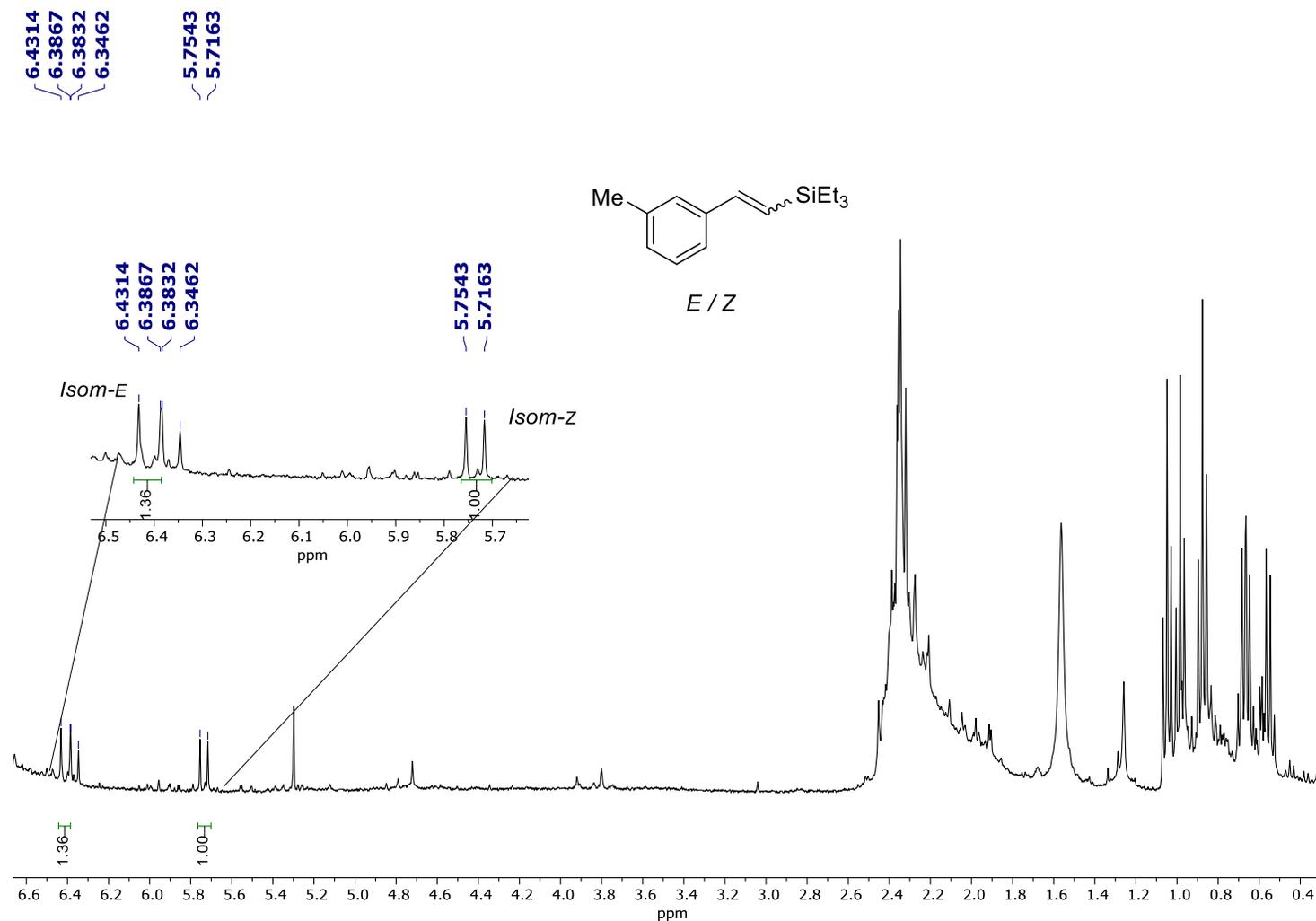


Figura 21.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de la hidrosililación de 1-etinil-3-metilbenceno con trietilsilano utilizando el complejo **10a** como catalizador.

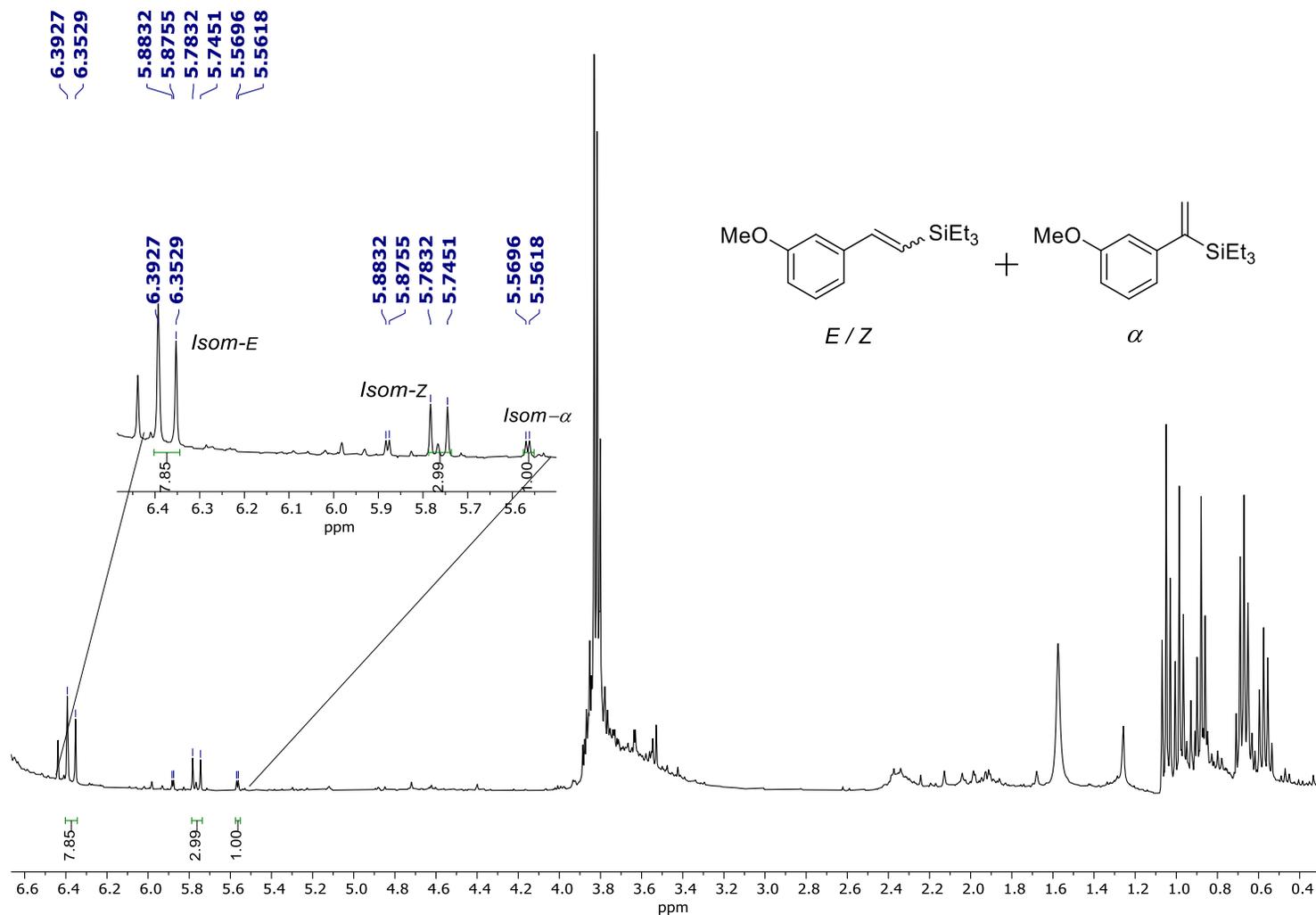


Figura 22.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de la hidrosilación de 1-etinil-3-metoxibenceno con trietilsilano utilizando el complejo **10a** como catalizador.

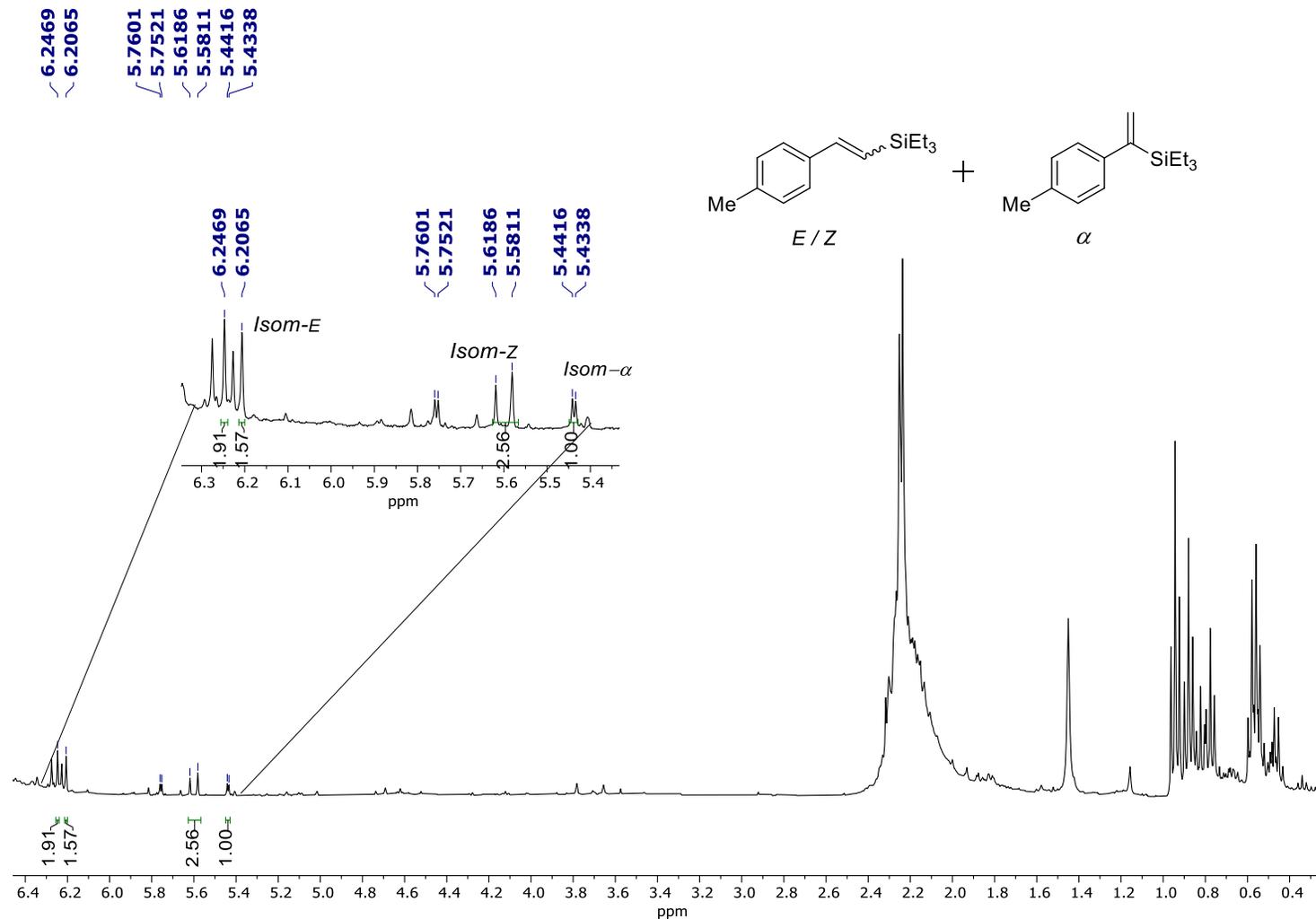


Figura 23.A. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) de la hidrosililación de 1-etinil-4-metilbenceno con trietilsilano utilizando el complejo **10a** como catalizador.

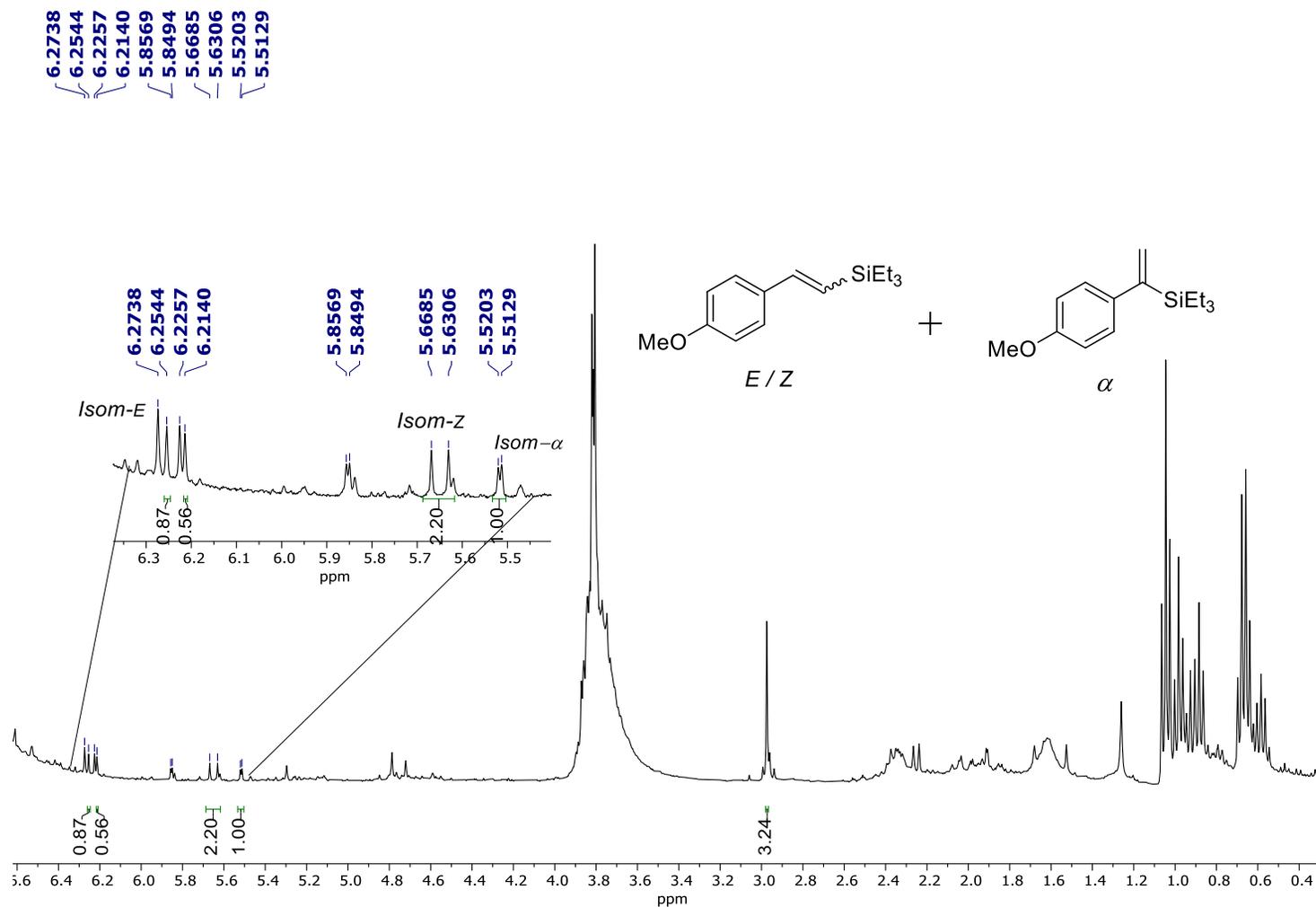


Figura 24.A. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) de la hidrosililación de 1-etnil-4-metoxibenceno con trietilsilano utilizando el complejo **10a** como catalizador.

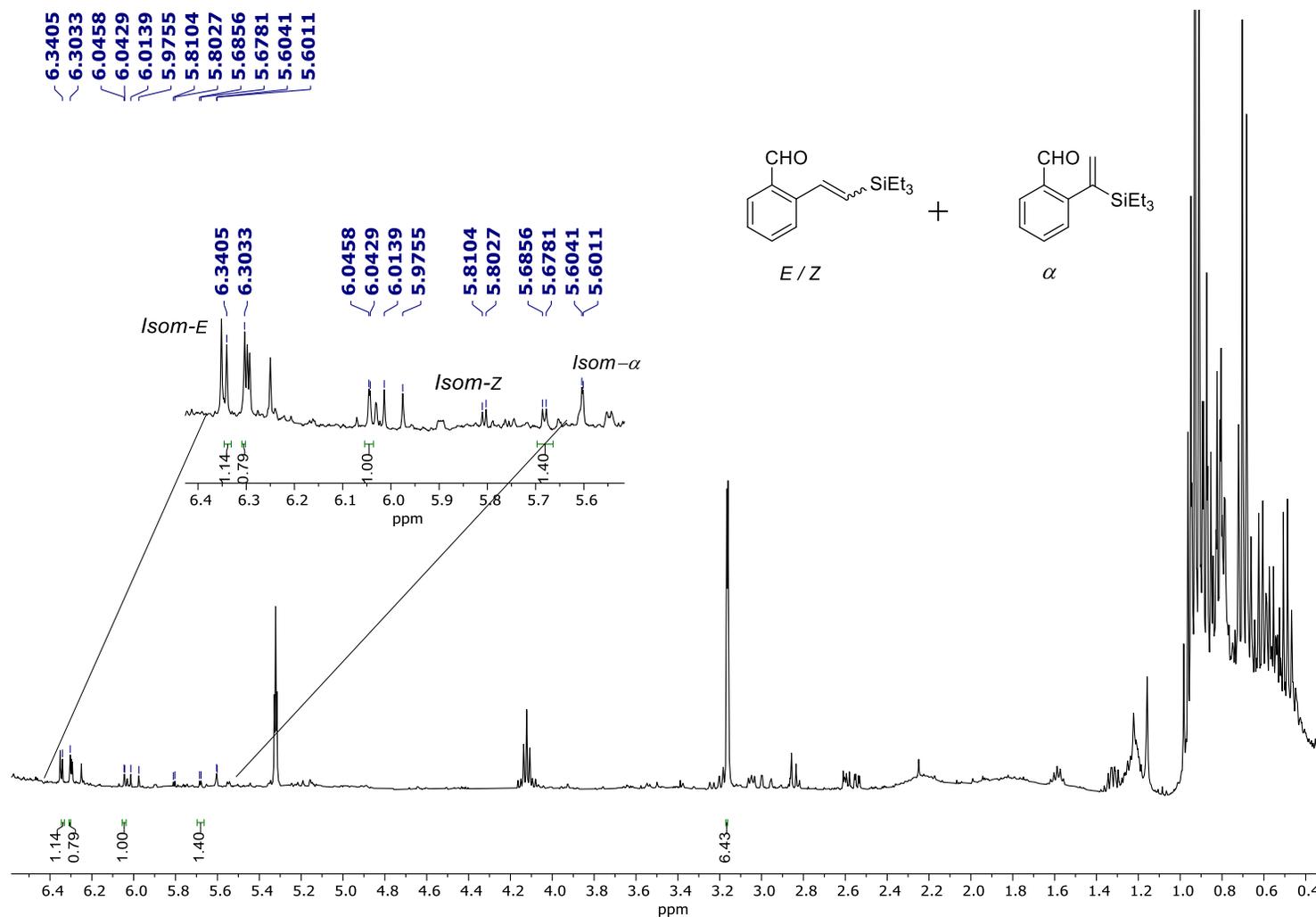


Figura 25.A. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) de la hidrosililación de 2-etilbenzaldehído con trietilsilano utilizando el complejo **10a** como catalizador.

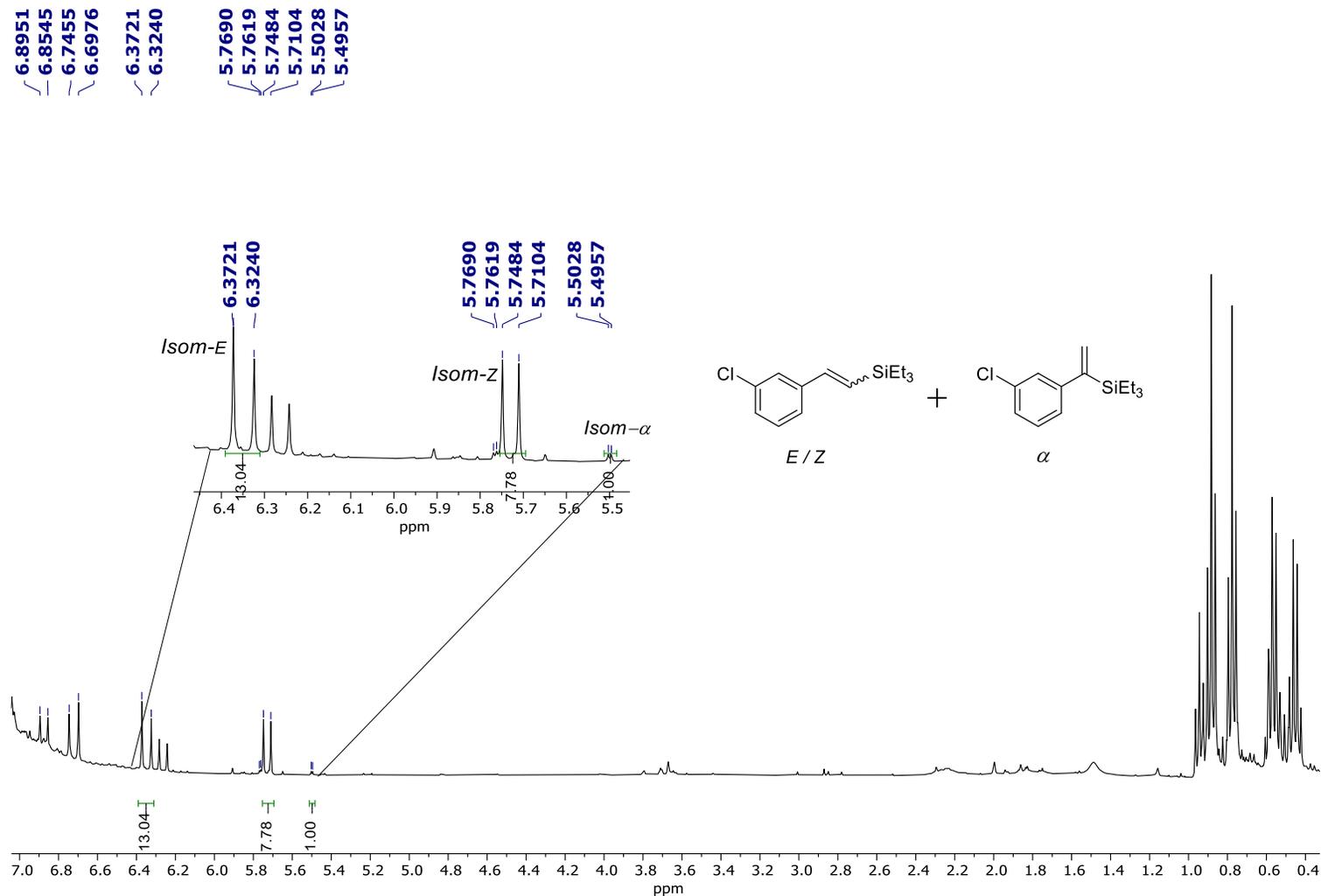


Figura 26.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de la hidrosililación de 1-cloro-3-etinilbenceno con trietilsilano utilizando el complejo **10a** como catalizador.

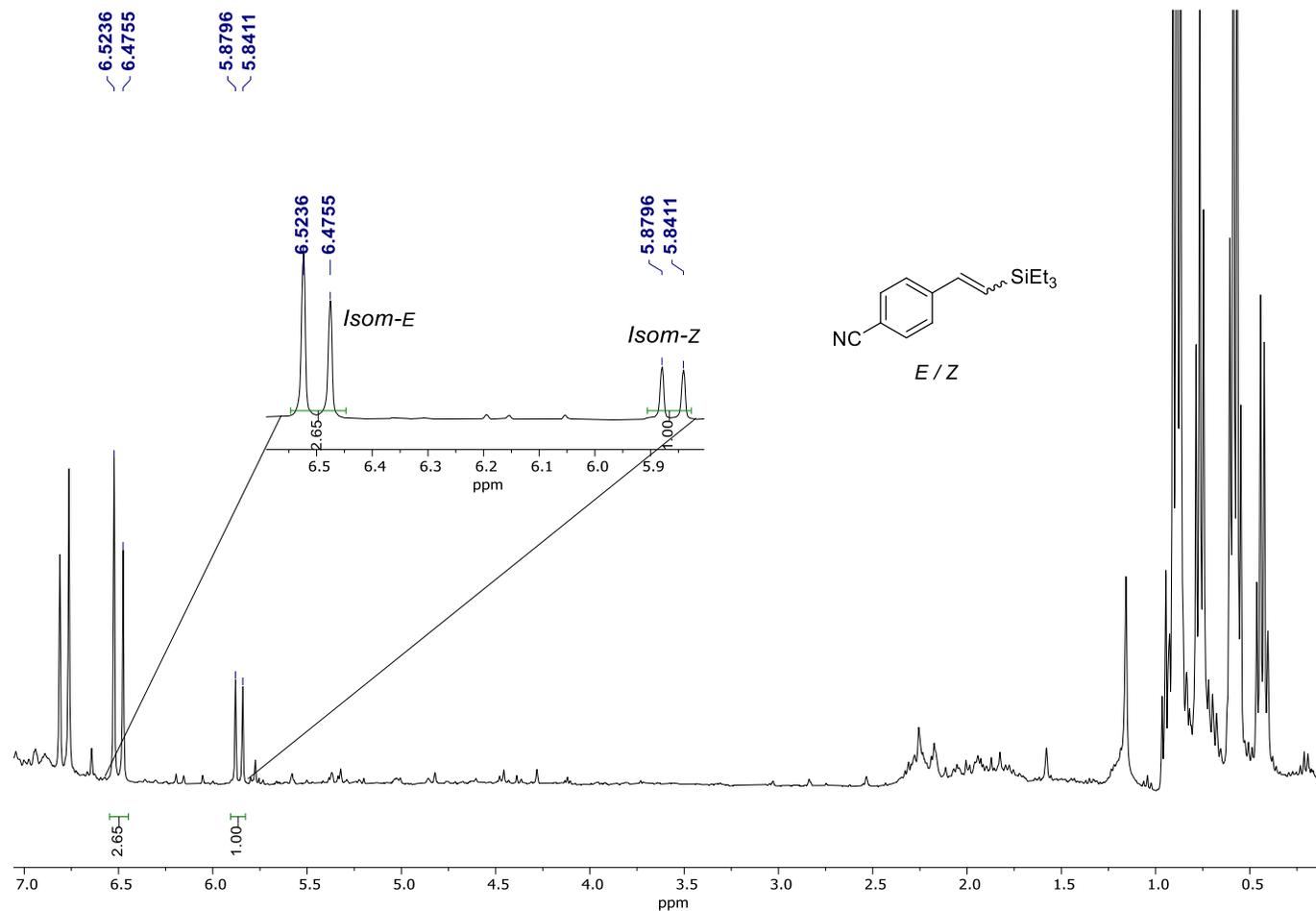


Figura 27.A. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) de la hidrosililación de 4-etinilbenzonitrilo con trietilsilano utilizando el complejo **10a** como catalizador.

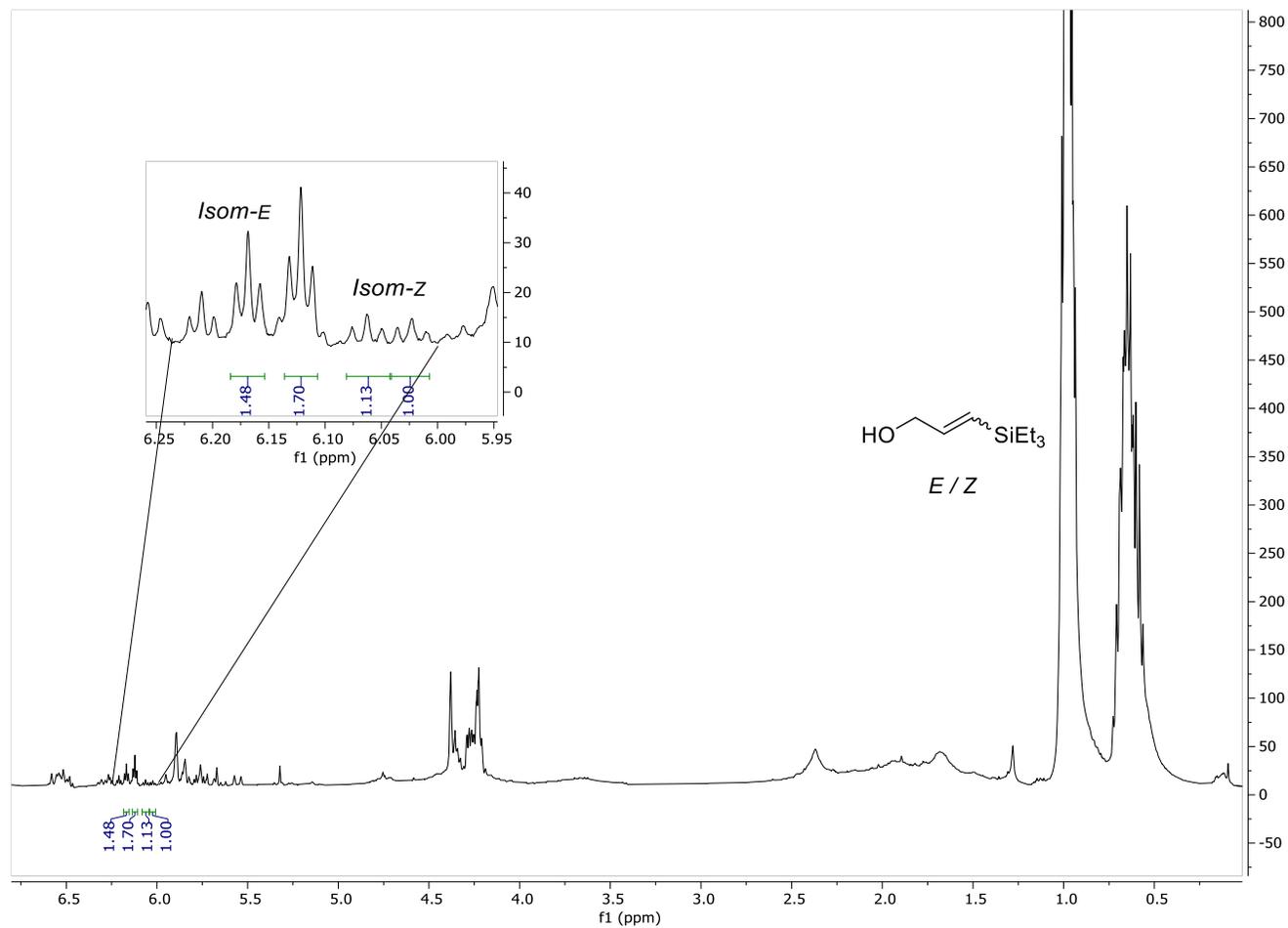


Figura 28.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de la hidrosililación de alcohol propargílico con trietilsilano utilizando el complejo **10a** como catalizador.

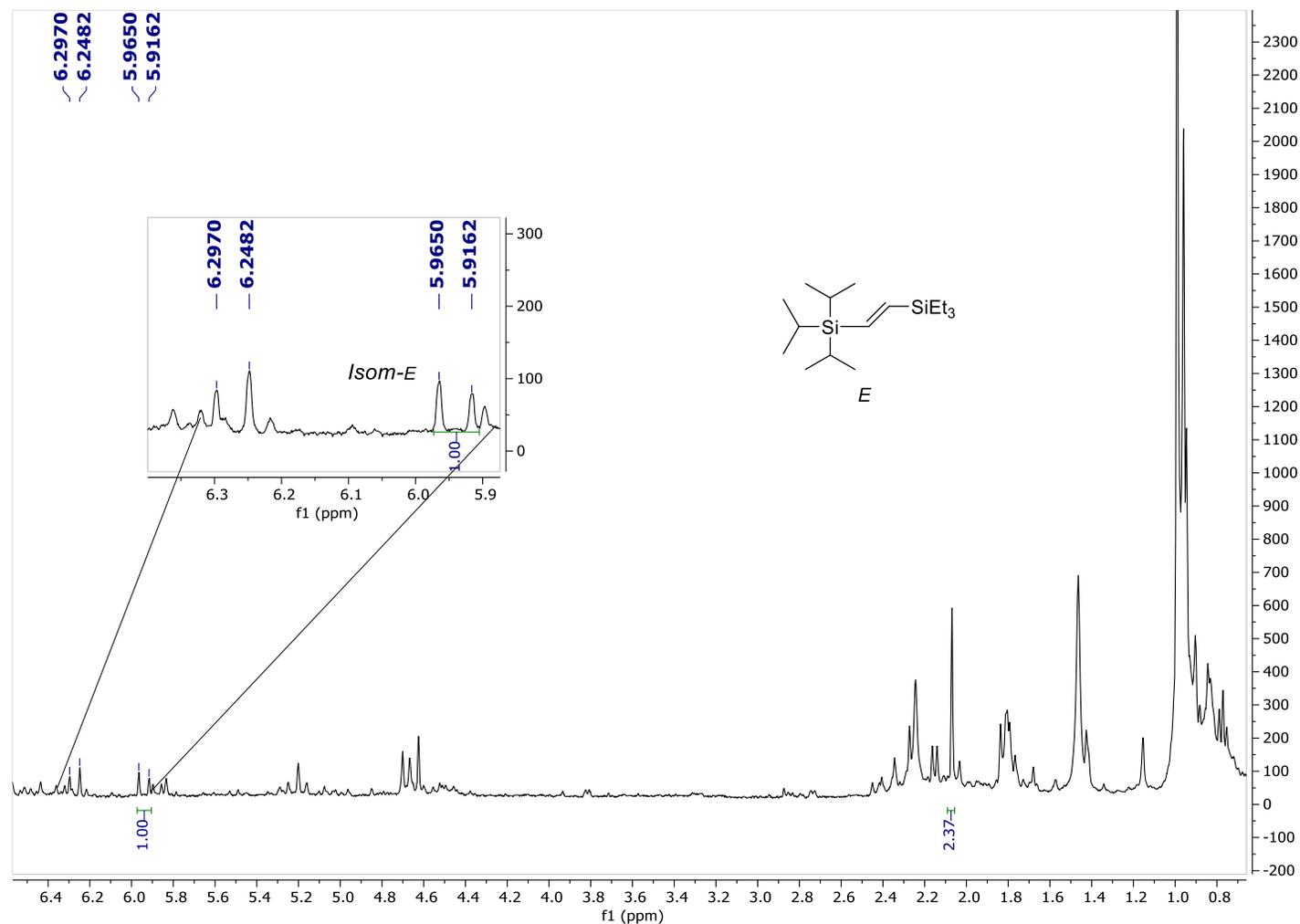


Figura 29.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de la hidrosililación de triisopropiltilinsilano con trietilsilano utilizando el complejo **10a** como catalizador.

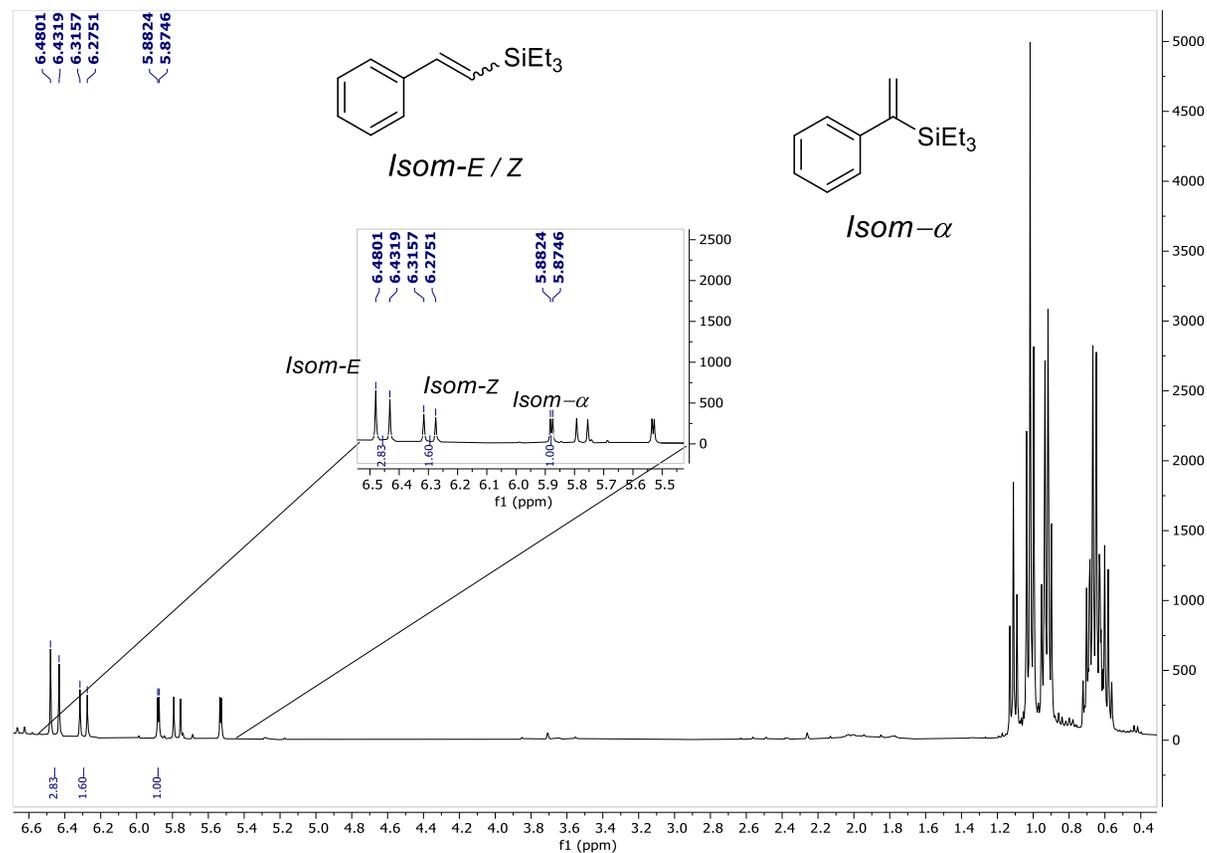


Figura 30.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de la hidrosililación de fenilacetileno con trietilsilano utilizando el complejo **10b** como catalizador.

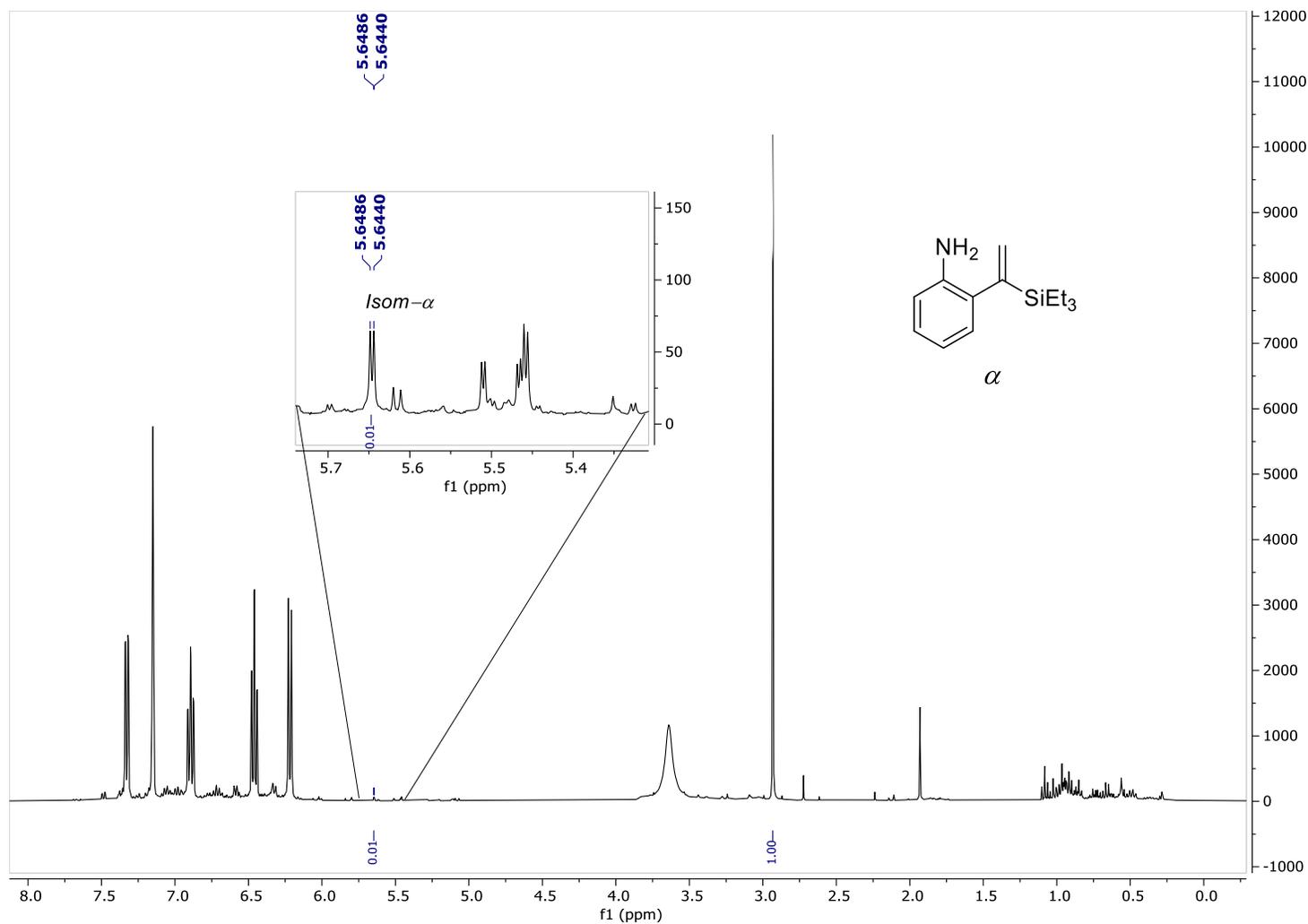


Figura 31.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de la hidrosililación de 2-etinilanilina con trietilsilano utilizando el complejo **10b** como catalizador.

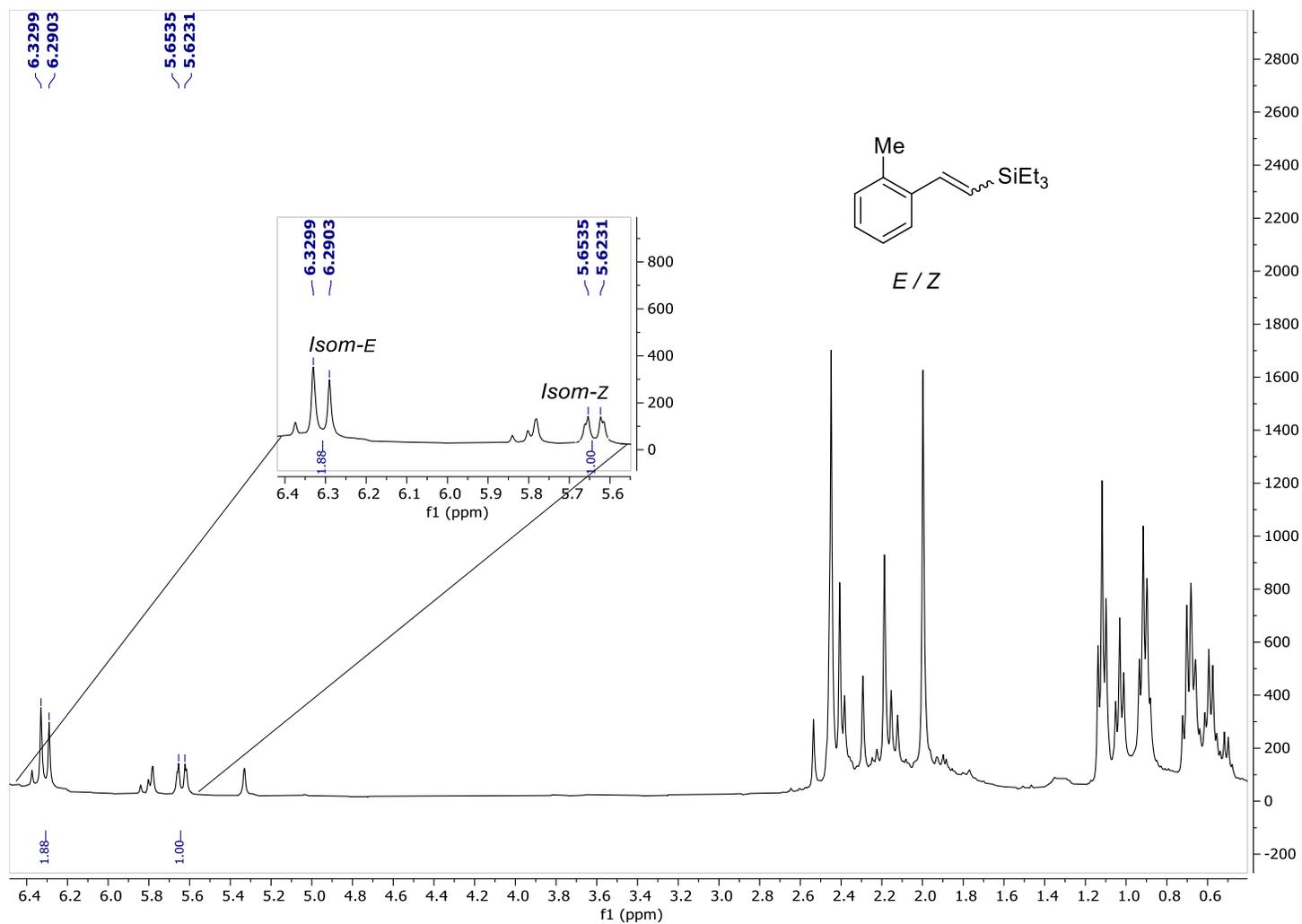


Figura 32.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de la hidrosililación de 1-etinil-2-metilbenceno con trietilsilano utilizando el complejo **10b** como catalizador.

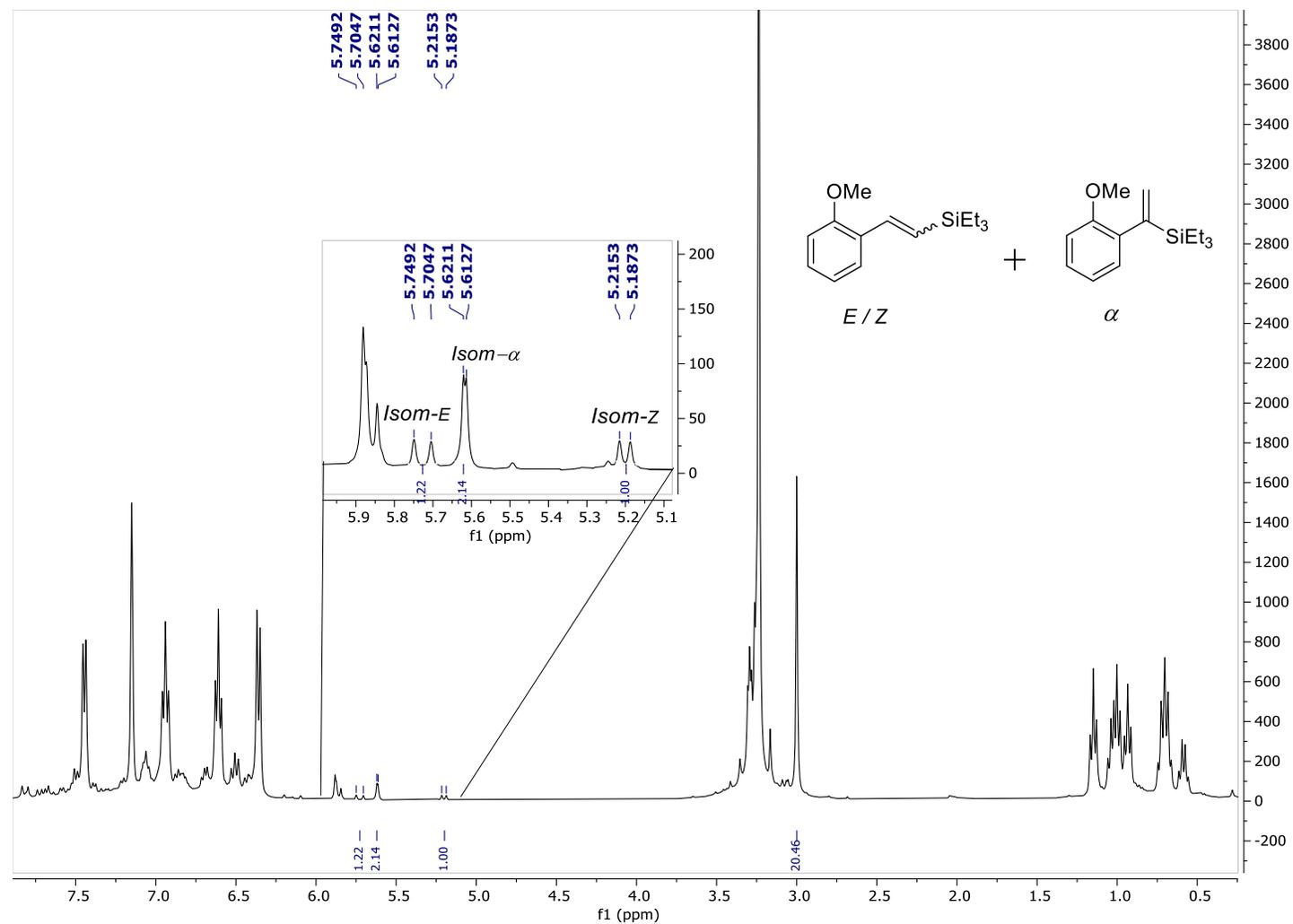


Figura 33.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de la hidrosililación de 1-etinil-2-metoxibenceno con trietilsilano utilizando el complejo **10b** como catalizador.

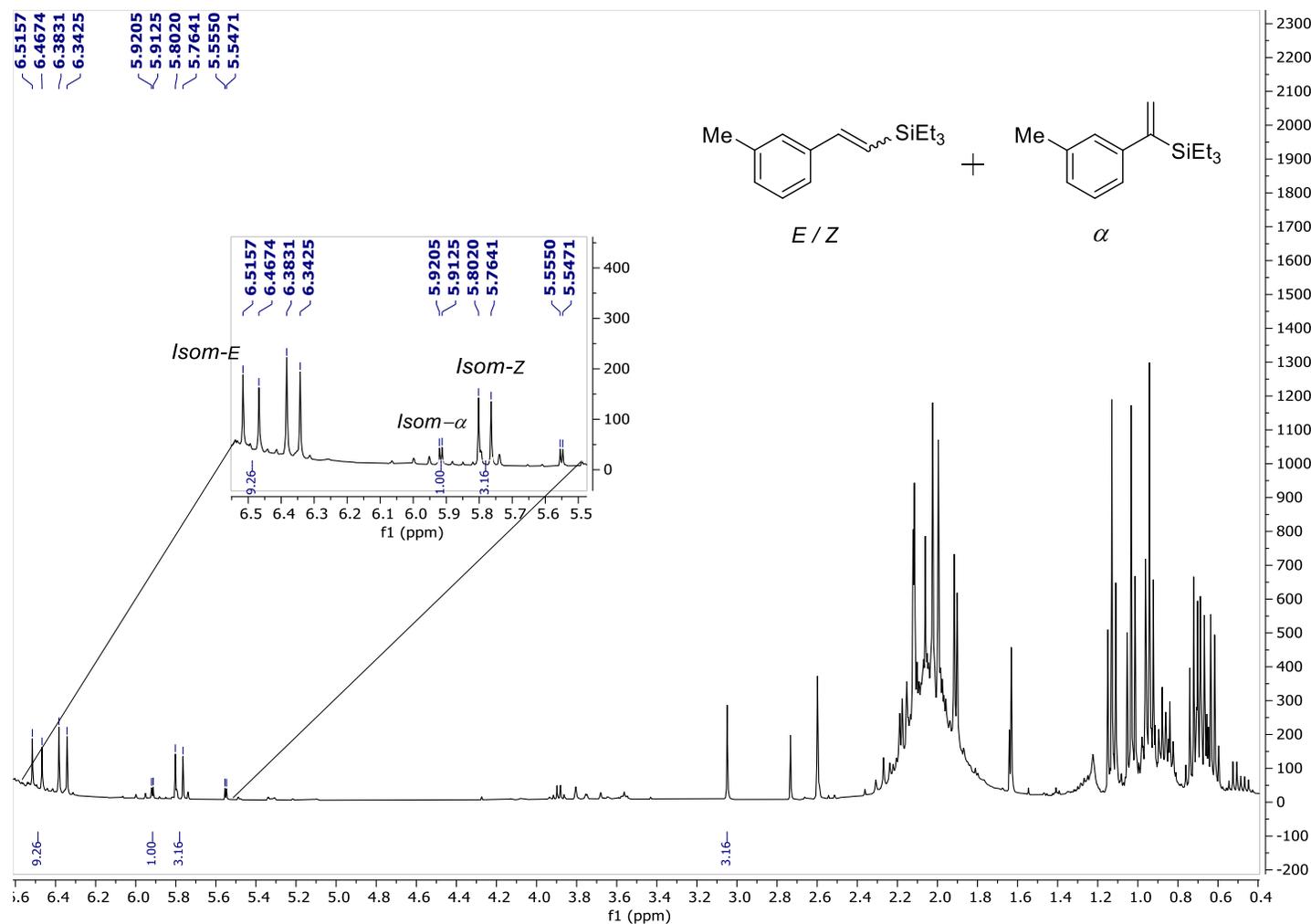


Figura 34.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de la hidrosililación de 1-etinil-3-metilbenceno con trietilsilano utilizando el complejo **10b** como catalizador.

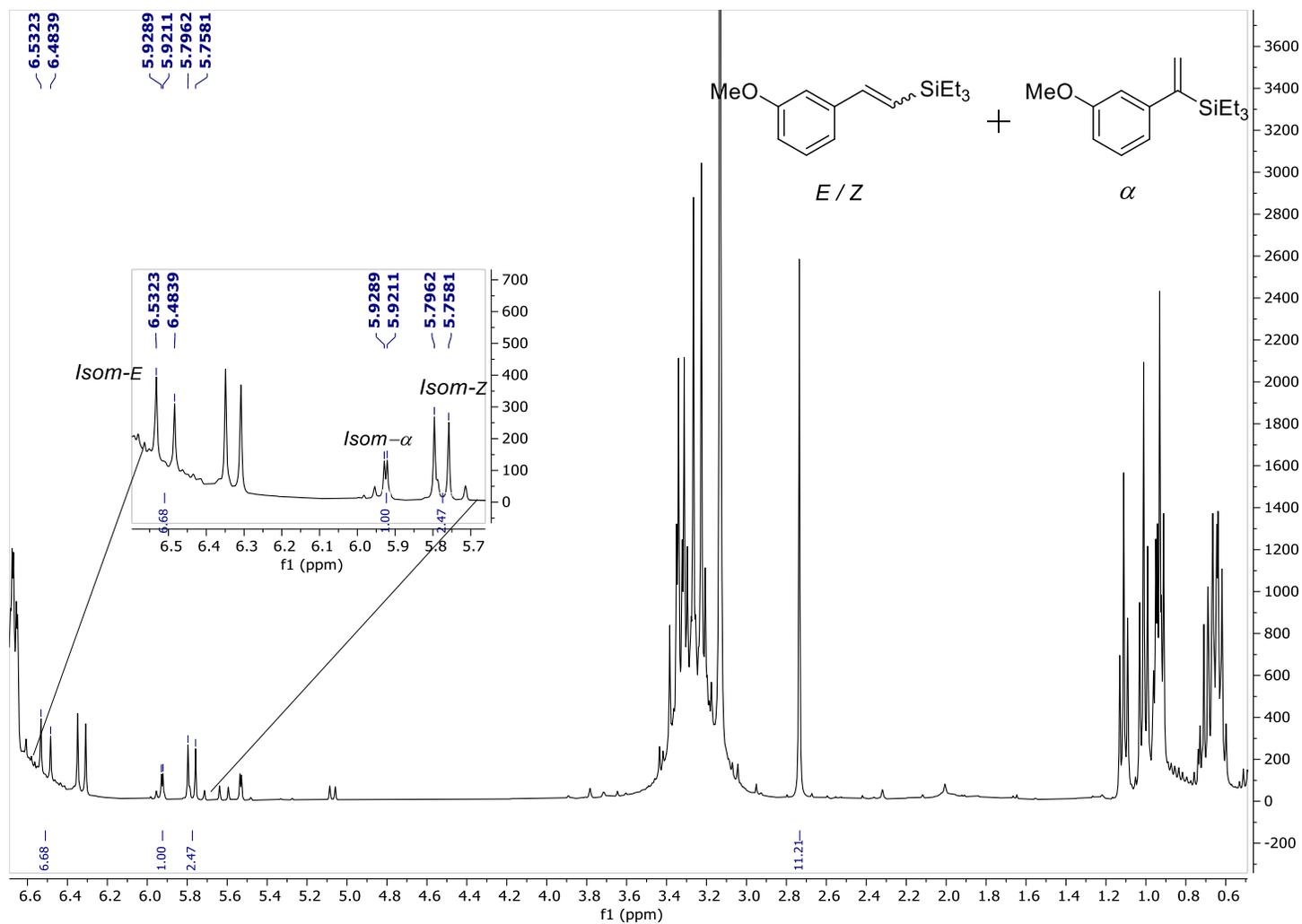


Figura 35.A. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, C₆D₆) de la hidrosililación de 1-etinil-3-metoxibenceno con trietilsilano utilizando el complejo **10b** como catalizador.

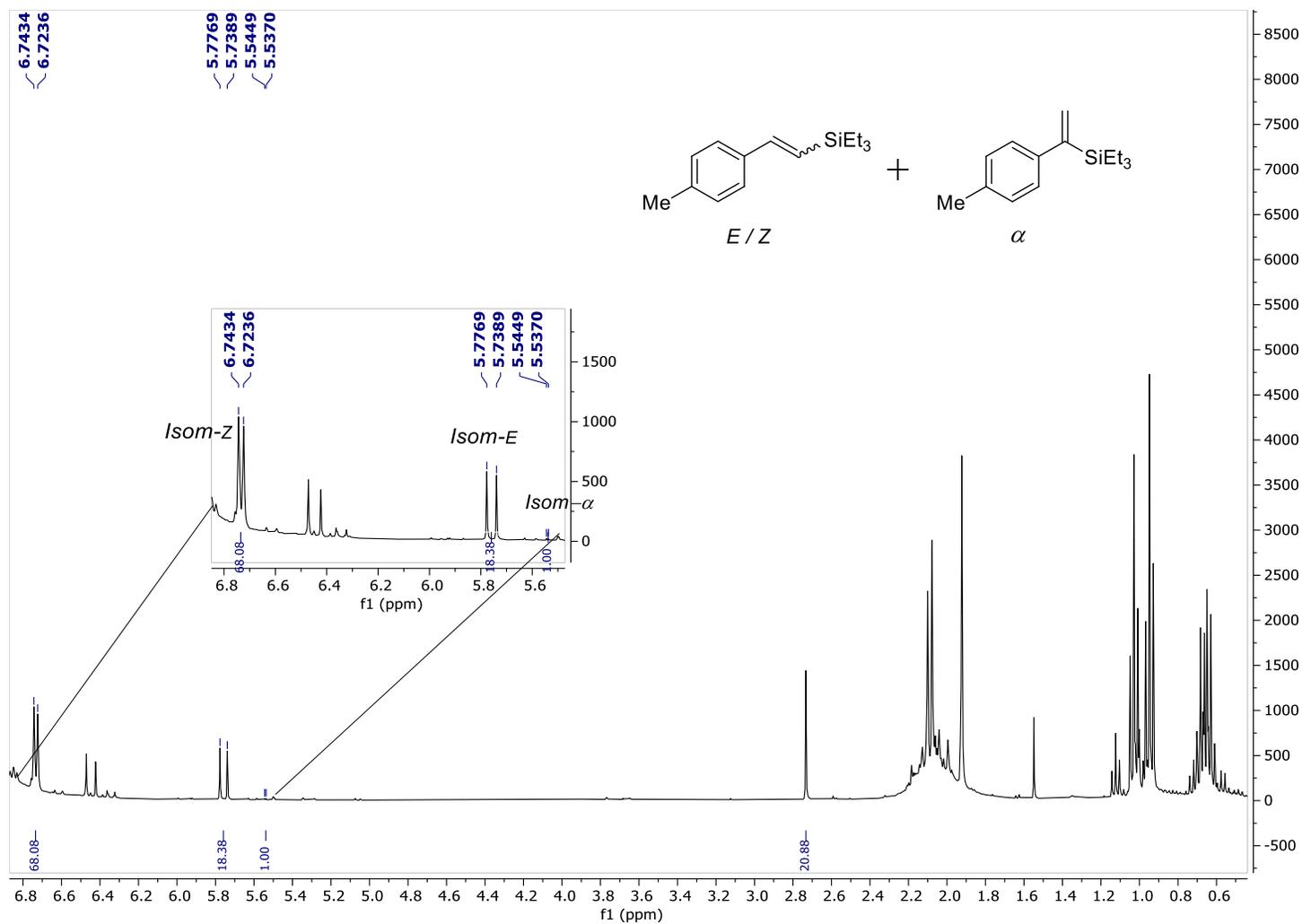


Figura 36.A. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, C₆D₆) de la hidrosililación de 1-etinil-4-metilbenceno con trietilsilano utilizando el complejo **10b** como catalizador.

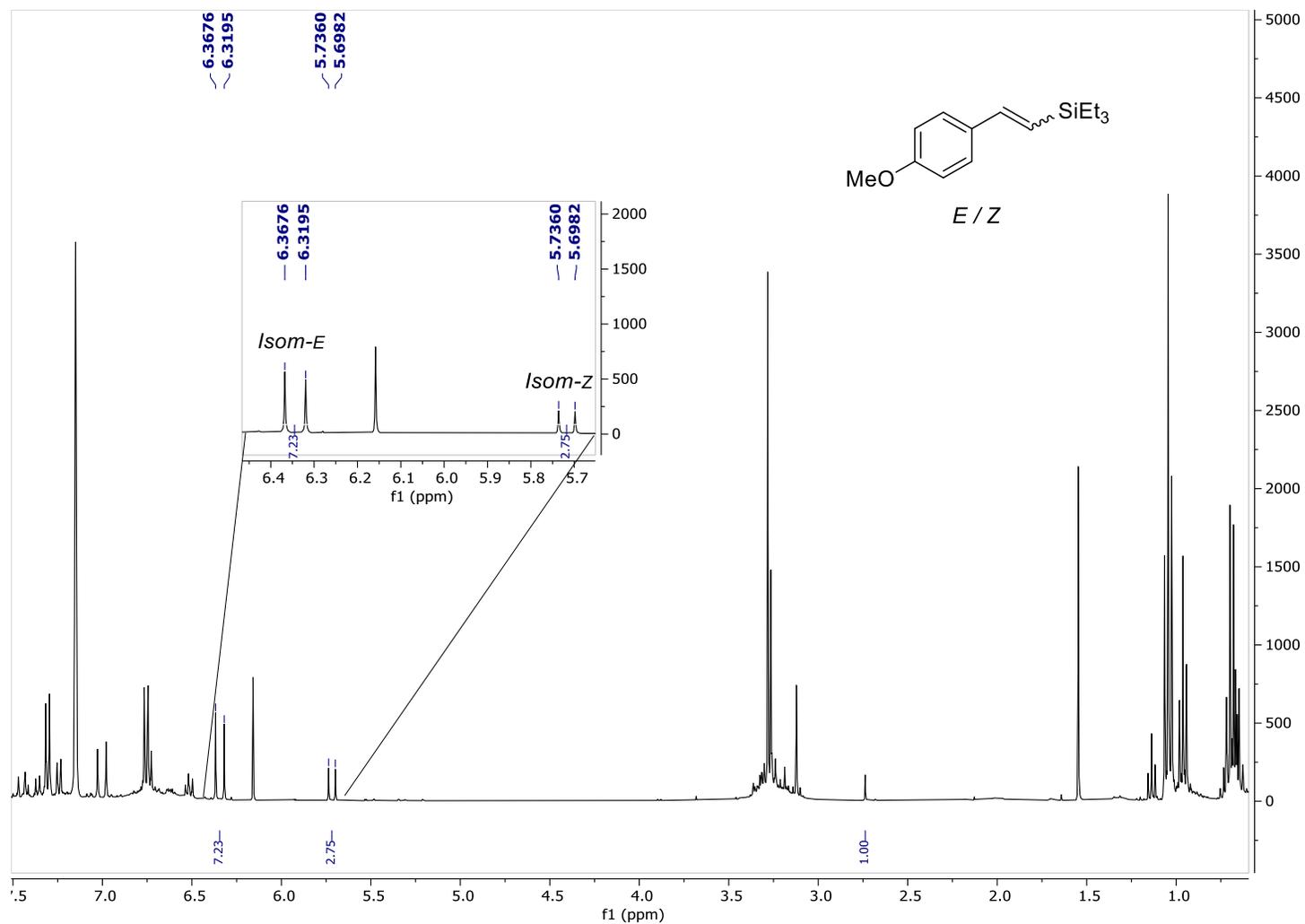


Figura 37.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de la hidrosililación de 1-etinil-4-metoxibenceno con trietilsilano utilizando el complejo **10b** como catalizador.

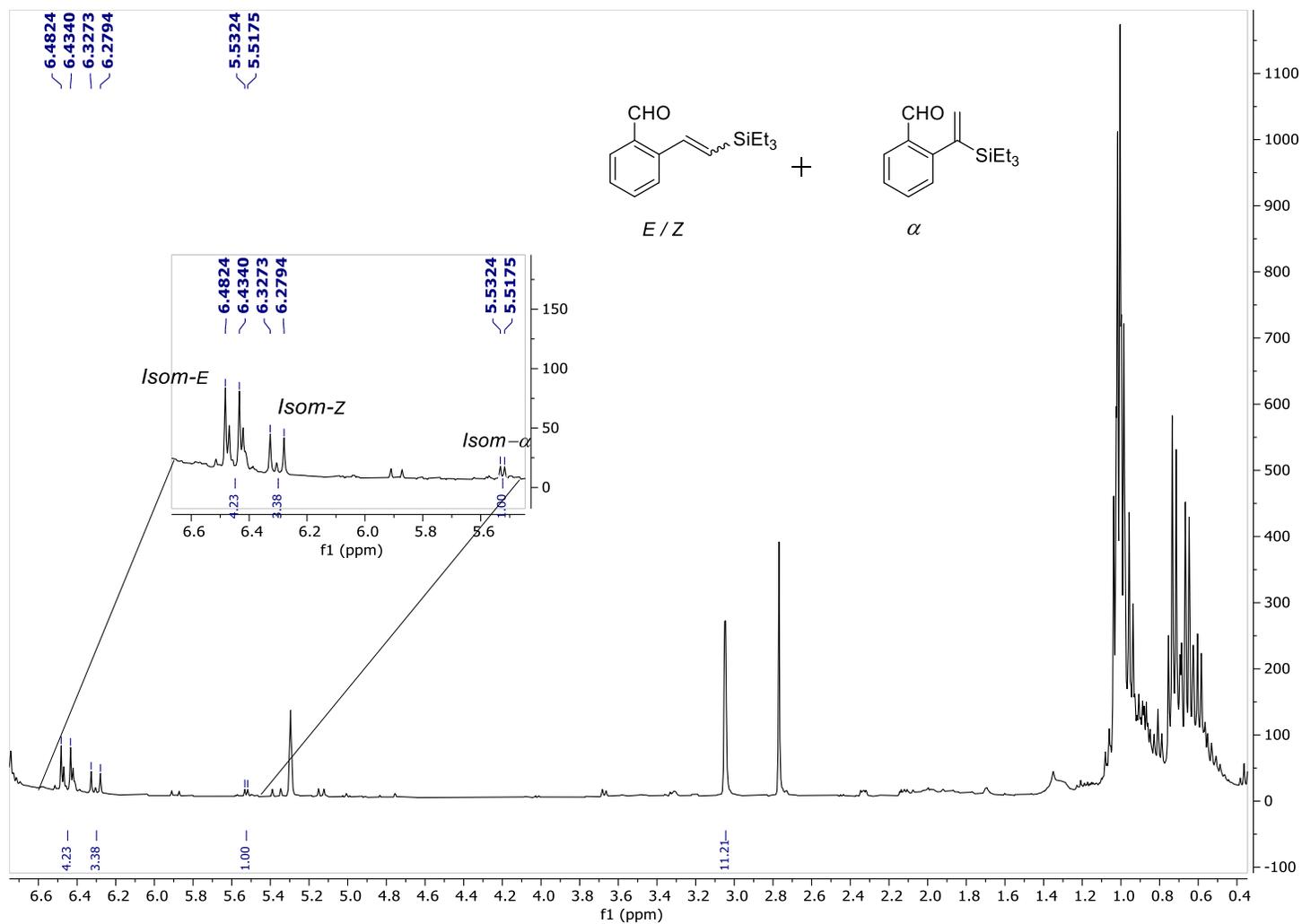


Figura 38.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de la hidrosilación de 2-etilbenzaldehído con trietilsilano utilizando el complejo **10b** como catalizador.

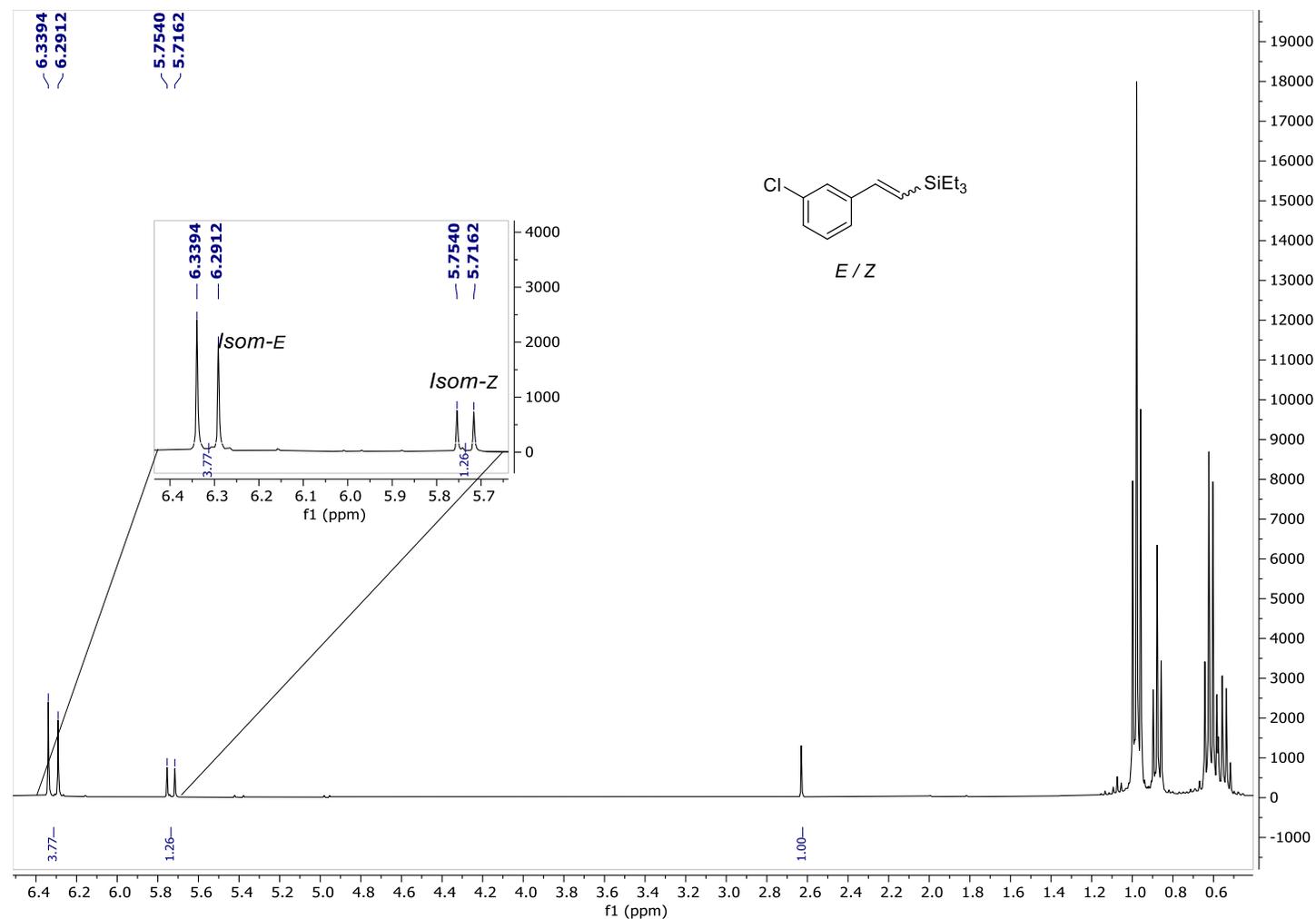


Figura 39.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de la hidrosililación de 1-cloro-3-etilbenceno con trietilsilano utilizando el complejo **10b** como catalizador.

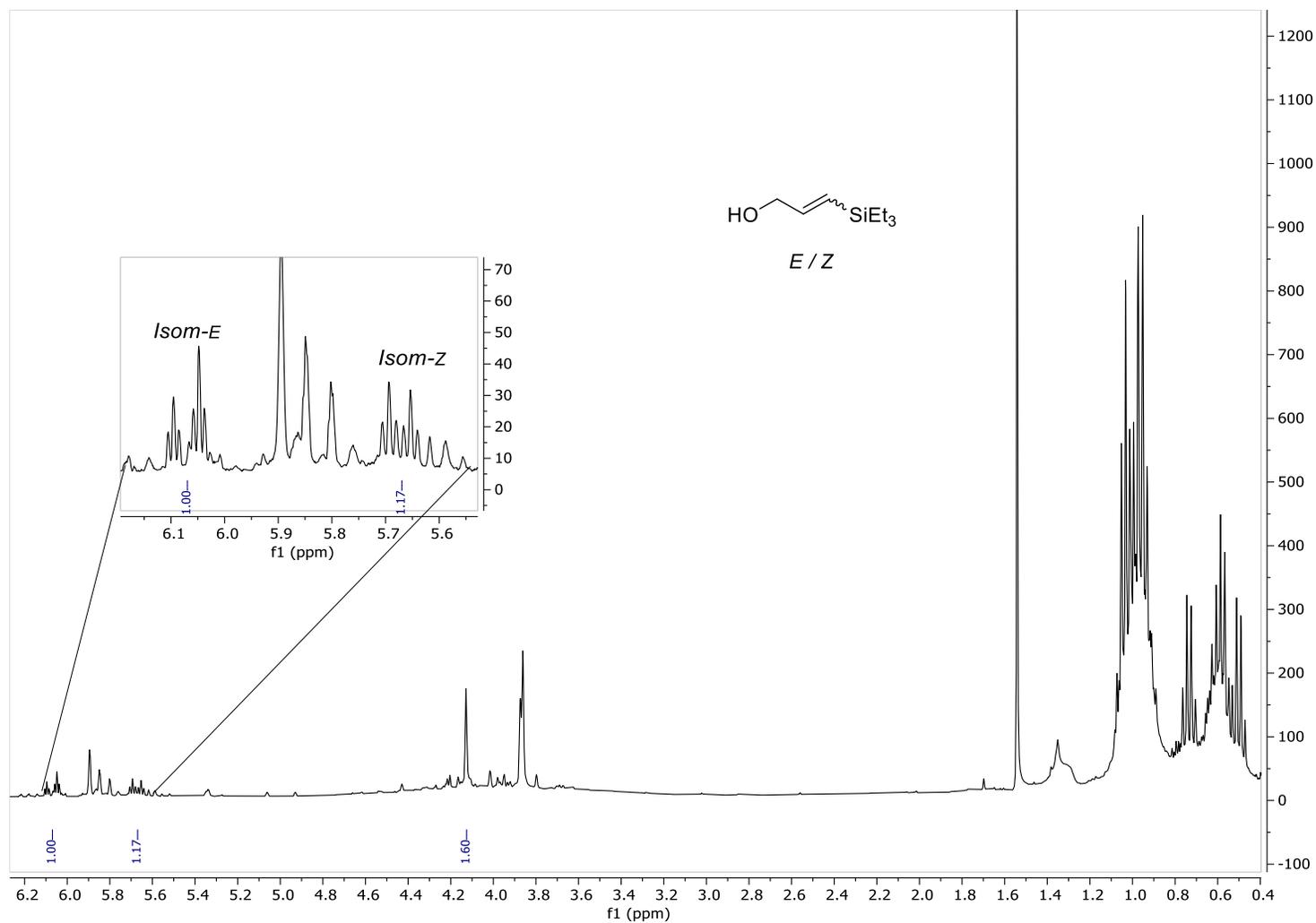


Figura 40.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de la hidrosililación de alcohol propargílico con trietilsilano utilizando el complejo **10b** como catalizador.

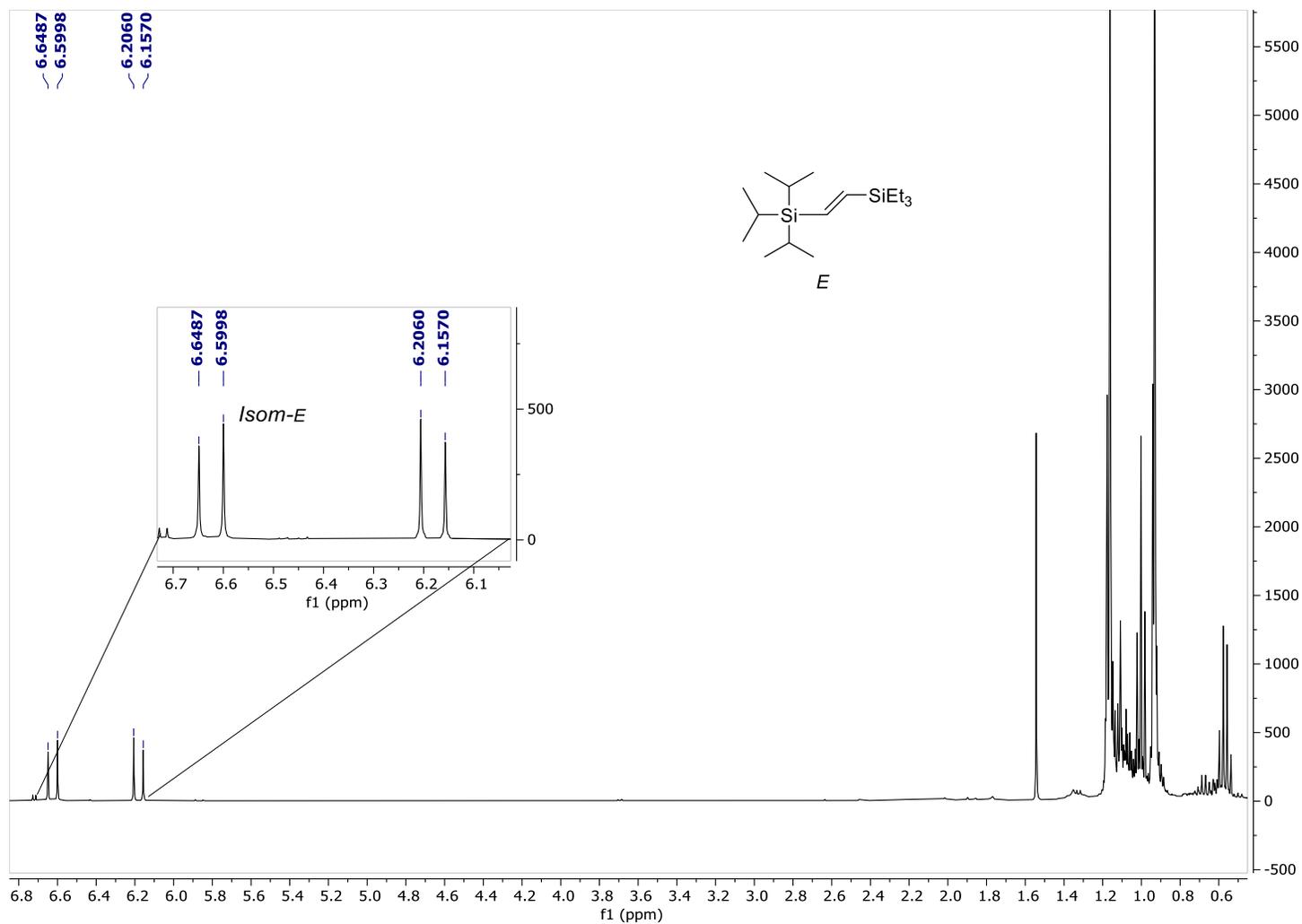


Figura 41.A. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de la hidrosililación de triisopropiletinilsilano con trietilsilano utilizando el complejo **10b** como catalizador.