



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E
INGENIERÍA**

AREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

LICENCIATURA EN QUÍMICA

**Síntesis de compuestos *N,N*-imidazólicos y su uso
como ligantes en complejos metálicos de Cu(I), Ag(I),
Au(I), Pd(II) y como precursores de materiales
macromoleculares**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA:

MIGUEL FRANCISCO CAVIEDES TÉLLEZ

DIRECTORES:

DRA. GLORIA SÁNCHEZ CABRERA

DR. FRANCISCO JAVIER ZUNO CRUZ

ASESOR:

M. en C. DANIEL OMAR GONZÁLEZ ÁBREGO

Mineral de la Reforma, Hidalgo

2018



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Institute of Basic Sciences and Engineering

Dirección

Dean

Mineral de la Reforma, Hgo., a 28 de agosto de 2018

Número de control: ICBI-D/721/2018

Asunto: Autorización de impresión.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

Por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de Licenciatura en Química **Miguel Francisco Caviedes Téllez** quien presenta el trabajo de titulación "**Síntesis de compuestos *N,N*-imidazólicos y su uso como ligantes en complejos metálicos de Cu(I), Ag(I), Au(I), Pd(II) y como precursores de materiales macromoleculares**" después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE:	Dra. Noemí Andrade López
PRIMER VOCAL:	Dr. Francisco Javier Zuno Cruz
SEGUNDO VOCAL:	Dr. Heraclio López Ruiz
TERCER VOCAL:	Dra. Gloria Sánchez Cabrera
SECRETARIO:	Dra. Verónica Salazar Pereda
PRIMER SUPLENTE:	Dr. Julián Cruz Borbolla
SEGUNDO SUPLENTE:	Dr. Simplicio González Montiel

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Óscar Rodolfo Suárez Chavillo
Director del ICBI



ORSC/SEPC



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
Colonia Carboneras
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

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

1. *Proyecto CONACyT-Ciencia Básica CB2011/169067: Uso de líquidos iónicos en reacciones de síntesis de compuestos mono y polinucleares de Ti, Ru, Os, Co e Ir y su potencial aplicación en reacciones catalíticas de hidrodesulfuración.*
2. *Estudio de compuestos macromoleculares derivados de polietilenos y poliamidas con metales anclados y su potencial aplicación catalítica. Responsable Francisco J. Zuno Cruz. Nombre del patrocinador: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, PAI-3289/2015.*
3. *Estudio de líquidos iónicos y su influencia en procesos catalíticos empleando metales de transición. Responsable Dra. Gloria Sánchez Cabrera. Nombre del patrocinador: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, PAI-3313/2015.*

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en los siguientes eventos académicos de química:

“51° Congreso Mexicano de Química 2016” con el trabajo titulado “Carbenos N-heterocíclicos de plata y cobre a partir de sales cuaternarias de imidazolio simétricas” Erik Gerardo Rojo Gómez; Miguel Francisco Caviedes Téllez; Gloria Sánchez Cabrera; Francisco Javier Zuno Cruz. Ciudad del Conocimiento de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca Hgo. Del 28 de septiembre al 1 de octubre de 2016.

“Encuentro de Química Inorgánica 2017” con el trabajo titulado “Síntesis y caracterización de amidas y poliamidas derivadas de sales cuaternarias de tipo N,N-imidazolio” Caviedes Téllez, Miguel Francisco; Rojo Gómez, Erik Gerardo; González Abrego, Daniel Omar; Zuno Cruz, Francisco Javier; López Ruiz, Heraclio; Sánchez Cabrera, Gloria. Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora. México. Del 5 al 8 de septiembre de 2017.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a Dios por acompañarme y guiarme por el camino correcto, ayudándome a aprender de mis errores y a no cometerlos otra vez, gracias por poner tantas personas en mí camino, en especial, mi familia.

A mis padres por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad; muchos de los logros se los debo a ustedes, en los que incluyo este. Me formaron con reglas y ciertas libertades, pero al final de cuentas, me motivaron con constancia para alcanzar mis anhelos.

A Guada que a pesar de las peleas y problemas al final siempre salimos riéndonos de eso, gracias por apoyarme en todo.

A mis abuelos con los que pase la mejor etapa de mi vida hasta ahora, y aunque ya no estés en vida conmigo abuelita sigues y seguirás viva porque nadie muere si es recordado.

A mis tíos y primos por darme tantos momentos divertidos y épicos, gracias.

A toda mi familia por ser los cimientos de mi desarrollo, todos y cada uno de ustedes “mi familia” han destinado tiempo para enseñarme nuevas cosas, para brindarme aportes invaluable que servirán para toda mi vida.

A mis asesores por confiar en mí para hacer de esto un buen trabajo de investigación y enseñarme muchas cosas, gracias por todo.

A mis compañeros de laboratorio Abril, que no parábamos de reír por tantas cosas; Poncho, que, aunque cuentes chistes pierde amigos después de unos segundos dan risa xD; Erick y Dani, gracias por aguantarme y enseñarme todo lo que aprendí (ya no sean tan enojones); Emanuel y Miguelon, Manuel y Mariana, gracias a todos.

*La materia no se crea ni se destruye solo se transforma. **Antoine Lavoisier.***

RESUMEN

El presente trabajo describe la síntesis de cloruros y/o bromuros de imidazolio *N*-metil, *N*-*p*-nitrobencil y *N*-*p*-aminofenil sustituidos y su uso como materias primas para la generación de un solo carbeno NHC de plata (I) derivado de *N*-metil-*N*-*p*-nitrobencilimidazolio, que se usó como precursor para la obtención de complejos carbénicos de oro (I), cobre (I) y paladio (II) mediante reacciones de transmetalación.

Además se estudiaron las reacciones de condensación del cloruro o bromuro de *N*-*p*-aminofenilimidazolio con cloruro de adipoilo, para sintetizar especies macromoleculares derivadas de sales *N,N*-imidazólicas.

Todos los compuestos sintetizados fueron caracterizados en solución mediante técnicas espectroscópicas convencionales como IR, RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y en estado sólido se obtuvieron las estructuras de rayos X de los compuestos **3** y **4a**.

ÍNDICE

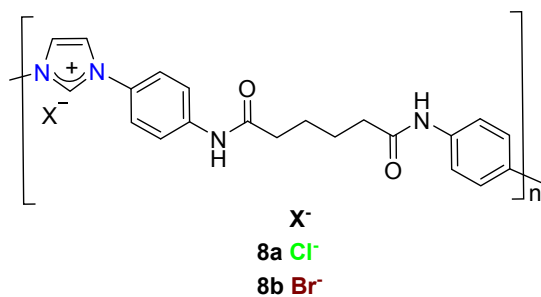
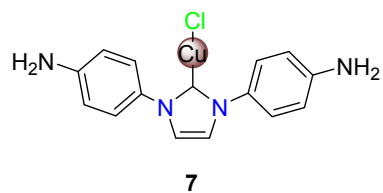
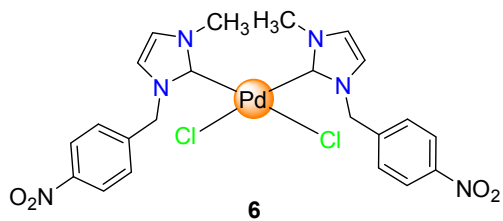
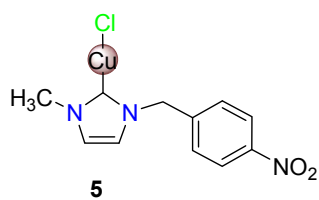
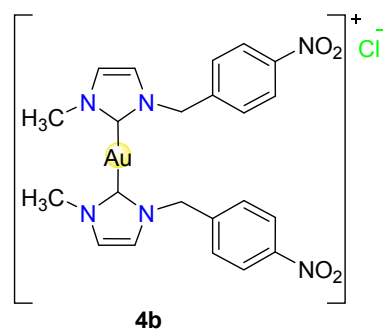
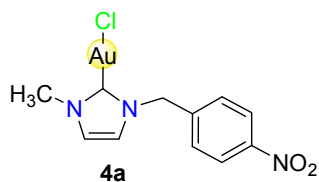
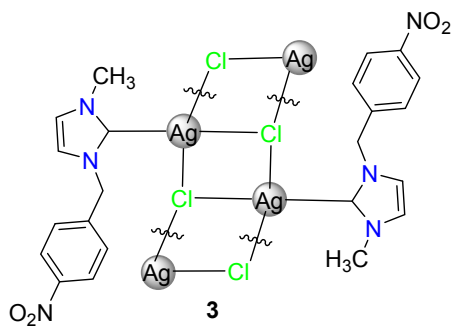
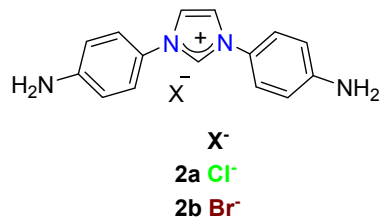
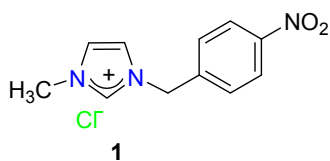
ÍNDICE	i
ÍNDICE DE COMPUESTOS	v
ABREVIATURAS Y SIMBOLOS	vi
I. INTRODUCCIÓN	1
II. GENERALIDADES	2
II.1 Carbenos <i>N</i> -heterocíclicos	2
II.1.1 NHC derivados de imidazol	2
II.2. Síntesis de NHC	4
II.2.1. Síntesis de sales de imidazolio	5
II.3. Química organometálica de NHC	5
II.4. Desprotonación de las sales de imidazolio	6
II.5. Reacciones de transmetalación	6
II.6. Amidas	7
II.6.1 Síntesis de amidas	7
II.7. Polimerización por condensación	8
III. ANTECEDENTES	9
III.1 Síntesis de sales cuaternarias de imidazolio	9
III.2 Complejos carbénicos de Ag(I)	9
III.2.1 Aplicaciones de NHC–Ag(I)	12
III.3 Reacciones de transmetalación	13
III.4 Complejos carbénicos de Au(I)	13

III.4.1 Aplicaciones de NHC–Au(I)	14
III.5 Complejos carbénicos de Cu(I)	15
III.5.1 Aplicaciones de NHC–Cu(I)	16
III.6 Complejos carbénicos de Pd(II)	16
III.6.1 Aplicaciones de NHC–Pd(II)	18
III.7 Síntesis de diamidas	18
III.8. Síntesis de poliamidas.....	18
IV. OBJETIVOS	20
Objetivo general	20
Objetivos específicos	20
V. PARTE EXPERIMENTAL	21
V.1. Material, reactivos y equipos.....	21
V.2. Síntesis de compuestos	22
V.2.1. Sal de imidazolio [MNIIm][Cl] (1)	22
V.2.2. Sal de imidazolio [(DFA) ₂ Im][Cl] (2a).....	23
V.2.3. Sal de imidazolio [(DFA) ₂ Im][Br] (2b)	24
V.2.4. Complejo NHC–Ag(I) (3)	24
V.2.5. Complejos NHC–Au(I) (4a y 4b).....	25
V.2.6. Complejo NHC–Cu(I) (5)	27
V.2.7. Complejo NHC–Pd(II) (6)	28
V.2.8. Complejo NHC–Cu(I) (7)	29
V.2.9. Compuesto polimérico (8a)	29
V.2.10. Compuesto polimérico (8b)	30
VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	31
VI.1 Síntesis del ligante [MNIIm][Cl] (1).....	31

VI.1.1. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del ligante 1	31
VI.1.2. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligante 1	32
VI.2. Síntesis de los ligantes $[(\text{DFA})_2\text{Im}][\text{X}]$ ($\text{X}=\text{Cl}$, 2a y $\text{X}=\text{Br}$, 2b).	35
VI.2.1. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del ligante 2a	36
VI.2.2. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligante 2a	37
VI.2.3. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del ligante 2b	38
VI.2.4. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligante 2b	39
VI.3. Síntesis del complejo NHC–Ag(I) (3)	40
VI.3.1. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del complejo 3	41
VI.3.2. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo 3	41
VI.3.3. Estudio por difracción de rayos X del complejo 3	45
VI.4. Síntesis de los complejos NHC–Au(I) (4a) y (4b)	48
VI.4.1. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del complejo 4a	49
VI.4.2. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo 4a	50
VI.4.3. Estudio por difracción de rayos X del complejo 4a	54
VI.4.4. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo 4b	56
VI.5. Síntesis del complejo NHC–Cu(I) (5)	59
VI.5.1. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo 5	59
VI.6. Síntesis del complejo NHC–Pd(II) (6)	63
VI.6.1. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del complejo 6	64
VI.6.2. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo 6	65
VI.7. Reactividad del compuesto 2a con plata (I)	68
VI.8. Reactividad del compuesto 2a con cobre (I)	70
VI.8.1. Caracterización por RMN de ^1H del complejo 7	71
VI.9. Síntesis de los compuestos poliméricos 8a y 8b	72

VI.9.1. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del compuesto 8a	73
VI.9.2. Caracterización por RMN de ^1H del compuesto 8a	74
VI.9.3. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del compuesto 8b	74
VI.9.4. Caracterización por RMN de ^1H del compuesto 8b	75
VI.9.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	76
VII. CONCLUSIONES	78
VIII. BIBLIOGRAFÍA	80
IX. ANEXOS	84
IX. 1. Espectros de masas	86

ÍNDICE DE COMPUESTOS



ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

Å	Angstrom
γ	Vibración del esqueleto del anillo
δ	Desplazamiento químico (RMN) y vibración de deformación (IR)
π	Enlace de tipo pi
σ	Enlace de tipo sigma
%V _{Bur}	Porcentaje de volumen de enterramiento
Ad	Adamantilo
bd	Banda débil (IR)
bf	Banda fuerte (IR)
bm	Banda media (IR)
d	Señal doble (RMN)
[(DFA) ₂ Im][Br]	Bromuro de 1,3-bis(<i>p</i> -fenilamina)-1 <i>H</i> -imidazol-3-io
[(DFA) ₂ Im][Cl]	Cloruro de 1,3-bis(<i>p</i> -fenilamina)-1 <i>H</i> -imidazol-3-io
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
g	Gramo(s)
gCOSY	Gradient Correlation Spectroscopy (siglas en inglés)
gHMBC	Gradient Heteronuclear Multiple Bond Correlation (siglas en inglés)
gHSQC	Gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence (siglas en inglés)
h	Hora(s)
Hz	Hertz
IR	Espectroscopia Infrarroja
J	Constante de acoplamiento

KHMDS	Hexametildisilazuro de potasio
Me	Metilo
Mes	Mesitilo
MHz	Megahertz
mL	Mililitro(s)
[MNI _m][Cl]	Cloruro de (1-(4-nitrobencil)-3-metilimidazolio
mmol	Milimol(es)
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -butil Litio
NHC	Carbeno <i>N</i> -heterocíclico
NMP	<i>N</i> -metil-2-pirrolidinona
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy (siglas en inglés)
ppm	Partes por millón
Py	Piridina
R	Grupo alquilo
RMN ¹³ C{ ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C desacoplado de protón
RMN de ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H
s	Señal simple (RMN)
st	Vibración de estiramiento
t. a.	Temperatura ambiente
<i>t</i> -BuOK	<i>ter</i> -butóxido de potasio
TEP	Parámetros electrónicos de Tolman (siglas en inglés)
THF	Tetrahidrofurano
TPP	Trifenilfosfina

I. INTRODUCCIÓN

En términos generales los carbenos se caracterizan por ser altamente reactivos y se consideran por tanto especies transitorias. Sin embargo, algunos casos particulares de carbenos orgánicos pueden ser inertes, se han podido aislar y caracterizar: se les conoce como carbenos persistentes.^[1] Una clase especial de carbenos son los carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) que pueden prepararse por desprotonación de la correspondiente sal de imidazolio.^[2]

Los NHC de 5 miembros de tipo imidazol-2-ilideno han recibido especial atención. Su desarrollo deriva de la facilidad y versatilidad de los diversos procesos de síntesis conocidos, así como a su relativa estabilidad en comparación con otros tipos de carbenos. Los carbenos de tipo NHC resultan muy útiles como ligantes, ya que cuando se coordinan a un metal generan enlaces metal-carbono muy estables. Estas características conllevan a que las posiciones en donde se coordinan suelen quedar bloqueadas, mientras que el resto de las posiciones quedan más accesibles para que se puedan coordinar otros compuestos, lo que posibilita el uso de estos complejos metálicos como catalizadores.^[3]

Por otra parte, las amidas han atraído la atención en diferentes campos de la química, por ejemplo en química medicinal son importantes por su actividad antitumoral,^[4] así como agentes antibacterianos^[5] o inhibidores del VIH,^[6] en donde *N,N*-diarildiamidas han tenido un rol principal. El grupo amida se encuentra en moléculas sintéticas o naturales complejas, como las proteínas, y desempeña un papel biológico en la catálisis enzimática o en la protección inmunológica.^[7]

Mientras que en química de materiales las poliamidas son uno de los materiales poliméricos de alto rendimiento, caracterizadas por una estabilidad termo-oxidante, por sus buenas propiedades mecánicas y excelente resistencia a disolventes.^[8,9] Sin embargo, estos polímeros usualmente presentan solubilidad limitada y altas temperaturas de fusión, que disminuyen su procesabilidad y restringen sus aplicaciones. Por lo tanto, las investigaciones se han centrado en el desarrollo de poliamidas aromáticas estructuralmente modificadas con mayor solubilidad y mejor procesabilidad.^[10]

II. GENERALIDADES

II.1 Carbenos *N*-heterocíclicos

Un carbeno *N*-heterocíclico se puede definir como una especie química cíclica que contiene uno o más átomos de nitrógeno y un carbono carbénico en su estructura.

Existen distintas clases de NHC diferentes entre sí, por la cantidad de átomos que forman el anillo, por el número de heteroátomos o por sustituyentes alrededor del anillo. En la figura II.1 se muestran ejemplos de carbenos NHC con distintas estructuras químicas.^[11]

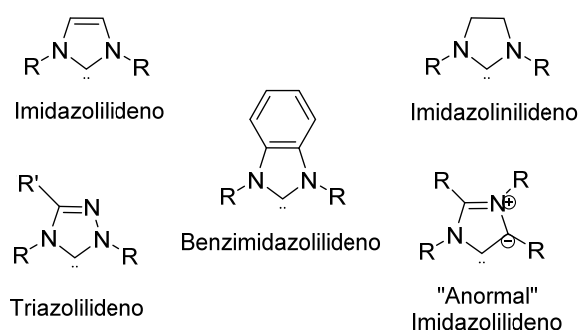


Figura II.1. Estructuras de NHC comúnmente estudiados.

Los cambios estructurales y la gran variedad de sustituyentes (R) que pueden utilizarse, hacen de los NHC compuestos versátiles en los que se pueden modular las propiedades físicas y químicas, por lo que tienen aplicaciones en distintas áreas.

II.1.1 NHC derivados de imidazol

Los carbenos *N*-heterocíclicos formados a partir de sales de imidazolio (imidazolilidenos) se ha estudiado ampliamente en las últimas dos décadas, ya que son compuestos ricos en electrones y capaces de formar complejos estables. La estabilidad de estos compuestos se fundamenta principalmente en las características electrónicas y estéricas que poseen.^[11]

Propiedades electrónicas

Los NHC derivados de imidazol son clasificados como carbenos tipo Fisher o singlete, ya que tienen un par de electrones en un orbital híbrido sp^2 (HOMO) y un orbital p vacío (LUMO) en el carbono de la posición dos (C^2) del anillo, figura II.2 (a), pero en este caso los átomos de nitrógeno estabilizan la molécula por donación de electrones π al orbital p vacío de C^2 y a su vez se disminuye la energía del orbital HOMO por un efecto inductivo, por lo que es bien sabido que los carbenos NHC son excelentes donadores σ .^[11]

En la figura II.2 (b), se muestra una comparación del comportamiento electrónico de los tres tipos de carbenos; en el caso de carbenos tipo Fisher son ligantes donadores σ y se estabilizan al aceptar densidad electrónica del metal y de los sustituyentes (R), los carbenos tipo Schrock son donadores σ y π , finalmente los carbenos N -heterocíclicos son fuertes donadores σ , pero débiles aceptores π debido a la estabilidad que les brindan los nitrógenos adyacentes.^[12]

Una forma de medir la donación electrónica de los NHC como ligantes es usando los parámetros electrónicos de Tolman (TEP). Esto consiste en analizar las frecuencias de estiramiento en infrarrojo de complejos carbonílicos modelo, donde a mayor donación electrónica se aumenta la retrodonación del metal hacia el ligante carbonilo y esto se traduce en un aumento en la frecuencia de vibración del enlace C–O.^[11]

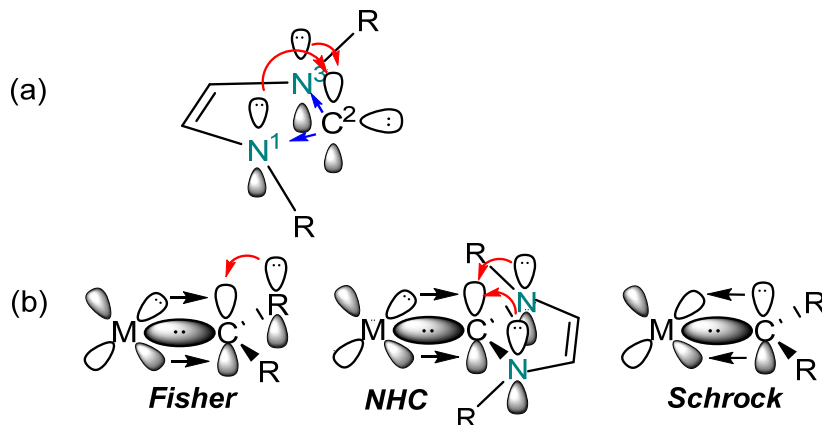


Figura II.2. (a) Comportamiento electrónico de carbenos N -heterocíclicos, (b) Comparación de distintos tipos de carbenos al unirse a un centro metálico.

Propiedades estéricas

Las características estéricas en estos compuestos son dadas principalmente por los sustituyentes en los átomos de nitrógeno del anillo de imidazol. El impedimento estérico es un factor importante en la aplicación de estos compuestos; varios estudios han mostrado que en los carbenos *N*-heterocíclicos se puede modular esta propiedad de acuerdo con los requerimientos de los demás ligantes presentes en el compuesto y al centro metálico al que se unen, permitiendo que estos compuestos sean versátiles y aplicables como por ejemplo en la catálisis de distintas reacciones orgánicas.^[13]

El carácter estérico se puede medir con el parámetro $\%V_{bur}$ (volumen de enterramiento, V_{Bur} por sus siglas en inglés buried volume), que se refiere al porcentaje de volumen de una esfera que ocuparía el ligante NHC al estar coordinado al átomo metálico, donde el metal se sitúa al centro de la esfera, figura II.3. Valores grandes de $\%V_{bur}$ indican que el ligante ejerce un mayor impedimento estérico alrededor del centro metálico; sin embargo, este parámetro es muy sensible a cualquier cambio en el NHC, como posición y tipo de sustituyentes en el anillo.^[11]

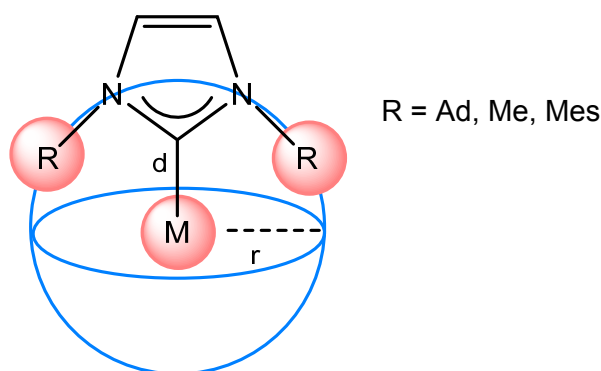


Figura II.3. Representaciones de la esfera para la determinación de $\%V_{bur}$ en complejos NHC-M. la distancia de enlace M-carbono d es de 2 Å y el radio de la esfera r de 3 Å o 3.5 Å.

II.2. Síntesis de NHC

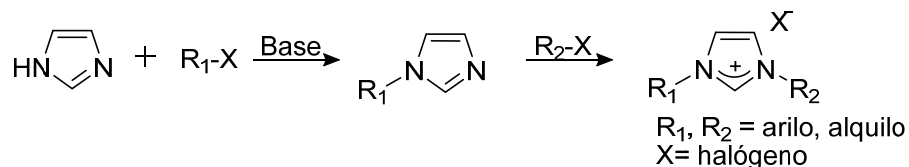
La forma más común para preparar carbenos *N*-heterocíclicos es a partir de la desprotonación de las sales de azolio correspondientes utilizando una base adecuada,

siendo las sales de imidazolio las más usadas por la versatilidad y facilidad con las que se sintetizan.^[2]

II.2.1. Síntesis de sales de imidazolio

Se pueden seguir diversas rutas de síntesis para las sales de imidazolio, una de ellas implica partir del imidazol el cual puede ser alquilado usando un electrófilo adecuado resultando como producto una sal de imidazolio *N*-alquil sustituida.^[3]

En cuanto a la síntesis de sales asimétricas se pueden formar a partir de la alquilación de imidazoles monosustituídos, esquema II.1. Finalmente cabe mencionar que es importante la elección del contraión, debido a que éste influye en gran medida de la solubilidad de la sal de imidazolio.^[3]



Esquema II.1. Síntesis de sales de imidazolio asimétricas.

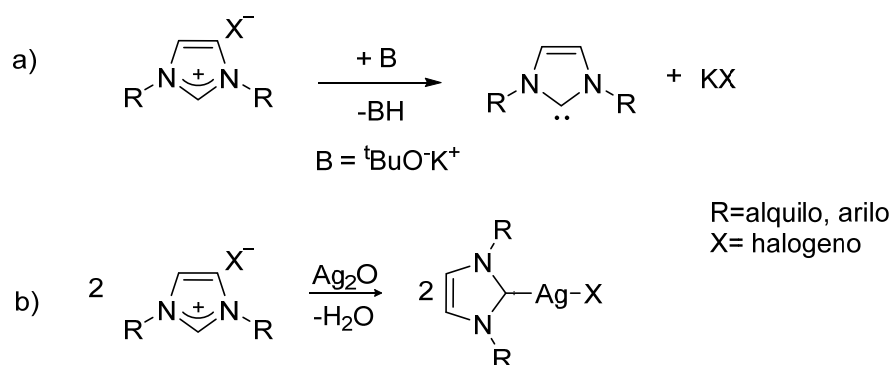
II.3. Química organometálica de NHC

La reactividad de los NHC ha sido estudiada dadas las características que le confieren al complejo que se forma y las posibles aplicaciones en catálisis y síntesis orgánica.^[14]

Las distancias de enlace entre el carbono carbénico y el centro metálico en complejos organometálicos muestran un carácter de enlace doble debido a la capacidad de la especie carbénica para aceptar cualquier transferencia de densidad electrónica del metal (retrodonación π). Se sabe además que los NHC forman enlaces fuertes con los metales a través de enlaces σ y que la retrodonación π puede llegar a ser poco significativa; sin embargo, la unión entre un centro metálico y un NHC presenta siempre un componente importante de retrodonación π , por ejemplo, para metales del grupo 11.^[14]

II.4. Desprotonación de las sales de imidazolio

La desprotonación *in situ* de sales de imidazolio es una alternativa para la formación del NHC y por consecuencia una ruta para la formación del complejo metálico; para esto es necesario la presencia de una base fuerte como trietilamina o terbutóxido de potasio la cual se añade directamente al medio de reacción, Esquema II.2a. Una alternativa de base es el uso de óxido de plata (I) que a la vez es fuente de metal, Esquema II.2b.^[3,14]

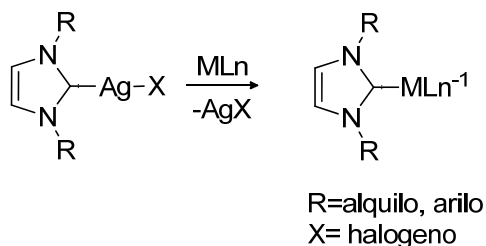


Esquema II.2. Formación del carbeno metálico a partir de Ag_2O .

II.5. Reacciones de transmetalación

Los complejos carbénicos de Ag(I) han sido de gran interés en los últimos años debido a que son compuestos versátiles que sirven como agentes de transmetalación, esto es de transferencia del carbeno hacia otros centros metálicos. Por su estabilidad al aire, su facilidad sintética y labilidad del enlace $\text{M}-\text{C}$ sirven como intermediarios para la síntesis de nuevos complejos de metales de transición.^[15] La razón es que la distancia del enlace $\text{C}-\text{Ag}$ es relativamente grande, lo que permite que sea un enlace lábil y en presencia de un fragmento organometálico con un metal más electronegativo que la plata, el enlace $\text{C}-\text{Ag}$ se rompe y el carbeno es transferido al otro centro metálico dando como producto el nuevo complejo y la correspondiente sal de plata.^[16] Además; la reacción se favorece termodinámicamente por la formación de halogenuros de plata, que son compuestos estables y de baja solubilidad que precipitan en el medio de reacción.^[3]

Con este método se ha reportado la síntesis de una gran cantidad de complejos con metales de transición, como pueden ser Ru(IV), Rh(I), Ir(I), Pd(II), Pt(II) y Au(I), donde se obtienen buenos rendimientos, esquema II.3.^[14]



Esquema II.3. Reacción de transmetalación a partir de complejos Ag-NHC.

II.6. Amidas

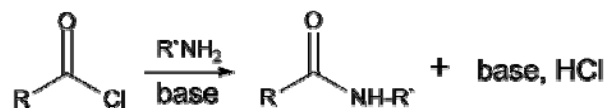
Las amidas son un tipo de compuestos orgánicos que pueden considerarse derivados de los ácidos carboxílicos que se forman a partir de la combinación de un ácido con amoníaco o con una amina. La estabilidad relativa del enlace amida juega un papel importante en la elaboración y composición de sistemas biológicos; los enlaces amida son los principales enlaces químicos que unen los bloques de construcción de aminoácidos para formar a las proteínas.^[4,5]

II.6.1 Síntesis de amidas

La síntesis de amidas es muy variada, por ejemplo, los grupos carboxilo pueden activarse como haluros de acilo, azidas, acilimidazoles, anhídridos, ésteres, etc. Algunas formas de acoplar derivados carboxi reactivos con aminas son: 1) A partir de un agente acilante intermediario que se aísla con una posterior aminólisis. 2) A partir de la formación a priori de un agente acilante reactivo proveniente del ácido, seguido por tratamiento inmediato con la amina. 3) Por la generación in situ del agente acilante a partir del ácido en la presencia de la amina, mediante la adición de un agente de acoplamiento o activante.^[7]

Es así como reacciones de acoplamiento con cloruros de acilo, se pueden llevar a cabo para formar amidas, la reacción involucra un cloruro de acilo y la amina deseada. La adición de una base adicional suele ser necesaria para atrapar el HCl formado y evitar

la conversión de la amina en su sal de HCl no reactiva. Los acoplamiento son normalmente realizados en disolventes inertes secos, en presencia de una amina terciaria no nucleofílica como NEt₃, Esquema II.4.^[7]



Esquema II.4. Reacción de aminólisis.

II.7. Polimerización por condensación

La polimerización por condensación es un método importante de polimerización, que se lleva a cabo en etapas de condensación con la eliminación de una molécula pequeña, reacciones que produce no solo plásticos de ingeniería como poliamidas, poliésteres y poliimidas, sino también polímeros conjugados π , que recientemente han recibido considerable atención con el desarrollo de la industria de la tecnología de la información. El peso molecular de estos polímeros es generalmente difícil de controlar.^[17]

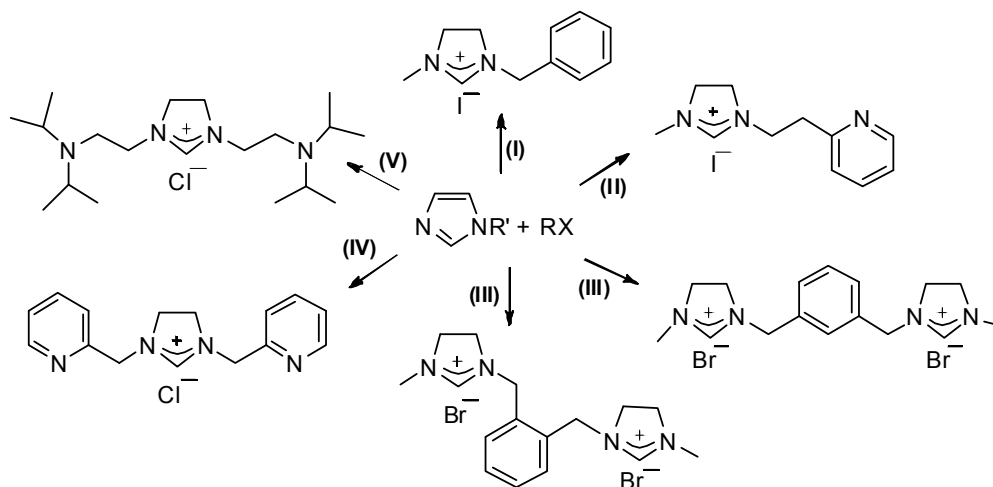
Un peso molecular no controlado y una distribución de peso molecular amplia no se derivan inherentemente del tipo de reacción de polimerización por condensación, pero es más común encontrarlos en este tipo de reacciones que en las de crecimiento en cadena.^[17]

En consecuencia, si el mecanismo de polimerización por condensación pudiera convertirse del crecimiento por pasos al crecimiento en cadena, sería posible la polimerización por condensación viva. La naturaleza ya utiliza un proceso de polimerización de condensación de crecimiento de cadena para sintetizar biopolímeros perfectamente monodispersos como polipéptidos, ADN y ARN.^[17]

III. ANTECEDENTES

III.1 Síntesis de sales cuaternarias de imidazolio

Las sales cuaternarias de imidazolio son uno de los principales precursores de carbenos *N*-heterociclicos, por la utilidad, versatilidad y facilidad de su síntesis.^[2,3] Entre las rutas más usadas es mediante la reacción de un haluro de alquilo o bencilo con el imidazol apropiadamente sustituido utilizando diferentes disolventes, así como condiciones como se describe en el esquema III.1.^[18]



(I) RX=Cloruro de bencilo, R'=Me, NaI, acetona, 18 h; (II) RX=2-(2-cloroetil) piridina, R'=Me, NaI, acetona, 50°C, 29 h; (III) RX=Dibromuro de m-xileno, R'=Me, THF, reflujo, 30 min; (IV) RX=Clorhidrato de cloruro de picolilo, R'=H, NaHCO₃, EtOH, reflujo, 2 días; (V) RX=Clorhidrato de cloruro de 2-(diisopropilamino)etilo, R'=H, NaHCO₃, MeOH, reflujo, 18 h.

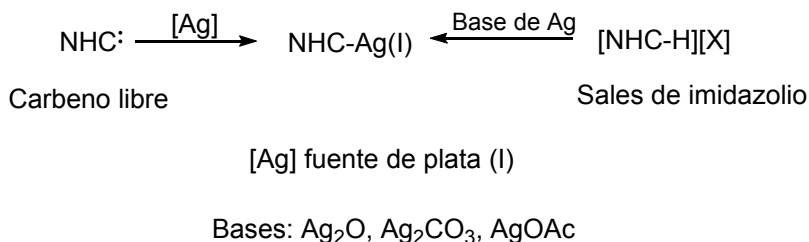
Esquema III.1. Síntesis de sales cuaternarias de imidazolio.

III.2 Complejos carbénicos de Ag(I)

En 1991 Arduengo y colaboradores reportan el primer complejo carbénico de plata sintetizado a partir de un carbeno libre y una sal de plata. Más adelante otros investigadores se interesaron en estos compuestos debido a las múltiples aplicaciones. La síntesis de estos compuestos se ha realizado de distintas maneras a lo largo del tiempo, esquema III.2.^[19]

El primer método consiste en la formación del carbeno libre por reacción de sales de azolio con una base como puede ser KH o *t*-BuOK para posteriormente coordinarlo al átomo metálico; esta ruta de síntesis presenta como inconvenientes que al usar bases

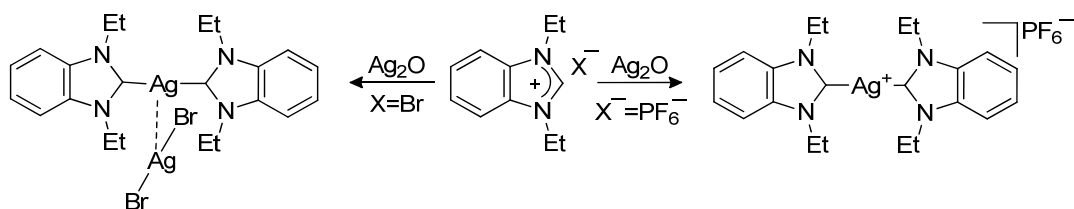
se pueden desprotonar otras posiciones ácidas del ligante o en su caso conducir a la descomposición del compuesto, particularmente en el caso de tener sustituyentes metílenos en los nitrógenos del anillo de imidazol.^[20]



Esquema III.2. Síntesis de complejos NHC-Ag(I).

El método más utilizado para la formación de NHC-Ag(I) es el uso de bases de plata que se hacen reaccionar directamente con las sales de imidazolio.^[19] Esta ruta de síntesis es considerada factible especialmente cuando se usa Ag₂O que es la base más utilizada, ya que la reacción es fácil de monitorear porque el reactivo no es soluble generalmente en los disolventes utilizados y se puede observar cómo se consume al reaccionar, además estas reacciones se pueden realizar en distintos disolventes como CH₂Cl₂, DMSO, acetona, metanol, acetonitrilo, DMF y agua.^[20]

El primer reporte del uso de Ag₂O en la síntesis de compuestos NHC-Ag(I) se describió en 1998 por el grupo de investigación de Lin, obteniendo el compuesto 1,3-dietilbencimidazol-2-ilideno, esquema III.3.^[21]



Esquema III.3. Primera síntesis de un complejo NHC-Ag a partir de Ag₂O.

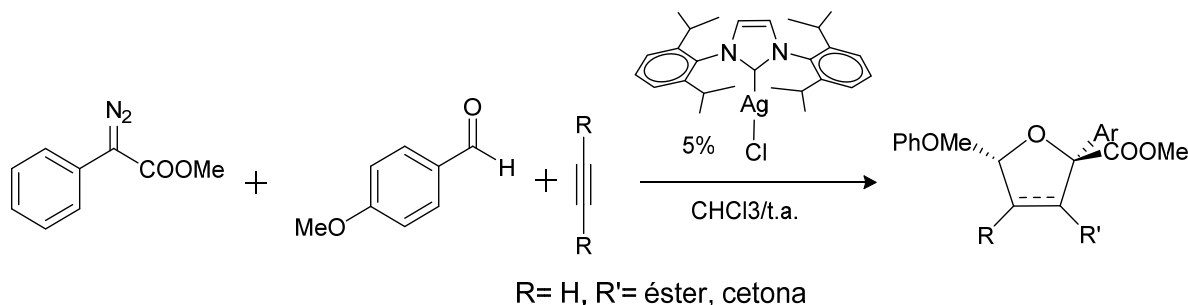
Los carbenos *N*-heterocíclicos de plata pueden presentar diversas estructuras moleculares e incluso modificar sus estructuras cuando se encuentran en solución.

Table 1

III.2.1 Aplicaciones de NHC–Ag(I)

Las aplicaciones de los complejos carbénicos de plata son muy variadas, ejemplo de ello es la formación de cristales nanométricos a partir de carbenos derivados de bencimidazoles y ligantes NHC voluminosos (IMes o IPr) con posibles aplicaciones biológicas.^[22] Es así que diversos complejos carbénicos con ligantes voluminosos asimétricos y simétricos han presentado actividad antiproliferativa de diversos tipos de células cancerígenas.^[23] Compuestos binucleares con ligantes bidentados derivados de bencimidazoles han mostrado actividad antiinflamatoria en tumores causantes de cáncer de colon.^[24] Recientemente se ha descrito el estudio de propiedades antimicrobianas de complejos carbénicos con metilbencilo y nitrobencilo en su estructura.^[25]

También se ha observado que compuestos carbénicos de plata se pueden usar como catalizadores en reacciones de síntesis orgánica. Ejemplo de ello es el uso del compuesto IPr–Ag–Cl como catalizador en reacciones de cicloadición para la formación de derivados de dihidrofurano y tetrahidrofurano polifuncionalizados a partir de diazoesteres, aldehídos y alquinos dipolarófilos, esquema III.4, resultando en reacciones altamente regioselectivas y diastereoselectivas.^[26]

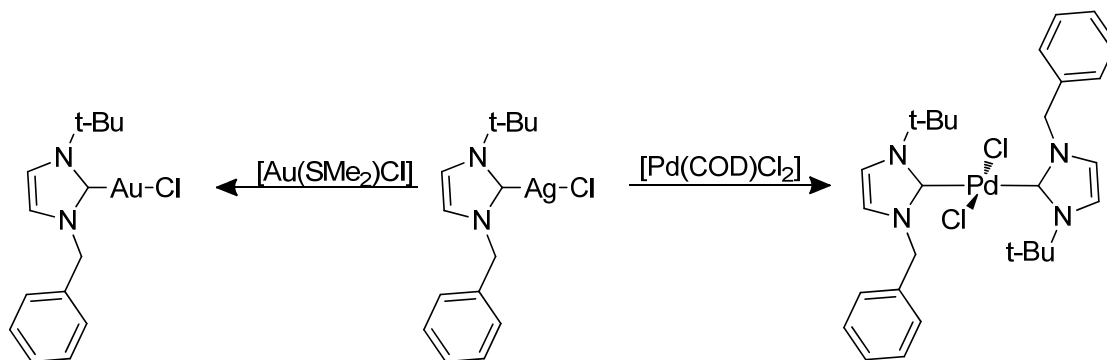


Esquema III.4. Reacción general de formación de dihidrofuranos y tetrahidrofuranos catalizada por un carbeno *N*-heterocíclico.

Pero una de las aplicaciones más importantes de los complejos NHC–Ag(I) es que son usados como materia prima para las síntesis de un gran número de complejos con otros metales de transición por medio de reacciones de transmetalación.

III.3 Reacciones de transmetalación

Se ha reportado la síntesis de una gran cantidad de complejos con metales de transición, como pueden ser Au(I), Cu(I), Cu(II), Ni(I), Pd(I), Pt(I), Rh(I), Ir(I), Ru(I), Ru(II), entre otros.^[26] En el esquema III.5. se muestra un ejemplo de síntesis de complejos carbénicos de Pd(II) y Au(I) con un ligante NHC asimétrico, donde las diferencias estructurales dependen del átomo metálico al que se una el ligante.^[28]



Esquema III.5. Reacción de transmetalación para el complejo [(NHC)AuCl] y [(bis-NHC)PdCl₂]

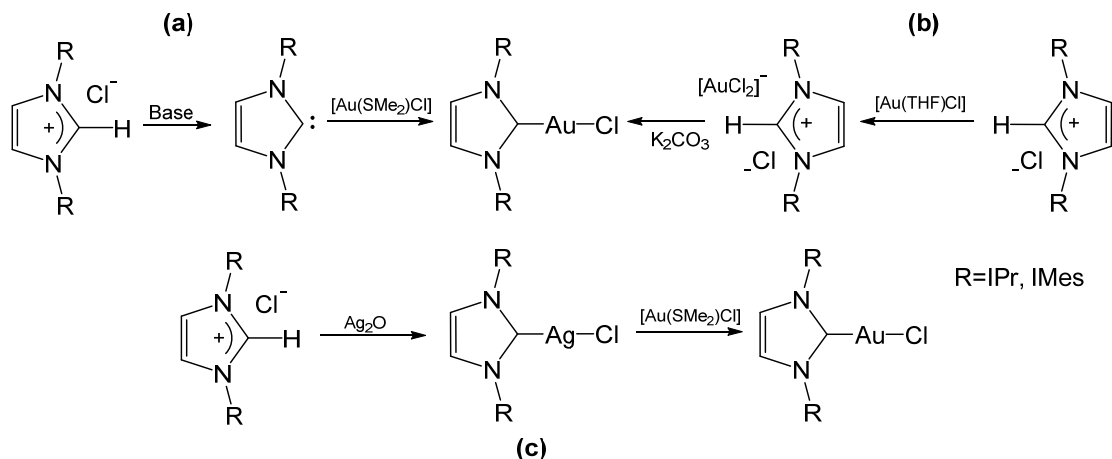
III.4 Complejos carbénicos de Au(I)

Los complejos NHC–Pd(II) pueden ser sintetizados por distintas metodologías que ya han sido usadas para la síntesis de carbenos con otros metales de transición. Un método comúnmente usado para sintetizar estos compuestos es la obtención del carbeno libre, aislado previamente o que se genere *in situ* con ayuda de bases fuertes que desprotonen la posición dos del imidazol, para posteriormente hacerlo reaccionar con una fuente de Au(I) que por lo regular es el complejo [Au(SMe₂)Cl], esquema III.6 (a), pero este método tiene como desventajas que las reacciones se deben realizar bajo atmósfera inerte y en algunos casos en caja de guantes.

También se ha descrito la síntesis de carbenos de oro mediante la reacción de un cloruro de imidazolio con el complejo [Au(THF)Cl], intercambiando el anión Cl[−] por un anión [AuCl₂][−], la especie obtenida se agita por 1.5 h en presencia de una base débil (K₂CO₃), formando el correspondiente complejo carbénico de oro, esquema III.6 (b).^[29]

Pero sin duda el método de síntesis más utilizado para la formación de estos

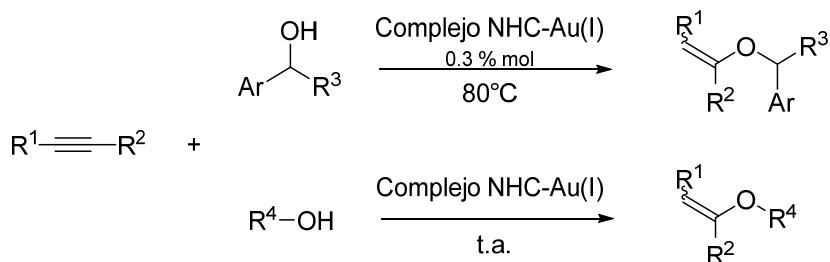
compuestos son las reacciones de transmetalación partiendo del correspondiente complejo de plata, como se observa en el esquema III.6 (c), que se hace reaccionar con el complejo $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$ para obtener el complejo de interés.^[30]



Esquema III.6. Metodologías de síntesis para la obtención de complejos NHC-Au(I).

III.4.1 Aplicaciones de NHC-Au(I)

Los compuestos carbénicos de Au(I) han tenido una serie de aplicaciones en distintas áreas. Algunos complejos monocarbénicos han tenido uso como catalizadores en reacciones orgánicas, como lo es una metoxiciclación de 1,6-eninos,^[31] síntesis de índoles,^[32] el reordenamiento de ésteres propargílicos, hidratación de alquinos y polimerizaciones.^[33] Un ejemplo es la hidroalcoxilación de alquinos catalizada por complejos de Au(I). Esquema III.7.^[34]

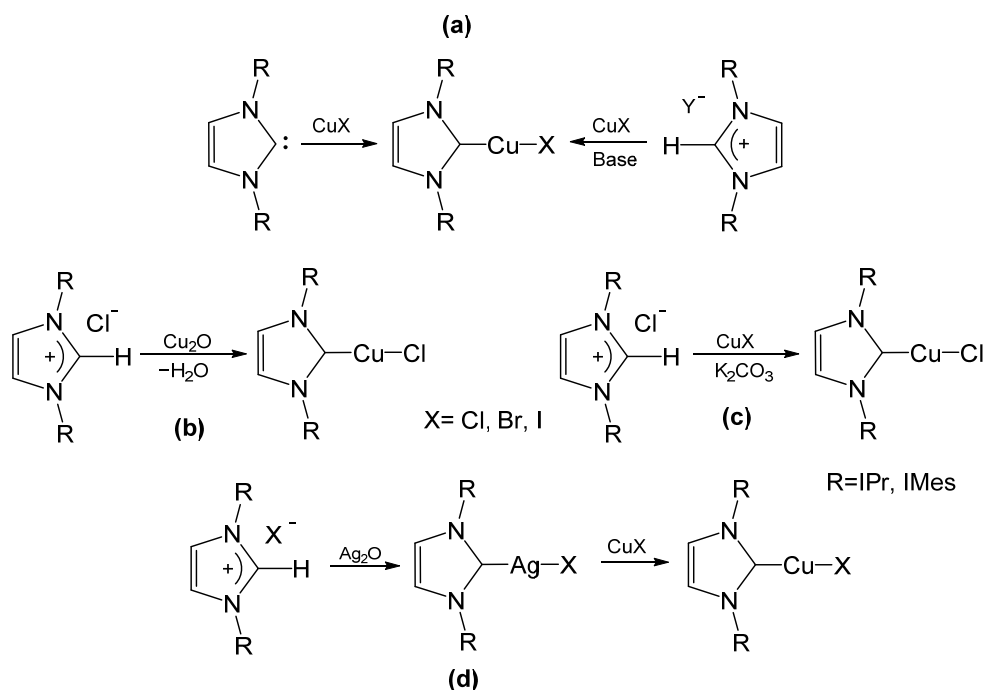


Esquema III.7. Reacción general de formación de viniléteres catalizada por complejos NHC-Au(I).

III.5 Complejos carbénicos de Cu(I)

De igual manera que con los complejos de Ag y Au, la síntesis de complejos NHC-Cu(I) se puede llevar a cabo por distintas metodologías. Un método comúnmente usado es la obtención del carbeno libre, aislado previamente o que se genere *in situ* con ayuda de bases fuertes que desprotonen la posición dos del imidazol, y posteriormente se hace reaccionar con una fuente de Cu(I), que pueden ser principalmente halogenuros de cobre, esquema III.7 (a), pero este método tiene como desventaja que las reacciones se deben realizar bajo atmósfera inerte y el uso de bases fuertes, en algunos casos de alto costo.

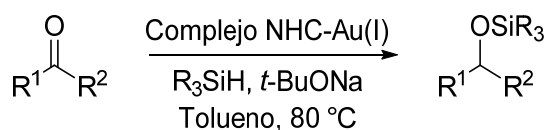
Por otro lado, se puede partir directamente de las sales de imidazolio y hacerlas reaccionar con Cu₂O, siguiendo una metodología similar a la que se usa con complejos de Ag, esquema III.8 (b). Se ha reportado también la síntesis de estos complejos por la reacción de las sales de imidazolio con CuX (X= Cl, Br, I) en presencia de una base débil como el K₂CO₃, esquema III.8 (c), también se ha reportado la síntesis de complejos NHC-Cu(I) por reacciones de transmetalación a partir de complejos de Ag, esquema III.8 (d).^[35,36]



Esquema III.8. Metodologías de síntesis para la obtención de complejos NHC-Cu(I).

III.5.1 Aplicaciones de NHC–Cu(I)

La principal aplicación para complejos carbénicos de cobre es su uso como catalizadores en reacciones orgánicas. Algunos ejemplos de reacciones catalizadas por estos complejos son las reacciones de ciclo adición de azidas y alquinos, las sustituciones alílicas e hidrosililación que se tiene como ejemplo en el esquema III.9.^[37]

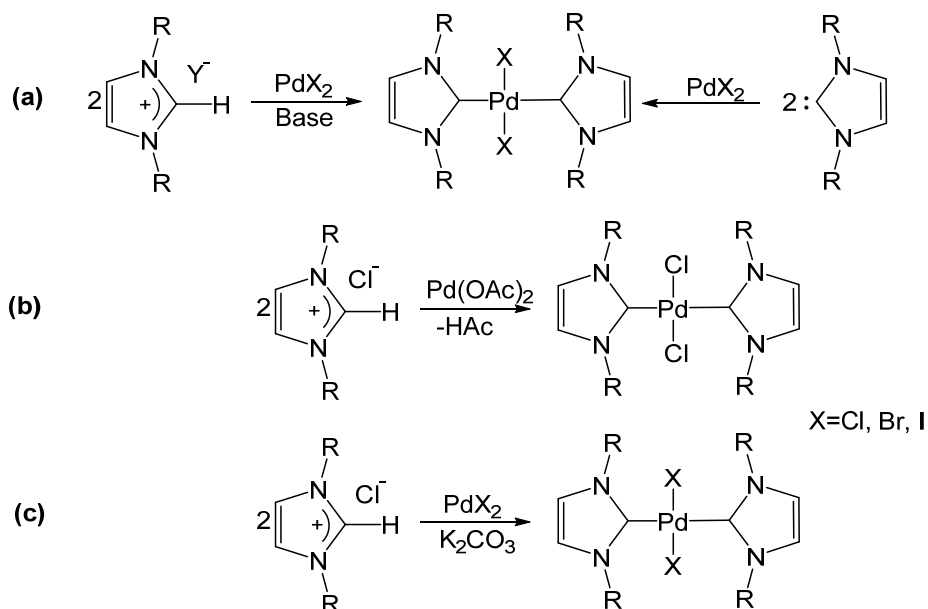


Esquema III.9. Reacción general de hidrosililación catalizada por complejos NHC–Au(I).

III.6 Complejos carbénicos de Pd(II)

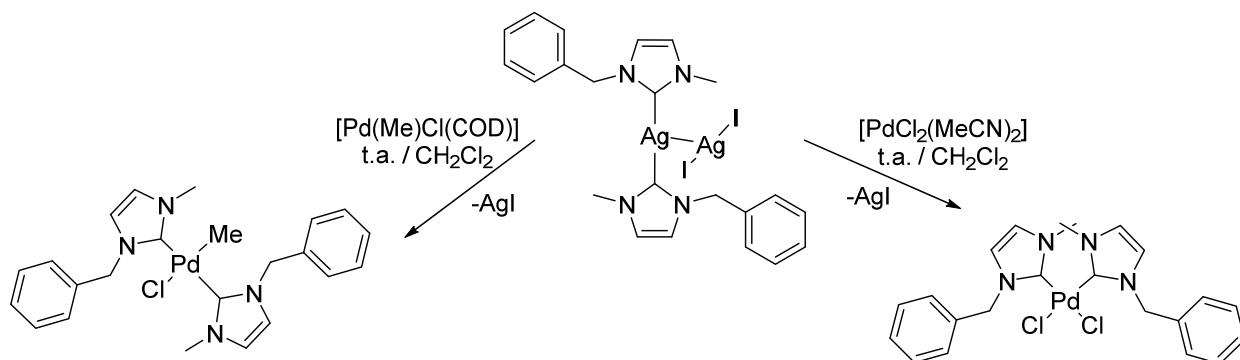
Los complejos NHC–Pd(II) pueden ser sintetizados por distintas metodologías que ya han sido utilizadas para la síntesis de carbenos con otros metales de transición. Un método comúnmente usado para sintetizar estos compuestos es la obtención del carbeno libre, aislado previamente o que se genere *in situ* con ayuda de bases fuertes que desprotonen la posición dos del imidazol, para posteriormente hacerlo reaccionar con una fuente de Pd(II) que por lo regular son halogenuros de paladio, esquema III.10 (a), pero este método tiene como desventajas que las reacciones se deben realizar bajo atmósfera inerte y el uso de bases fuertes que pueden ser de alto costo.^[38,39]

Por otra parte, se puede partir directamente de las sales de imidazolio y hacerlas reaccionar con [Pd(OAc)₂], esquema III.10 (b), donde solo se obtiene ácido acético como subproducto.^[38] Incluso se ha reportado la síntesis de estos complejos por la reacción de sales de imidazolio con PdX₂ (X= Cl, Br, I) en presencia de una base débil como K₂CO₃, esquema III.10 (c).^[39]



Esquema III.10. Metodologías de síntesis para la obtención de complejos NHC–Pd(II).

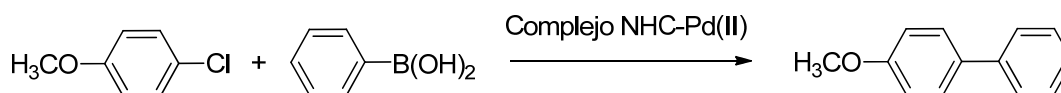
No obstante, también se ha descrito la síntesis de complejo NHC–Pd(II) por reacciones de transmetalación a partir de complejos de Ag. Un ejemplo de ello lo reportan Magill y colaboradores, que utilizan la sal de imidazolio, yoduro de 1(2-etilpiridil)-3-metilimidazolio, la cual tratan con Ag_2O para obtener el carbeno NHC, que se hace reaccionar con $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ y con $[\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}(\text{COD})]$ en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente obteniendo los dos complejos de NHC–Pd– Cl_2 (II) y NHC–Pd–MeCl(II) respectivamente, esquema III.11.^[18]



Esquema III.11. Síntesis de NHC–Pd vía reacción de transmetalación.

III.6.1 Aplicaciones de NHC-Pd(II)

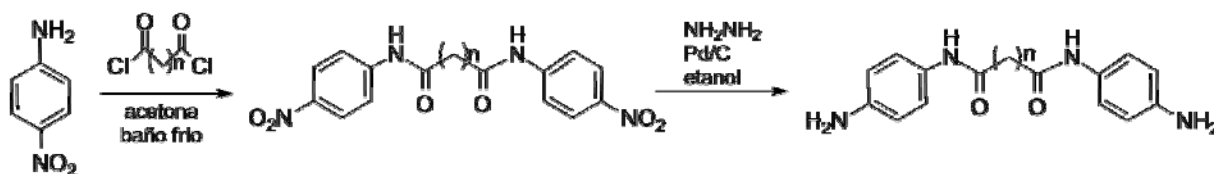
La principal aplicación para complejos carbénicos de paladio es su uso como catalizadores en muchos tipos de reacciones químicas, incluyendo reacciones de acoplamiento C-C. Las reacciones de acoplamiento son transformaciones sintéticas importantes que se emplean ampliamente para la preparación de una gran variedad de moléculas orgánicas complejas, como productos naturales, productos químicos finos, fármacos, agroquímicos y polímeros. El acoplamiento catalizado con paladio de haluros de arilo con ácidos arilborónicos (acoplamiento Suzuki-Miyaura) o alquinos terminales (acoplamiento Sonogashira-Hagihara) representan los métodos más exitosos para la preparación de biarilos y acetilenos internos. Ejemplo de ello es el uso del compuesto IPr-Pd-Cl_2 como catalizador en la optimización de las condiciones de reacción para el acoplamiento de Suzuki-Miyaura, esquema III.12.^[39]



Esquema III.12. Reacción general de formación de biarilos catalizada por complejos NHC-Pd(II).

III.7 Síntesis de diamidas

Se ha descrito la síntesis de diamidas a partir de la *p*-nitroanilina y dicloruros de acilo empleando como disolvente acetona en baño frío, con la posterior reducción del grupo nitro, Esquema II.13 ^[40]

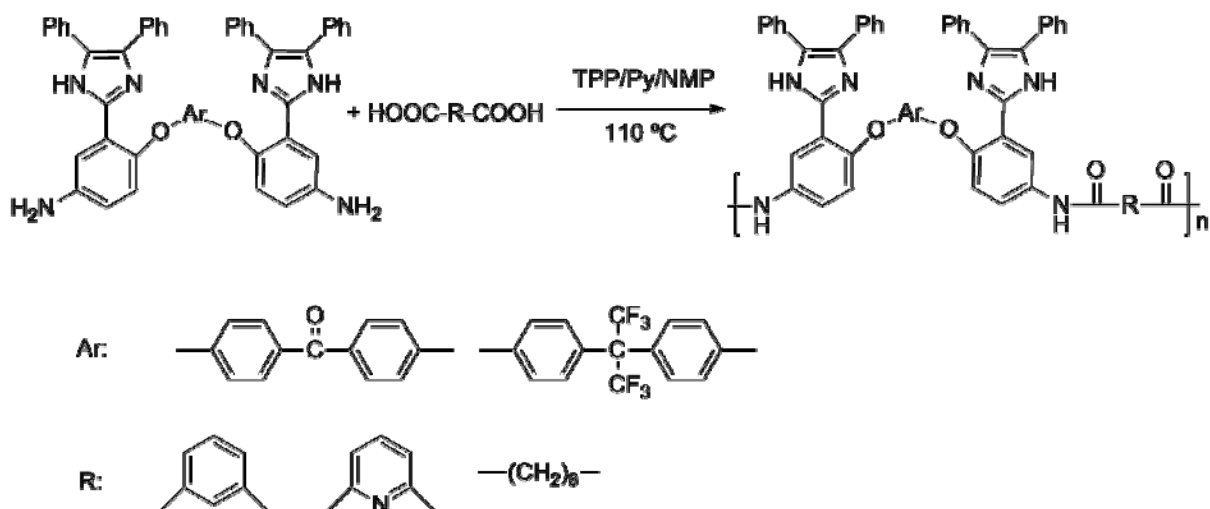


Esquema III.13. Síntesis de *N,N*-diarildiamidas.

III.8. Síntesis de poliamidas

Poliamidas (PA) térmicamente estables han sido sintetizadas por policondensación

entre las diaminas y diversos compuestos aromáticos y ácidos dicarboxílicos alifáticos en *N*-metil-2-pirrolidinona (NMP) usando trifenilfosfina (TPP) y piridina (Py) como agentes de condensación a 110°C y atmosfera de N₂, Esquema II.14.^[7]



Esquema III.14. Síntesis de poliamidas.

La obtención de nuevos compuestos derivados del grupo 11 y de paladio que contengan en su estructura ligantes nitrogenados es importante desde el punto de vista sintético y de su aplicación en procesos catalíticos de transformaciones orgánicas, así como en reacciones de acoplamiento.

La importancia del estudio de derivados de sales de tipo *N,N*-imidazólico con centros metálicos como plata (I), oro (I), cobre (I) y paladio (II) radica en establecer patrones de reactividad, realizar un análisis detallado de su caracterización espectroscópica, lo que contribuiría a que los compuestos puedan tener una potencial aplicación en procesos catalíticos.

IV. OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar sales de imidazolio para emplearlas como ligantes en la obtención de carbenos NHC de metales de transición del grupo 11 y de paladio mediante reacciones de transmetalación y como precursores de compuestos macromoleculares.

Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar cloruros y/o bromuros de imidazolio *N*-metil, *N*-*p*-nitrobencil y *N*-*p*-aminofenil sustituidos.
2. Sintetizar y caracterizar carbenos de plata (I) derivados de los cloruros y/o bromuros de imidazolio *N*-metil, *N*-*p*-nitrobencil y *N*-*p*-aminofenil sustituidos.
3. Evaluar a los carbenos de plata sintetizados como precursores en reacciones de transmetalación con compuestos de oro (I), cobre (I) y paladio (II).
4. Emplear a las sales de imidazolio *N*-*p*-aminofenil sustituidos para llevar a cabo reacciones de condensación con cloruro de adipilo, para la obtención de compuestos poliméricos.

V. PARTE EXPERIMENTAL

V.1. Material, reactivos y equipos

Todas las reacciones descritas se realizaron en atmósfera de nitrógeno. Todo el material de vidrio y cánulas se usaron en condiciones anhidras, por lo que fueron secados previamente en una estufa a una temperatura de 110 °C por doce horas. Todos los disolventes de reacción se evaporaron a presión reducida usando una línea doble de vacío-nitrógeno.

Los disolventes que se utilizaron durante la elaboración de este proyecto, CH₂Cl₂, THF, se secaron y purificaron previamente utilizando las técnicas descritas en la literatura.^[41] El diclorometano (CH₂Cl₂) se secó con CaH₂. El secado del tetrahidrofurano (THF) se llevó a cabo con sodio metálico.

Todos los reactivos se utilizaron grado reactivo, adquiridos de Aldrich y sin previa purificación.

Los productos obtenidos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas convencionales, como espectroscopía de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN), espectrometría de masas (EM) y difracción de rayos X de monocristal cuando fue posible.

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro GX Perkin Elmer FT-IR system. Los experimentos de RMN para los núcleos ¹H (200 MHz) y ¹³C{¹H} (100 MHz) se obtuvieron en un equipo Varian 400 MHz, Bruker 400 MHz, utilizando como disolvente CDCl₃ y (CD₃)₂CO a temperatura ambiente. Los espectros de masas de alta resolución HR-MS (ESI-TOF) se obtuvieron en un espectrómetro HR-LC 1100/MSD TOF Agilent Technology equipment.

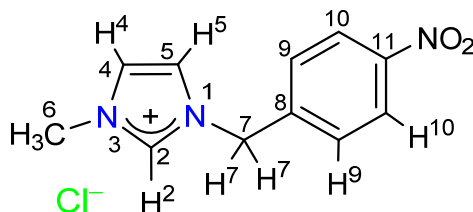
Las estructuras de rayos X de los compuestos **3** y **4a** se obtuvieron en un difractómetro marca Bruker D8 VENTURE Multi-scan y se usó el programa SADABS2016/2 - Bruker AXS area detector scaling para la resolución de la estructura.

Para los cálculos de %V_{Bur} se emplearon las geometrías optimizadas de los monocarbeno [(NHC)AgCl] de los ligantes **1** y **2a**. La optimización de geometría

completa de estas especies se realizó usando la paquetería de Gaussian 09^[42a] con el funcional de correlación de intercambio BP86.^[42b,c] La geometría de los complejos se optimizó utilizando los conjuntos de bases Def2TZVP con una valencia triple ζ y usando polarización para los elementos C, H, N y Cl^[42d] además de usar los potenciales de núcleo efectivos de Stuttgart/Dresde para el átomo de Ag.^[42e] La optimización de la geometría y los cálculos de frecuencia se realizaron para identificar los mínimos locales según el número de frecuencias imaginarias (NIMAG = 0). Los parámetros usados para los cálculos de SambVca^[42f,g] fueron: radio de la esfera, 3.50 Å; Radios BONDI escalados por 1.17 de Ag, 2.01 Å; espaciado de malla, 0,10; y los átomos de hidrógeno fueron incluidos.

V.2. Síntesis de compuestos

V.2.1. Sal de imidazolio [MNIm][Cl] (1)



En un matraz bola de 100 mL se colocaron 0.462 mL de 1-metilimidazol (5.82 mmol) con 1.000 g de 1-(clorometil)-4-nitrobenceno (5.82 mmol) en 10 mL de THF y se dejó en agitación a temperatura de reflujo por 20 h. Terminado el tiempo de reacción el disolvente se evaporó a vacío. El producto se observó como un sólido amarillo que corresponde al compuesto [MNIm][Cl] (1) con un rendimiento del 36% (0.525 g). Peso molecular: 253.06 g/mol.

Datos espectroscópicos

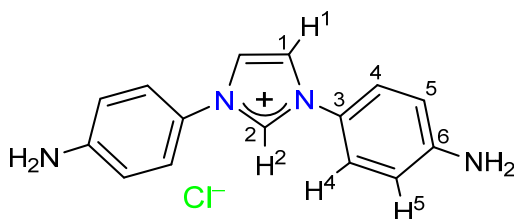
RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 11.47 (1 H, s, H^2), 8.27 (2 H, d, $^3J = 7.6$ Hz, H^{10}), 7.77 (2 H, d, $^3J = 7.7$ Hz, H^9), 7.17 (2 H, s, $\text{H}^{4,5}$), 5.88 (2 H, s, H^7), 4.06 (3 H, s, H^6).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 148.6 (C^{11}), 140.2 (C^8), 139.4 (C^2), 130.2 (C^9), 124.7 (C^{10}), 123.3 (C^4), 121.9 (C^5), 52.4 (C^7), 37.0 (C^6).

IR (Csl) ν (cm^{-1}): 3102-3070 (bf, st, C-H_{ar}), 2940-2850 (bf, st, C-H), 1607 (bf, st, C=N), 1521, 1350 (bf, st, NO_2), 1450-1413 (bm, st (γ), C=C y C=N), 1164 (bf, γ , C=N⁺), 859-725 (bm, δ (γ), C=C y C=N).

HR-MS (ESI-TOF): [$\text{M}^+ - \text{Cl}$] $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_2$, peso calculado 218.0925 m/z, peso experimental 218.0924 m/z, error 0.5126 ppm.

V.2.2. Sal de imidazolio [(DFA)₂Im][Cl] (2a)



En un matraz balón de 100 mL se colocaron 0.500 g de *p*-cloroanilina (3.91 mmol) con 0.143 mL de *N*-trimetilsililimidazol (1.95 mmol) en 8 mL de THF y se pusieron en agitación a temperatura de reflujo por 24 h. Terminado el tiempo de reacción el disolvente se evaporó a vacío. El producto se obtuvo como un sólido amarillo que corresponde al compuesto [(DFA)₂Im]Cl (**2a**) con un rendimiento del 83% (0.465 g). Peso molecular: 286.76 g/mol.

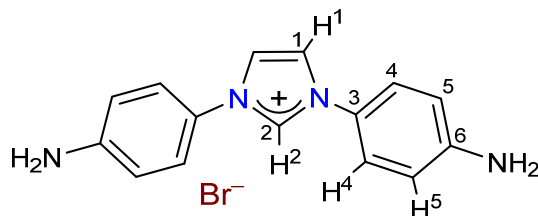
Datos espectroscópicos

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 7.69 (1 H, s, H^2), 7.11 (2 H, d falta la $^3J = 0.81$ Hz, H^1), 7.09 (4 H, m, H^4), 6.60 (4 H, m, H^5) 3.75 (4 H, s, NH_2).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 145.1 (C^3), 135.2 (C^2), 129.2 (C^4), 123.3 (C^6), 122.2 (C^1), 116.4 (C^5).

IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3380 (bf, st, NH_2), 2950-2850 (bf, st, C-H_{ar}) 1602 (bm, δ , NH_2), 1177 (bd, γ , C=N⁺), 827 y 754 (bm, δ , NH_2).

V.2.3. Sal de imidazolio [(DFA)₂Im][Br] (2b)



En un matraz balón de 100 mL se colocaron 0.500 g de *p*-bromoanilina (2.91 mmol) con 0.213 mL de *N*-trimetilsililimidazol (1.45 mmol) en 8 mL de THF y se dejó en agitación a temperatura de reflujo por 24 h. Terminado el tiempo de reacción el disolvente se evaporó a vacío. El producto se observó como un sólido verde que corresponde al compuesto [(DFA)₂Im]Br (**2b**) con un rendimiento del 84% (0.403 g). Peso molecular: 331.21 g/mol.

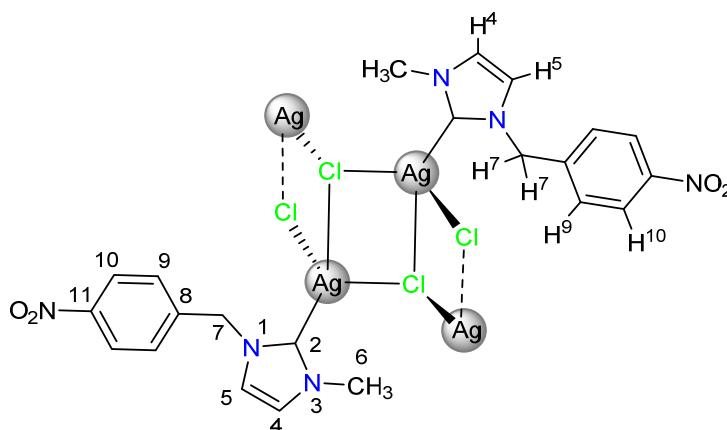
Datos espectroscópicos

RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 7.69 (1 H, s, H²), 7.23 (2 H, m, H⁴), 7.12 (2 H, s, H¹), 6.56 (2 H, m, H⁵) 3.66 (2 H, s, NH₂).

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm): 145.3 (C³), 135.4 (C²), 129.5 (C⁴), 123.5 (C⁶), 122.4 (C¹), 116.6 (C⁵).

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3381 (bm, st, NH₂), 2950-2850 (bf, st, C-H_{ar}), 1600 (bf, δ, NH₂), 1178 (bd, γ, C=N⁺), 850 y 752 (bm, δ, NH₂).

V.2.4. Complejo NHC-Ag(I) (3)



En un matraz bola de 100 mL se colocaron 0.050 g de $[\text{MNIIm}][\text{Cl}]$ (**1**) (0.197 mmol) con 0.025 g de Ag_2O (0.108 mmol) en 8 mL de CH_2Cl_2 y se dejó en agitación a temperatura de reflujo por 5 h. Al término de la reacción la solución se percoló en celita y el disolvente se evaporó a vacío. El producto se observó como un sólido blanco que corresponde al compuesto $[(\text{MNIIm})\text{Ag}_2\text{Cl}_2]_2$ (**3**) con rendimiento del 82% (0.0872 g). Peso molecular: 1001.67 g/mol.

Datos espectroscópicos

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 8.22 (2 H, d, $^3J = 7.5$ Hz, H^{10}), 7.39 (2 H, d, $^3J = 7.7$ Hz, H^9), 7.06 (1 H, s, H^4), 6.97 (1 H, s, H^5), 5.43 (2 H, s, H^7), 3.88 (3 H, s, H^6).

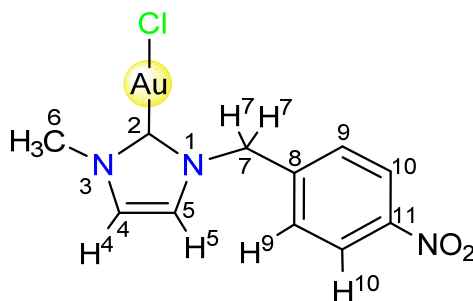
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 181.7 (C^2), 148.2 (C^{11}), 142.7 (C^8), 128.5 (C^9), 124.5 (C^{10}), 123.4 (C^4), 121.4 (C^5), 54.9 (C^7), 39.2 (C^6).

IR (Csl) ν (cm^{-1}): 3122-3070 (bd, st, C-H_{ar}), 2940-2850 (bd, st, C-H), 1608 (bm, st, C=N), 1519, 1345 (bf, st, NO_2), 1455-1401 (bm, st (γ), C=C y C=N), 1221 (bm, C=N), 860-732 (bf, δ (γ), C=C y C=N).

HR-MS (ESI-TOF): $[\text{M}^+-(\text{Ag}_3\text{Cl}_4)]$ $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_4\text{Ag}$, peso calculado 541.0750 m/z, peso experimental 541.0747 m/z, error 0.4289 ppm.

V.2.5. Complejos NHC-Au(I) (**4a** y **4b**)

En un matraz Schlenk se colocaron 0.029 g del complejo NHC-Ag(I) (**3**) (0.029 mmol) con 0.0187 g de $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$ (0.063 mmol) en 6 mL de CH_2Cl_2 y se pusieron en agitación a 0 °C por 6 h. Al término de la reacción la solución se percoló en celita y el disolvente se evaporó a vacío. El producto se observó como un sólido blanco que corresponde a la mezcla de los compuestos $[(\text{MNIIm})\text{AuCl}]$ (**4a**) y $[(\text{MNIIm})_2\text{Au}]\text{Cl}$ (**4b**), con un rendimiento de 67% (0.0178 g) para **4a** y 6.6% (0.0024 g) para **4b**, determinado por integración de RMN de ^1H . Peso molecular de **4a**: 449.03 g/mol. Peso molecular de **4b**: 667.12 g/mol.

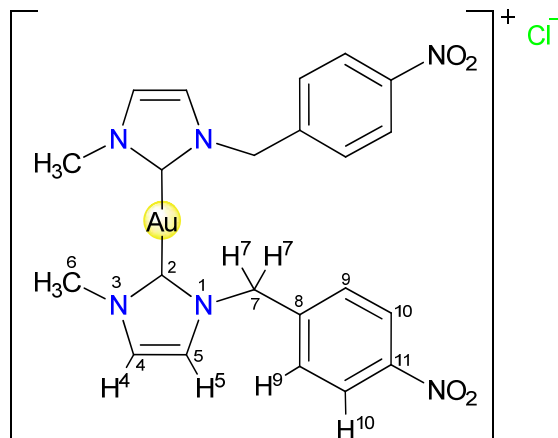
Datos espectroscópicos complejo 4a

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 8.22 (2 H, d, $^3J = 8.7$ Hz, H^{10}), 7.47 (2 H, d, $^3J = 8.7$ Hz, H^9), 7.02, 6.93 (2 H, AB, $J_{AB} = 1.9$ Hz, H^4 y H^5), 5.49 (2 H, s, H^7), 3.89 (3 H, s, H^6).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 172.7 (C^2), 148.3 (C^{11}), 142.1 (C^8), 128.7 (C^9), 124.5 (C^{10}), 123.0 (C^4), 120.6 (C^5), 54.3 (C^7), 38.6 (C^6).

IR (Csl) ν (cm^{-1}): 3125-3104 (bd, st, C-H_{ar}), 2944-2852 (bd, st, C-H), 1606 (bm, st, C=N), 1521, 1346 (bf, st, NO_2), 1466-1406 (bm, st (γ), C=C y C=N), 1237 (bm, C=N), 860-734 (bm, δ (γ), C=C y C=N).

HR-MS (ESI-TOF): $[\text{M}^+ - \text{Cl} + \text{NCCH}_3]$ $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{Au}$, peso calculado 455.0770 m/z, peso experimental 455.0776 m/z, error -0.7042 ppm.

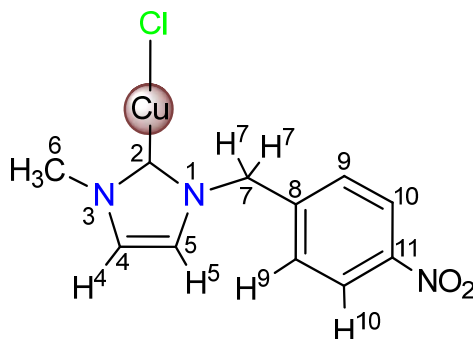
Datos espectroscópicos complejo 4b

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 8.13 (2 H, d, $^3J = 8.2$ Hz, H^{10}), 7.42 (2 H, d, $^3J = 8.4$ Hz, H^9), 7.08 (1H, s, H^4), 7.05 (1H, s, H^5), 5.69 (2 H, s, H^7), 3.94 (3 H, s, H^6).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 184.6 (C^2), 147.9 (C^{11}), 143.2 (C^8), 128.5 (C^9), 124.2 (C^{10}), 123.4 (C^4), 122.1 (C^5), 54.1 (C^7), 38.8 (C^6).

HR-MS (ESI-TOF): $[\text{M}^+-\text{Cl}]$ $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_4\text{Au}$, peso calculado 631.1368 m/z, peso experimental 631.1347 m/z.

V.2.6. Complejo NHC–Cu(I) (5)



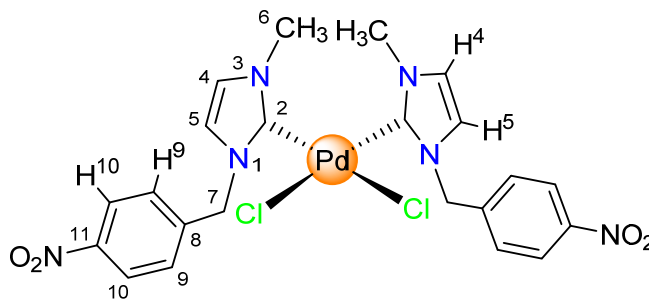
En un matraz Schlenk se colocaron 0.050 g del complejo NHC–Ag(I) (**3**) (0.050 mmol) con 0.0232 g de CuI (0.121 mmol) en 8 mL de CH_2Cl_2 y se pudieron en agitación a 0 °C por 2 h. Al término de la reacción la solución se filtró y el disolvente se evaporó a vacío. El producto se observó como un sólido blanco que corresponde al compuesto $[(\text{MNIIm})\text{CuCl}]$ (**5**). Peso molecular: 316.60 g/mol.

Datos espectroscópicos

RMN de ^1H (C_6D_6 , 400 MHz) δ (ppm): 7.7 (2 H, d, $^3J = 8.74$ Hz, H^{10}), 6.7 (2 H, d, $^3J = 8.73$ Hz, H^9), 5.43, 5.41 (2 H, AB, $J_{AB} = 2.98$ Hz, H^4 y H^5), 4.25 (2 H, s, H^7), 2.75 (3 H, s, H^6).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 100 MHz) δ (ppm): 153.5 (C^2), 147.6 (C^{11}), 144.5 (C^8), 128.5 (C^9), 123.8 (C^{10}), 111.6 (C^4), 109.1 (C^5), 46.3 (C^7), 29.4 (C^6).

V.2.7. Complejo NHC-Pd(II) (6)



En un matraz Schlenk se colocaron 0.050 g del complejo NHC-Ag(I) (**3**) (0.050 mmol) con 0.016 g del complejo $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2]$ (0.061 mmol) en 6 mL de CH_2Cl_2 y se pusieron en agitación a 0 °C por 2 h. Al término de la reacción la solución se percoló en celita y el disolvente se evaporó a vacío. El producto se observó como un sólido amarillo que corresponde al compuesto $[(\text{MNIIm})_2\text{PdCl}_2]$ (**6**) con un rendimiento del 86% (0.027 g). Peso molecular: 613.32 g/mol.

Datos espectroscópicos

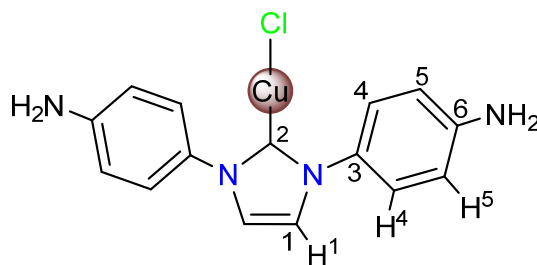
RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 8.25 (2 H, d, $^3J = 8.0$ Hz, H^{10}), 7.61 (2 H, d, $^3J = 8.3$ Hz, H^9), 6.97, 6.79 (2 H, AB, $J_{AB} = 1.9$ Hz, H^4 y H^5), 5.89 (2 H, sa, H^7), 4.22 (3 H, sa, H^6).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 170.5 (C^2), 148.3 (C^{11}), 142.1 (C^8), 129.5 (C^9), 124.7 (C^4), 124.5 (C^{10}), 122.2 (C^5), 54.0 (C^7), 38.5 (C^6).

IR (Csl) ν (cm^{-1}): 3128-3110 (bd, st, C-H_{ar}), 2945-2851 (bd, st, C-H), 1606 (bm, st, C=N), 1520, 1346 (bf, st, NO_2), 1467-1410 (bm, st (γ), C=C y C=N), 1235 (bm, C=N), 859-733 (bm, δ (γ), C=C y C=N).

HR-MS (ESI-TOF): $[\text{M}^+]$ $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{ClPd}$, peso calculado 357.9564 m/z, peso experimental 357.9569 m/z, error -0.4818 ppm.

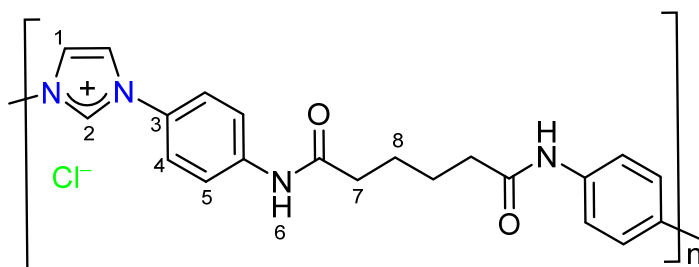
V.2.8. Complejo NHC–Cu(I) (7)



En un matraz Schlenk se colocaron 0.030 g de $[(\text{DFA})_2\text{Im}][\text{Cl}]$ (**2a**) (0.105 mmol), posteriormente en una caja de guantes bajo atmósfera de nitrógeno se agregó un exceso de *t*-BuOK y 0.017 g del complejo $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ (0.105 mmol), bajo flujo de nitrógeno se adicionaron 5 mL de CH_2Cl_2 seco y se cerró el matraz. Se dejó en agitación a temperatura ambiente por 24 h. Al término de la reacción la solución se filtró y el disolvente se evaporó a vacío. El producto se observó como un sólido café que corresponde al compuesto **7**. Peso molecular: 350.30 g/mol.

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 7.87 (4 H, m, H^4), 7.49 (4 H, m, H^5), 7.12 (2 H, d, $^3J=7.3$ Hz, H^1), 6.57 (4 H, s, NH_2).

V.2.9. Compuesto polimérico (8a)

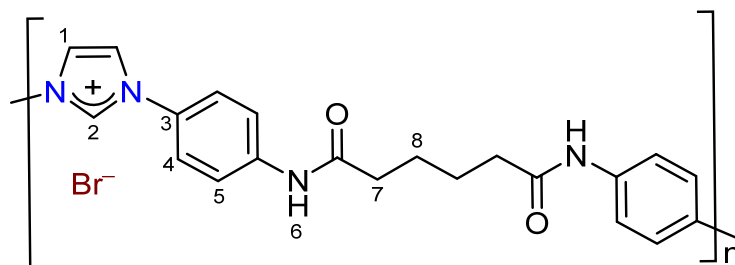


En un matraz Schlenk se hizo colocaron 0.100 g de la sal de imidazolio $[(\text{DFA})_2\text{Im}][\text{Cl}]$ (**2a**) (0.348 mmol), 0.050 mL de cloruro de adipilo (0.348 mmol) y 0.064 mL de NEt_3 (0.348 mmol) en 8 mL de THF y se dejó en agitación a -3°C por 5 h. Al término de la reacción se observó un precipitado el cual se filtró y se secó a vacío. El producto se observó como un sólido blanco que corresponde al compuesto **8a**.

Datos espectroscópicos

RMN de ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz) δ (ppm): 9.77 (1 H, a, H^2), 7.84 (2 H, a, H^6), 7.77 (4 H, m, H^4), 7.28 (4 H, m, H^5), 7.14 (2 H, a, H^1).

IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3294 (bm, st, N-H), 2950-2850 (bf, st, C-H), 1656 (bf, st, C=O), 1600 (bd, N-H), 1450-1408 (bm, st (γ), C=C y C=N), 1170 (bf, γ , C=N $^+$).

V.2.10. Compuesto polimérico (8b)

En un matraz Schlenk se hizo colocaron 0.100 g de la sal de imidazolio $[(\text{DFA})_2\text{Im}][\text{Br}]$ (**2b**) (0.301 mmol), 0.050 mL de cloruro de adipilo (0.348 mmol) y 0.064 mL de NEt_3 (0.348 mmol) en 8 mL de THF y se dejó en agitación a -3°C por 5 h. Al término de la reacción se observó un precipitado el cual se filtró y se secó a vacío. El producto se observó como un sólido blanco que corresponde al compuesto **8b**.

Datos espectroscópicos

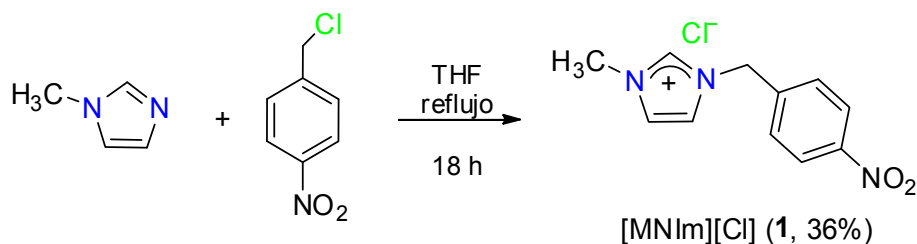
RMN de ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz) δ (ppm): 9.77 (1 H, a, H^2), 8.00 (2 H, a, H^6), 7.73 (4 H, m, H^4), 7.65 (2 H, a, H^1), 7.44 (4 H, m, H^5).

IR (KBr) ν (cm^{-1}): 2960-2850 (bf, st, C-H), 1652 (bf, st, C=O), 1595 (bd, N-H), 1470-1400 (bm, st (γ), C=C y C=N), 1171 (bf, γ , C=N $^+$).

VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

VI.1 Síntesis del ligante [MNIIm][Cl] (1)

La reacción de 1-metilimidazolio y 1-(clorometil)-4-nitrobenzénico en una relación estequiométrica 1:1 en THF con agitación a temperatura de reflujo, esquema VI.1, permitió sintetizar a la sal de cloruro de (1-(4-nitrobenzilo)-3-metilimidazolio [MNIIm][Cl] (1) con un rendimiento del 36%, cuyo compuesto se obtuvo como un sólido amarillo.



Esquema VI.1 Síntesis del ligante 1.

VI.1.1. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del ligante 1

En la figura VI.1 se muestra el espectro de IR del compuesto 1. Es posible identificar las bandas vibracionales de enlaces C–H correspondientes al anillo aromático en el rango 3102-3070 cm^{-1} , así como la banda de estiramiento del enlace C–H del fragmento alifático en 2940-2850 cm^{-1} .^[43]

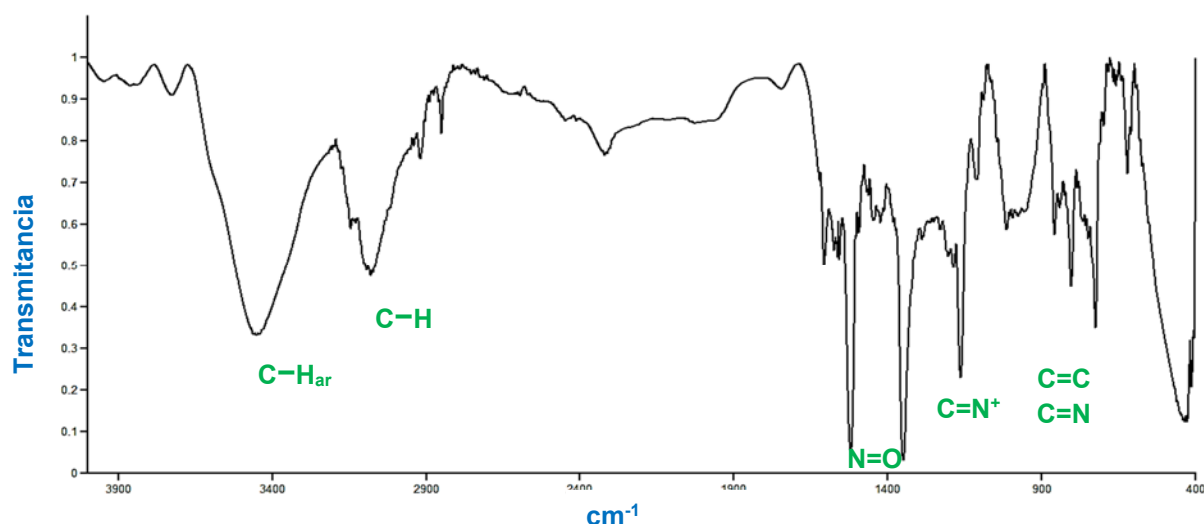


Figura VI.1. Espectro de infrarrojo del compuesto 1, en película de CsI a t.a.

De igual forma, se identificaron las bandas de estiramiento características del enlace N=O en 1521 y 1350 cm^{-1} , que corresponden al fragmento NO_2 . También se identificó la banda característica del fragmento $\text{C}=\text{N}^+$ en 1164 cm^{-1} y las bandas de estiramiento y deformación para enlaces dobles $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{N}$ del anillo de imidazol.

VI.1.2. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligante 1

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **1**, que se muestra en la figura VI.2, es posible identificar la señal del protón H^2 con un desplazamiento químico de 11.47 ppm, seguida de dos señales dobles asignadas para los protones H^{10} y H^9 en 8.27 y 7.77 ppm respectivamente ($^3J = 7.6$ y 7.7 Hz); asimismo, se observa una señal simple para los protones H^4 y H^5 en 7.17 ppm, y por último las señales simples para los protones H^7 en 5.88 ppm y H^6 en 4.06 ppm.

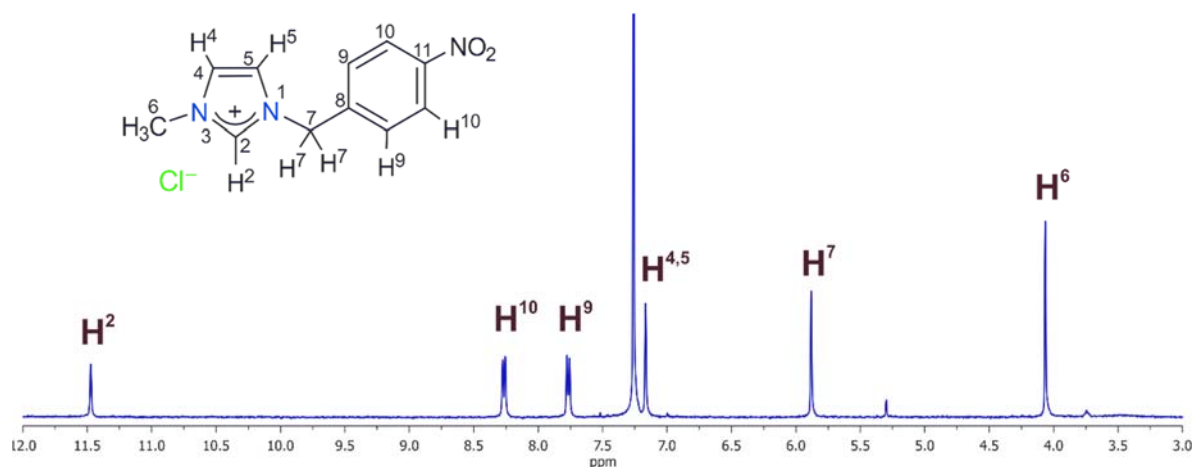


Figura VI.2. Espectro de RMN de ^1H del ligante **1**, obtenido en CDCl_3 a t. a.

La asignación de señales de RMN de ^1H se corroboró con un espectro gCOSY. En el espectro se observan las correlaciones a cuatro enlaces del protón dos con los protones H^4 y H^5 en 7.17 ppm, H^7 en 5.88 ppm y H^6 en 4.06 ppm, además de la correlación del protón siete con el protón H^9 en 7.77 ppm y finalmente la correlación a tres enlaces del protón nueve con el protón H^{10} en 8.27 ppm, figura VI.3.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se asignaron las señales de los carbonos C^{11} en 148.6 ppm, C^8 en 140.2 ppm, C^2 en 139.4 ppm, así como C^9 y C^{10} en 130.2 y 124.7 ppm respectivamente. También se identificaron las señales de C^4 en 123.3 ppm y C^5 en 121.9 ppm, y finalmente en 52.4 ppm C^7 y en 37.0 ppm C^6 , figura VI.4.

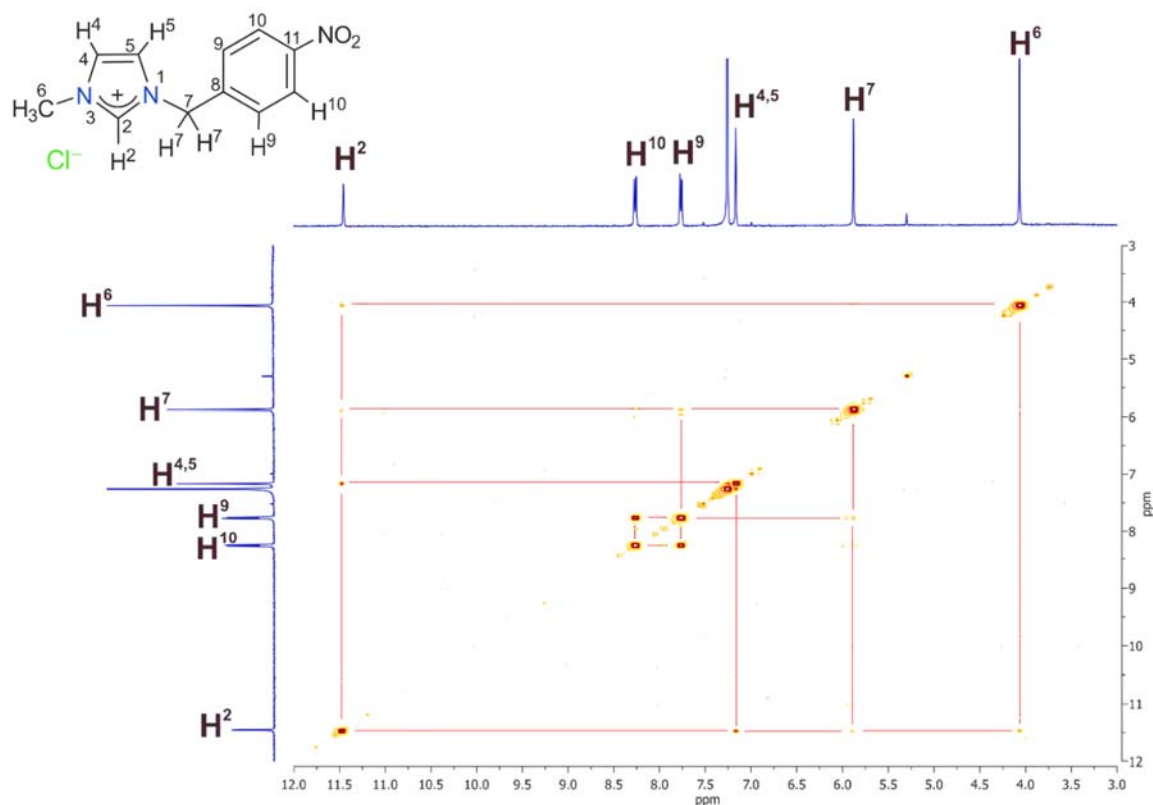


Figura VI.3. Espectro gCOSY del ligante **1**, obtenido en CDCl_3 a t. a.

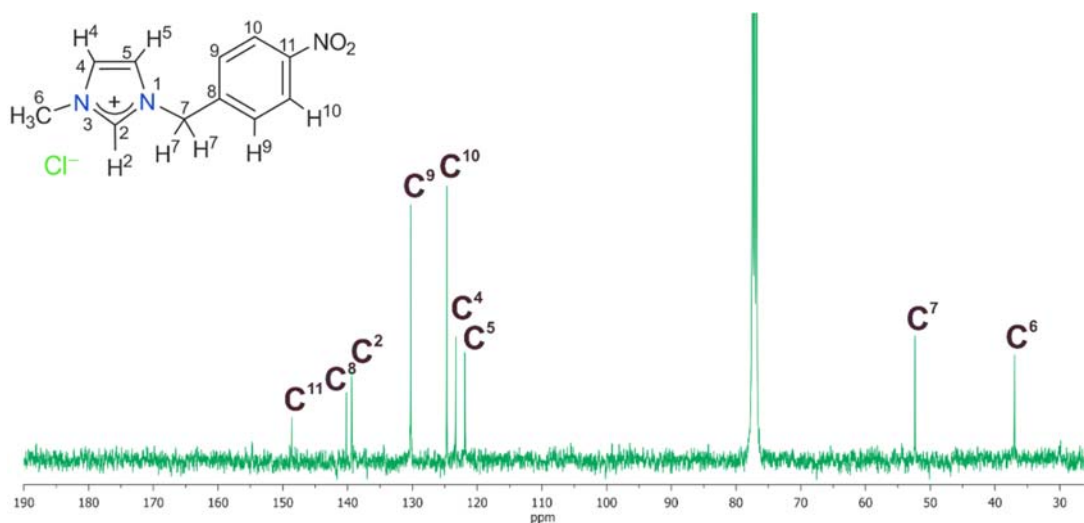


Figura VI.4. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligante **1**, obtenido en CDCl_3 a t. a.

La asignación del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se corroboró con la obtención de espectros de dos dimensiones con correlaciones carbono-hidrógeno a corto y largo alcance. En el espectro gHSQC (figura VI.5) se observaron las correlaciones a un enlace de los protones nueve con el C^9 en 130.2 ppm, los protones diez con el C^{10} en 124.7 ppm; la correlación de los protones cuatro y cinco con C^4 y C^5 en 123.3 y 121.9 ppm, respectivamente. Por último, se ve la correlación de los protones siete con el C^7 en 52.4 ppm. En el espectro gHMBC (figura VI.6) se observaron las correlaciones a tres enlaces de los protones nueve con el C^{11} en 148.6 ppm, los protones diez con el C^8 en 140.2 ppm, la correlación de los protones siete con C^9 y C^5 en 130.2 y 121.9 ppm, correspondiente y finalmente la correlación de los protones seis con C^2 en 139.4 y con C^4 en 123.3 ppm.

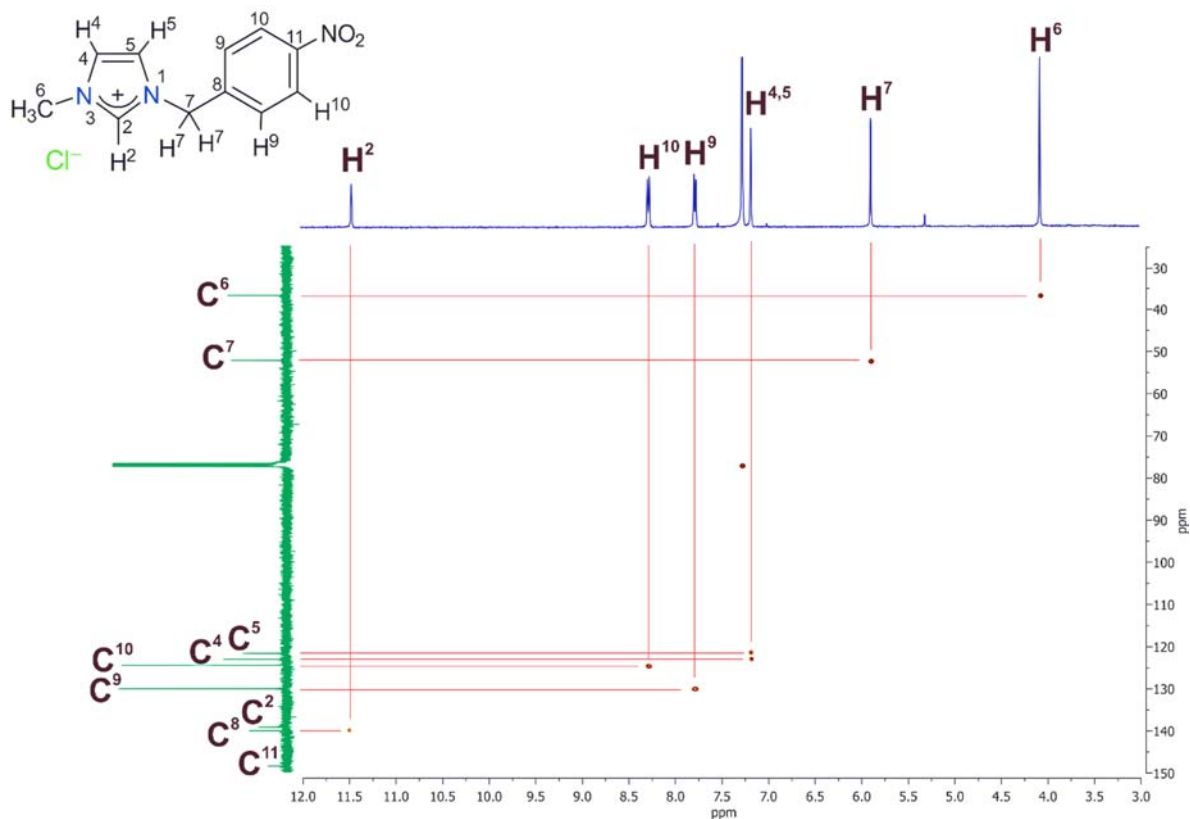


Figura VI.5. Espectro gHSQC del ligante **1**, obtenido en CDCl_3 a t. a.

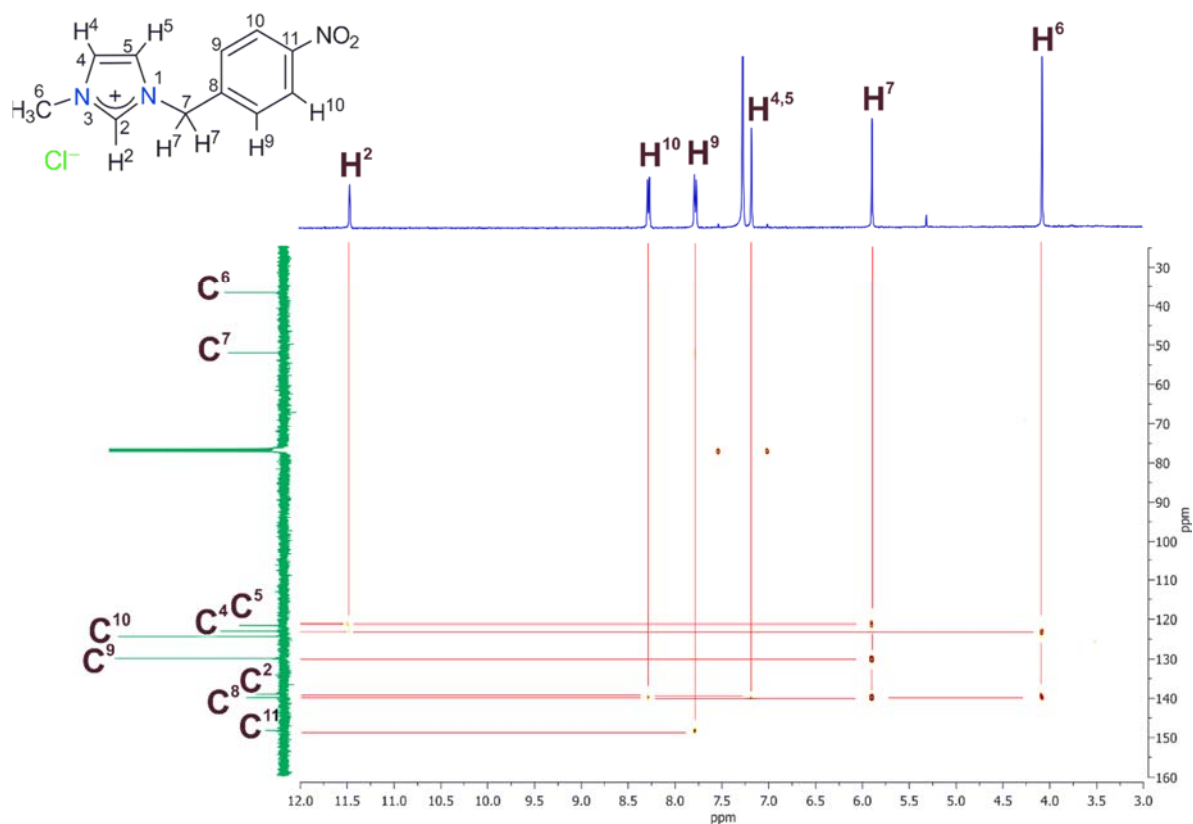
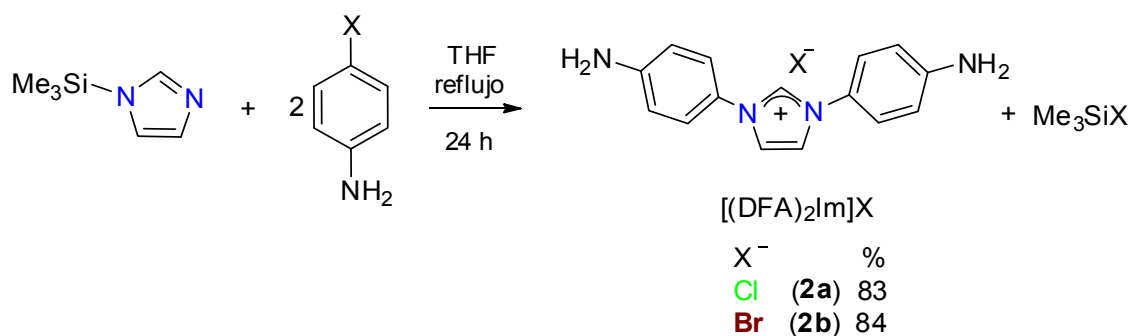


Figura VI.6. Espectro gHMBC del ligante **1**, obtenido en CDCl₃ a t. a.

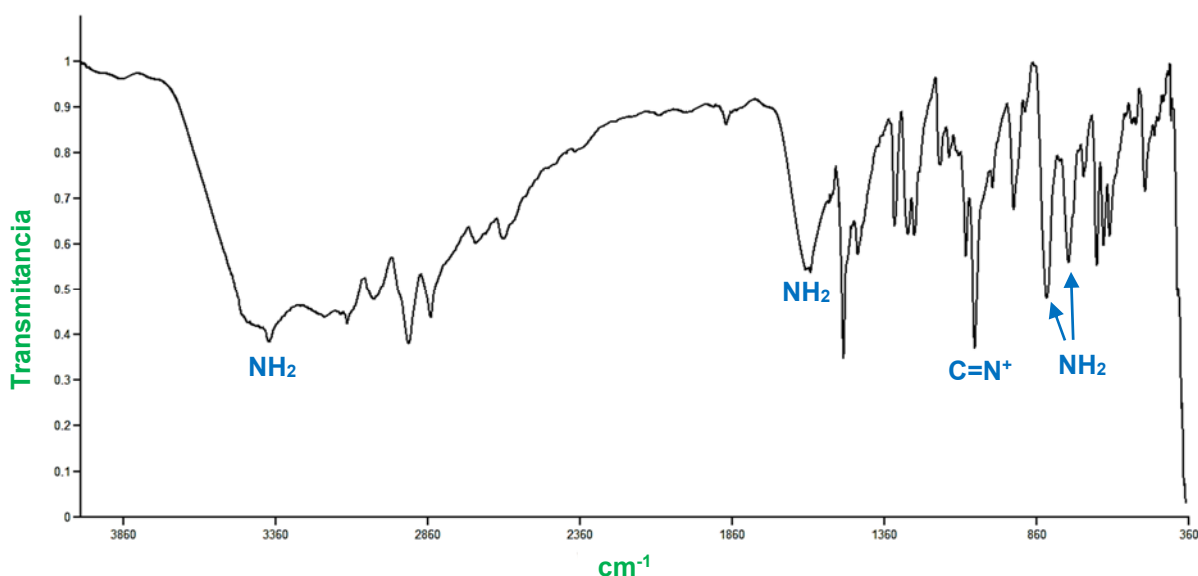
VI.2. Síntesis de los ligantes [(DFA)₂Im][X] (X=Cl, **2a** y X=Br, **2b**).

La reacción de *N*-trimetilsililimidazolio con dos equivalentes de *p*-cloroanilina o *p*-bromoanilina en THF con agitación a temperatura de reflujo, esquema VI.2, permitió sintetizar las sales de imidazolio, cloruro y bromuro de 1,3-bis(*p*-fenilamina)-1H-imidazol-3-io, compuestos [(DFA)₂Im]Cl (**2a**) y [(DFA)₂Im]Br (**2b**) respectivamente. El compuesto **2a** se obtuvo como un sólido amarillo con un rendimiento del 83% y el compuesto **2b** se obtuvo como un sólido verde con un rendimiento del 84%, muy similar a su análogo.

Esquema VI.2. Síntesis de los ligante **2a** y **2b**.

VI.2.1. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del ligante **2a**

En la figura VI.7 se muestra el espectro de IR de compuesto **2a**. Es posible identificar la banda vibracional de estiramiento característica del enlace N–H del grupo NH₂ en 3380 cm⁻¹. También se identificó la banda del fragmento C=N⁺ en 1177 cm⁻¹, y las bandas características para aminas primarias en 1602, 827 y 754 cm⁻¹.^[43]

Figura VI.7. Espectro de infrarrojo del compuesto **2a**, en pastilla de KBr a t.a.

VI.2.2. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligante **2a**

El espectro de RMN de ^1H (figura VI.8) para el compuesto **2a** muestra una señal simple en 7.69 ppm que se asigna al H^2 , así como la señal simple para los protones H^1 en 7.11 ppm, seguido de dos señales múltiples asignadas para los protones H^4 y H^5 en 7.09 y 6.60 ppm respectivamente. Por último, una señal simple ancha que corresponde a los protones del grupo amino en 3.75 ppm. Cabe mencionar que por la equivalencia química y magnética del compuesto se observa la mitad de las señales en el espectro.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (figura VI.9) se asignaron las señales de los carbonos cuaternarios C^3 en 145.1 ppm y C^6 en 123.3 ppm, así como los demás carbonos del anillo aromático C^4 en 129.2 ppm y C^5 en 116.4 ppm, finalmente los carbonos del anillo de imidazol C^2 en 135.2 ppm, C^1 en 122.1 ppm.

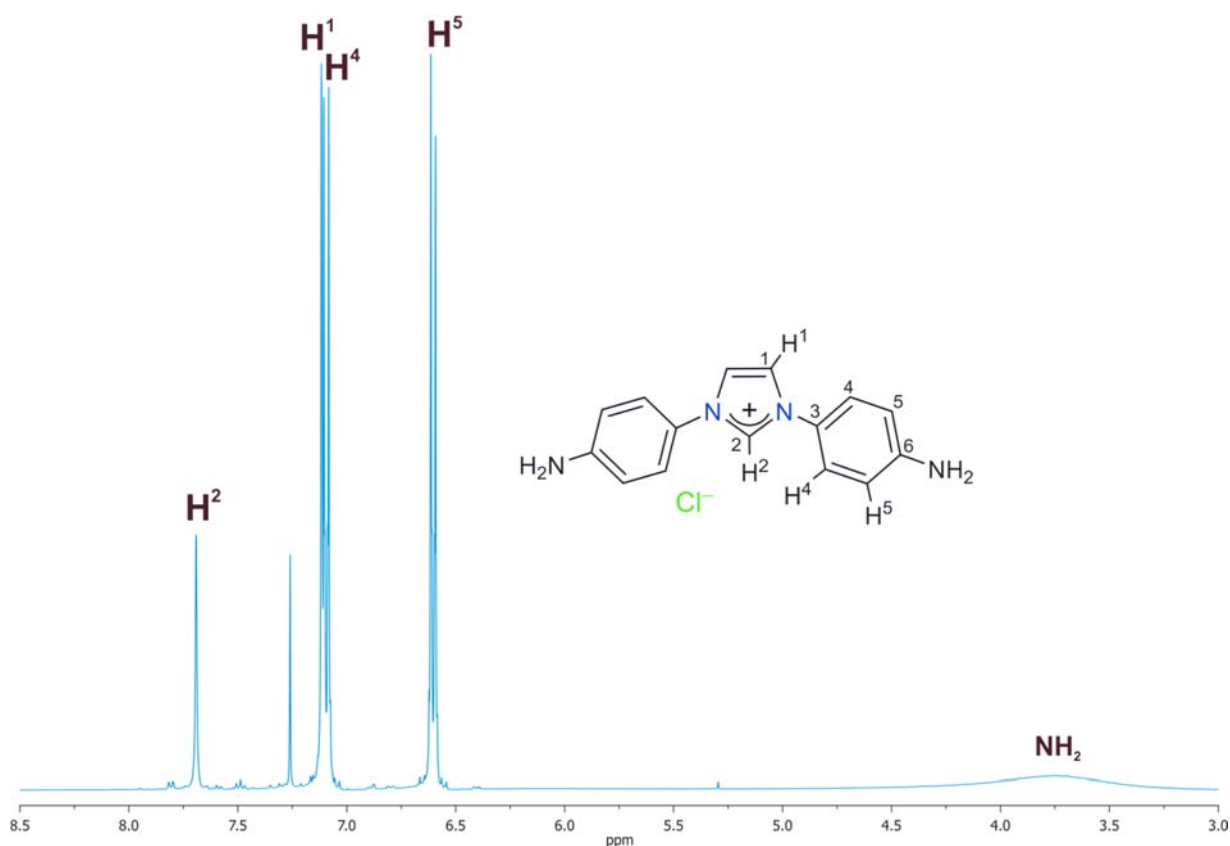


Figura VI.8. Espectro de RMN de ^1H del ligante **2a**, obtenido en CDCl_3 a t. a.

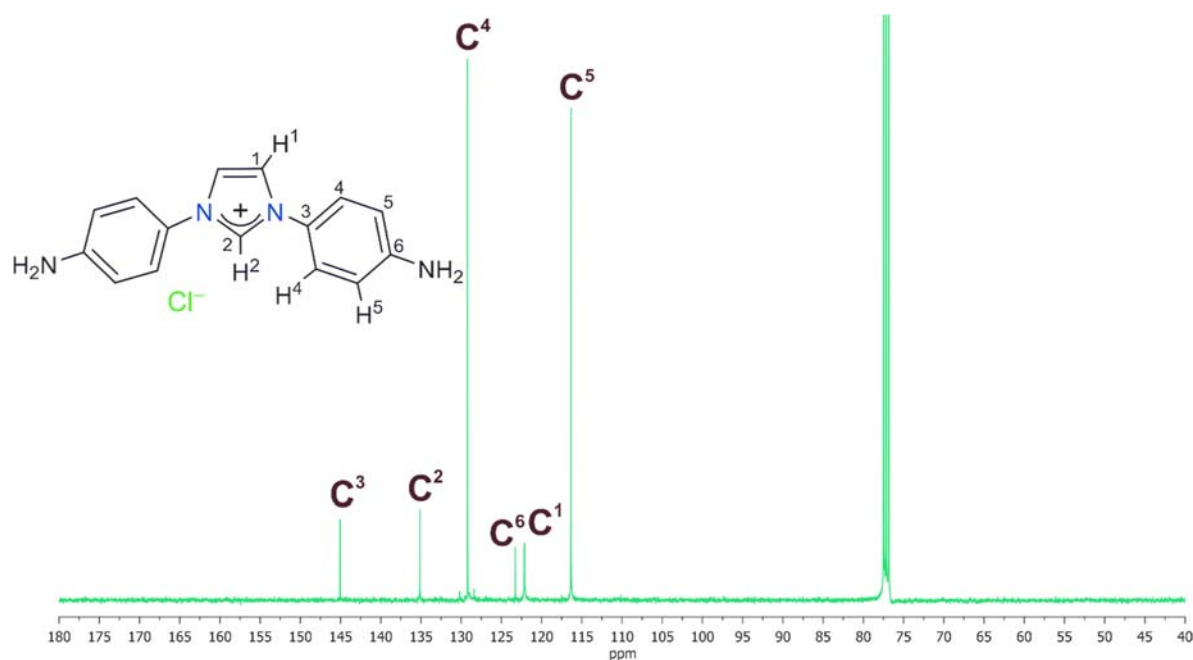


Figura VI.9. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligante **2a**, obtenido en CDCl_3 a t. a.

VI.2.3. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del ligante **2b**

En la figura VI.10 se muestra el espectro de IR de compuesto **2b**. Es posible identificar la banda vibracional de estiramiento característica del enlace N–H del grupo NH_2 en 3381 cm^{-1} . También se identificó la banda del fragmento $\text{C}=\text{N}^+$ en 1178 cm^{-1} , y las bandas características para aminas primarias en 1178 , 850 y 752 cm^{-1} .^[43]

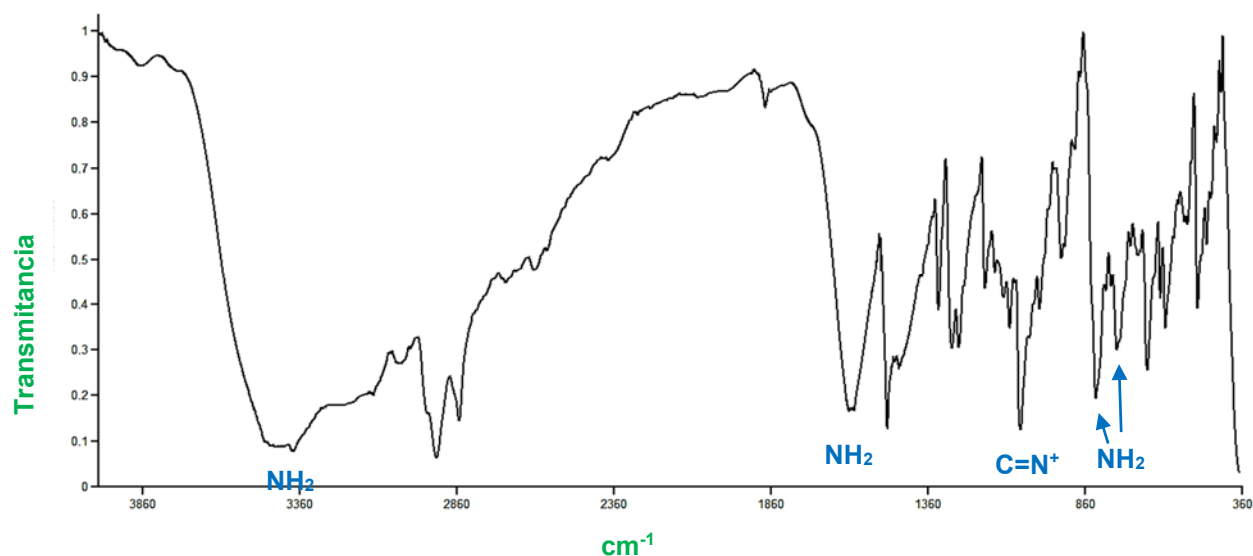


Figura VI.10. Espectro de infrarrojo del compuesto **2b**, en pastilla de KBr a t.a.

VI.2.4. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligante **2b**

El espectro de RMN de ^1H (figura VI.11) para el compuesto **2b** muestra una señal simple en 7.69 ppm que se asigna al H^2 , así como la señal simple para los protones H^1 en 7.12 ppm, seguido de dos señales múltiples asignadas para los protones H^4 y H^5 en 7.23 y 6.56 ppm respectivamente. Por último, una señal simple ancha que corresponde a los protones del grupo amino en 3.66 ppm. Cabe mencionar que por la equivalencia química y magnética del compuesto se observa la mitad de las señales en el espectro.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (figura VI.12) se asignaron las señales de los carbonos cuaternarios C^3 en 145.3 ppm y C^6 en 123.5 ppm, así como los demás carbonos del anillo aromático C^4 en 129.5 ppm y C^5 en 116.6 ppm, finalmente los carbonos del anillo de imidazol C^2 en 135.4 ppm, C^1 en 122.4 ppm.

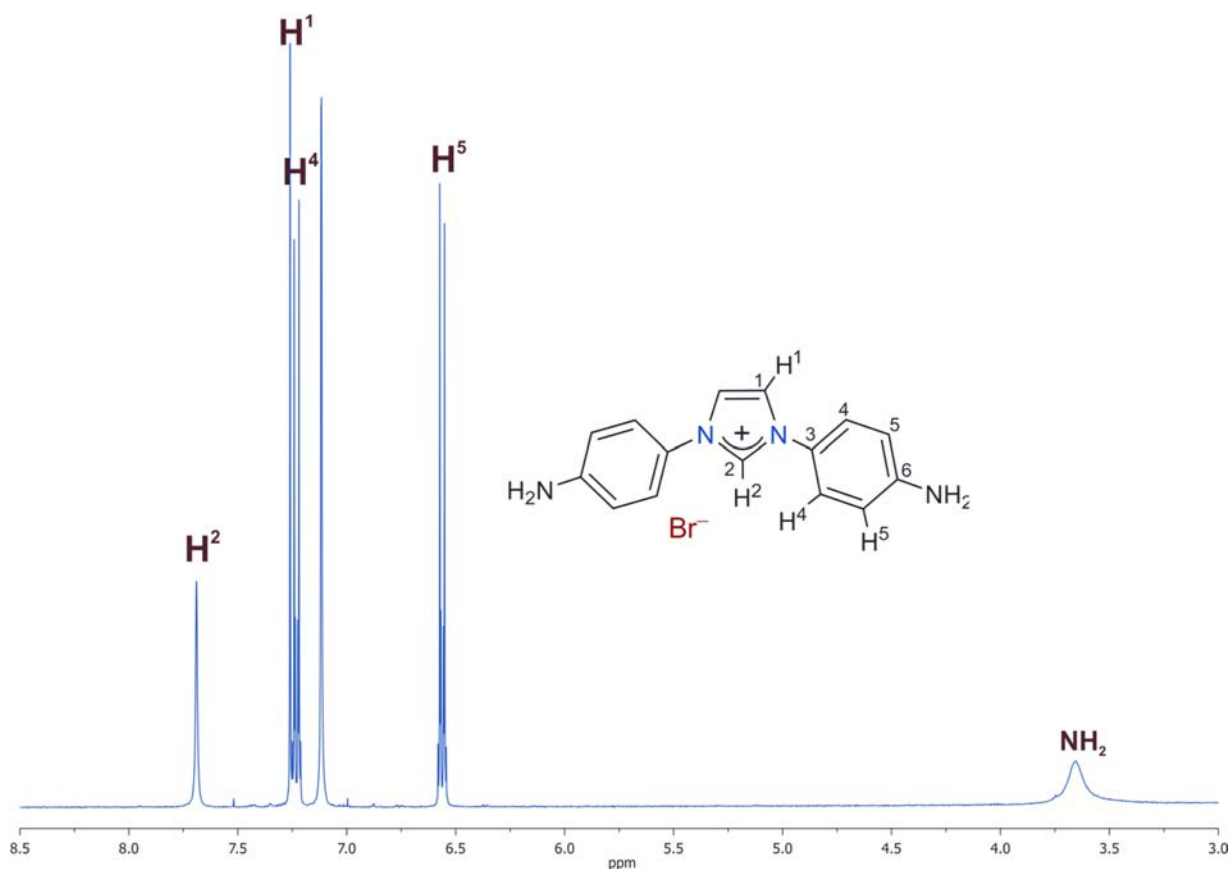


Figura VI.11. Espectro de RMN de ^1H del ligante **2b**, obtenido en CDCl_3 a t. a.

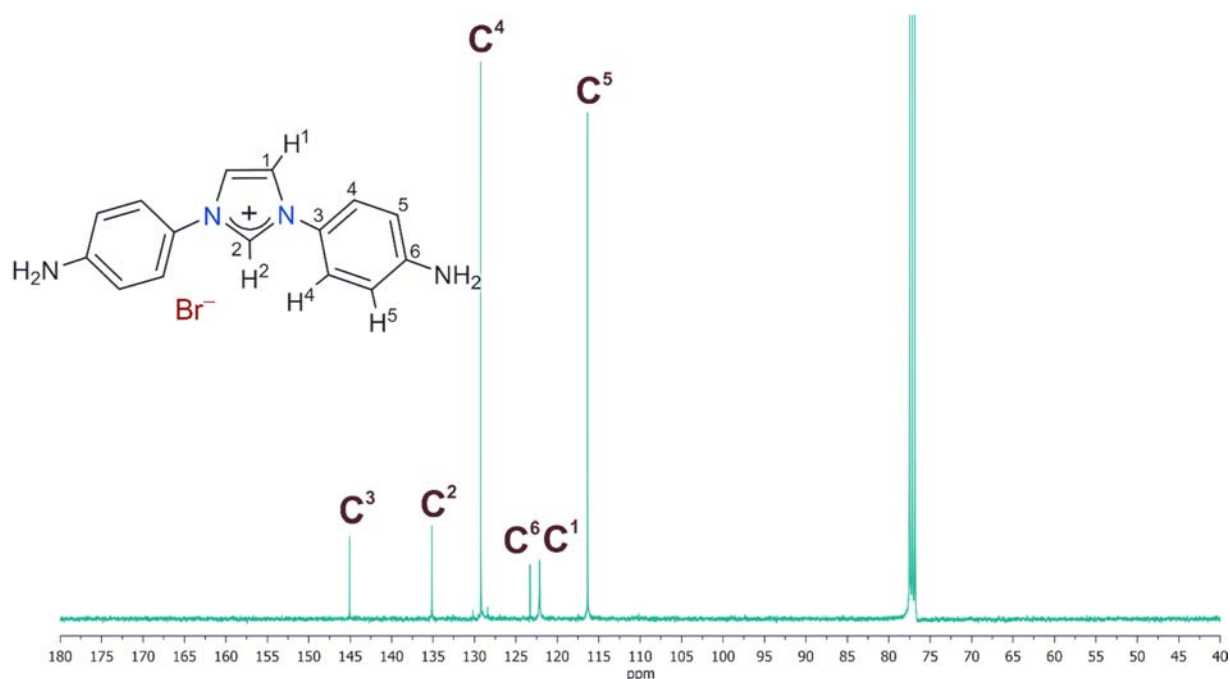
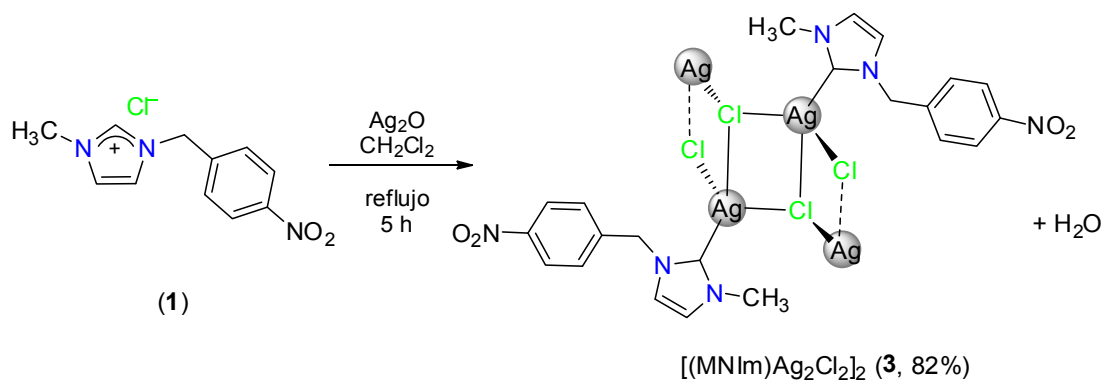


Figura VI.12. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligante **2b**, obtenido en CDCl_3 a t. a.

VI.3. Síntesis del complejo NHC–Ag(I) (**3**)

Para la síntesis del complejo NHC de plata se hizo reaccionar al ligante **1** con Ag_2O en relación estequiométrica 2:1 usando CH_2Cl_2 como disolvente, a temperatura de reflujo durante 5 h. La mezcla de reacción se percoló en celita y la solución resultante se evaporó a vacío. Se obtuvo un sólido blanco correspondiente al complejo carbénico de plata $[(\text{MNI}^{\text{m}})\text{Ag}_2\text{Cl}_2]_2$ (**3**) con un rendimiento del 82%.



Esquema VI.3. Síntesis del complejo NHC–Ag(I) **3**.

VI.3.1. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del complejo 3

En la figura VI.13 se muestra el espectro de IR de compuesto **3**. Es posible identificar las bandas vibracionales de estiramiento de los enlaces C–H correspondientes al anillo aromático en el rango $3122\text{--}3070\text{ cm}^{-1}$, así como la banda de estiramiento de enlace C–H de los grupos alquilo en $2940\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$. De igual forma, se identificaron las bandas características de estiramiento del enlace N=O en $1519\text{ y }1345\text{ cm}^{-1}$, también se identificaron las bandas de estiramiento y deformación para enlaces dobles C=C y C=N.^[43]

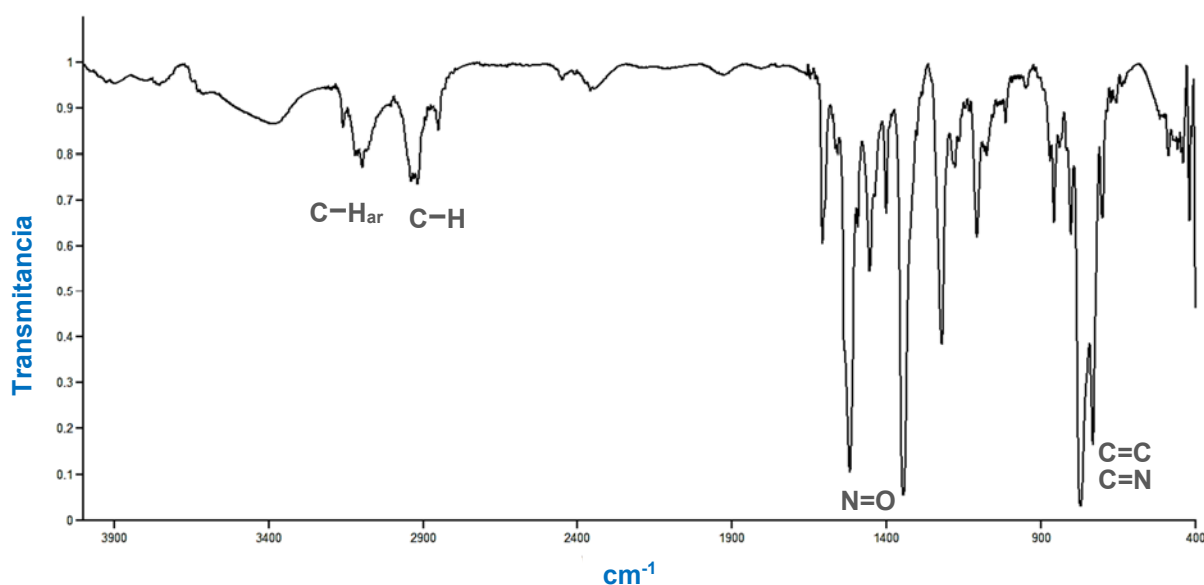


Figura VI.13. Espectro de infrarrojo del complejo **3**, en película de CsI a t.a.

VI.3.2. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo 3

El espectro de RMN de ^1H (figura VI.14) para el complejo **3** se puede identificar en primer lugar dos señales dobles asignadas para los protones H^{10} y H^9 en 8.22 y 7.39 ppm ($^3J = 7.5$ y 7.7 Hz) respectivamente; de la misma forma, se observó una señal simple para los protones H^4 en 7.06 y H^5 en 6.97 ppm, por último, las señales simples para los protones H^7 en 5.43 ppm y H^6 en 3.88 ppm. Al hacer una comparación con el espectro de protón del ligante **1**, no se observa ninguna señal a frecuencias altas, lo que permite proponer que el anillo de imidazol está unido directamente a un átomo de plata a través del carbono de la posición dos.

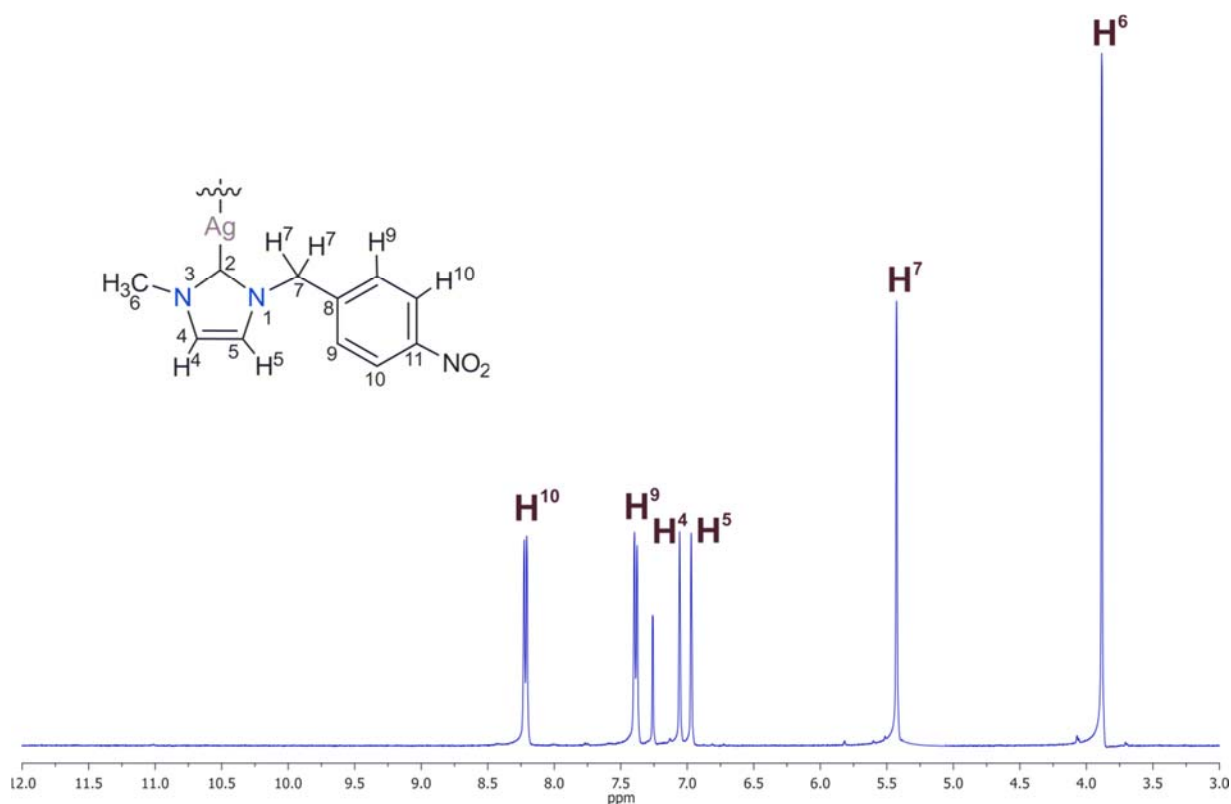


Figura VI.14. Espectro de RMN de ^1H del complejo **3**, obtenido en CDCl_3 a t. a.

La asignación de señales de RMN de ^1H se corroboraron con el espectro de dos dimensiones gCOSY, figura VI.15. Donde se observaron las correlaciones a cuatro enlaces de los protones siete con los protones H^9 en 7.39 ppm y la correlación a tres enlaces de los protones nueve con los protones H^{10} en 8.22 ppm.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (figura VI.16) se observa una señal a frecuencias altas en 181.7 ppm que corresponde al carbono carbénico C^2 que en comparación con el ligante libre **1** muestra un corrimiento en su desplazamiento químico a frecuencias altas debido a la coordinación hacia el átomo de plata. De igual manera se observan las señales de los carbonos del anillo aromático C^{11} , C^8 , C^9 y C^{10} en 148.2, 142.7, 128.5 y 124.5 ppm, respectivamente, además se identificaron las señales de C^4 en 123.4 ppm y C^5 en 121.4 ppm. Finalmente, a frecuencias menores se observan las señales de los átomos de carbono C^7 en 54.9 ppm y C^6 en 39.2 ppm.

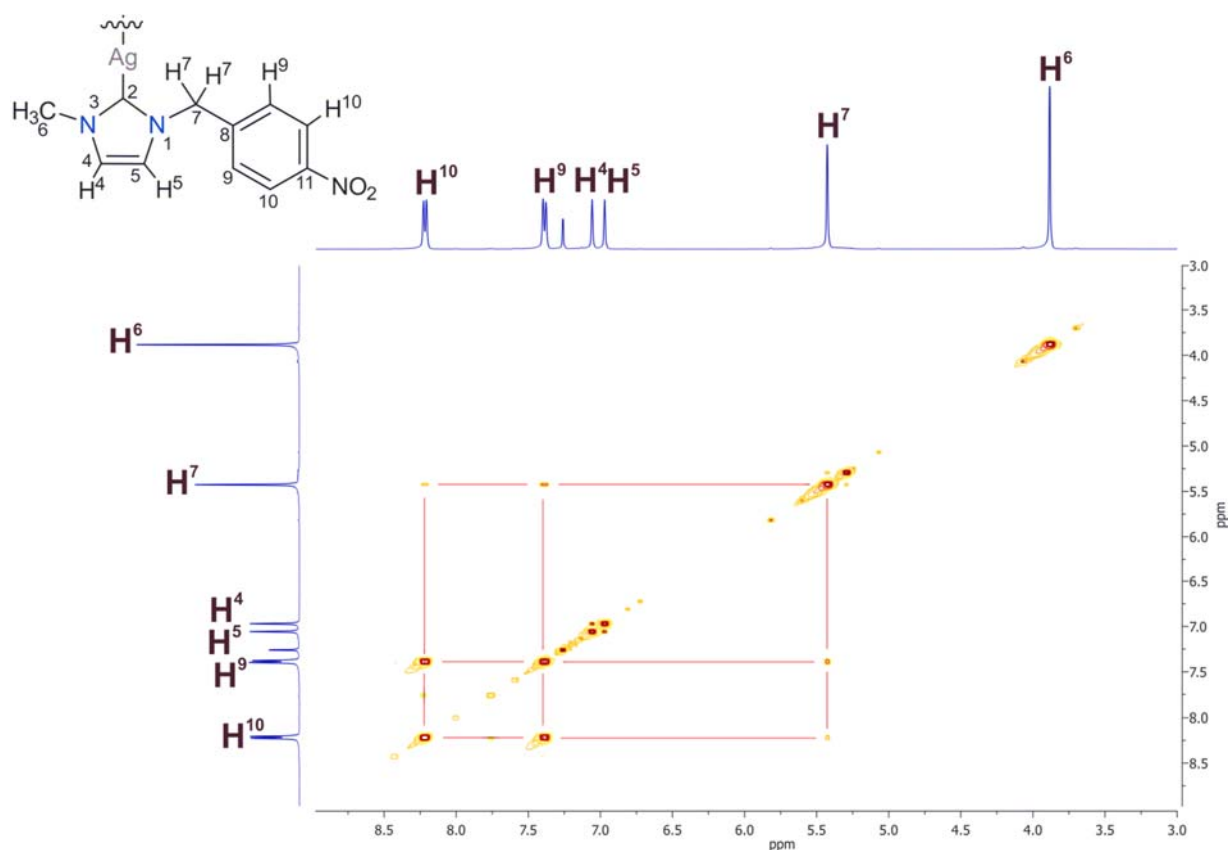


Figura VI.15. Espectro gCOSY del complejo **3**, obtenido en CDCl_3 a t. a.

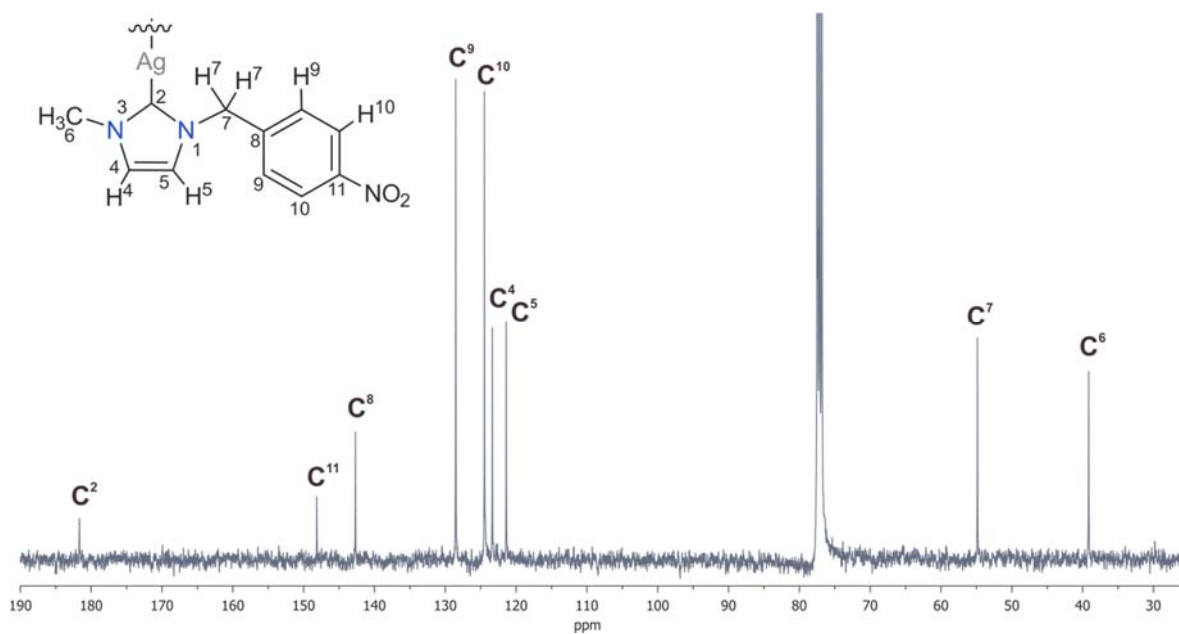


Figura VI.16. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **3**, obtenido en CDCl_3 a t. a.

La asignación del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se corroboró con la obtención de espectros de dos dimensiones heteronucleares. En el espectro gHSQC (figura VI.17) se observaron las correlaciones a un enlace de los protones nueve con el C^9 en 128.5 ppm, los protones diez con el C^{10} en 124.5 ppm, así como también la asignación de los carbonos cuatro y cinco por sus correlaciones con H^4 y H^5 . El espectro gHMBC (figura V.18) permite observar las correlaciones a tres enlaces de las señales de los protones H^4 y H^5 del anillo de imidazol y de las posiciones 6 y 7 con la señal de carbono observada en 181.7 ppm que confirma la coordinación del ligante con el átomo de plata. También permitió la asignación del átomo de carbono cuaternario C^8 , por su correlación con los protones H^7 y H^{10} , así como el del carbono C^{11} por su correlación con los protones H^9 .

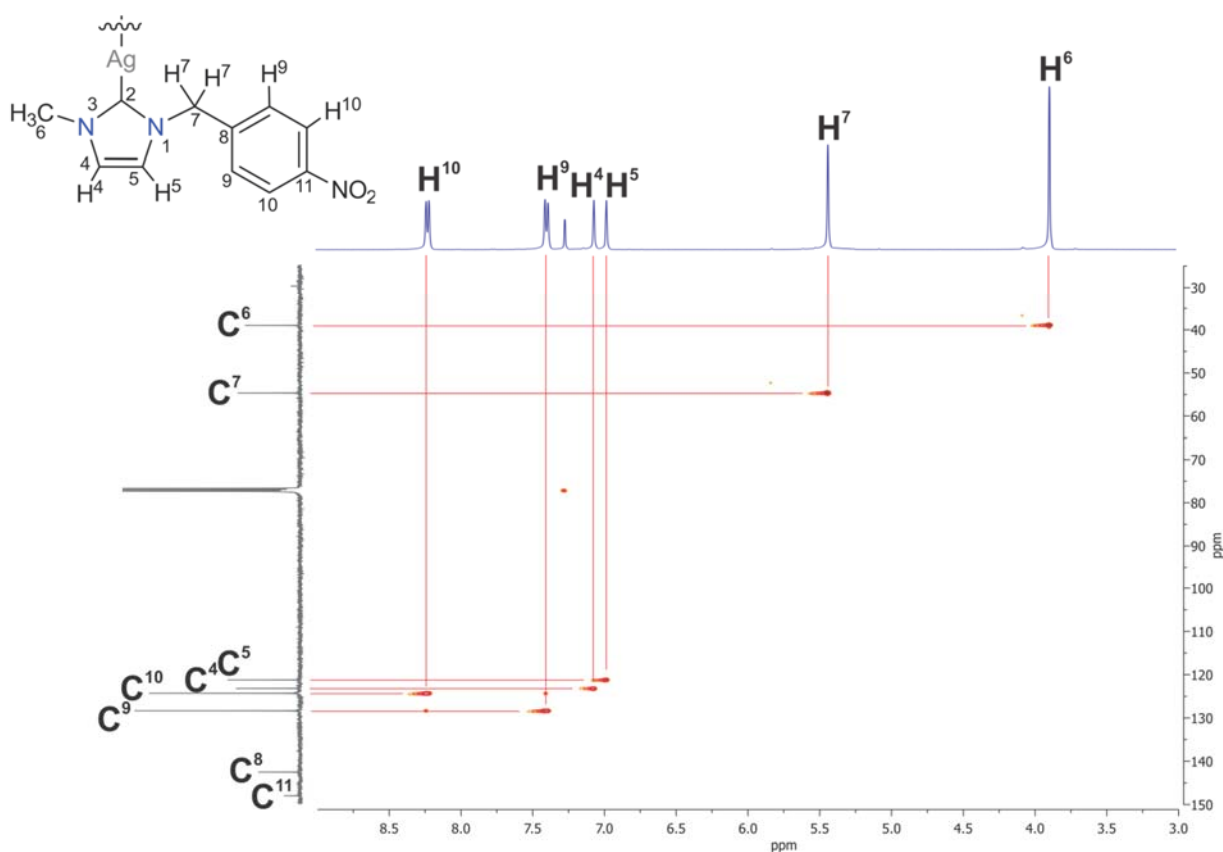


Figura VI.17. Espectro gHSQC del complejo **3**, obtenido en CDCl_3 a t. a.

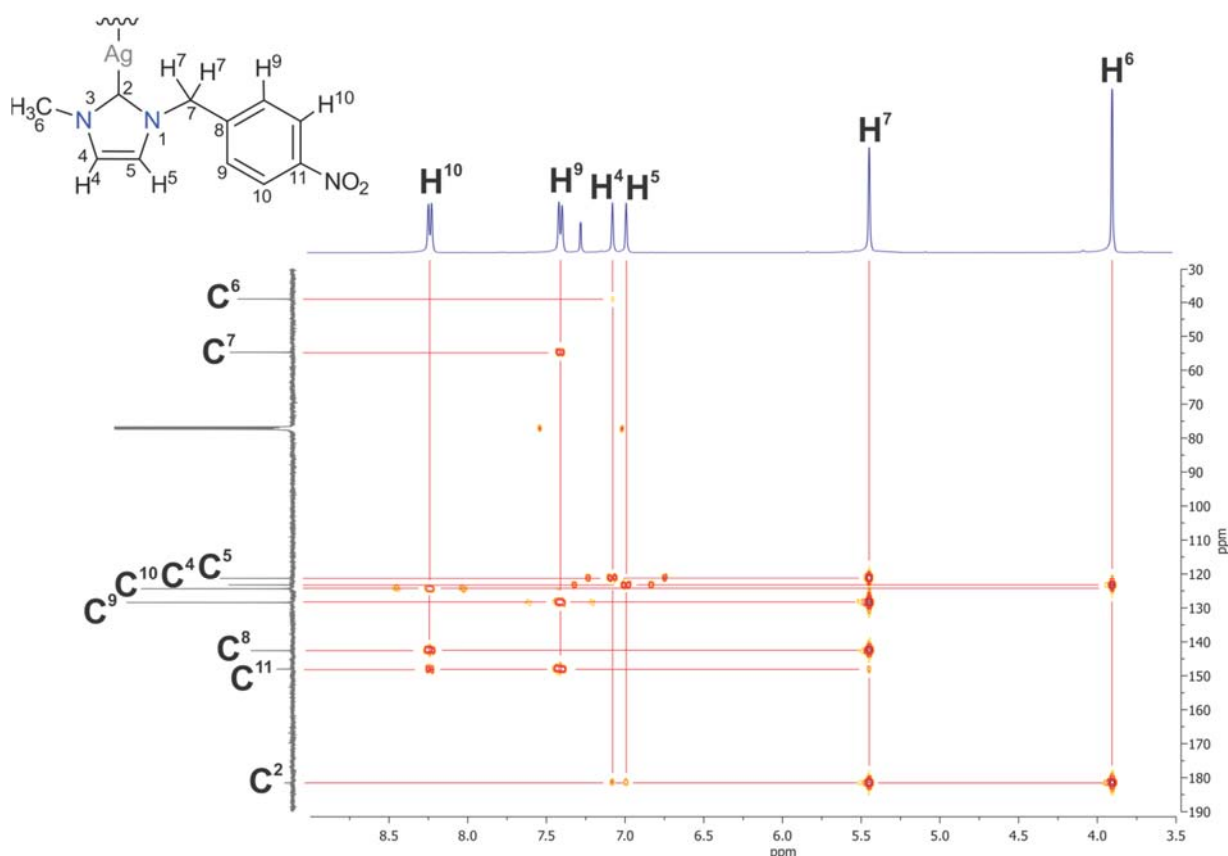


Figura VI.18. Espectro gHMBC del complejo **3**, obtenido en CDCl_3 a t. a.

VI.3.3. Estudio por difracción de rayos X del complejo **3**

La estructura molecular del complejo $[(\text{MNIIm})\text{Ag}_2\text{Cl}_2]_2$ (**3**) fue determinada mediante el estudio de difracción de rayos X de monocristal, los cristales del complejo se obtuvieron por evaporación lenta a baja temperatura de una mezcla diclorometano-pentano. En la tabla VI.1 se muestran las distancias y ángulos de enlace más importantes de la estructura. El compuesto presenta una estructura dimerica, figura VI.19, y a largo alcance forma una escalera polimérica, en donde cada átomo de plata se encuentra puenteado por tres átomos de cloro y coordinado a su vez a un carbono carbénico.

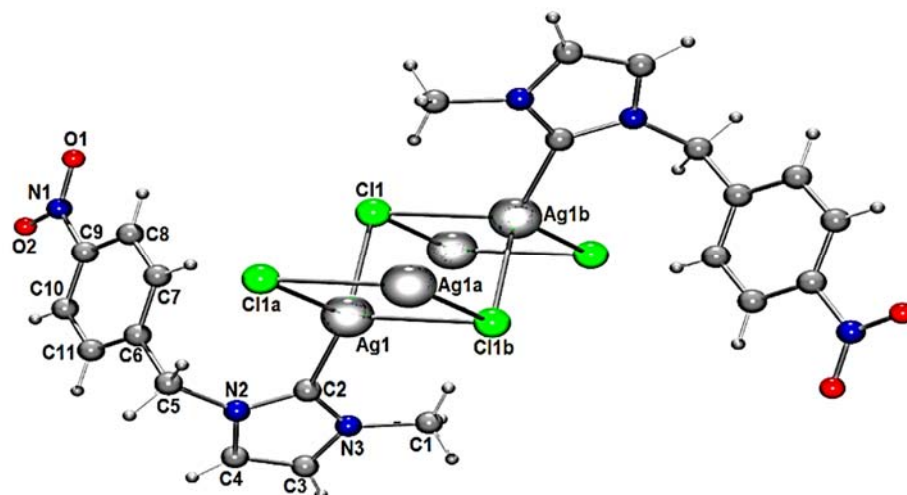


Figura VI.19. Estructura molecular del compuesto 3.

Tabla VI.1. Distancias y ángulos seleccionados para el compuesto 3.

Distancias de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°] seleccionados	
Ag1—Ag1a	3.675 (1)	N2—C2—Ag1	128.9 (6)
Ag1—Ag1b	3.404 (1)	N3—C2—Ag1	127.3 (5)
C2—Ag1	2.143 (7)	C2—Ag1—Cl1	118.0 (2)
Ag1—Cl1a	2.717 (2)	C2—Ag1—Cl1a	118.3 (2)
Ag1—Cl1	2.691 (2)	C2—Ag1—Cl1b	118.4 (2)
Ag1—Cl1b	2.697 (2)	Cl1—Ag1—Cl1a	102.13 (7)
C2—N2	1.345 (10)	Cl1—Ag1—Cl1b	93.98 (6)
C2—N3	1.348 (10)	Cl1a—Ag1—Cl1b	102.08 (6)
N3—C1	1.464 (10)	Ag1—Cl1—Ag1a	86.02 (6)
N3—C3	1.375 (11)	Ag1—Cl1—Ag1b	102.13 (7)
N2—C4	1.376 (10)	Ag1a—Cl1—Ag1b	77.92 (6)
N2—C5, C5—C6	1.486 (10), 1.510 (11)		
C6—C7, C7—C8	1.383 (12), 1.384 (12)		
C8—C9, C6—C11	1.392 (15), 1.371 (15)		
C11—C10, C10—C9	1.382 (13), 1.371 (15)		
C9—N1	1.473 (12)		
N1—O1	1.203 (16)		
N1—O2	1.238 (16)		

La distancia **C2—Ag1** es de 2.143 (7) Å, lo cual concuerda con distancias de enlace ya descritas en la literatura para complejos carbénicos de plata con estructuras cristalinas similares. Los ángulos alrededor del átomo de plata, **Cl1—Ag1—Cl1a** de 102.13° (7), **Cl1—Ag1—Cl1b** de 93.98° (6) y **Cl1a—Ag1—Cl1b** de 102.08° (6) se pueden comparar con los de un tetraedro y permite proponer que la plata tiene una geometría tetraédrica distorsionada.

La distancia **Ag1—Ag1a** de 3.675(1) Å es más larga que la suma de radios de Van der Waals de dos átomos de plata (3.44 Å) pero la distancia **Ag1a—Ag1b** de 3.404(1) Å es menor, lo que refleja que hay una interacción plata-plata en cada escalón de la cadena.^[44]

Cada unidad (MNI_m)AgCl se encuentra conectada a través de interacciones de puente de cloro formando cadenas de zigzag 1D, dos de estas cadenas paralelas especialmente las de interacciones Ag—Cl de mayor alcance con distancia de 2.717 (2) Å, tanto como los ángulos obtusos de enlace, permiten la formación de infinitas moléculas en forma de escalera 1D. En la figura VI.20.a) se muestra la representación de una parte del polímero en forma de escalera y en la figura VI.20.b) se muestra una perspectiva donde se aprecia la forma de la cadena en zigzag.

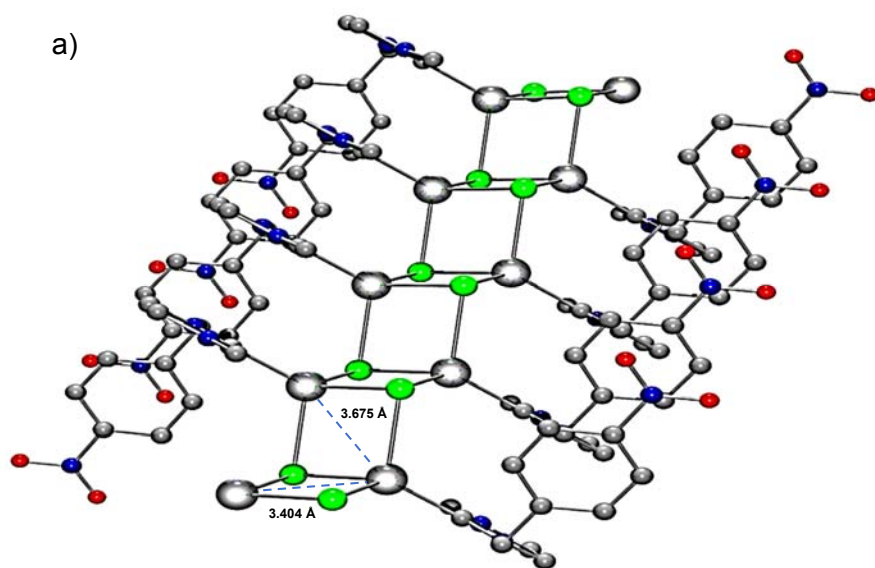


Figura VI.20. a) Representación de una parte del compuesto **3**,

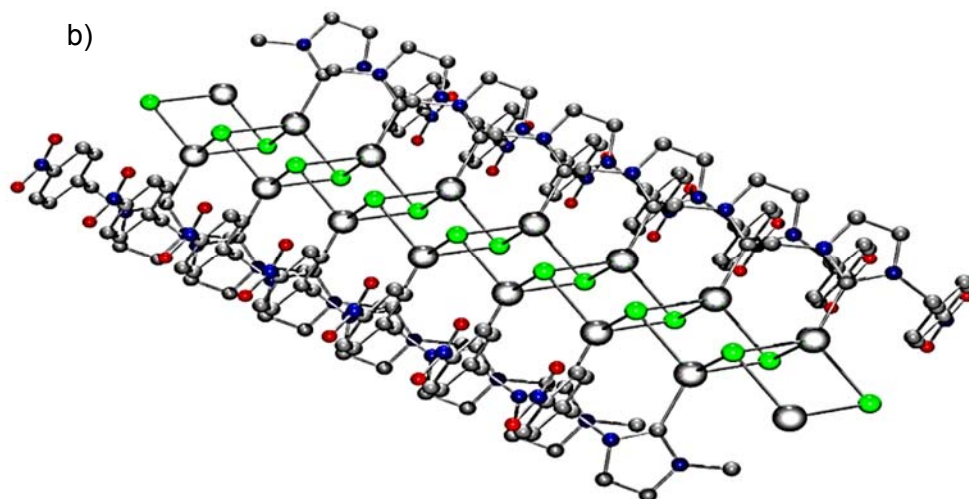
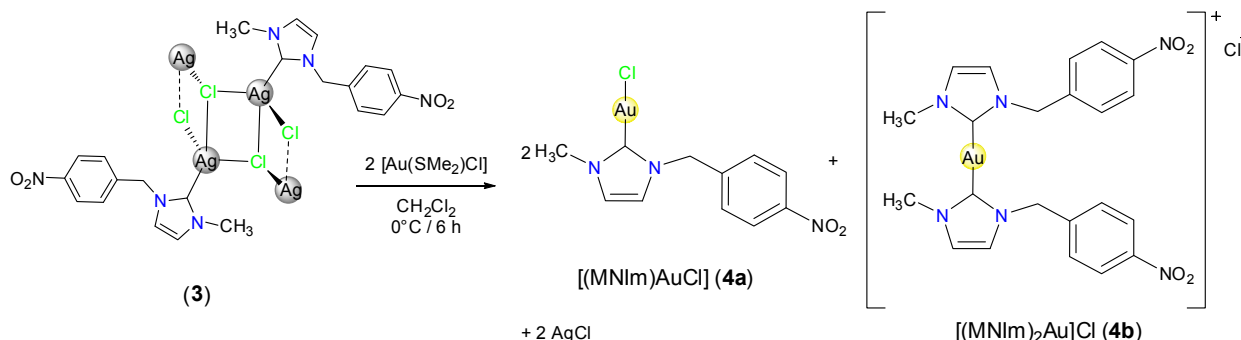


Figura VI.20. b) Representación de una perspectiva del compuesto **3**.

VI.4. Síntesis de los complejos NHC–Au(I) (**4a**) y (**4b**)

Para la síntesis del complejo NHC de oro se hizo reaccionar al carbeno NHC de plata **3** con $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$ en relación estequiométrica 1:2, usando CH_2Cl_2 como disolvente en agitación a $0\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h. La mezcla de reacción se percoló en celita y la solución resultante se evaporó a vacío. Se obtuvo un sólido blanco correspondiente a los complejos carbénicos de oro $[(\text{MNIIm})\text{AuCl}]$ (**4a**) y $[(\text{MNIIm})_2\text{Au}]\text{Cl}$ (**4b**). No fue posible la separación de la mezcla de complejos, por lo que su caracterización por RMN y espectrometría de masas se realizó en mezcla de reacción.

Los compuestos se obtuvieron en una proporción 88:12 **4a**:**4b** y con un rendimiento del 67% para el compuesto mayoritario **4a** y del 6.6% para el compuesto **4b**. La proporción obtenida, se obtuvo mediante la integración de las señales en el espectro de RMN de ^1H de la mezcla de reacción.



Esquema VI.4. Síntesis de los complejos NHC–Au(I) **4a** y **4b**.

VI.4.1. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del complejo **4a**

En la figura VI.21 se muestra el espectro de IR del compuesto **4a**. Es posible identificar las bandas vibracionales de estiramiento de los enlaces C–H correspondientes al anillo aromático en el rango $3125\text{--}3104\text{ cm}^{-1}$ de estiramiento, así como la banda de estiramiento de enlace C–H de los grupos alquilo en $2944\text{--}2852\text{ cm}^{-1}$. De igual forma, se identificó la banda característica de estiramiento del enlace N=O en 1521 y 1346 cm^{-1} , también se identificaron las bandas de estiramiento y deformación para enlaces dobles C=C y C=N.^[43]

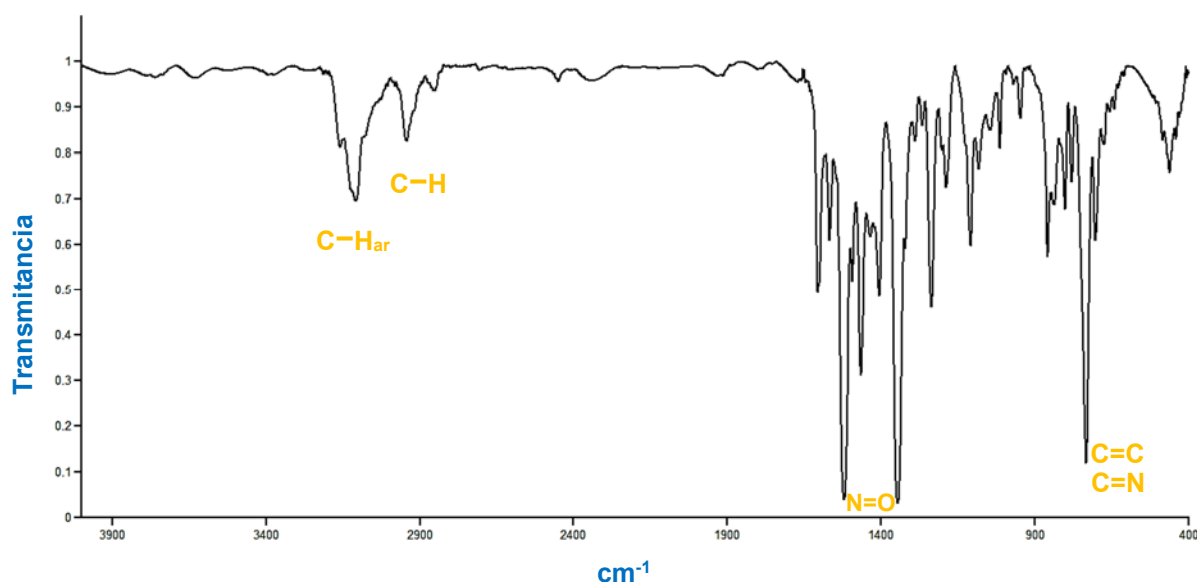


Figura VI.21. Espectro de infrarrojo del complejo **4a**, en película de CsI a t.a.

VI.4.2. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **4a**

En el espectro de RMN de ^1H (figura VI.22) de la mezcla de los compuestos **4a** y **4b** se indican las señales para el complejo **4a**, en donde se puede observar un sistema AB para los protones H^4 y H^5 en 7.02 y 6.93 ppm respectivamente ($^3J=1.9$ Hz), además de dos señales dobles en 8.22 ppm para H^{10} y en 7.47 ppm para H^9 con una $^3J=8.7$ Hz. Finalmente, las señales simples para los protones H^7 en 5.49 ppm y H^6 en 3.89 ppm. Al hacer la comparación con el espectro de protón del complejo **3**, se observa que hay un corrimiento a frecuencias bajas en los desplazamientos químicos para los protones H^4 y H^5 , provocado por la coordinación del átomo metálico al C^2 .

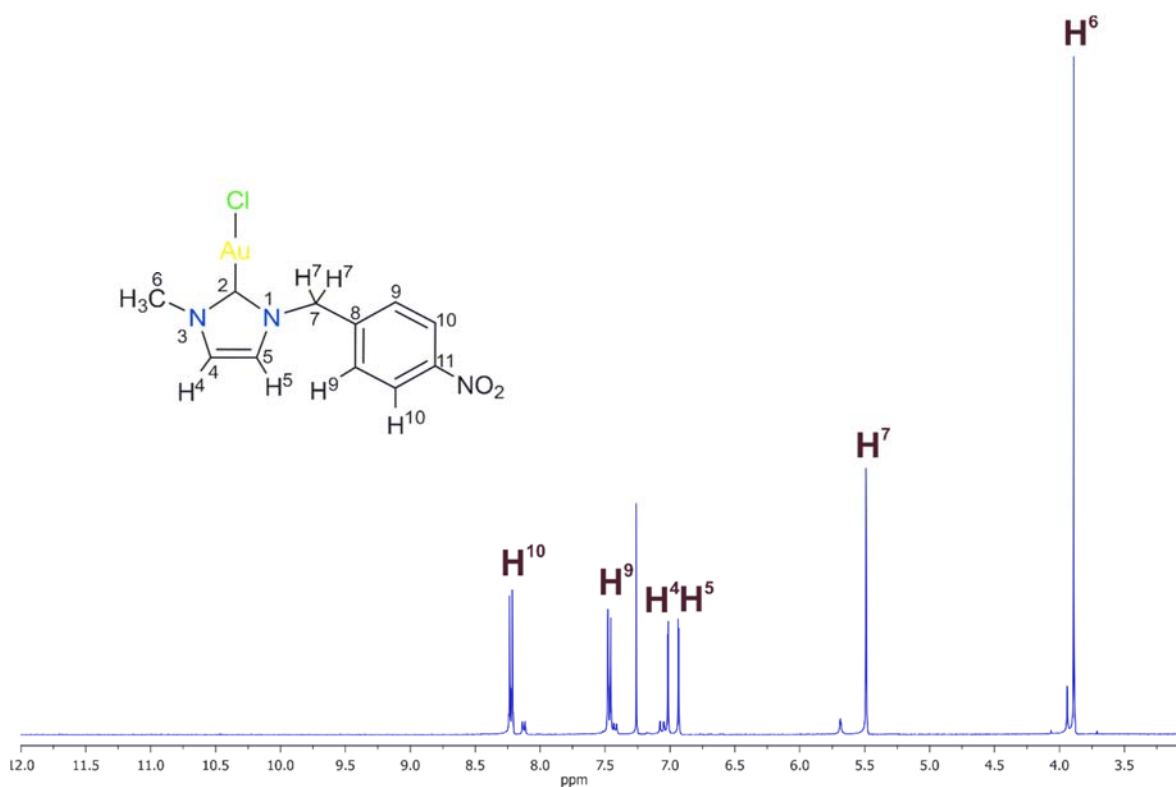


Figura VI.22. Espectro de RMN de ^1H del complejo **4a**, obtenido en CDCl_3 a t. a.

La asignación de señales de RMN de ^1H se corroboraron con el espectro de dos dimensiones gCOSY (figura VI.23), donde se pueden observar las correlaciones a cuatro enlaces de los protones seis con los protones H^4 en 7.02 ppm, así como el

protón siete con los protones H^9 en 7.47 ppm y la correlación a tres enlaces del protón nueve con el protón H^{10} en 8.22 ppm.

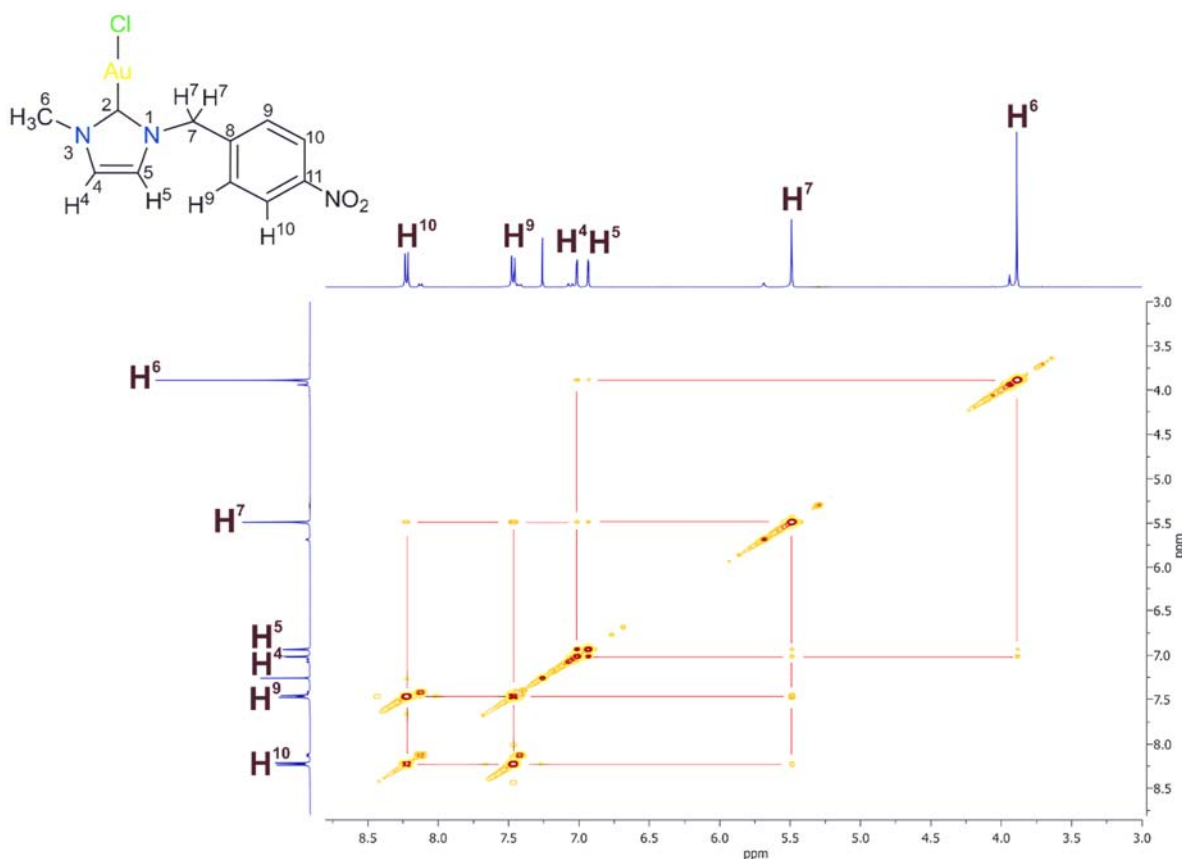


Figura VI.23. Espectro gCOSY del complejo **4a**, obtenido en $CDCl_3$ a t. a.

En el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (figura VI.24) se observa una señal en 172.7 ppm que corresponde al carbono carbénico C^2 que por su desplazamiento y comparación con el complejo **3** permite proponer que se llevó a cabo el cambio de centro metálico en el compuesto. También se identificaron las señales de los carbonos del anillo aromático C^{11} , C^8 , C^9 y C^{10} en 148.3, 142.1, 128.7 y 124.5 ppm, respectivamente, además de las señales de C^4 en 123.0 ppm y C^5 en 120.6 ppm. Finalmente, a frecuencias menores se observan dos señales en 54.3 ppm para C^7 y en 38.6 ppm para C^6 . La asignación del espectro de $^{13}C\{^1H\}$ se corroboró con la obtención de espectros de dos dimensiones. En el espectro gHSQC (figura VI.25) se observaron las correlaciones a un enlace de los protones seis con C^6 en 38.6 ppm y los protones siete

con C⁷ en 54.3 ppm, además, permitió la asignación de los carbonos C⁴ y C⁵ del imidazol y C⁹ y C¹⁰ del anillo aromático por la correlación a un enlace con sus respectivos protones.

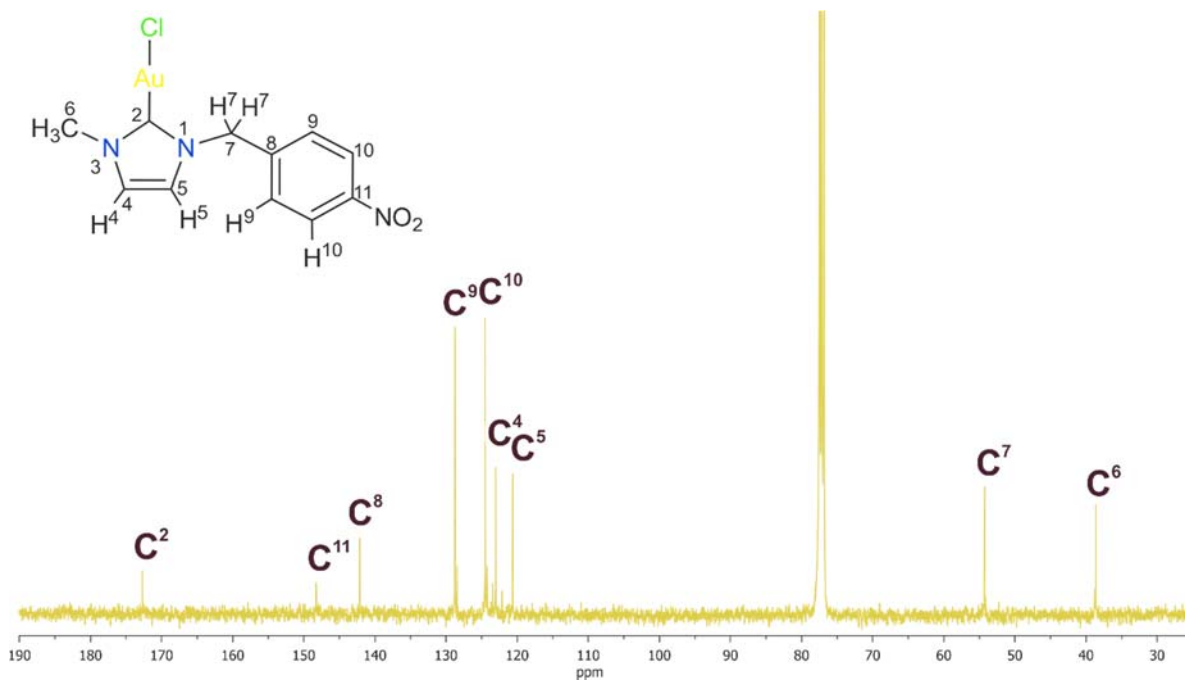


Figura VI.24. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} del complejo **4a**, obtenido en CDCl₃ a t. a.

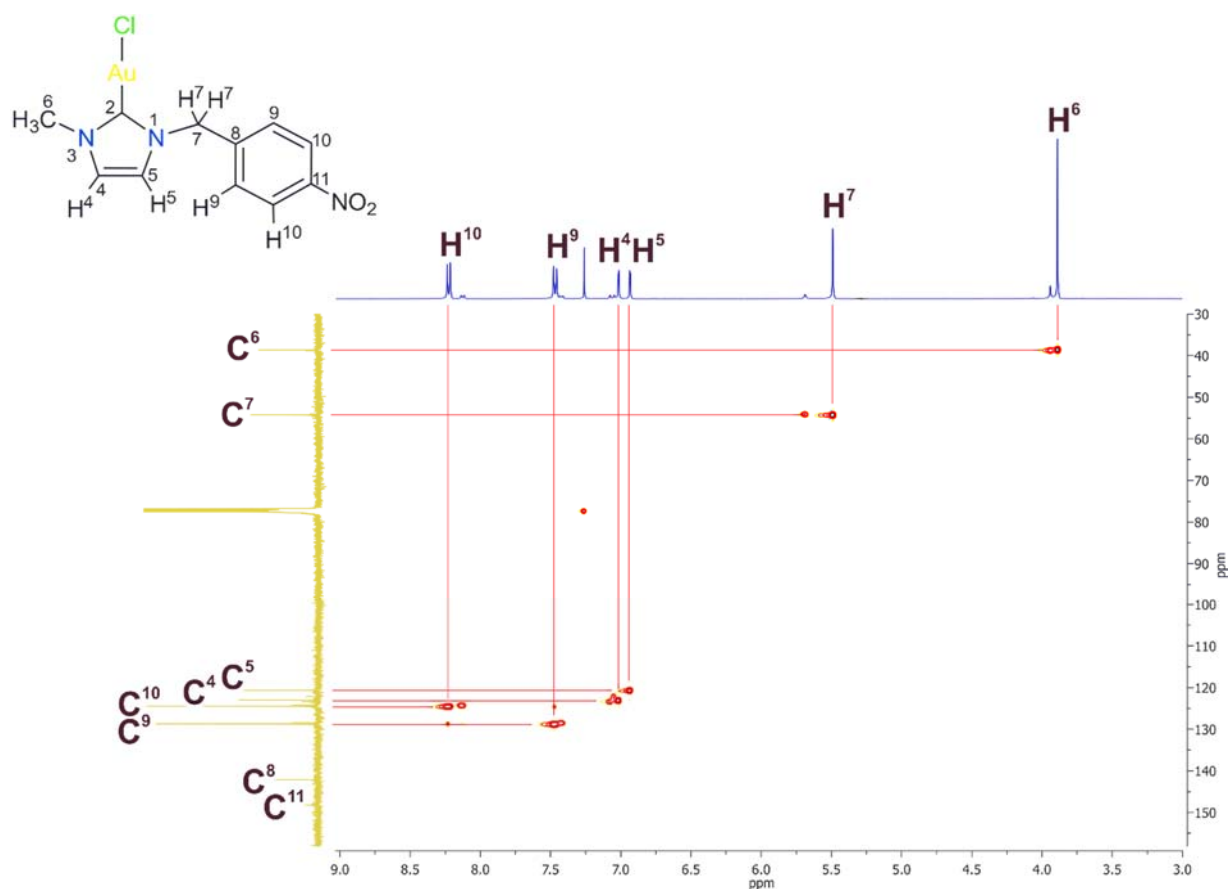


Figura VI.25. Espectro gHSQC del complejo **4a**, obtenido en CDCl_3 a t. a.

El espectro gHMBC permitió la asignación de los carbonos cuaternarios C^8 y C^{11} por la correlación que muestran con los protones H^{10} y H^9 respectivamente. Además, permite confirmar la asignación de la señal de C^2 , ya que se observa su correlación con los protones en las posiciones 6 y 7, figura VI.26.

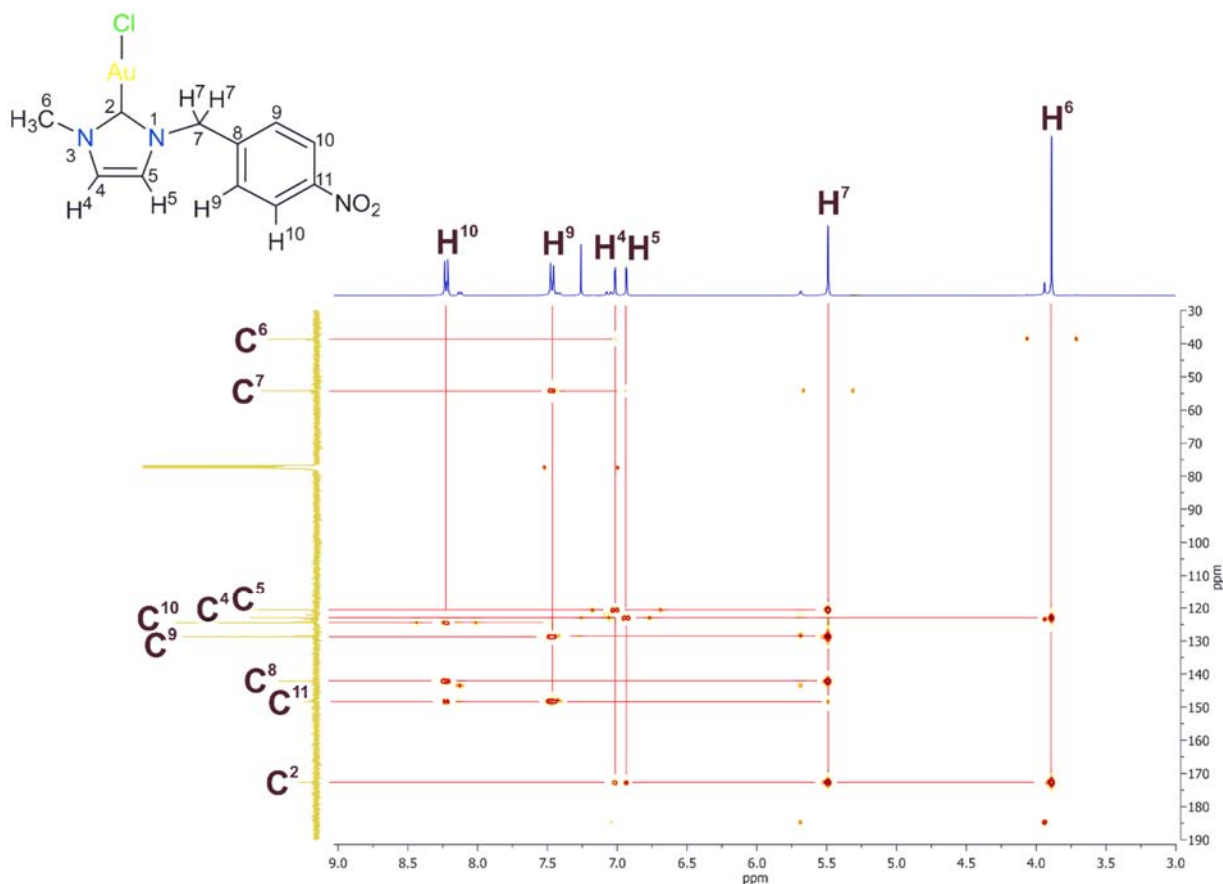


Figura VI.26. Espectro gHMBC del complejo **4a**, obtenido en CDCl_3 a t. a.

VI.4.3. Estudio por difracción de rayos X del complejo **4a**

La estructura molecular del complejo **4a** fue determinada mediante el estudio de difracción de rayos X de monocristal, ya que se obtuvieron cristales del complejo por evaporación lenta a temperatura ambiente de una solución cloroformo deuterado-pentano. El compuesto tiene una estructura monocarbénica estabilizada por un átomo de Cl unido directamente al Au, dando como resultado una geometría de coordinación lineal para el complejo, figura VI.27. En la tabla VI.2 se encuentran las distancias y ángulos de enlace más importantes de la estructura. La distancia **Au1–C2** de 1.975 (3) Å y **Au1–Cl1** de 2.2736 (8) Å son un poco más cortas que la de compuestos reportados con valores promedio Au–C 1.985, Au–Cl 2.287 Å.^[45] El ángulo **C2–Au1–Cl1** de 177.99 (8)° muy cercano a 180° permite proponer que el oro tiene una geometría lineal ligeramente distorsionada.

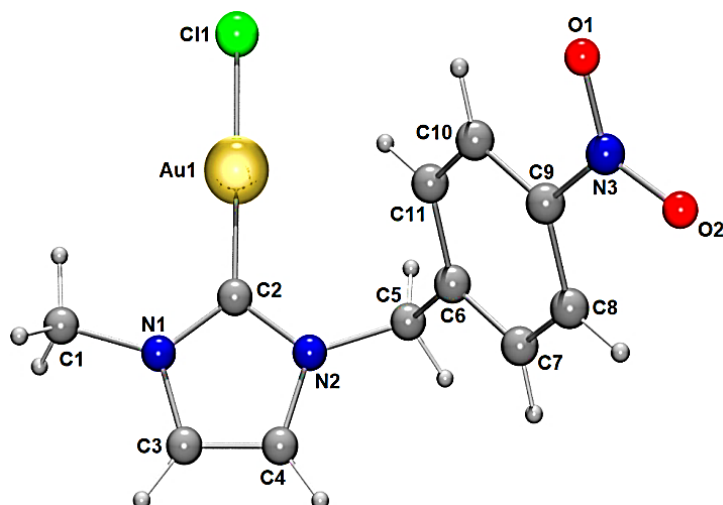


Figura VI.27. Estructura molecular del complejo **4a**.

Tabla VI.2. Distancias y ángulos seleccionados para el compuesto **4a**.

Distancias de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°] seleccionados	
Au1—C2	1.975 (3)	N1—C2—Au1	127.4 (2)
Au1—Cl1	2.2736 (8)	N2—C2—Au1	127.7 (2)
C2—N2	1.351 (4)	C2—Au1—Cl1	177.99 (8)
C2—N1	1.345 (4)	N1—C2—N2	104.8 (3)
N1—C1	1.460 (4)	C1—N1—C2	125.5 (3)
N1—C3	1.377 (4)	C2—N1—C3	111.1 (3)
N2—C4	1.391 (4)	C2—N2—C4	110.4 (3)
C3—C4	1.334 (5)	N2—C5—C6	111.3 (2)
N2—C5, C5—C6	1.464 (4), 1.518 (4)	C5—C6—C7	120.4 (3)
C6—C7, C7—C8	1.384 (4), 1.393 (5)	C5—C6—C11	119.6 (3)
C8—C9, C6—C11	1.381 (4), 1.394 (4)	C6—C11—C7	120.0 (3)
C11—C10, C10—C9	1.385 (4), 1.375 (4)	C8—C9—C10	123.0 (3)
C9—N3	1.471 (4)	C9—N3—O1	118.3 (3)
N3—O1	1.212 (4)	C9—N3—O2	118.4 (3)
N3—O2	1.214 (4)		

VI.4.4. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **4b**

El compuesto **4b** se obtuvo como un producto secundario con un bajo rendimiento por lo que se caracterizó en mezcla con el compuesto **4a**. En espectro de RMN de ^1H (figura VI.28) de la mezcla de compuestos **4a** y **4b**, se indican las señales para el complejo **4b**, en donde se pueden observar señales simples para los protones H^4 en 7.08 ppm y H^5 en 7.05 ppm, además, dos señales dobles en 8.13 ppm para H^{10} con una $^3J=8.2$ Hz y en 7.42 ppm para H^9 con una $^3J=8.4$ Hz, además de las señales simples para los protones H^7 en 5.69 ppm y H^6 en 3.94 ppm.

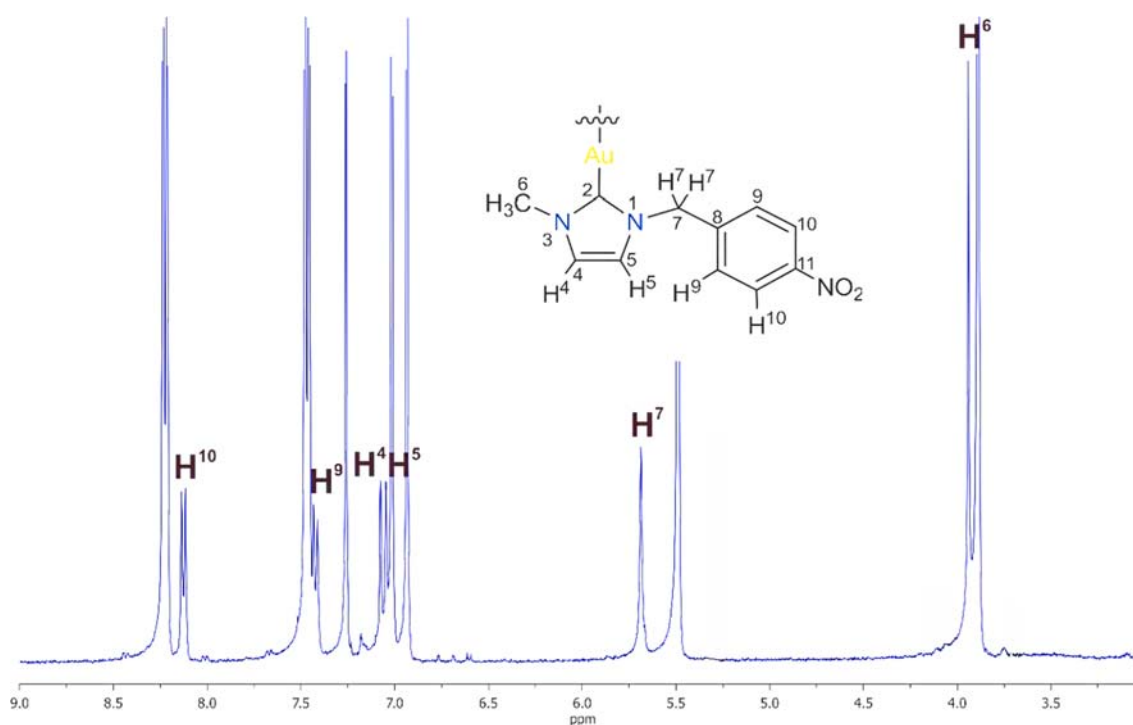


Figura VI.28. Espectro de RMN de ^1H indicando las señales del complejo **4b**, obtenido en CDCl_3 a t.

a.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (figura VI.29) se observa una señal de baja intensidad en 184.6 ppm que corresponde al carbono carbénico C^2 del complejo **4b** con un mayor δ en comparación con el complejo **4a** lo que permite proponer que el complejo tiene una estructura biscarbénica. También se identificaron las señales de los carbonos del anillo aromático C^{11} , C^8 , C^9 y C^{10} en 148.3, 142.1, 128.4 y 124.3 ppm,

respectivamente, además de las señales para C⁴ en 123.4 ppm y C⁵ en 122.1 ppm. Y en 54.1 y 38.8 ppm se encontraron las señales para C⁷ y C⁶ respectivamente.

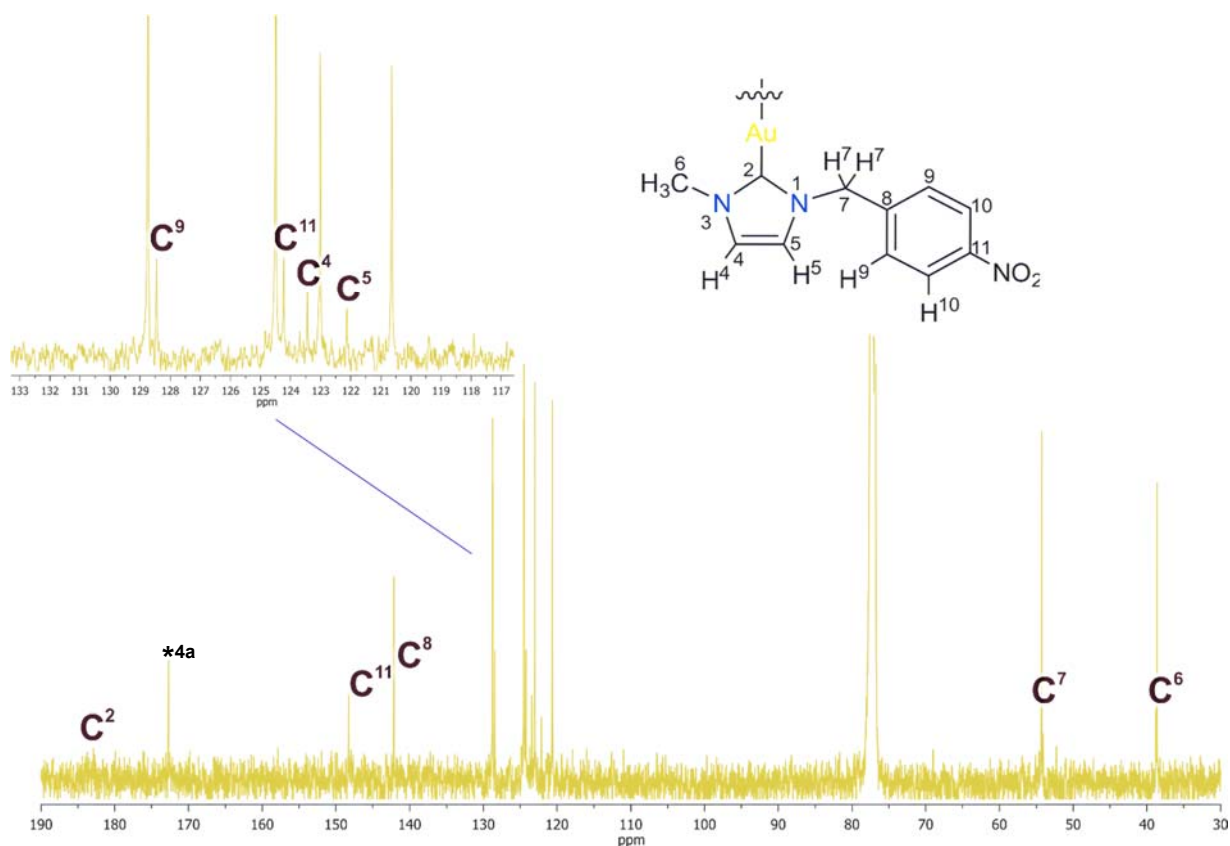


Figura VI.29. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ indicando las señales del complejo **4b**, obtenido en CDCl_3 a t. a.

La asignación del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se corroboró con la obtención de espectros de dos dimensiones. En el espectro gHSQC (figura VI.30) se observaron las correlaciones a un enlace de los protones nueve con el C⁹ en 128.4 ppm, los protones diez con el C¹⁰ en 124.3 ppm; la correlación de los protones cuatro y cinco con C⁴ y C⁵ en 123.4 y 122.2 ppm, respectivamente. Por último, se ve la correlación de los protones siete con el C⁷ en 54.1 ppm y los protones seis con el C⁶ en 38.8 ppm. En el espectro gHMBC (figura VI.31) se observaron las correlaciones a tres enlaces de los protones nueve con el C¹¹ en 147.9 ppm, los protones diez con el C⁸ en 143.5 ppm, la correlación de los protones siete con C⁹ y C⁵ en 128.4 y 122.2 ppm, correspondiente y finalmente la correlación de los protones seis con C² en 184.6 y con C⁴ en 123.4 ppm.

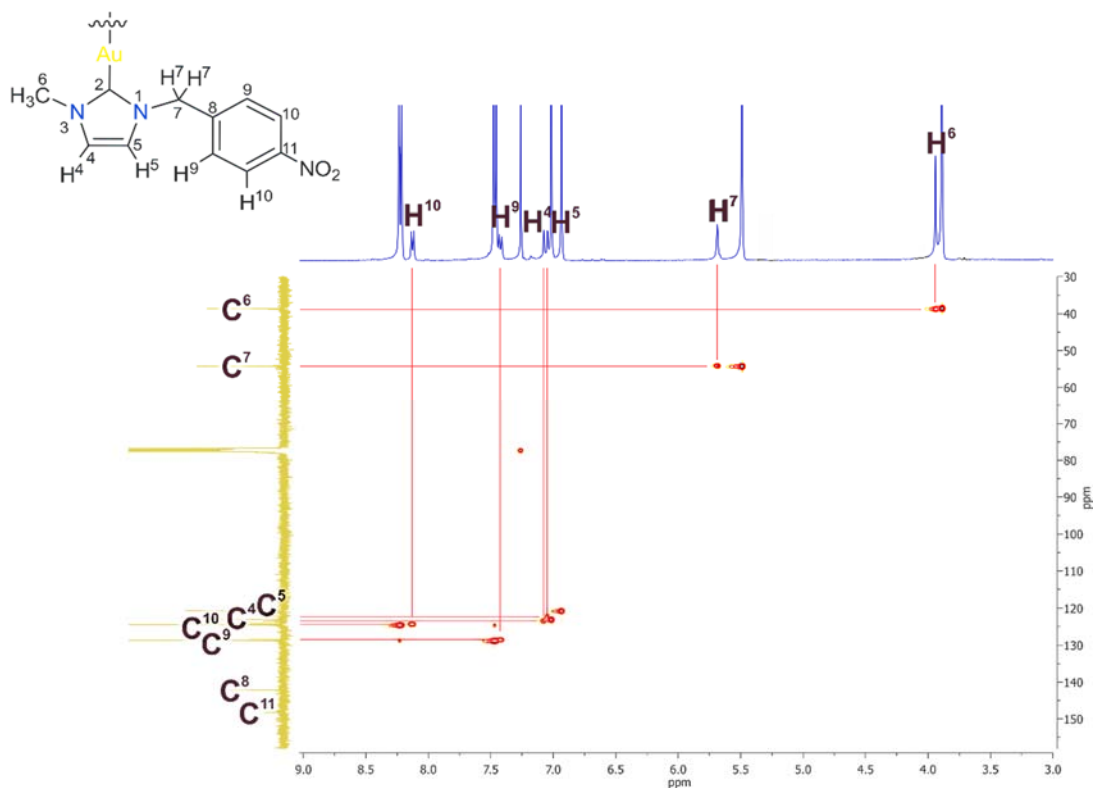


Figura VI.30. Espectro gHSQC indicando las correlaciones del complejo **4b**, obtenido en CDCl₃ a t. a.

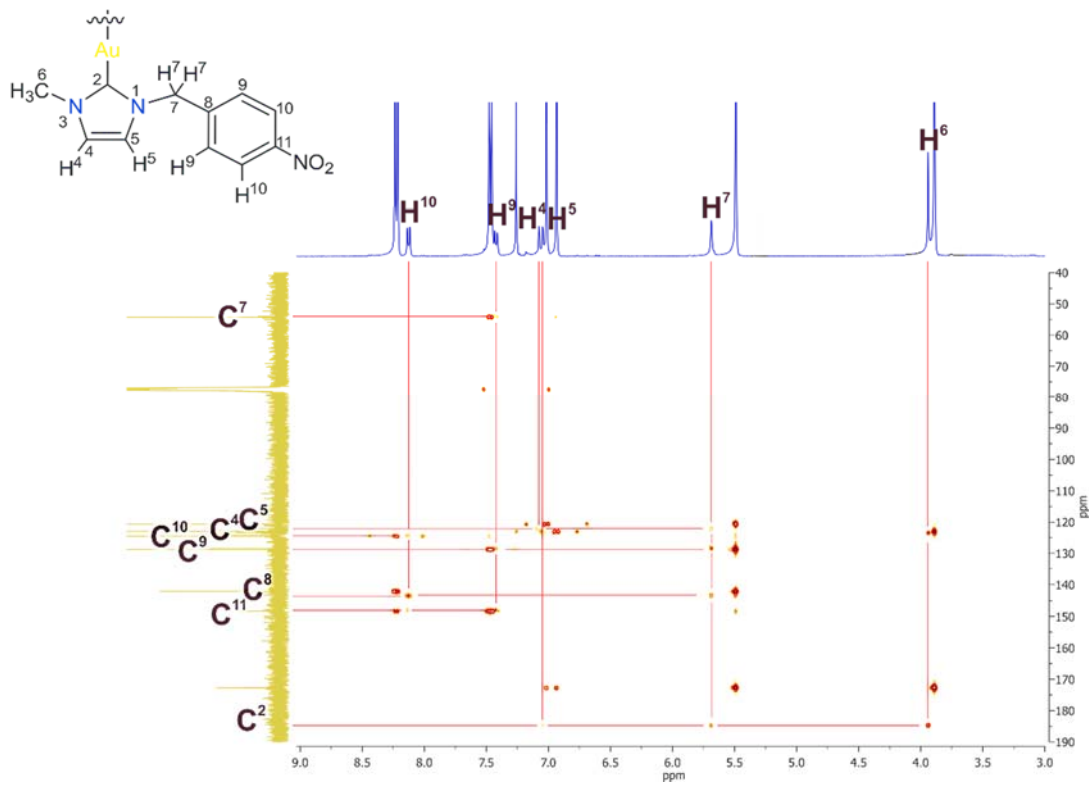
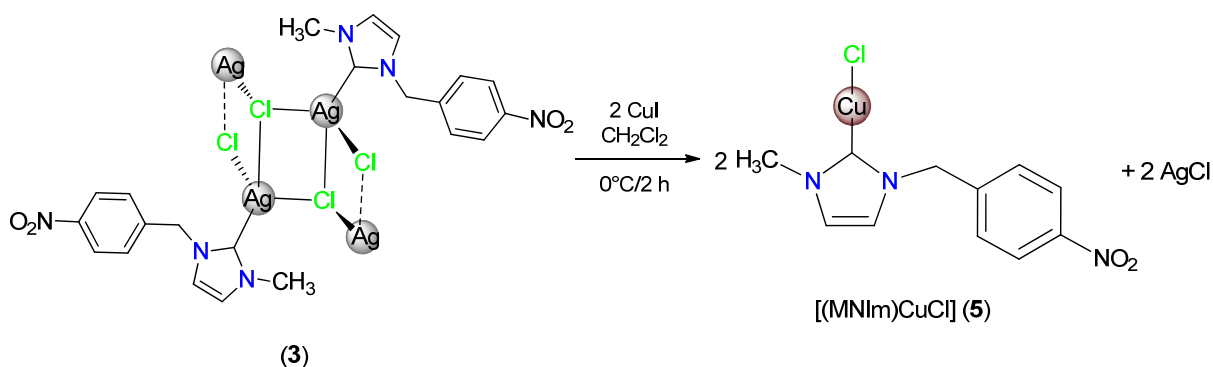


Figura VI.31. Espectro gHMBC indicando las correlaciones del complejo **4b**, obtenido en CDCl₃ a t. a.

VI.5. Síntesis del complejo NHC–Cu(I) (5)

Para la síntesis del complejo NHC de cobre se hizo reaccionar al carbeno NHC de plata **3** con CuI en relación estequiométrica 1:2 usando CH₂Cl₂ como disolvente, a 0 °C durante 2 h. La mezcla de reacción se filtró y la solución resultante se evaporó a vacío. Se obtuvo un sólido blanco correspondiente al complejo carbénico de cobre [(MNIm)CuCl] (**5**).

El compuesto **5** presenta baja estabilidad y al tener contacto con el aire se promueve la oxidación del cobre, por ello se debe mantener bajo atmosfera de nitrógeno. Además, en solución con disolventes clorados presenta una descomposición rápida, por esta razón la caracterización por RMN se realizó en benceno deuterado.



Esquema VI.5. Síntesis del complejo NHC–Cu(I) **5**.

VI.5.1. Caracterización por RMN de ¹H y ¹³C{¹H} del complejo **5**

El espectro de RMN de ¹H (figura VI.32) para el complejo **5** se pueden observar dos señales dobles asignadas para los protones H¹⁰ y H⁹ en 7.7 y 6.7 ppm (³J=8.74 y 8.73 Hz) respectivamente; igualmente, se observó un sistema AB (³J=2.98 Hz) para los protones H⁴ en 5.43 ppm y H⁵ en 5.41 ppm. Por último, las señales simples para los protones H⁷ en 4.25 ppm y H⁶ en 2.75 ppm. Cabe mencionar que en el espectro se observan otro conjunto de señales (7.6 ppm, 6.6 ppm, 4,4 ppm), con lo cual se propone que se tiene mezcla de los complejos monocarbénico y biscarbénico como en el caso del compuesto **4**.

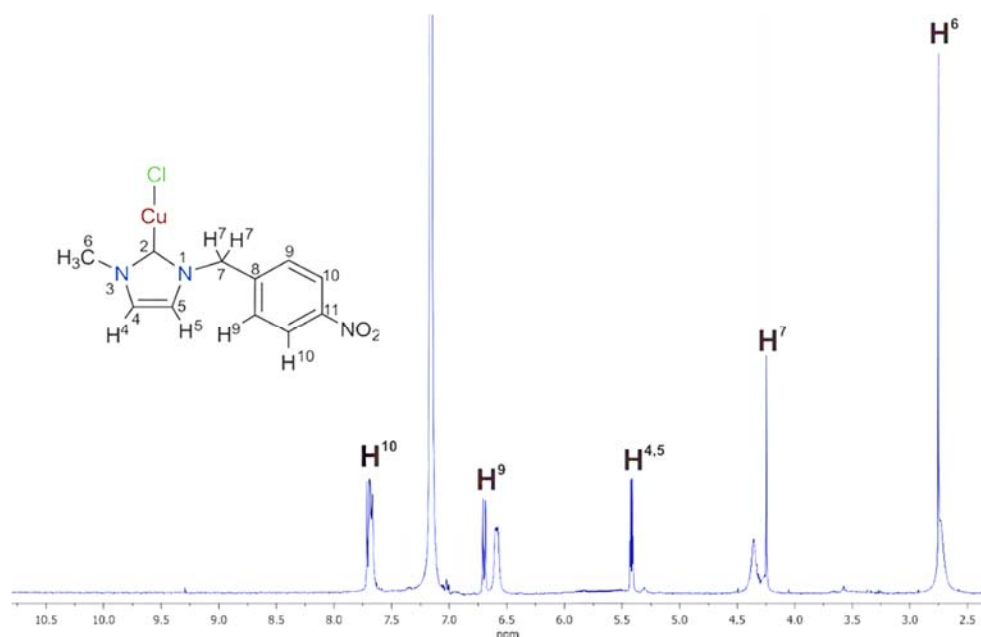


Figura VI.32. Espectro de RMN de ^1H del complejo **5**, obtenido en C_6D_6 a t. a.

La asignación de señales de RMN de ^1H se corroboraron con un espectro de dos dimensiones gCOSY, el cual permitió identificar las correlaciones a cuatro enlaces del protón siete con los protones H^9 en 6.7 ppm y la correlación a tres enlaces del protón nueve con el protón H^{10} en 7.7 ppm. Figura VI.33.

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (figura VI.34) muestra la señal para el carbono C^2 en 153.5 ppm, que en comparación con la materia prima tiene un cambio considerable de desplazamiento químico hacia frecuencias menores debido a la coordinación a otro centro metálico. También se identificaron las señales de los carbonos del anillo aromático C^{11} , C^8 , C^9 y C^{10} en 144.6, 136.4, 124.0 y 123.8 ppm, respectivamente, las señales de C^4 en 111.6 ppm y C^5 en 109.1 ppm y finalmente a frecuencias menores se observan dos señales, en 46.3 ppm para C^7 y en 29.4 ppm para C^6 .

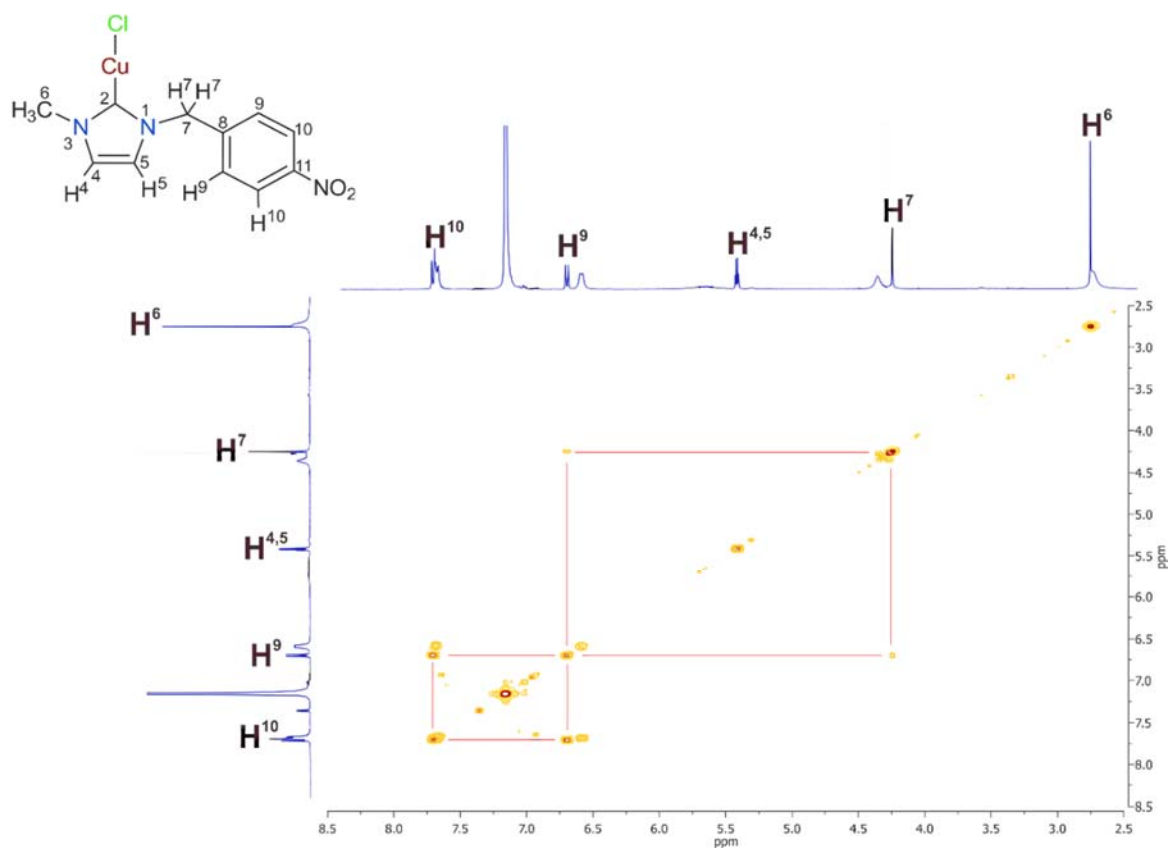


Figura VI.33. Espectro gCOSY del complejo **5**, obtenido en C_6D_6 a t. a.

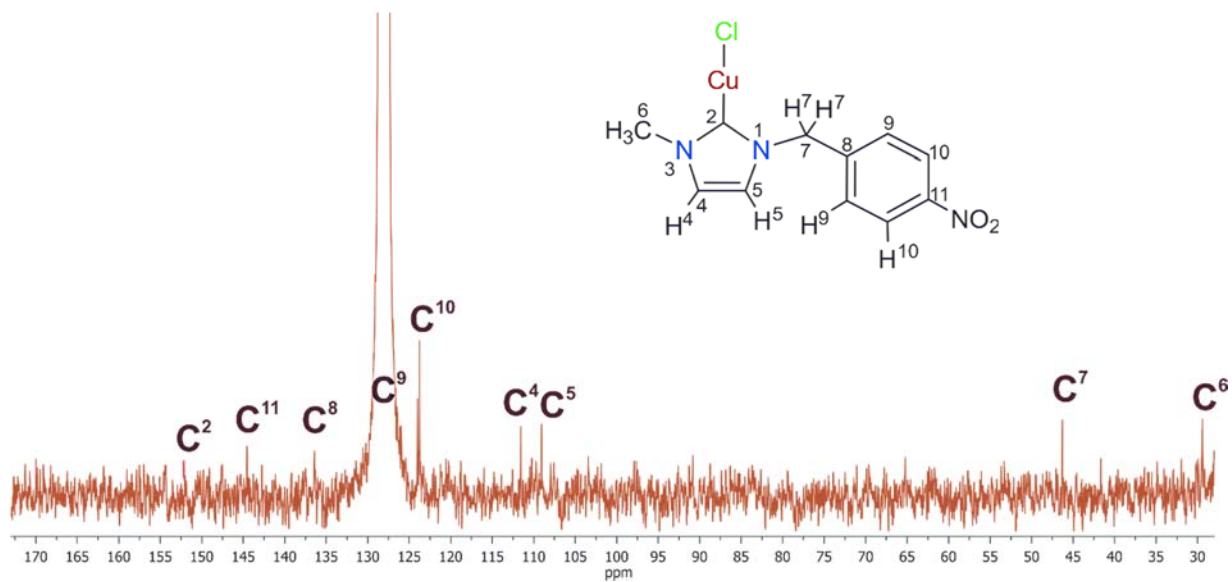


Figura VI.34. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **5**, obtenido en C_6D_6 a t. a.

La asignación del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se corroboró con la obtención de espectros de dos dimensiones. En el espectro gHSQC (figura VI.35) se observaron las correlaciones a un enlace de los protones nueve con C^9 en 124.0 ppm, los protones diez con C^{10} en 123.8 ppm. El espectro gHMBC (figura VI.36) permite observar las correlaciones a tres enlaces de las señales de los protones H^6 y H^7 con la señal de carbono en 153.5 ppm que corresponde al carbono carbénico C^2 ; de la misma manera permitió la asignación de los carbonos cuaternarios C^8 por su correlación con los protones H^7 y H^{10} , y C^{11} por su correlación con los protones H^9 .

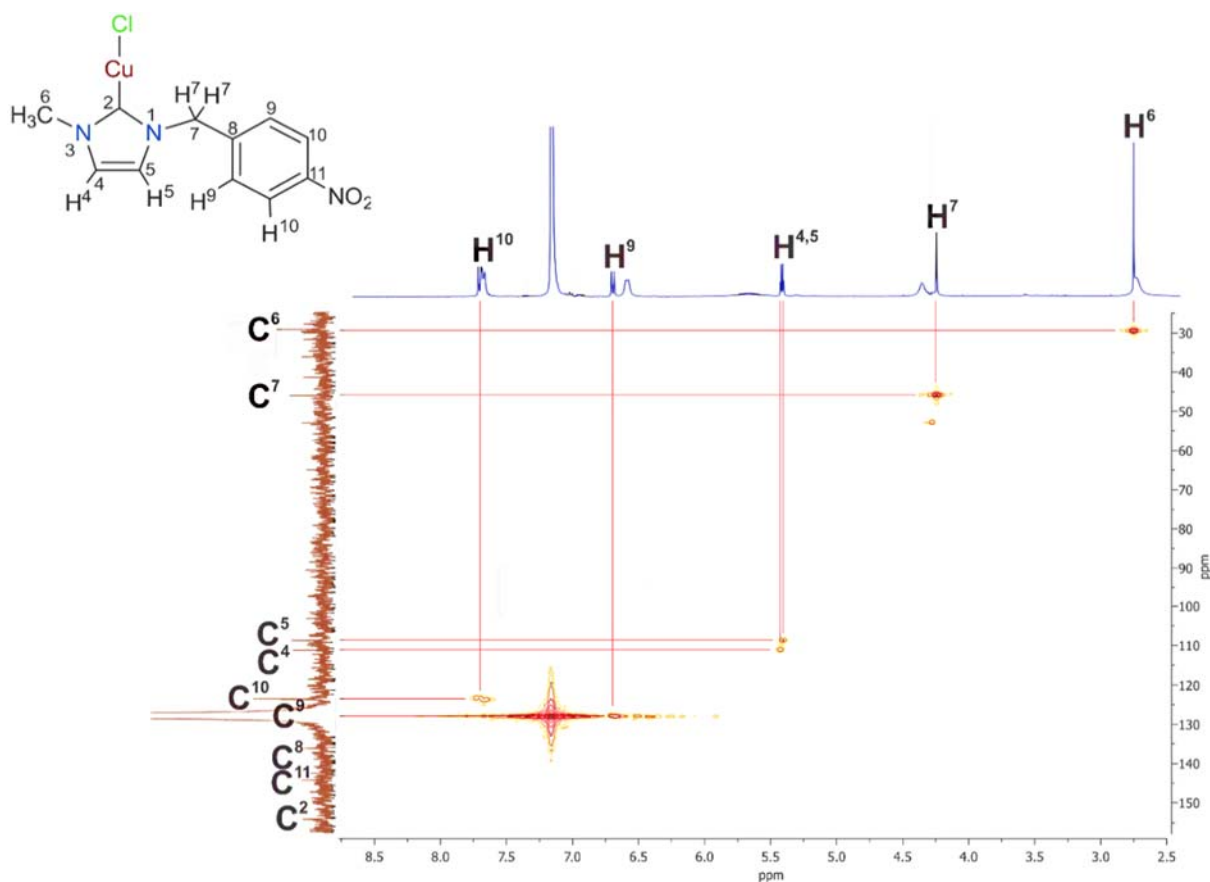


Figura VI.35. Espectro gHSQC del complejo **5**, obtenido en C_6D_6 a t. a.

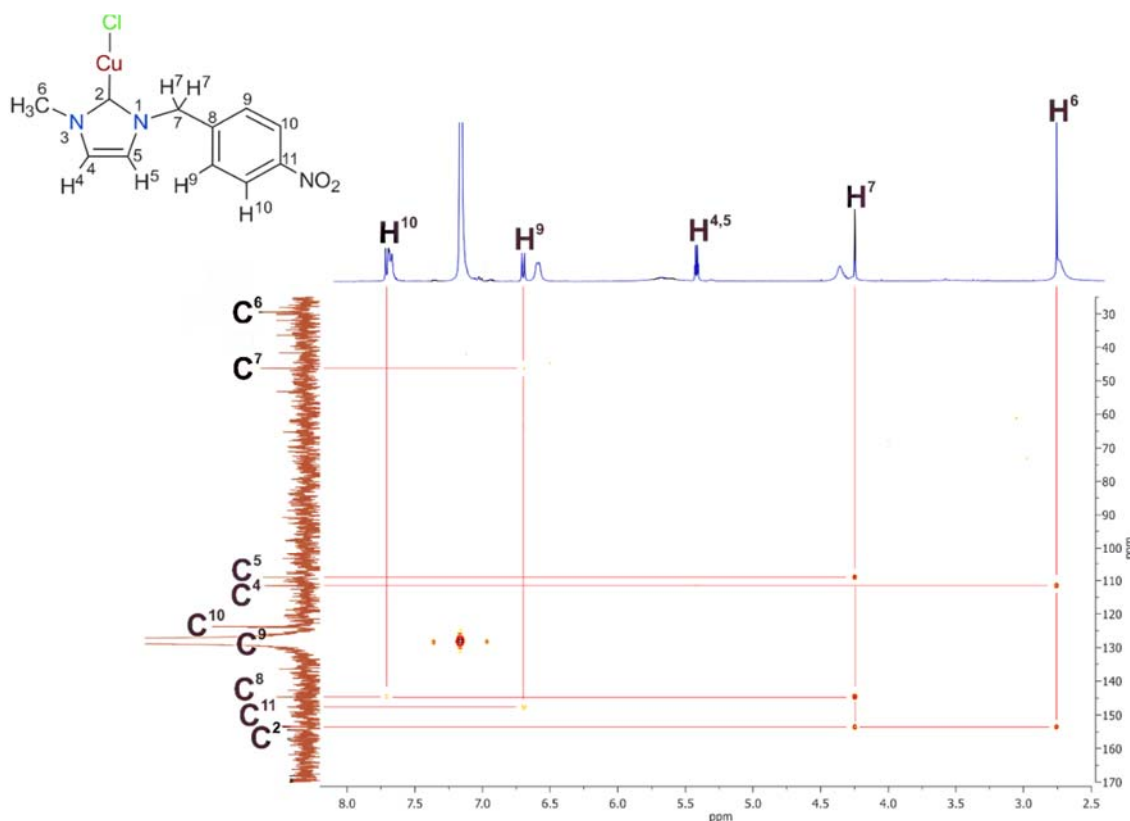
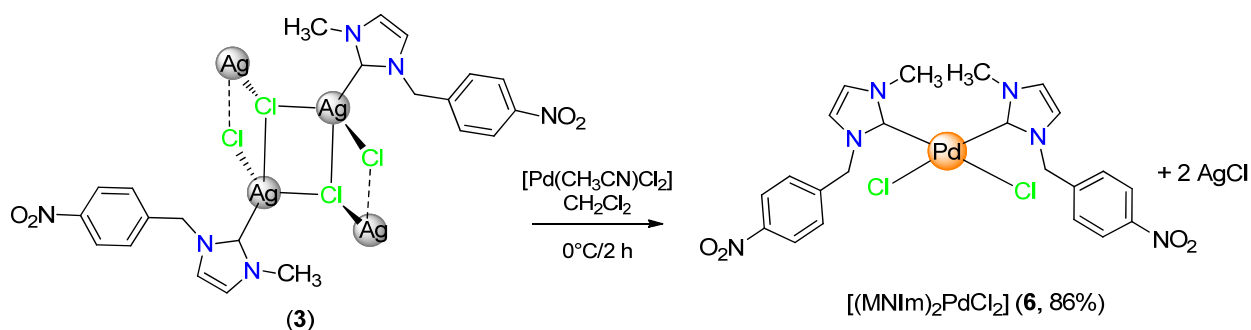


Figura VI.36. Espectro gHMBC del complejo **5**, obtenido en C_6D_6 a t. a.

VI.6. Síntesis del complejo NHC–Pd(II) (**6**)

Para la síntesis del complejo NHC de paladio se hizo reaccionar al carbeno NHC de plata **3** con $[Pd(MeCN)Cl_2]$, previamente sintetizado como se describe en la literatura [18], en relación estequiométrica 1:1, en agitación en CH_2Cl_2 a 0 °C durante 2 h. La mezcla de reacción se percoló en celita y la solución resultante se evaporó a vacío. Se obtuvo un sólido amarillo correspondiente al complejo carbénico de paladio $[(MNIIm)_2PdCl_2]$ (**6**), con un rendimiento del 86%.

Para este tipo de compuestos es posible obtener dos isómeros el *cis* y el *trans* (Figura VI.37), la propuesta estructural del compuesto **6** se basó en su caracterización espectroscópica en solución por RMN de ^{13}C como se discute adelante.



Esquema VI.6. Síntesis del complejo NHC-Pd(II) **6**.

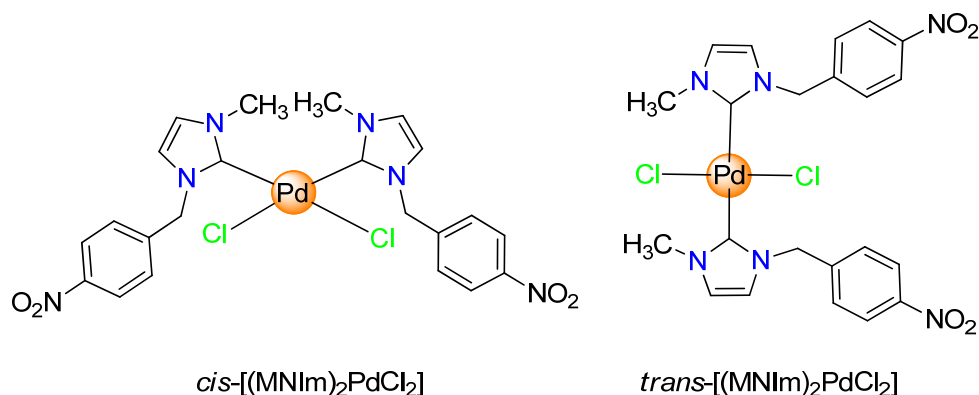


Figura VI.37. Isómeros *cis-trans* posibles para el compuesto de paladio(II) **6**.

VI.6.1. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del complejo **6**

En la figura VI.38 se muestra el espectro de IR del compuesto **6**. Es posible identificar las bandas vibracionales de estiramiento de los enlaces C-H correspondientes al anillo aromático en el rango 3128-3110 cm⁻¹, así como la banda de estiramiento de enlace C-H de los grupos alquilo en 2945-2851 cm⁻¹. De igual forma, se identificaron las bandas características de estiramiento del enlace N=O en 1520 y 1346 cm⁻¹ y las bandas de estiramiento y deformación para enlaces dobles C=C y C=N.^[43]

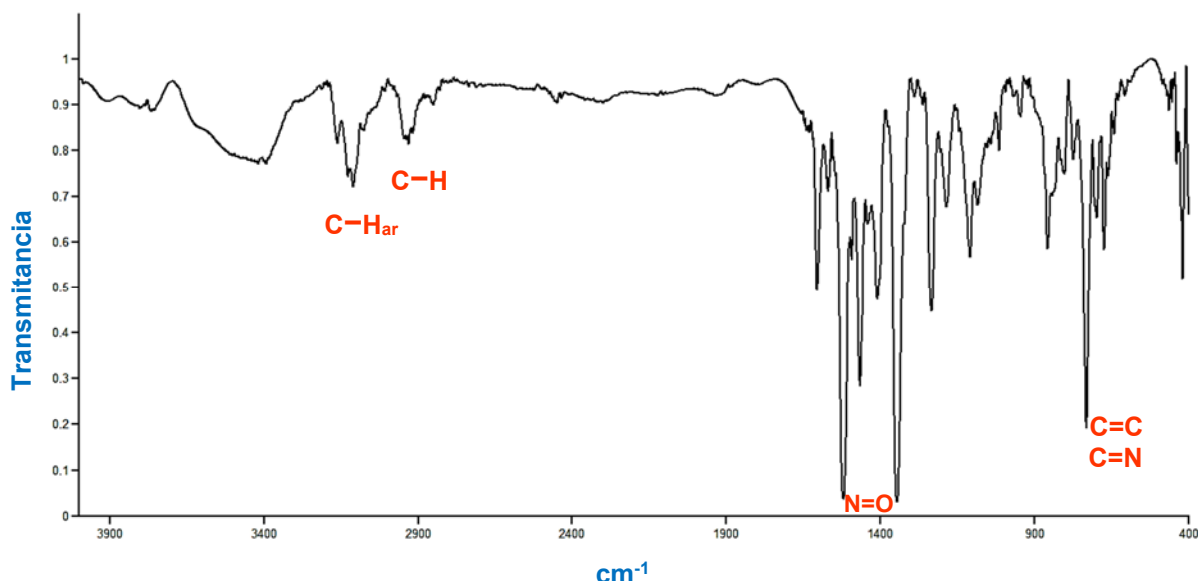


Figura VI.38. Espectro de infrarrojo del complejo **6**, en película de CsI a t.a.

VI.6.2. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **6**

El espectro de RMN de ^1H (figura VI.39) para el complejo **6** se observó la aparición de un sistema AB para los protones H^4 y H^5 en 6.97 y 6.79 ppm ($^3J=1.9$ Hz), además, dos señales dobles en frecuencias altas asignadas para los protones H^{10} y H^9 en 8.25 y 7.61 ppm ($^3J= 8.0$ y 8.3 Hz) respectivamente. Por último, las señales simples para los protones H^7 en 5.89 ppm y H^6 en 4.22 ppm. Se puede proponer la unión directa del anillo de imidazol a paladio al hacer la comparación con el espectro de protón del complejo **3**, ya que cambian los desplazamientos, así como los sistemas de las señales para los protones H^4 y H^5 .

La asignación de señales de RMN de ^1H se asignaron mediante un espectro de dos dimensiones gCOSY en donde se observaron las correlaciones a cuatro enlaces del protón seis con los protones H^4 en 6.79 ppm, asimismo, la correlación a tres enlaces del protón nueve con el protón H^{10} en 8.25 ppm. Figura VI.40.

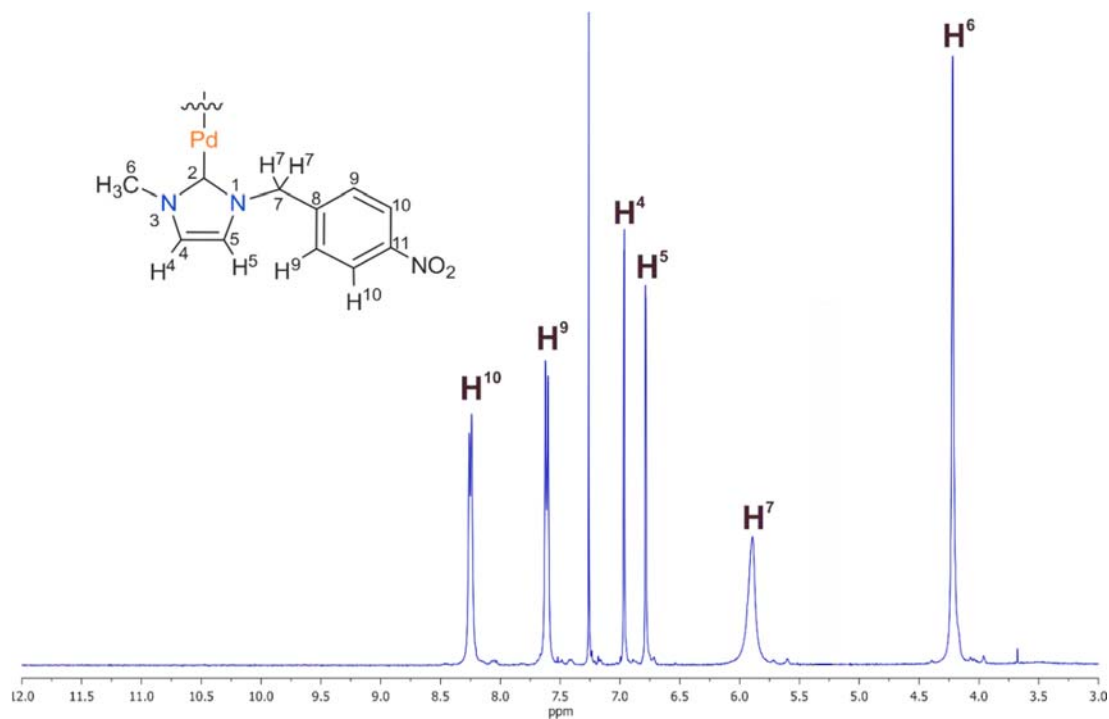


Figura VI.39. Espectro de RMN de ^1H del complejo **6**, obtenido en CDCl_3 a t. a.

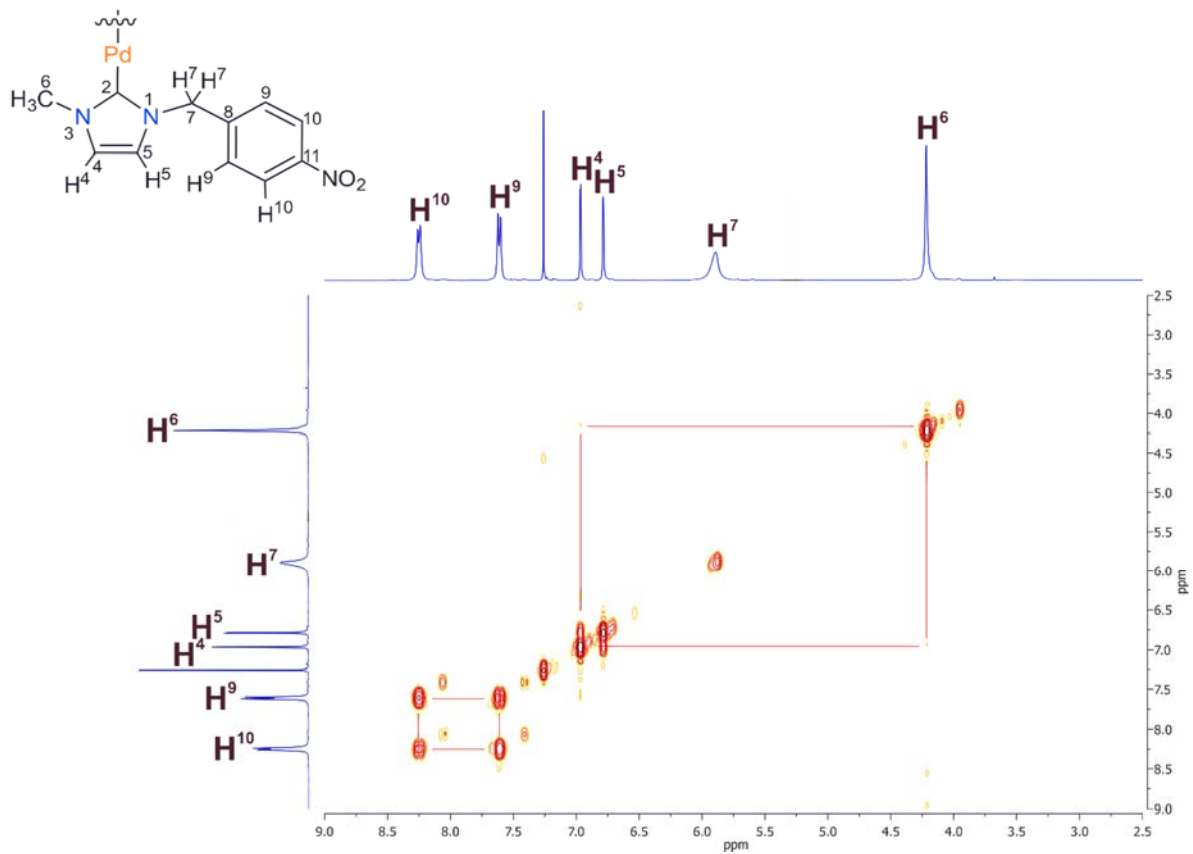


Figura VI.40. Espectro gCOSY del complejo **6**, obtenido en CDCl_3 a t. a.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (figura VI.41) se encuentra la señal del carbono en la posición dos C^2 en 170.5 ppm debido a que se une directamente al átomo de Pd, también se identificaron las señales de los carbonos del anillo aromático C^{11} , C^8 , C^9 y C^{10} en 148.3, 142.1, 129.5 y 124.7 ppm, respectivamente. También se identificaron las señales de C^4 en 123.4 ppm y C^5 en 122.2 ppm, seguidas de las señales de C^7 en 54.0 ppm y C^6 en 38.6 ppm.

La configuración *cis* del complejo **6** se propone en base a la información que proporciona el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (figura VI.41), en relación con el átomo de carbono carbénico. Para **6**, la señal del carbono C^2 se encuentra en 170.5 ppm, este valor es similar a los átomos carbénicos de compuestos similares que se encuentran en posición *cis*, descritos en la literatura (169.3 ppm) mientras que para los compuestos con configuración *trans* la señal del carbono carbénico C^2 se encuentra desplazada a frecuencias ligeramente mayores, alrededor de 175.7 ppm.^[18]

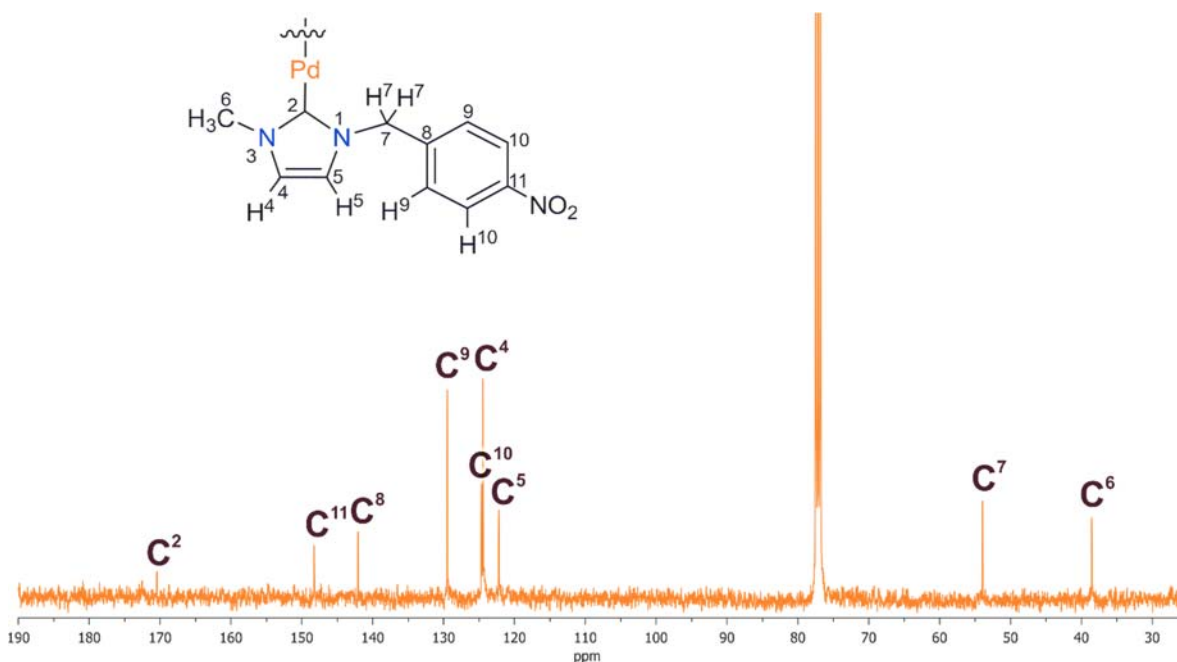
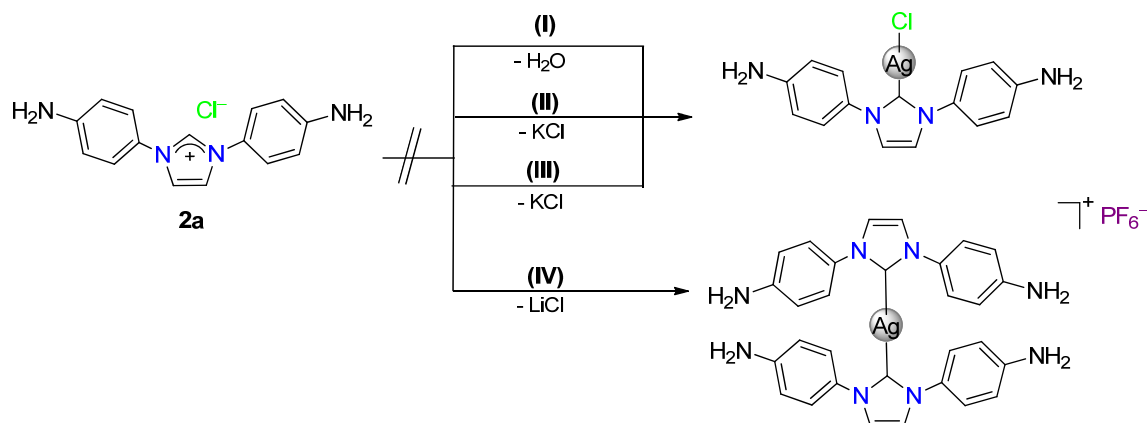


Figura VI.41. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **6**, obtenido en CDCl_3 a t. a.

VI.7. Reactividad del compuesto **2a** con plata (I)

La sal imidazólica simétrica **2a** se empleó como materia prima para la obtención de un complejo NHC de plata (I), para lo cual se utilizaron distintas metodologías y condiciones de reacción. Se empleó la síntesis directa mediante la reacción de la sal de imidazolio **2a** con Ag_2O como fuente de plata (I), como se muestra en la reacción (I) del esquema VI.7. No se observa la formación del carbeno de plata y solo se recupera materia prima.



(I) Ag_2O , CH_2Cl_2 , reflujo, 5h; (II) $t\text{-BuOK}$, THF, AgCl , 2h; (III) KHMDS , THF, AgCl , 2h; (IV) $n\text{-BuLi}$, THF, AgPF_6 , 2h.

Esquema VI.7. Reactividad de **2a** con plata (I).

La otra metodología usada fue la reacción de desprotonación del carbono C^2 del ligante N,N -imidazólico mediante el uso de una base fuerte, lo que generaría el carbeno “*in situ*” para posteriormente hacerlo reaccionar con plata (I). Como se muestra en las reacciones (II y III) del esquema VI.7 las bases que se usaron fueron $t\text{-BuOK}$ y KHMDS y como fuente de plata (I) la sal de AgCl y para la reacción (IV) del esquema VI.7 se usó $n\text{-BuLi}$ y la sal AgPF_6 . Desafortunadamente en ninguna de las tres reacciones se obtuvieron resultados favorables para la obtención de un carbeno de plata, recuperando a la materia prima sin reaccionar. Sin embargo, cabe mencionar que en las reacciones (III y IV) se observó la formación de otras especies que no fueron identificadas.

Por otro lado, el volumen de enterramiento ($\%V_{\text{Bur}}$) al ser una medida de la ocupación espacial del ligante NHC en la primera esfera de coordinación del centro metálico; podría estar relacionado con el impedimento estérico en estos ligantes.^[46] Sin embargo, a pesar de que se ha sugerido que este parámetro se debe usar "con cuidado" porque los valores son extremadamente sensibles a los cambios en la estructura del sustituyente NHC,^[11] creemos que él $\%V_{\text{Bur}}$ se correlaciona razonablemente bien para explicar la reactividad de los ligantes NHC hacia centros metálicos.

Los $\%V_{\text{Bur}}$ calculados para los carbenos derivados de los ligantes **1** y **2a** fueron $\%V_{\text{Bur}} = 28.8$ para **1** y 33.0 para **2a** (Figuras VI.42, VI.43), ver metodología computacional, en parte experimental.

De acuerdo con los datos obtenidos, el ligante **1** sería el que presenta el menor impedimento estérico; por lo tanto, se podría esperar que presenten una reactividad mayor y en consecuencia una estabilidad mayor del carbeno metálico, en comparación con el $\%V_{\text{Bur}}$ obtenido para el carbeno derivado del ligante **2a**.

De tal forma que el mayor valor de $\%V_{\text{Bur}}$ para **2a** explicaría la diferencia en la reactividad de ambos ligantes hacia Ag(I), por lo que fue posible sintetizar al carbeno de Ag derivado de **1** (compuesto **3**), pero no al carbeno derivado del ligante **2a**, ya que cuando el valor de $\%V_{\text{Bur}}$ aumenta, la estabilidad del carbeno disminuye.^[47]

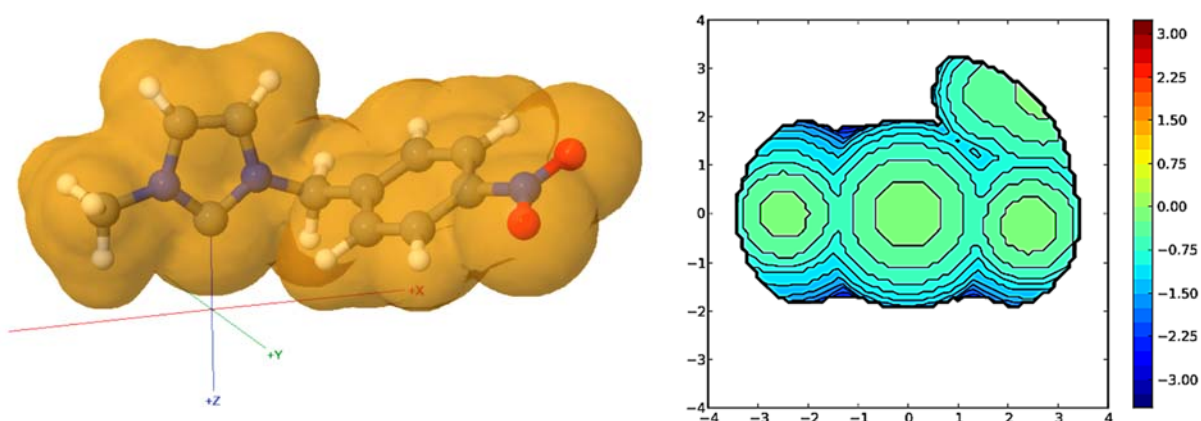


Figura VI.42. Mapa estérico del cálculo del $\%V_{\text{Bur}}=28.8$ para el NHC del ligante **1**.

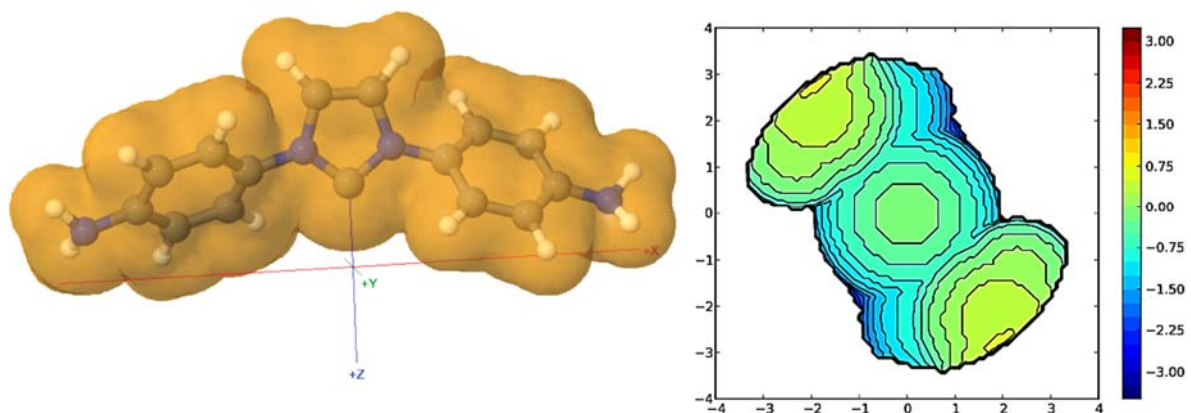
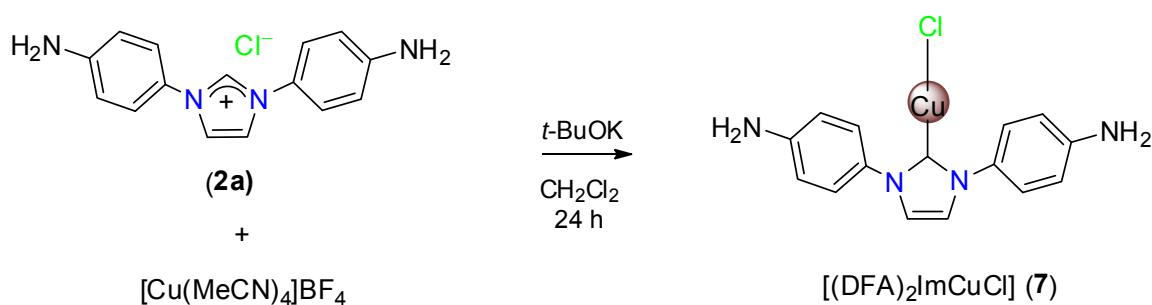


Figura VI.43. Mapa estérico del cálculo del $\%V_{\text{Bur}}=33.0$ para el NHC del ligante **2a**.

VI.8. Reactividad del compuesto **2a** con cobre (I)

Debido a que no fue posible obtener el complejo carbénico de plata (I) derivado del compuesto **2a**, se decidió estudiar la reactividad de este ligante con cobre para la síntesis de un complejo NHC de cobre.

Por lo que el compuesto **2a** se hizo reaccionar con *t*-BuOK para desprotonar la posición dos del anillo de imidazol y generar el carbeno “*in situ*”, para después hacerlo reaccionar con $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ en relación estequiométrica 1:1 usando CH_2Cl_2 como disolvente, a temperatura ambiente durante 24 h (Esquema VI.8).



Esquema VI.8. Síntesis del complejo NHC-Cu(I) **7**.

La mezcla de reacción se filtró con cánula y la solución resultante se evaporó a presión reducida. Se obtuvo un sólido café que corresponde al complejo carbénico de cobre $[(\text{DFA})_2\text{ImCuCl}]$ (**7**). Debido a la baja estabilidad de este compuesto solo se pudo

caracterizar por RMN de ^1H ya que descompone en cuestión de unas horas lo que impidió la caracterización por espectros de dos dimensiones, así como RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

VI.8.1. Caracterización por RMN de ^1H del complejo 7

En el espectro de RMN de ^1H (figura VI.44) del complejo **7** se observó una señal doble para los protones H^1 en 7.12 ppm ($^3J=7.3$ Hz), una señal simple para los protones H^6 en 6.57 ppm, por último, a frecuencias altas dos señales dobles asignadas para los protones H^4 y H^5 en 7.89 y 7.49 ppm ($^3J=8.9$ Hz) respectivamente. Al hacer una comparación con el espectro de protón de la materia prima **2a**, no se observa la señal a frecuencias altas, lo que permite proponer que el anillo de imidazol se unió al cobre.

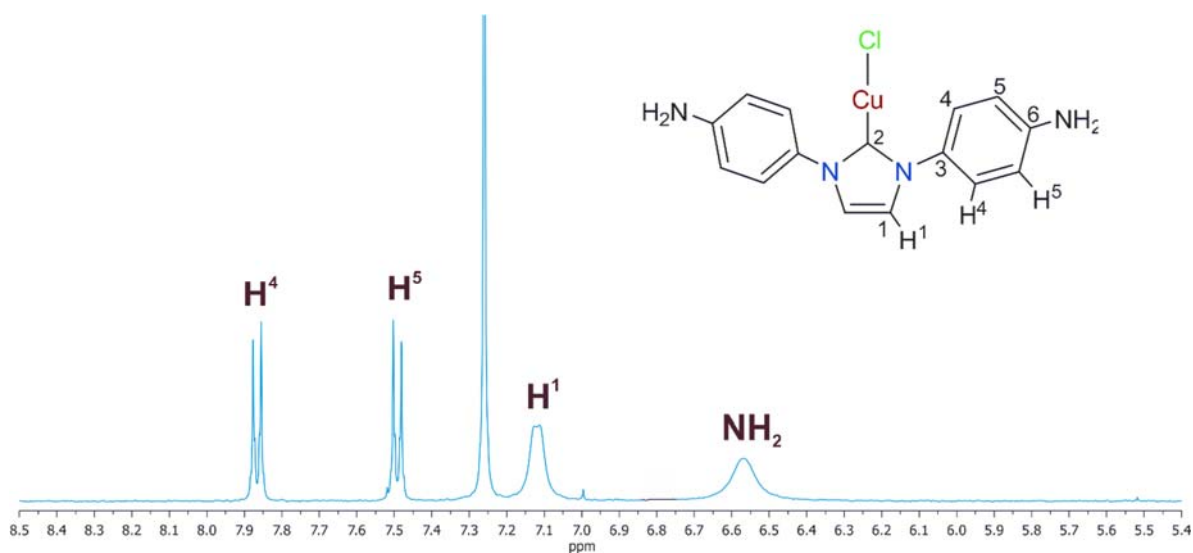


Figura VI.44. Espectro de RMN de ^1H del complejo **7**, obtenido en CDCl_3 a t. a.

El experimento de dos dimensiones NOESY ^1H - ^1H (figura VI.45) muestra las correlaciones entre protones de distintas posiciones a través del espacio y se usó para asignar las señales de los protones H^1 y H^4 .

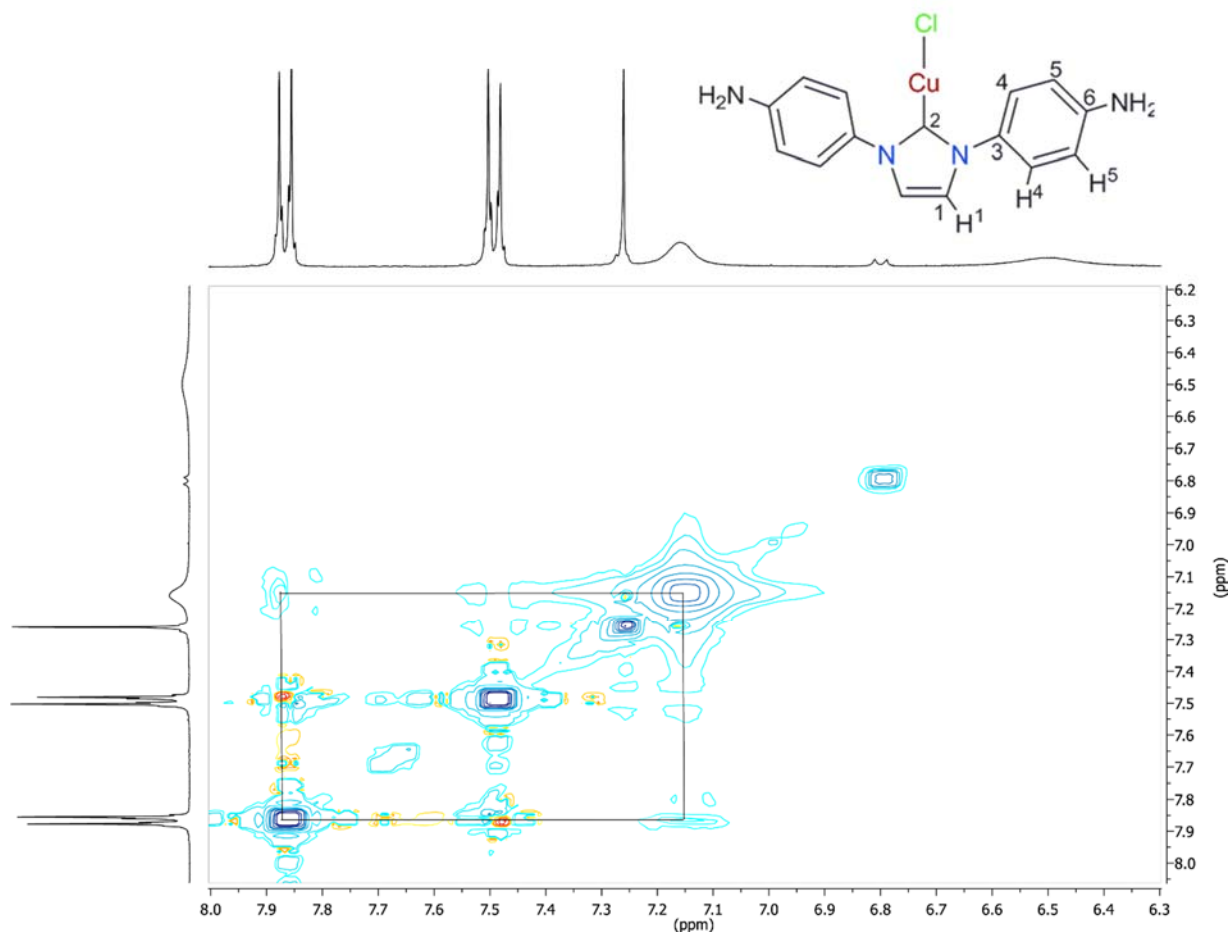
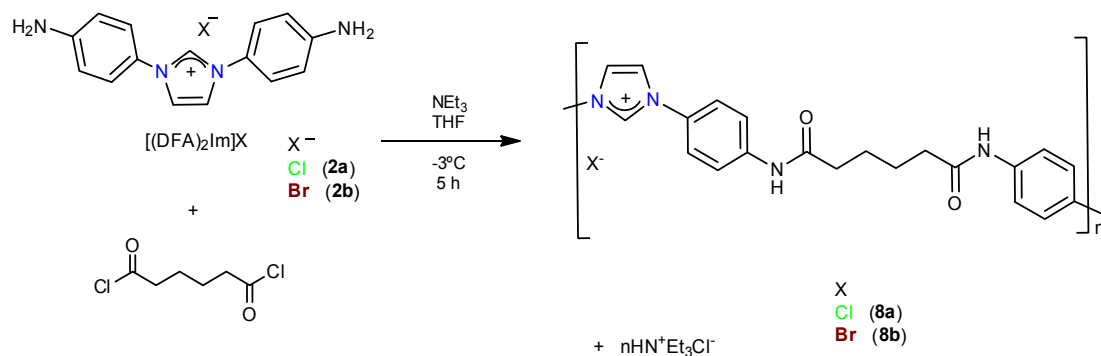


Figura VI.45. Espectro de RMN de NOESY ^1H - ^1H del complejo **7**, obtenido en CDCl_3 a t. a.

VI.9. Síntesis de los compuestos poliméricos **8a** y **8b**

La síntesis de los ligantes simétricos **2a** y **2b**, permitió estudiar su reactividad frente al cloruro de adipilo, ya que al tener fragmentos NH_2 presentes en sus estructuras en posiciones adecuadas, se podrían llevar a cabo reacciones de condensación. Por lo que las reacciones del cloruro o bromuro de 1,3-bis(*p*-fenilamina)-1H-imidazol-3-io, se llevaron a cabo en una relación estequiométrica 1:1 en THF, en presencia de NEt_3 (para neutralizar el HCl producido por la reacción) y en agitación por 5 h a -3°C , lo que permitió sintetizar a los compuestos poliméricos **8a** y **8b**, como se muestra en el esquema VI.8. La baja solubilidad de estos compuestos, (parcialmente solubles en acetona) impidió su caracterización completa en solución mediante espectros de dos dimensiones y por RMN de ^{13}C , por lo que en solución se caracterizaron únicamente

por RMN de ^1H y espectroscopia Infrarroja. Además, fue posible estudiarlos en estado sólido por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y por difracción de rayos X de polvos (DRX).



Esquema VI.8. Síntesis del compuesto **8a** y **8b**.

VI.9.1. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del compuesto **8a**

En la figura VI.46 se muestra el espectro de IR de compuesto **8a**. Es posible identificar la banda vibracional de estiramiento característica del enlace N–H en 3294 cm^{-1} . También se identificó la banda característica del enlace C=O de amida en 1656 cm^{-1} y la banda del fragmento $\text{C}=\text{N}^+$ en 1170 cm^{-1} .^[43]

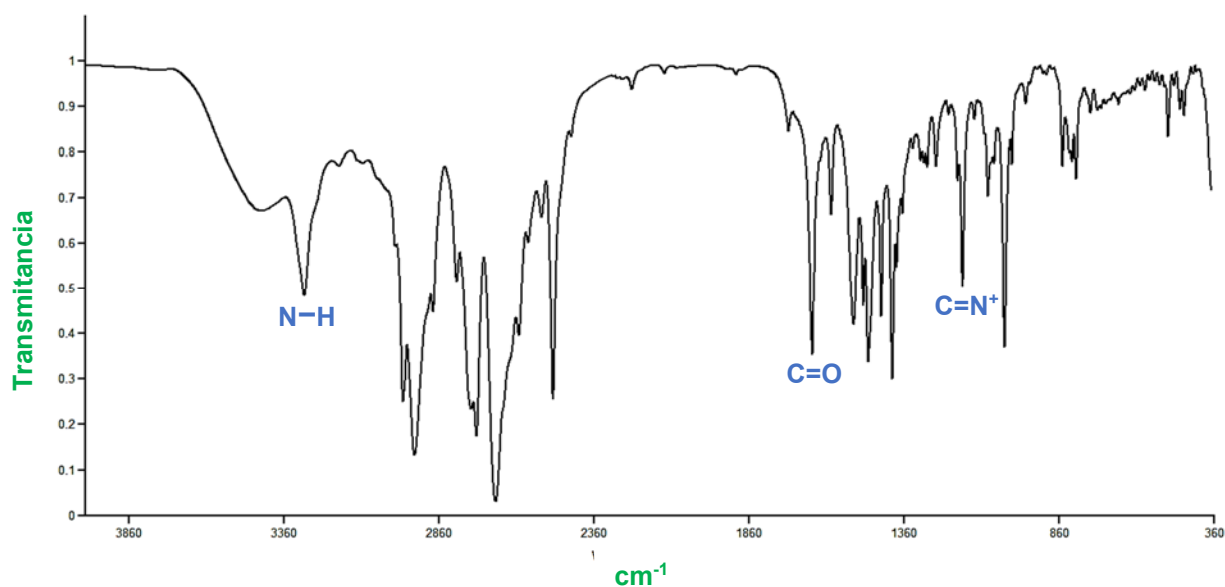


Figura VI.46. Espectro de infrarrojo del compuesto **8b**, en pastilla de KBr a t.a.

VI.9.2. Caracterización por RMN de ^1H del compuesto **8a**

El espectro de RMN de ^1H (figura VI.47) para el compuesto **8a** muestra una señal simple ancha en 9.77 ppm que se asigna al H^2 , así como la señal ancha para los protones H^6 en 7.84 ppm, seguido de dos señales múltiples asignadas para los protones H^4 y H^5 en 7.77 y 7.28 ppm respectivamente. Por último, una señal ancha en 7.14 ppm que corresponde a H^1 . Las señales correspondientes a los grupos metileno se encuentran traslapadas con las señales de disolvente y residuos de $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$, por lo que no se pudieron identificar.

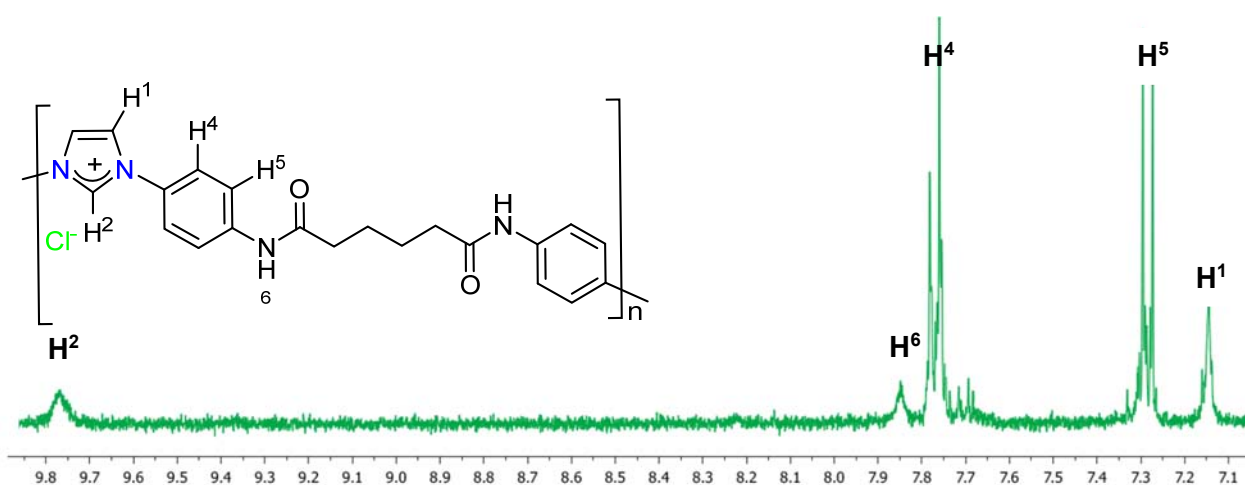


Figura VI.47. Espectro de RMN de ^1H del polímero **8a**, obtenido en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a t. a.

VI.9.3. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del compuesto

8b

En la figura VI.48 se muestra el espectro de IR de compuesto **8b**. Se identificó la banda característica del enlace de amida $\text{C}=\text{O}$ en 1652 cm^{-1} y la banda del fragmento $\text{C}=\text{N}^+$ en 1171 cm^{-1} . No fue posible identificar la banda vibracional de estiramiento característica del enlace $\text{N}-\text{H}$ por la presencia de la señal de agua en el espectro.^[43]

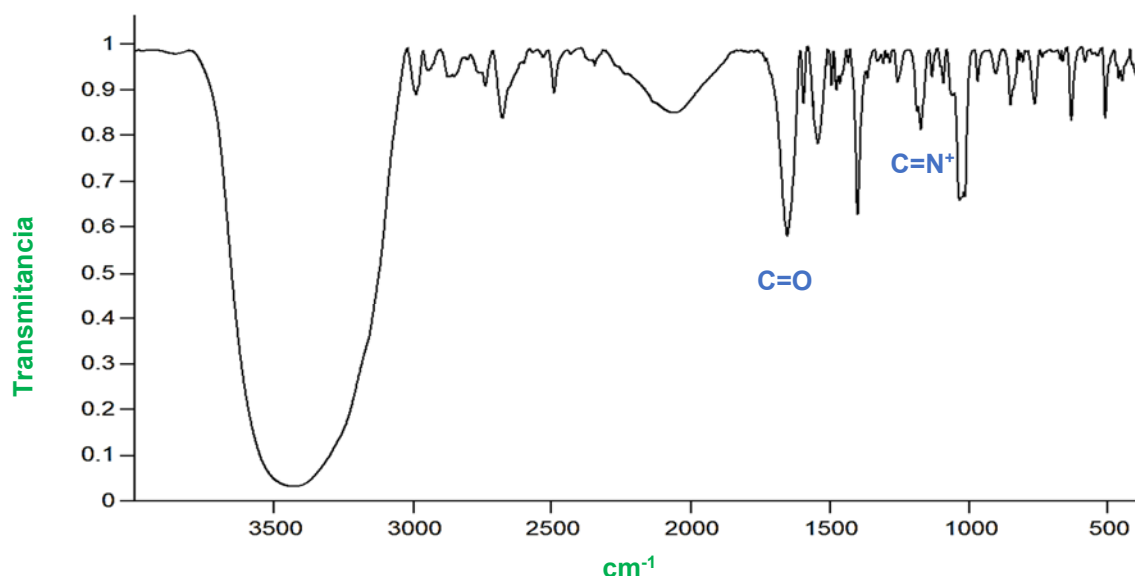


Figura VI.48. Espectro de infrarrojo del compuesto **8b**, en pastilla de KBr a t.a.

VI.9.4. Caracterización por RMN de ^1H del compuesto **8b**

No fue posible obtener un espectro adecuado de RMN de ^1H de **8b**, debido a que es poco soluble en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, pero en la figura VI.49 se puede observar de manera similar al compuesto **8a**, una señal ancha en 9.77 ppm que se asigna al H^2 , así como la señal ancha para los protones H^6 en 8.00 ppm, seguido de dos señales múltiples asignadas para los protones H^4 y H^5 en 7.73 y 7.44 ppm respectivamente. Por último, una señal simple ancha en 7.65 ppm que corresponde a H^1 .

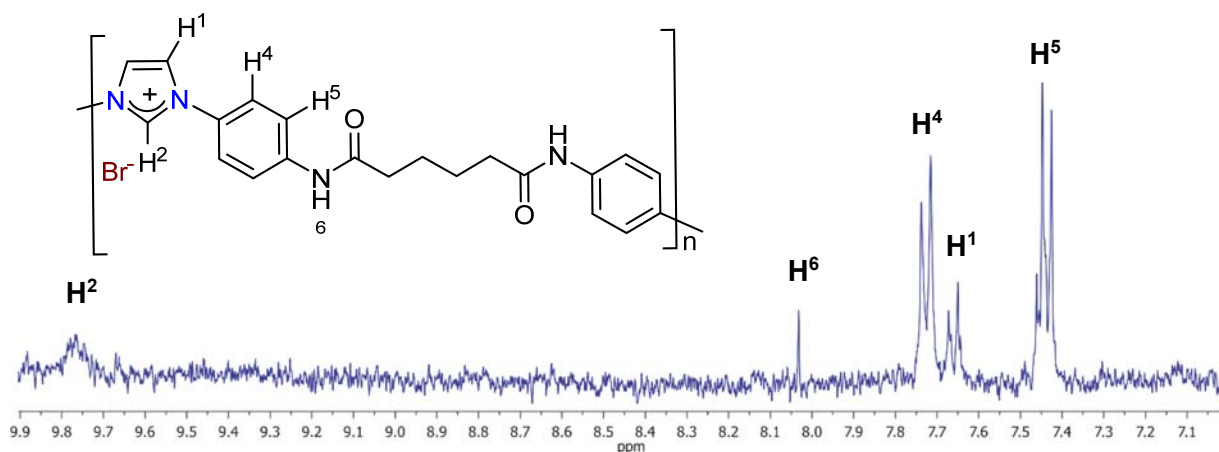


Figura VI.49. Espectro de RMN de ^1H del polímero **8b**, obtenido en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a t. a.

VI.9.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los compuestos poliméricos obtenidos se estudiaron por calorimetría diferencial de barrido, técnica analítica que consiste en calentar los compuestos para observar los cambios que se producen en ellos al pasar alrededor de sus temperaturas críticas. Se usó una rampa de calentamiento de 10 °C por min hasta llegar a 200 °C.

En la figura VI.50 se muestra la gráfica de DSC del compuesto **8a**, en donde fue posible identificar una temperatura de transición vítrea (T_g) en 147.52 °C. Este valor de T_g es común para un material con peso molecular bajo.

En la figura VI.51 se observa la DSC para el compuesto **8b**, donde se pueden observar dos distintas T_g , lo que sugiere que se tiene una mezcla de compuestos, uno que es orgánico y de peso molecular bajo que corresponde a la T_g en 100.44 °C y el otro con una T_g en 144.96 °C que correspondería a un material polimérico igualmente de bajo peso molecular.

El valor significativamente menor de temperatura de transición vítrea en estos compuestos se debe a que el material probablemente presenta cadenas poliméricas de menor tamaño en comparación con otras especies poliméricas que tienen sales de *N,N*-imidazolio.^[47]

Finalmente, el análisis por difracción de rayos X de polvos de las dos muestras, compuesto polimérico con Cl (**8a**) y compuesto polimérico con Br (**8b**), resultaron ser semicristalinas, aunque presentan más de una fase, lo que indica que hay más de un compuesto presente. Entre ambos difractogramas hay pequeñas diferencias en intensidades de los picos asociadas a la composición de las diferentes fases en los compuestos. Además, también se identificó la presencia de $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$ como una de estas posibles fases.

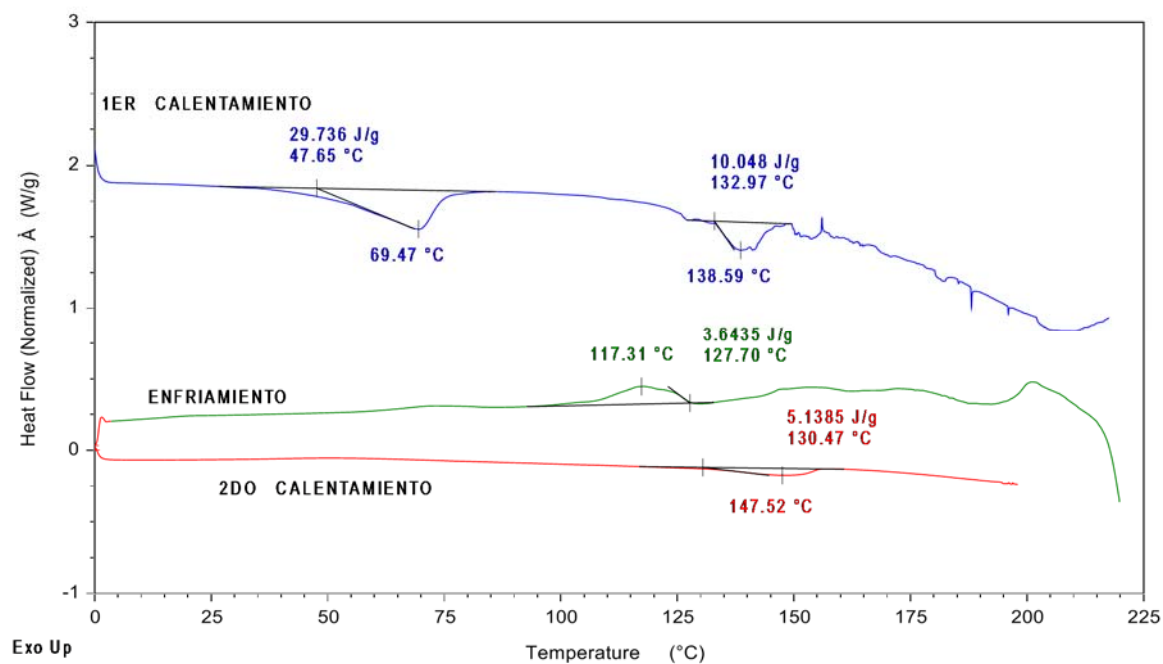


Figura VI.50. Espectro DSC para el compuesto 8a.

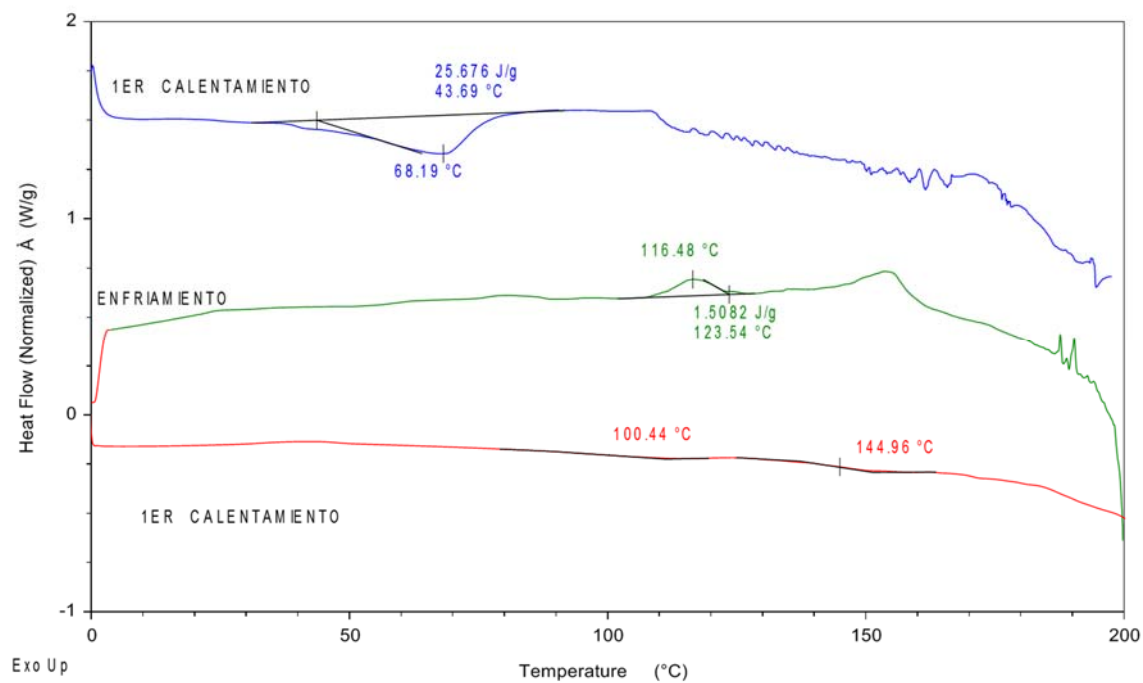


Figura VI.51. Espectro DSC para el compuesto 8b.

VII. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron las sales de imidazolio, cloruro de (1-(4-nitrobencil)-3-metilimidazolio (**1**) en un rendimiento moderado y cloruro y bromuro de 1,3-bis(*p*-fenilamina)-1H-imidazol-3-io (**2a**) y (**2b**) respectivamente en buen rendimiento.
- Se obtuvo el complejo carbénico de plata [(MNIm)AgCl]₂ (**3**) a partir del ligante **1** con Ag₂O y se probó su uso como precursor en reacciones de transmetalación.
- Se determinó la estructura molecular en el estado sólido del compuesto **3**, mediante un estudio por difracción de Rayos X de monocristal, con lo cual se corroboró la formación del complejo de plata (I) que en su red cristalina presenta una estructura de escalera polimérica.
- Se llevó a cabo la reacción de transmetalación entre el complejo NHC de plata (I) **3** y el complejo [Au(SMe₂)Cl] que se usó como fuente de oro (I), obteniéndose una mezcla de los complejos, monocarbénico de oro [(MNIm)AuCl] (**4a**) y biscarbénico de oro [(MNIm)₂Au]Cl (**4b**).
- Se determinó la estructura molecular en el estado sólido del compuesto **4a**, mediante un estudio por difracción de Rayos X de monocristal, con lo cual se corroboró la formación del complejo de oro (I) que presenta una estructura monocarbénica.
- Se llevó a cabo la reacción de transmetalación entre el complejo NHC de plata (I) **3** y CuI que se usó como fuente de cobre (I), lo que permitió obtener el complejo monocarbénico de cobre [(MNIm)CuCl] (**5**).
- Se llevó a cabo la reacción de transmetalación entre el complejo NHC de plata (I) **3** y el complejo [Pd(MeCN)Cl₂] que se usó como fuente de paladio (II), obteniéndose el complejo biscarbénico de paladio [(MNIm)₂PdCl₂] (**6**).
- Se estudió la reactividad del ligante **2** con Ag₂O con resultados desfavorables ya que no fue posible obtener ninguna especie carbénica de plata (I) de este ligante por los métodos estudiados.
- El cálculo del %V_{Bur} se puede considerar como una herramienta útil para explicar la reactividad de ambos ligantes hacia Ag(I), el mayor valor obtenido para el

ligante **2a** indica un mayor impedimento estérico y por lo tanto menor reactividad en relación con el carbeno del ligante **1**. Además, se propone que cuando el valor de %V_{Bur} aumenta, la estabilidad del carbeno disminuye, lo cual está de acuerdo con la evidencia experimental.

- Fue posible la obtención del complejo carbénico de cobre (I) $[(\text{DFA})_2\text{Im})\text{CuCl}]$ (**7**) derivado del ligante **2a**, mediante una reacción de desprotonación de la posición dos del anillo de imidazol con *t*-BuOK y su posterior reacción con $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{BF}_4]$.
- Se estudió la reactividad de las sales de imidazolio $[(\text{DFA})_2\text{Im}][\text{X}]$ (X=Cl, **2a** y X=Br, **2b**) con cloruro de adipilo lo que permitió la formación de especies macromoleculares (compuesto **8a** y **8b**) mediante reacciones de condensación.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Conejero, S., *An. Quím.*, **2009**, 25-105.
- [2] Arduengo, A. J., Harlow R., Kline M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 361-363.
- [3] Peris, E., Glorius, F., Springer-Verlag Berlin Heidelberg., *N-Heterocyclic Carbene Complexes*, **2007**. 84-112.
- [4] Lown J.W., *Drug. Dev. Res.*, **1995**, 34, 145-183.
- [5] Kubicova L., Waisser K., Kunes J., Kralova K., Odlerova Z., Slosarek M., Janota J., Svoboda Z. *Molecules*, **2000**, 5, 714-726.
- [6] Serradji N., Bensaid O., Martin M., Kan E., Dereuddre-Bosquet N., Redeuilh C., Huet J., Heymans F., Lamouri A., Clayette P., Dong C.Z., Dormont D., Godfroid J., *J. Med. Chem.*, **2000**, 43, 2149–2154.
- [7] Montalbetti, Ch. A. G. N., Falque, V., *Tetrahedron*, **2005**, 61, 10827–10852.
- [8] García J. M., García F. C., Serna F., de la Peña J. L. *High-performance aromatic polyamides. Prog. Polym Sci.*, **2010**, 5, 623–686.
- [9] Jeong H. J., Oishi Y., Kakimoto M., Imai Y., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **1990**, 28, 3293–3301.
- [10] Hsiao S. H., Lin K. H., *Polymer*, **2004**, 45, 7877–7885.
- [11] Hopkinson, M. N., Richter, C., Schedler, M., Glorius, F., *Nature*, **2014**, 510, 485-496.
- [12] Garrison, J. C., Youngs, W. J., *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 3978-4008.
- [13] Diebolt, O., Jurčík, V., Correa Da Costa, R., Braunstein, P.; Cavallo., Nolan, S . P., Slawin, A. M. Z., Cazin, C. S., *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 29, 1443-1450.
- [14] Marion, N.; Nolan, P., *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 862-892.
- [15] Leitner, S., List, M., Monkowius, U. Z. *Naturforsch.*, **2011**, 66, 1255-1260.

- [16] Kishore, R., Das, S. K., *J. Mol. Struct.*, **2013**, 1053, 38-47.
- [17] Yokozawa, T., Yokoyama, A., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 5595–5619.
- [18] Magill, A. M., McGuinness, D. S., *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 617, 546-560.
- [19] Lin, I. C. Y., Huang, R. T. W., Lee, C. S., Bhattacharyya, A., Hwang, W. S., Lin, I. J. B., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 3561-3598.
- [20] Garrison, J. C., Youngs, W. J., *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 3978-4008.
- [21] Wang, H. M. J., Lin, I. J. B., *Organometallics*, **1998**, 17, 972.
- [22] Ling, X., Schaeffer, N., Roland, S., Pileni, M. P., *Langmuir*, **2013**, 29, 12647-12656.
- [23] Eloy, L., Jarrouse, A.-S., Teyssot, M.-L., Gautier, A., Morel, L., Jolival, C., Cresteil, T., Roland, S., *Chem. Med. Chem.*, **2012**, 7, 805-814.
- [24] Iqbal, M. A., Umar, M. I., Haque, R. A., Khadeer Ahamed, M. B., Asmawi, M. Z. Bin., Majid, A. M. S. A., *J. Inorg. Biochem.*, **2015**, 146, 1-13.
- [25] Aher, S., Das, A., Muskawar, P., Osborne, J., Bhagat, P., *J. Mol. Liq.*, **2017**, 233, 270-277.
- [26] Liu, Y. F., Wang, Z., Shi, J.-W., Chen, B.-L., Zhao, Z.-G., Chen, Z., *J. Org. Chem.*, **2015**, 80, 12733-12739.
- [27] Lin, I. J. B., Vasam, C. S., *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 642-670.
- [28] Ray, S., Mohan, R., Singh, J. K., Samantaray, M. K., Shaikh, M. M., Panda, D., Ghosh, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 15042-15053.
- [29] Visbal, R., Ospino, I., López-de-Luzuriaga, J. M., Laguna, A., Gimeno, M. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 4712-4715.
- [30] de Frémont, P., Scott, N. M., Stevens, E. D., Ramnial, T., Lightbody, O. C., Macdonald, C. L. B., Clyburne, J. A. C., Abernethy, C. D., Nolan, S. P. *Organometallics*, **2005**, 24, 6301-6309.
- [31] Banerjee, D., Buzas, A. K., Besnard, C., Kündig, E. P., *Organometallics*, **2012**, 31,

8348-8354.

[32] Michalska, M., Grela, K., *Synlett.*, **2015**, 27, 599-603.

[33] Nolan, S. P., *Acc. Chem. Res.*, **2011**, 44, 91-100.

[34] Veenboer, R. M. P., Dupuy, S., Nolan, S. P., *Am. Chem. Soc. Cat.*, **2015**, 5, 1330-1334.

[35] Santoro, O., Collado, A., Slawin, A. M. Z., Nolan, S. P., Cazin, C. S., *J. Chem. Commun.*, **2013**, 49, 10483-10485.

[36] Lake, B. R. M., Willans, C. E., *Organometallics*, **2014**, 33, 2027-2038.

[37] Diez-González, S., Stevens, E. D., Scott, N. M., Petersen, J. L., Nolan, S. P., *Chem. A Eur. J.*, **2008**, 14, 158-168.

[38] Herrmann, W. A., *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 2602-2605.

[39] Wang, T., Liu, L., *Transit. Met. Chem.*, **2018**, 43, 347-353.

[40] Chacón-García L., Martínez R., *Eur. J. Med. Chem.*, **2001**, 36, 731-736.

[41] Perrin, D., Armarego, W., *Purification of laboratory Chemicals*, New York, EUA: Pergamon, **1988**.

[42] a) Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, T., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery Jr, J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, N. J., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J.,

Fox, D. J., *GAUSSIAN 09, Revision B.01*, **2011**, Gaussian, Inc., Wallingford, CT. b) Andrae, D., Häußermann, U., Dolg, M., Stoll, H., Preuß, H., *Theor. Chim.*, **1990**, 77, 123-141 c) Becke, A. D., *Phys. Rev.*, **1988**, 38, 3098-3100. d) Perdew, J. P., *Phys. Rev.*, **1986**, 33, 8822-8824 e) Weigend, F., Ahlrichs, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 7, 3297-3305 f) Falivene, L., Credendino, A., Poater, R. A., Petta, A., Serra, L., Oliva, R., Scarano, V., Cavallo, L., *Organometallics*, **2016**, 35, 2286-2293. g) Cavallo, L., *SambVca-A tool to calculate the buried volume of ligands*. <https://www.molnac.unisa.it/OMtools/sambvca2.0/index.html>

[43] Pretsh, E., Bühlmann, P., Badertscher, M., *Structure Determination of Organic Compounds*, 4th ed. Ed. Springer, **2008**.

[44] Alvarez, S., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 8617-8636.

[45] Maftai, C. V., Fodor, E., Jones, P. G., Freytag, M., *Eur. J. Med. Chem.*, **2015**, 101, 431-441.

[46] Clavier, H., Nolan, S. P., *Chem. Commun*, **2010**, 46, 841-861.

[47] González-Abrego, D. O., Zuno-Cruz F. J., Carpio-Granillo, M., Andrade-López, N., Cruz-Borbolla, J., Martínez-Macías, C., Mendoza-Espinosa, D., Rosales-Hoz, M. J., Leyva, M. A., Torres-Lubián, J. R., López-Jiménez, V., J., Sánchez-Cabrera, G., *Polyhedron*, **2017**, 137, 97-111.

IX. ANEXOS

Tabla A1: Datos cristalográficos y de colección del compuesto 3.

Compuesto	3
Fórmula química	$C_{24}H_{26}Ag_2Cl_6N_6O_4$
Peso molecular	890.95
Tamaño del cristal [mm]	0.45 x 0.39 x 0.29
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a, [Å]	4.2065 (9)
b, [Å]	30.740 (7)
c, [Å]	12.332 (3)
β, [°]	92.817 (7)
V [Å³]	1592.7 (6)
Z	2
ρ (calculada) [g/cm³]	1.858
Eficiencia absorción, [mm⁻¹]	1.774
F(000)	880.0
Intervalo de índices	$-5 \leq h \leq 5, -40 \leq k \leq 40, 0 \leq l \leq 16$
θ_{min} [°]	2.6
θ_{max} [°]	28.3
Temperatura [K]	130(2)
Radiación MoKα	$\lambda = 0.71073$
Reflexiones colectadas	3784
Reflexiones independientes	3784 ($R_{int}=0.123$)
Restricciones/parámetros	0/192
GOOF en F²	1.15
Índice R final	0.089
wR2 final	0.204
Pico residual más largo [e/Å³]	1.86

Tabla A1: Datos cristalográficos y de colección del compuesto 4a.

Compuesto	4a
Fórmula química	C ₁₁ H ₁₁ AuClN ₃ O ₂
Peso molecular	449.64
Tamaño del cristal [mm]	0.34 x 0.21 x 0.11
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbcn
a, [Å]	21.5037 (17)
b, [Å]	8.2502 (6)
c, [Å]	14.4830 (11)
β, [°]	90
V [Å³]	2569.4 (3)
Z	8
ρ (calculada) [g/cm³]	2.325
Eficiencia absorción, [mm⁻¹]	11.656
F(000)	1680.0
Intervalo de índices	-29 ≤ h ≤ 29, -11 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 19
θ_{min} [°]	2.6
θ_{max} [°]	28.8
Temperatura [K]	143
Radiación MoK_α	λ = 0.71073
Reflexiones colectadas	73077
Reflexiones independientes	3345 (R _{int} =0.144)
Restricciones/parámetros	0/164
GOOF en F²	1.11
Índice R final	0.020
wR2 final	0.049
Pico residual más largo [e/Å³]	0.66

IX. 1. Espectros de masas

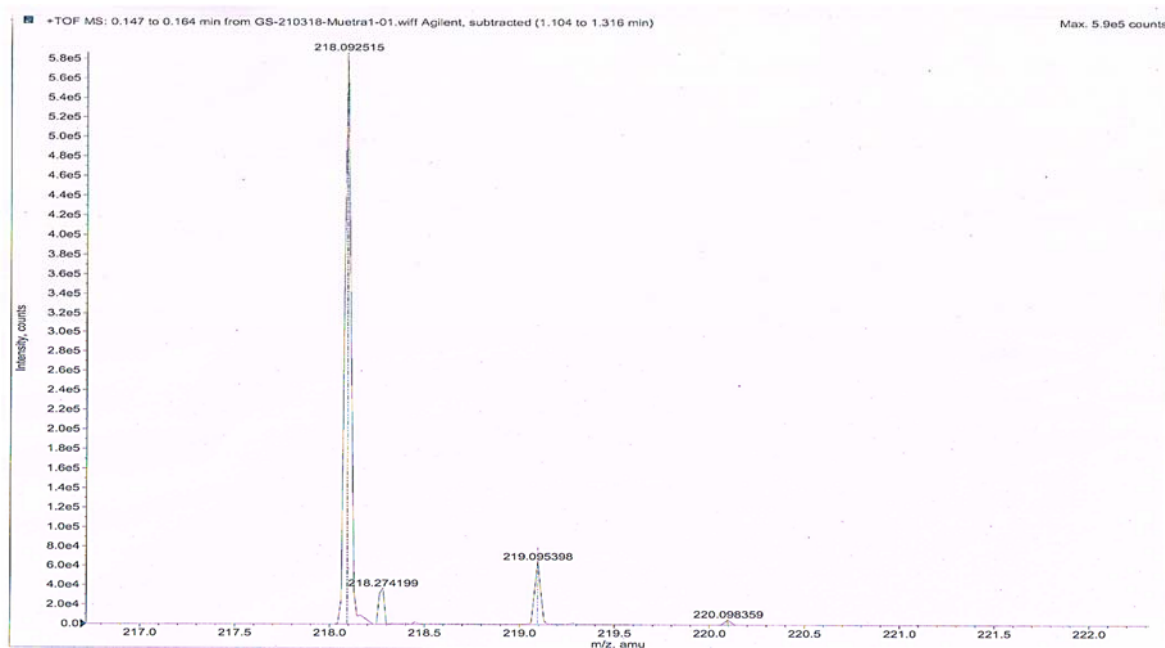


Figura IX.1. Espectro de masas del compuesto 1.

Elemental composition calculator				
Target m/z:	+218.0925	amu		
Tolerance:	+3.0000	ppm		
Result type:	Elemental			
Max num of results:	1000			
Min DBE:	-0.5000	Max DBE:	+100.0000	
Electron state:	Even			
Num of charges:	1			
Add water:	N/A			
Add proton:	N/A			

	Elements	Min Number	Max Number
1	C	0	50
2	H	0	50
3	N	0	10
4	O	0	10

	Formula	Calculated m/z (amu)	mDa Error	PPM Error	DBE
1	C11 H12 N3 O2	218.092403	0.111795	0.512606	7.5

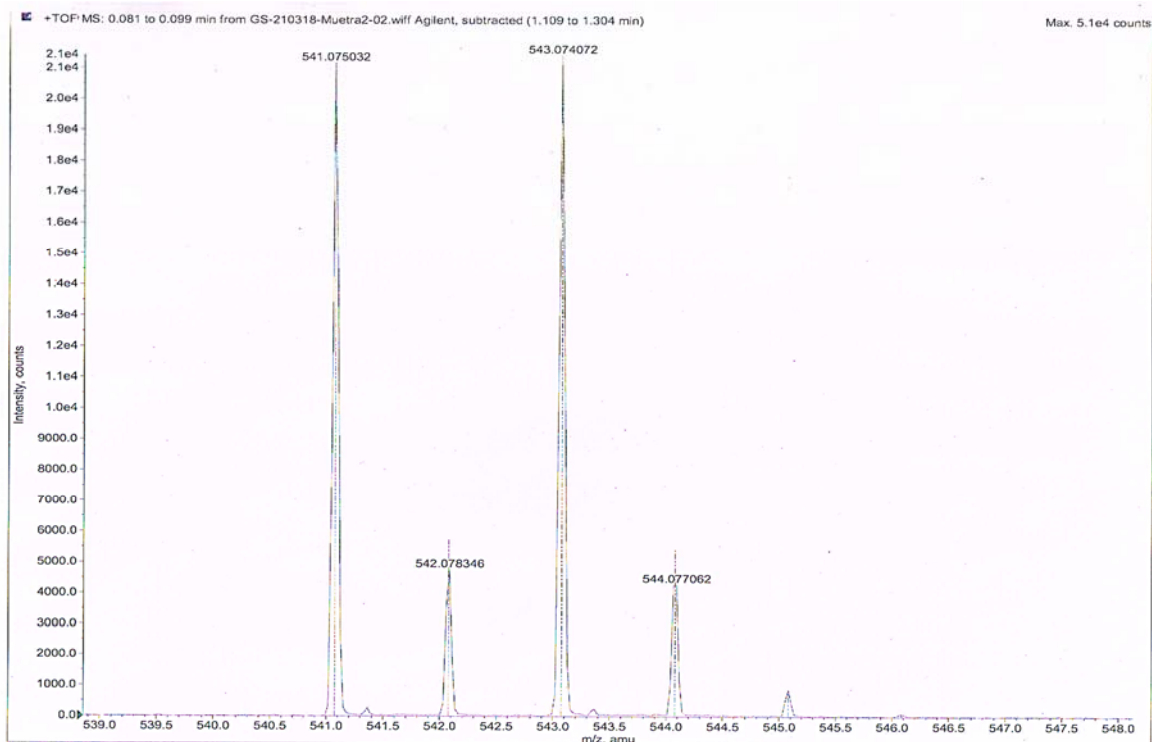


Figura IX.2. Espectro de masas del compuesto 3.

Elemental composition calculator					
Target m/z:	+541.0750	amu			
Tolerance:	+3.0000	ppm			
Result type:	Elemental				
Max num of results:	1000				
Min DBE:	-0.5000	Max DBE:	+100.0000		
Electron state:	Even				
Num of charges:	1				
Add water:	N/A				
Add proton:	N/A				

	Elements	Min Number	Max Number
1	C	0	50
2	H	0	50
3	N	0	10
4	O	0	10
5	Ag	1	2

	Formula	Calculated m/z (amu)	mDa Error	PPM Error	DBE
1	C22 H22 N6 O4 Ag	541.074799	0.232091	0.428945	14.5
2	C18 H35 N2 O3 Ag2	541.074409	0.622243	1.150013	1.5
3	C23 H18 N10 Ag	541.076137	-1.105220	-2.042635	19.5
4	C21 H26 N2 O8 Ag	541.073462	1.569403	2.900526	9.5

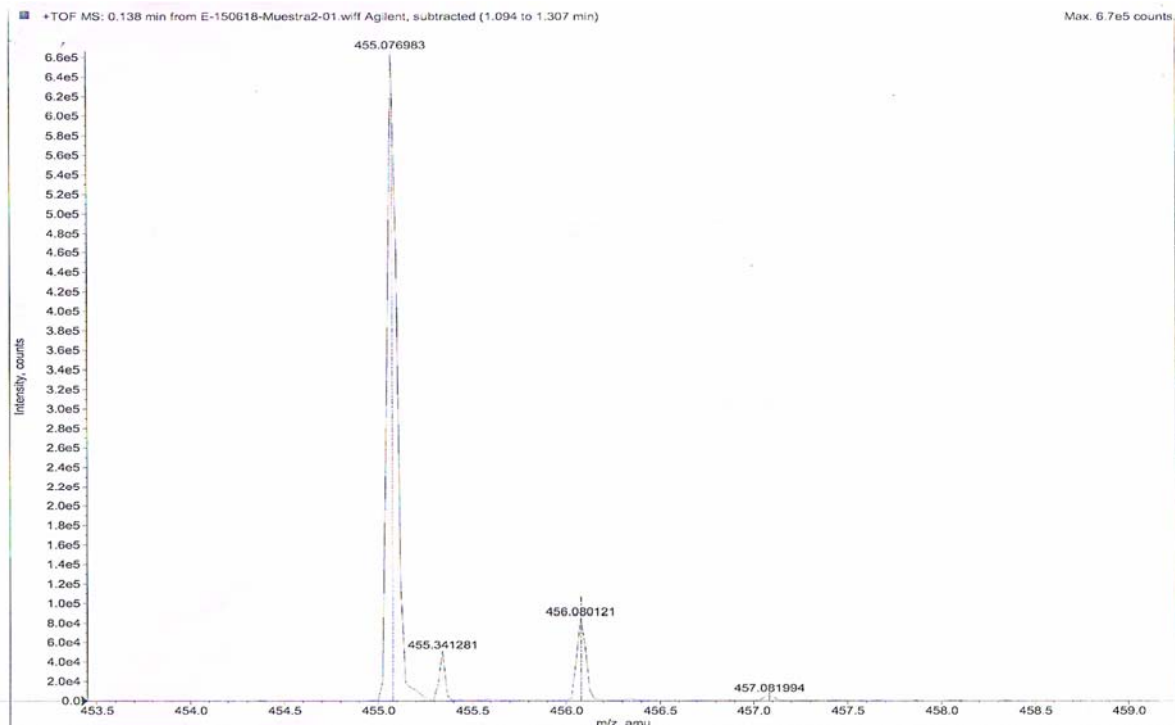


Figura IX.3. Espectro de masas del compuesto 4a.

Elemental composition calculator

Target m/z: +455.0770 amu
Tolerance: +5.0000 ppm
Result type: Elemental
Max num of results: 1000
Min DBE: -0.5000 Max DBE: +100.0000
Electron state: Even
Num of charges: 1
Add water: N/A
Add proton: N/A
File Name: E-150618-Muestra2-01.wiff

	Elements	Min Number	Max Number
1	C	0	30
2	H	0	30
3	N	0	10
4	O	0	10
5	Au	1	2

	Formula	Calculated m/z (amu)	mDa Error	PPM Error	DBE
1	C12 H18 O6 Au	455.076349	0.633020	1.391015	4.5
2	C13 H14 N4 O2 Au	455.077687	-0.704292	-1.547630	9.5
3	C9 H10 N10 Au	455.075001	1.981099	4.353324	10.5

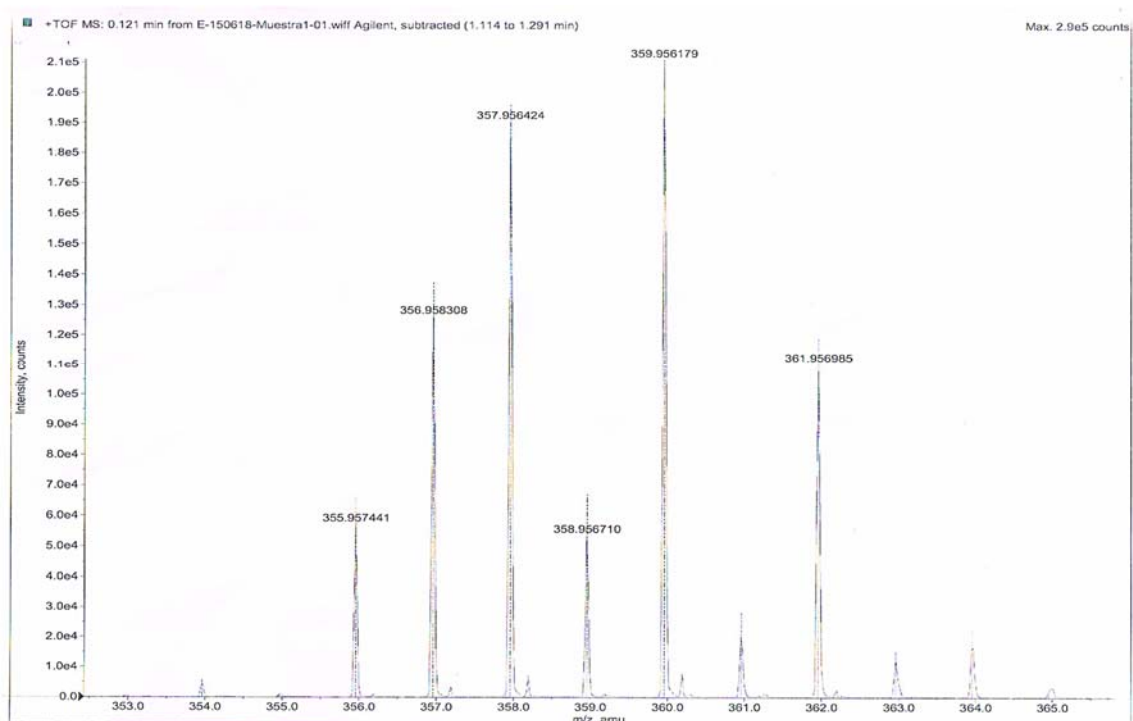


Figura IX.4. Espectro de masas del compuesto 6.

Elemental composition calculator			
Target m/z:	+357.9564	amu	
Tolerance:	+5.0000	ppm	
Result type:	Elemental		
Max num of results:	1000		
Min DBE:	-0.5000	Max DBE:	+100.0000
Electron state:	Even		
Num of charges:	1		
Add water:	N/A		
Add protein:	N/A		
File Name:	E-150618-Muestra1-01.wiff		

	Elements	Min Number	Max Number
1	C	0	25
2	H	0	25
3	N	0	6
4	O	0	5
5	Pd	1	2
6	Cl	1	2

	Formula	Calculated m/z (amu)	nDa Error	PPM Error	DBE
1	Cl1 H11 N3 O2 Cl Pd	357.956905	-0.481892	-1.346231	7.5