



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA.

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

LICENCIATURA EN QUÍMICA.

TESIS

Síntesis y caracterización de sales bencimidazólicas
funcionalizadas con el sustituyente 2,6-diclorobencilo como
precursoras de carbenos NHC de plata(I).

Para obtener el título de

LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA

Moises David Paulin Olguín

Director

Dr. Francisco Javier Zuno Cruz

Codirectora

Dra. Gloria Sánchez Cabrera

Mineral de la Reforma, Hgo.,

México., 11 de junio de 2026



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

School of Engineering and Basic Sciences

Dirección

Office of the Director

Mineral de la Reforma, Hgo., a 11 de junio de 2026

Número de control: ICBI-D/1102/2026

Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UA EH

Con Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio, le comunico que el Jurado asignado al egresado de la Licenciatura en Química **Moises David Paulin Olguin**, quien presenta el trabajo de titulación "**Síntesis y caracterización de sales bencimidazólicas funcionalizadas con el sustituyente 2,6-diclorobencilo como precursoras de carbenos NHC de plata(I)**", ha decidido, después de revisar fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; dicho trabajo en la reunión de sinodales, **autorizar la impresión del mismo**, una vez realizadas las correcciones acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente: Dra. Noemí Andrade López

Secretario: Dra. Verónica Salazar Pereda

Vocal: Dr. Francisco Javier Zuno Cruz

Suplente: Dra. Gloria Sánchez Cabrera

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

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Gabriel Vergara Rodríguez
Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo
Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P 42184
Teléfono: 52 (771) 71 720 00 Ext. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx, vergarar@uaeh.edu.mx

GVR/MMM

"Amor, Orden y Progreso"



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 de la Dra. Gloria Sánchez Cabrera

Como parte de los siguientes proyectos:

1. Desarrollo de nuevos complejos organometálicos de metales de transición derivados de ligantes *N*-heterocíclicos con potencial actividad biológica. UAEH-DIDI-DI-ICBI-Quí-21-019.
2. Estudio de compuestos metálicos macromoleculares de los grupos 8, 10, 11 y su potencial aplicación catalítica. UAEH-DIDI-DI-ICBI-Quí-21-013.
3. Proyecto PAO-2022-1389. UAEH.
4. Carbenos *N*-heterocíclicos de metales de transición: síntesis, caracterización estructural y estudio de sus aplicaciones en metalofarmacéutica. Proyecto MENR LTC-2023. CCIQS UAEM-UNAM

Con la asesoría experimental del M. en Q. Erick Vargas Hernández y la Q. Nora Anitzia Labra González.

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

Agradecimientos

Esta tesis va dedicada a mis padres y a mi familia, que siempre estuvieron apoyándome incondicionalmente durante toda la carrera. Gracias por todo, mamá y papá, por todos sus sacrificios para que pueda tener la oportunidad de seguir estudiando.

A mis amigos Daniela y Luis sin ustedes no hubiera logrado terminar la licenciatura, aprendí bastante de ustedes y, de igual manera, agradezco cada momento que pasamos juntos, cada risa, cada “ya mero queda el reporte”, cada momento de desesperación porque no pensábamos pasar y o x materia, pero las risas no faltaron.

De igual manera quiero agradecer al Dr. Francisco Javier Zuno Cruz y la Dra. Gloria Sánchez Cabrera que me permitieron trabajar en su laboratorio, su apoyo durante la realización de este proyecto, resolver mis dudas, y hacerme sentir aceptado en un nuevo ambiente nuevo para esta etapa de mi vida.

A mis compañeros de laboratorio: Nora, David, Fernando, Paola, Milton, Alfredo, Erick que estuvieron siempre para responder mis dudas, darme consejos en el laboratorio y guiarme (guía que ocupé bastante). En el poco tiempo que estuve con ustedes, puedo considerarlos amigos.

ÍNDICE

ÍNDICE	1
RESUMEN.....	3
ÍNDICE DE COMPUESTOS	4
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	5
I Marco Teórico.....	6
I.1. Introducción	6
I.2 Generalidades	8
I.2.1 Derivados de bencimidazoles y sales de bencimidazolio	8
I.2.2 Carbenos	8
I.2.3 NHC de Ag(I).....	10
I.3. Antecedentes.....	11
I.4 Objetivos	16
I.4.1 Objetivo general.....	16
I.4.2 Objetivos específicos	16
II Parte experimental	17
II.1. Materiales, Reactivos y equipos.....	17
II.2. Síntesis de las sales derivadas de bencimidazol.....	18
II.2.1 Síntesis del bromuro de 1,3-bis(2,6-diclorobencil)bencimidazolio [(Cl ₂ Bn) ₂ BzImo]Br (L1).....	18
II.2.2 Síntesis del bromuro de 1-(2,6-diclorobencil)-3-metilbencimidazolio [(Cl ₂ Bn)MeBzImo]Br (L2)	19
II.3 Síntesis de los compuestos NHC-Ag(I)	20
II.3.1 Síntesis del bromo{1-(2,6-diclorobencil)-3-metilbencimidazolil}plata(I) [AgBr{(Cl ₂ Bn)MeBzImil} (2a)	20
II.3.2 Síntesis del hexafluorofosfato de bis{1-(2,6-diclorobencil)-3- metilbencimidazolil}plata(I) [Ag{(Cl ₂ Bn)MeBzImil} ₂] (2b)	21
III. Resultados y Discusión	22
III.1 Síntesis de las sales L1 y L2.....	22

III.1.1 Síntesis del bromuro de 1,3-bis(2,6-diclorobencil)bencimidazolio [(Cl₂Bn)₂BzImo]Br (L1)	22
III.1.2 Síntesis del bromuro de 1-(2,6-diclorobencil)-3-metilbencimidazolio [(Cl₂Bn)MeBzImo]Br (L2)	22
[(Cl ₂ Bn) ₂ BzImo]Br (L1)	23
[(Cl ₂ Bn)MeBzImo]Br (L2)	23
III.2 Caracterización de las sales L1 y L2	23
III.2.1 Caracterización por IR de L1 y L2	23
III.2.2 Caracterización por RMN de ¹ H y ¹³ C{ ¹ H} de L1 y L2	25
III.2.3 Difracción de rayos X de monocristal de L1 y L2	31
III.3 Síntesis de los compuestos NHC-Ag(I)	35
III.3.1 Reactividad de la sal L1 con Ag ₂ O.	35
III.3.2 Síntesis del compuesto bromo{1-(2,6-diclorobencil)-3-metilbencimidazolil}plata(I) [AgBr{(Cl ₂ Bn)MeBzImil} (2a)	36
III.3.3 Síntesis del compuesto hexafluorofosfato de bis{1-(2,6-diclorobencil)-3-metilbencimidazolil}plata(I) [Ag{(Cl ₂ Bn)MeBzImil} ₂]PF ₆ (2b)	37
III.4 Caracterización de los complejos de Ag(I)	38
III.4.1 Caracterización por IR de 2a y 2b	38
III.4.2 Caracterización por RMN de ¹ H y ¹³ C{ ¹ H} de 2a y 2b	38
III.4.3 Caracterización por RMN de ¹⁹ F{ ¹ H} y ³¹ P{ ¹ H} de 2b	46
III.4.4 Análisis comparativo de RMN de ¹ H y ¹³ C{ ¹ H} de L1, L2, 2a y 2b	47
III.4.5 Difracción de rayos X de monocristal de 2b	48
III.5 Caracterización por espectroscopía de masas de alta resolución (ESI-HRMS) de los compuestos L1, L2, 2a y 2b.	51
IV. Conclusiones	54
V. Referencias	55
VI. Anexos	59

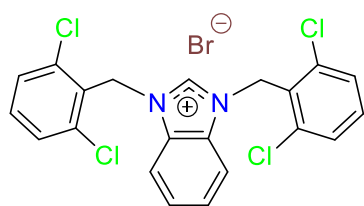
RESUMEN

En este trabajo se describe la síntesis de las sales de bromuro de 1,3-bis(2,6-diclorobencil)bencimidazolio ($[(\text{Cl}_2\text{Bn})_2\text{BzImo}]\text{Br}$, **L1**) y bromuro de 1-(2,6-diclorobencil)-3-metilbencimidazolio ($[(\text{Cl}_2\text{Bn})\text{MeBzImo}]\text{Br}$, **L2**) a partir de la reacción de bromuro de 2,6-diclorobencilo con 1*H*-bencimidazol y 1-metilbencimidazol.

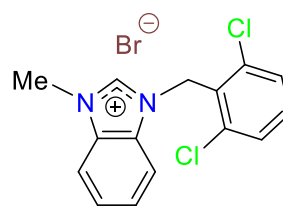
De igual manera, se reporta el estudio de la reactividad de sales **L1** y **L2** con óxido de plata(I) (Ag_2O) en donde se estableció que **L1** y **L2** actúan como ligantes. La sal **L2** permitió la síntesis del compuesto bromo{1-(2,6-diclorobencil)-3-metilbencimidazolil}plata(I) [$\text{AgBr}\{(\text{Cl}_2\text{Bn})\text{MeBzImil}\}$] (**2a**), y el intercambio de contraión en **2a** permitió la formación del complejo bis{1-(2,6-diclorobencil)-3-metilbencimidazolil}plata(I) [$\text{Ag}\{(\text{Cl}_2\text{Bn})\text{MeBzImil}\}_2]\text{PF}_6$ (**2b**).

La caracterización de todos los compuestos sintetizados se realizó mediante diferentes técnicas estructurales en solución, como la espectroscopía infrarroja y la resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en una y dos dimensiones. Los compuestos fueron caracterizados por espectrometría de masas de alta resolución (HRMS) y, además, se determinó la estructura en estado sólido de las sales **L1**, **L2** y del complejo de plata **2b** mediante difracción de rayos X de monocristal (DRX).

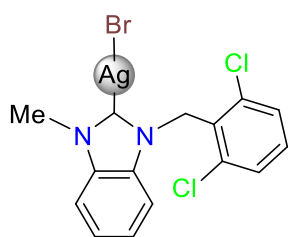
ÍNDICE DE COMPUESTOS



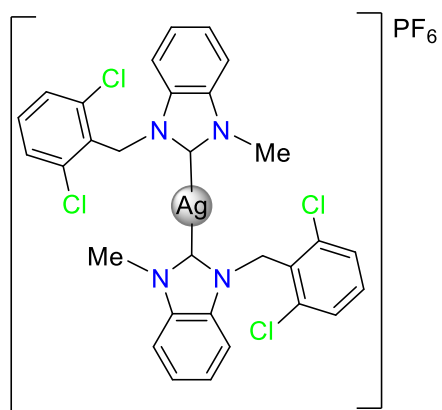
$[(\text{Cl}_2\text{Bn})_2\text{BzImo}]\text{Br}$ (**L1**)



$[(\text{Cl}_2\text{Bn})\text{MeBzImo}]\text{Br}$ (**L2**)



$[\text{AgBr}\{(\text{Cl}_2\text{Bn})\text{MeBzImil}\}]$ (**2a**)



$[\text{Ag}\{(\text{Cl}_2\text{Bn})\text{MeBzImil}\}_2]$ (**2b**)

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Símbolo o abreviatura	Definición
ACN	Acetonitrilo
ar	Arilo
BzIm	Bencimidazol
BzImil	Bencimidazolil
BzImo	Bencimidazolio
Cl₂Bn	Diclorobencil
Cy	Ciclohexilo
δ	Banda de flexión en el plano (IR)
DCM	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difracción de rayos X de monocristal
ESI	Electrospray ionization(siglas en inglés)
f	Banda de intensidad fuerte (IR)
γ	Banda de flexión fuera del plano (IR)
g	Gramos
gCOSY	Gradient Correlation Spectroscopy (siglas en inglés)
gHMBC	Gradient Heteronuclear Multiple Bond (siglas en inglés)
gHSQC	Heteronuclear Simple Quantum Coherence (siglas en inglés)
h	Horas
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry (siglas en ingles)
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
m	Banda de intensidad media (IR)
MHz	Mega Hertz
mL	Mililitros
NHC	Carbeno- <i>N</i> heterocíclico
°	Grados
°C	Grados centígrados
ppm	Partes por millón
RMN ¹³C{¹H}	Resonancia magnética nuclear de ¹³ C desacoplada de ¹ H
RMN¹H	Resonancia magnética nuclear de ¹ H
s	Señal simple en RMN
t.a.	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
v	Banda de estiramiento (IR)
Δ	Calentamiento a temperatura de reflujo

I Marco Teórico

I.1. Introducción

El bencimidazol es un compuesto aromático de estructura bicíclica en el que un anillo de benceno está fusionado con un anillo de imidazol, con los átomos de nitrógeno en las posiciones 1 y 3. Los derivados del bencimidazol poseen propiedades biológicas relevantes para su uso médico, ya que presentan características estructurales similares a las de algunas purinas naturales como la adenina o la guanina (figura 1) [1,2]. La *N*-alquilación de ambos nitrógenos del bencimidazol da lugar a una sal cuaternaria derivada de este compuesto (figura 1). De modo que el bencimidazol y sus derivados han mostrado múltiples usos en la industria, como en baterías, sensores de fluorescencia, inhibidores de enzimas y precursores para la formación de carbenos *N*-heterocíclicos (figura 2) [3].

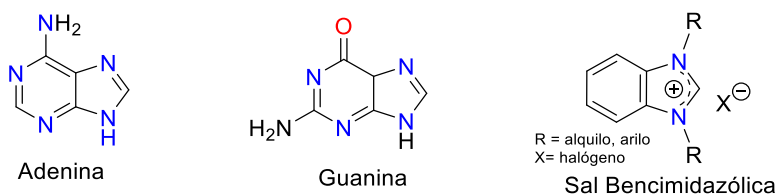


Figura 1. Estructuras de purinas y sales bencimidazólicas

Los carbenos son compuestos que poseen un carbono neutro divalente, con seis electrones en su capa de valencia, por lo que tienen un par de electrones de no enlace. Estas especies reactivas se creía que eran solo intermediarios o estados de transición, por lo que se buscó una forma de sintetizarlas y estabilizarlas para su estudio estructural y de reactividad [4]. En 1988, se reportó la síntesis de un carbeno estabilizado por sustituyentes de fósforo y silicio; años después, se sintetizó el primer carbeno *N*-heterocíclico [5].

Los carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) se distinguen por su marcada capacidad σ -donadora, atribuida a la elevada densidad electrónica localizada en el carbono carbénico estabilizado por los átomos de nitrógeno adyacentes. Esta capacidad les permite actuar como ligantes altamente eficientes hacia metales de transición. La formación de un enlace σ fuerte metal–ligante, derivado de la eficiente donación electrónica a los orbitales vacantes del metal, favorece la formación de complejos metálicos termodinámicamente estables y, en muchos casos, con propiedades estructurales y reactivas bien definidas [5].

Así, la síntesis de carbenos *N*-heterocíclicos bencimidazólicos de Ag(I) resulta de interés en el ámbito de la metalofarmacéutica, debido a la reconocida actividad biológica asociada tanto a los sistemas NHC como a los compuestos de Ag(I). La modificación estructural de los *N*-sustituyentes permite modular las propiedades electrónicas, estéricas y lipofílicas del sistema, lo que puede influir en su estabilidad y en su potencial actividad antibacteriana [2, 3, 5]. Por ello, en este proyecto se presenta la síntesis de sales derivadas de bencimidazol con el *N*-sustituyente 2,6-diclorobencilo y la formación de complejos NHC bencimidazolil de Ag(I), lo que contribuirá al diseño racional de nuevos compuestos con potencial de aplicación en metalofarmacéutica.

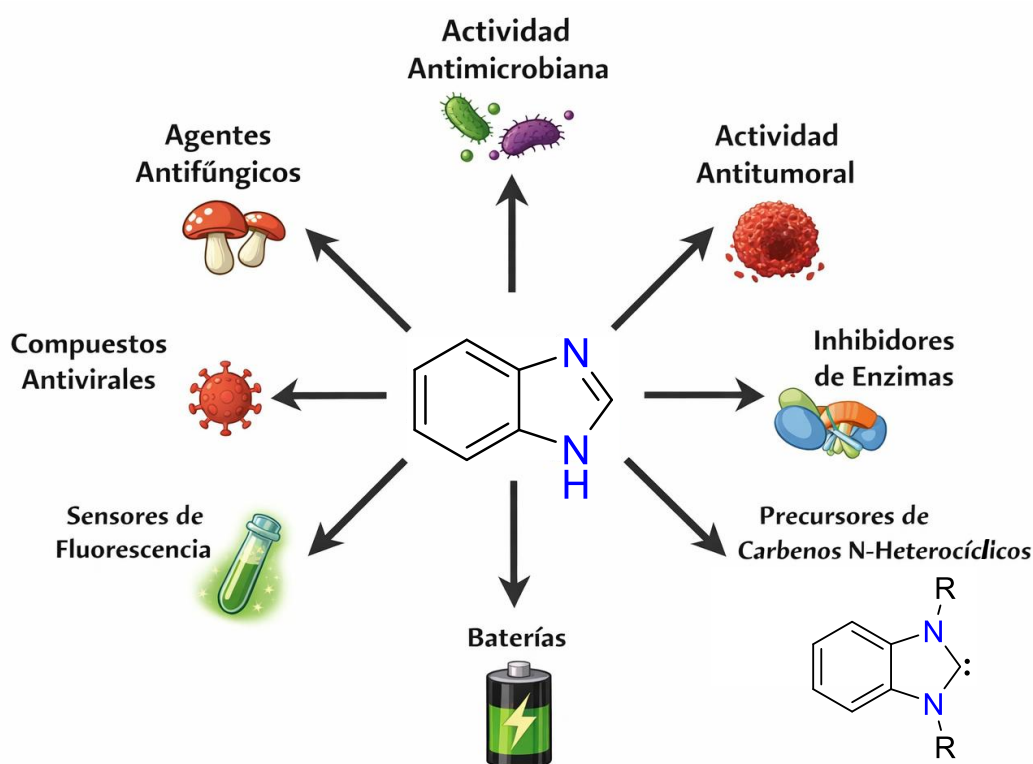


Figura 2. Usos de derivados de bencimidazol

I.2 Generalidades

I.2.1 Derivados de bencimidazoles y sales de bencimidazolio

El bencimidazol es un heterociclo aromático; su estructura es isostérica a la de las purinas, lo que facilita su interacción con ácidos nucleicos, enzimas y receptores biológicos. Esta afinidad, unida a la posibilidad de tener sustituyentes tanto en los átomos de nitrógenos como en el anillo bencénico, ha permitido desarrollar derivados con una amplia gama de actividades biológicas: anticancerígenas, antivirales, antibacterianas, antifúngicas, antiprotozoarias, antihelmínticas, antihipertensivas, antitrombóticas, antidiabéticas de tipo II, ansiolíticas y moduladoras hormonales, entre otras [2]. Uno de los primeros derivados de bencimidazol utilizados en el ámbito farmacéutico es el tiabendazol (figura 3), el cual en 1961 se reporta su síntesis, un compuesto antihelmíntico sin toxicidad adversa. Este compuesto tiene una gran relevancia en el tratamiento y prevención de la helmintiasis [6].

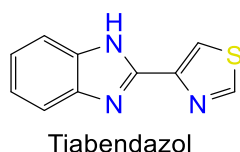


Figura 3: Tiabendazol medicamento derivado de bencimidazol

Las sales de bencimidazolio, es decir, los cationes bencimidazolio *N,N*-cuaternizados, son igualmente importantes porque actúan como precursores directos de carbenos *N*-heterocíclicos (bencimidazolilidenos) y como sales de amonio cuaternario de alto interés en materiales. Estos cationes, funcionalizados con cadenas alquílicas, grupos arilo, fosfonio, alcoxi carbonilo o fragmentos quirales, se han utilizado como precursores de líquidos iónicos, electrolitos en baterías, componentes de celdas solares, sensores fluorescentes, catalizadores bifuncionales y materiales con propiedades ópticas no lineales mejoradas, además de presentar en sí mismos actividad inhibitoria frente a enzimas metabólicas [3].

I.2.2 Carbenos

Un carbeno es una especie orgánica neutra en la que un átomo de carbono es divalente y posee únicamente seis electrones en su capa de valencia [7]. Este carbono posee un par de electrones de no enlace y un orbital vacío, y puede adoptar dos estados de espín: triplete, cuando el par de electrones están desapareados en orbitales distintos y singulete cuando el par de electrones está

apareado en el mismo orbital (figura 4). La geometría suele ser angular y la diferencia de energía entre singlete y triplete depende fuertemente de los sustituyentes, esa diferencia es crítica, porque controla su reactividad y su tendencia a dimerizarse o a descomponerse [4].

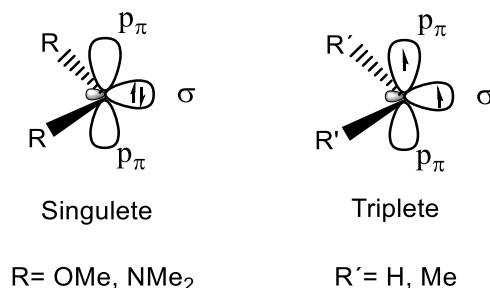


Figura 4: carbeno singlete y triplete

Los carbenos generados a partir de diazocompuestos o haloformos existen como especies triplete de vida corta, que se comportan como intermediarios en reacciones de ciclopropanación o de inserción C-H [7]. En cambio, los carbenos en estado singlete son estabilizados por heteroátomos, como los carbenos *N*-heterocíclicos (NHC), los carbenos cíclicos alquil-amino (CAAC), pueden ser lo bastante estables como para aislarse y almacenarse, por la donación π de los pares libres del nitrógeno u otros heteroátomos hacia el orbital vacío del carbono carbénico y por la protección estérica de sustituyentes voluminosos [4].

Los carbenos se clasifican en dos grandes tipos: carbenos de Fischer y de Schrock. Los de Fischer son complejos con ligantes electrofílicos; se unen a metales en estados de oxidación bajos y contienen ligantes donadores δ y aceptores π . El carbeno suele tener sustituyentes donadores π como alcóxidos o aminos. Mientras que en los carbenos de Schrock el carbono carbénico es nucleofílico, se encuentra unido a metales de transición con altos estados de oxidación y con sustituyentes fuertemente donadores (figura 5) [8].



Figura 5: Complejos carbénicos de tipo Fischer y Schrock

I.2.3 NHC de Ag(I)

Los complejos de carbenos *N*-heterocíclicos de plata (NHC-Ag) ocupan un lugar importante en la química organometálica por su papel como agentes de transmetalación debido a la labilidad del enlace Ag-C. Se obtienen por la desprotonación *in situ* de sales de imidazolio o bencimidazolio con óxido de plata u otros precursores básicos de Ag(I), bajo condiciones suaves y con altos rendimientos, lo que ha convertido a la llamada ruta de la plata en el método estándar para acceder a una amplia familia de NHC metálicos. Estos complejos muestran una gran diversidad estructural, lo que los convierte en excelentes precursores de complejos de Au, Cu, Pd, Rh o Ru mediante reacciones de transmetalación [9, 10].

Aparte de su relevancia como agentes de transmetalación, los NHC-Ag constituyen una nueva clase de antibióticos metálicos con actividad frecuentemente superior a la de las sales de plata convencionales. Complejos de tipo pinza hidroalquilados derivados de sales de azolio dicatiónicas y sistemas derivados de xantinas (figura 6) muestran concentraciones mínimas inhibitorias (CMI) frente a bacterias Gram positivas y Gram negativas que igualan o superan las del AgNO₃ o la sulfadiazina de plata (figura 6), a pesar de contener menos plata libre en solución, lo cual se atribuye a una liberación lenta y sostenida de especies de Ag⁺ activas procedentes de un complejo mucho más estable [11].

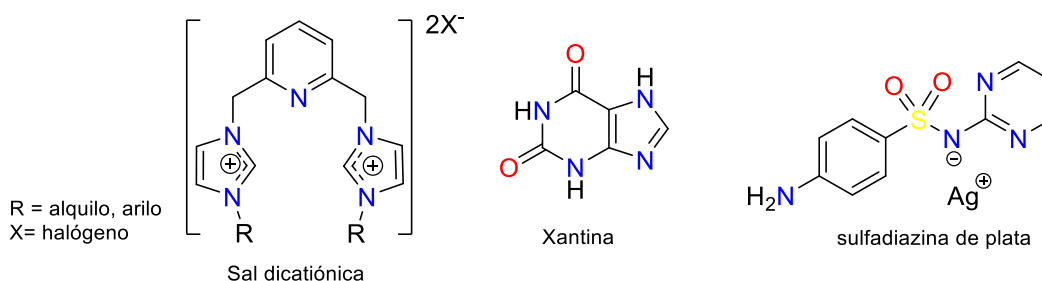


Figura 6: Estructura de una sal imidazólica dicatiónica, de la xantina y de la sulfadiazina de plata

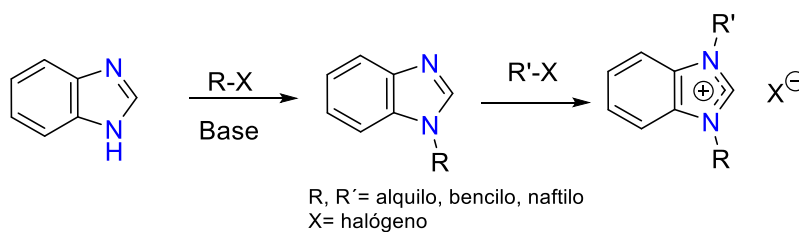
Los NHC-Ag son compuestos que han establecido un vínculo entre la química sintética básica y las áreas de la salud y de las ciencias de los materiales debido a su potencial de aplicación. Los NHC-Ag han demostrado la posibilidad de modular las propiedades electrónicas, estéricas y la lipofilicidad mediante la inclusión de muy diversos sustituyentes en los átomos de nitrógeno, lo que permite cambiar la fuerza del enlace Ag-C y con esto la velocidad de liberación de iones Ag⁺, lo que afecta su permeabilidad en medios biológicos; todos estos son parámetros críticos que se han propuesto para maximizar la eficacia antibacteriana y minimizar su toxicidad [10, 12]. Desde el punto de vista sintético, su papel como agentes de transmetalación hacia complejos de Au(I),

Cu(I) y Pd(II) ha facilitado la formación de nuevos complejos metálicos, lo que ha influido en la expansión de los NHC como ligantes en la formación de catalizadores o en la química de superficies [7, 12]. En conjunto, la versatilidad sintética de los NHC-Ag, sus propiedades antimicrobianas y su capacidad de integración en plataformas poliméricas o sólidas hacen de estos compuestos una familia de complejos metálicos de gran importancia estratégica tanto en investigación básica como en el desarrollo tecnológico.

I.3. Antecedentes

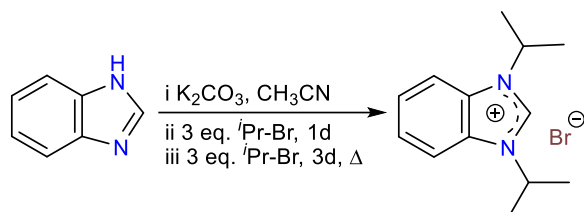
Los bencimidazoles son heterociclos formados por la fusión de un anillo de seis miembros con un anillo de imidazol en las posiciones 4 y 5 [13]. Por su parte, la síntesis de sales de bencimidazolio ha sido ampliamente estudiada, especialmente en el ámbito farmacológico, debido a sus diversas actividades biológicas, entre las que destacan sus propiedades anticancerígenas, antitumorales, antiinflamatorias, [14, 15], antimicrobianas y en particular, por sus propiedades antibacterianas [16, 17].

Por otro lado, las sales de bencimidazol son precursores relevantes para la formación de carbenos NHC metálicos; el método más utilizado para la síntesis de sales de bencimidazolio es la cuaternización directa del nitrógeno piridínico del núcleo de bencimidazol mediante una reacción de sustitución nucleofílica de tipo S_N2 [17]. En este proceso, el bencimidazol actúa como nucleófilo frente a agentes alquilantes electrofílicos, tales como haluros de alquilo, en presencia de bases como K_2CO_3 , NaOH o NaH, que facilitan la deprotonación del N-H, y se emplean disolventes como acetona, DMF o acetonitrilo a 50-80 °C durante 8-24 h. El segundo paso implica la cuaternización del *N*-alquilbencimidazol con un segundo haluro de alquilo en DMF, dioxano o acetonitrilo a 80 °C durante 24-48 h, lo que produce la sal de bencimidazolio correspondiente (ver esquema 1). Esta metodología es altamente versátil, lo que permite incorporar diversos sustituyentes alquílicos, bencílicos y naftílicos, es decir, grupos funcionales que permiten modular las propiedades electrónicas y estéricas de las sales obtenidas [10,12,18].



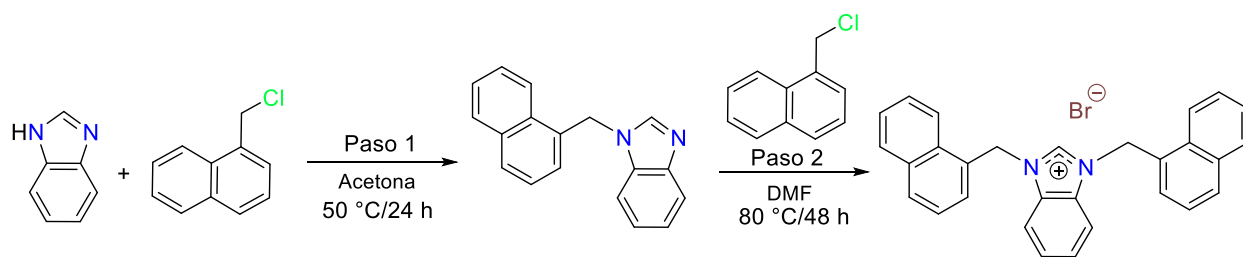
Esquema 1: Síntesis de sales de bencimidazolio

Se ha descrito la síntesis de una sal de bencimidazolio simétrica, para la cual se emplearon K_2CO_3 como base y CH_3CN como disolvente (ver esquema 2). El compuesto obtenido se empleó como precursor para la generación de carbenos *N*-heterocíclicos de paladio. Estos complejos demostraron su utilidad como catalizadores en diversas transformaciones, destacando su eficiencia y estabilidad en sistemas catalíticos basados en metales de transición [19].



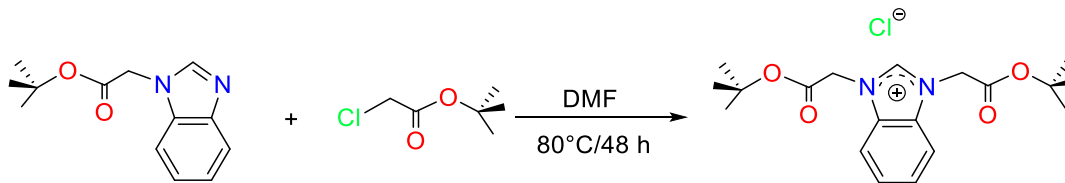
Esquema 2. Síntesis del bromuro de 1,3-diisopropilbencimidazolio.

Se ha descrito la síntesis de sales de bencimidazolio simétricas empleando como base K_2CO_3 y acetona como disolvente (ver esquema 3). La sal sintetizada se utilizó como precursor para la formación de carbenos *N*-heterocíclicos de plata y oro, que, a su vez, se emplearon en pruebas antibacterianas [20].



Esquema 3. Síntesis del cloruro de 1,3-bis(naftale N -1-ilmetil)bencimidazolio.

Por otro lado, la síntesis del compuesto cloruro de 1,3-bis(2-*tert*-butoxi-2-oxoetil)bencimidazolio se realizó a partir del compuesto monosustituido acetato de 2-(1*H*-bencimidazol-1-il)-*tert*-butil, que se hizo reaccionar con cloroacetato de *tert*-butilo, en una estequiometría 1:1 en DMF a 80 °C por 48 h (ver esquema 4) [21].



Esquema 4. Síntesis del cloruro de 1,3-bis(2-*tert*-butoxi-2-oxoetil)bencimidazolio.

Por otro lado, los carbenos fueron considerados durante más de un siglo como especies altamente reactivas e inestables, y solo se propuso su existencia como intermediarios de reacción desde los primeros intentos de síntesis por Dumas en 1835. El trabajo pionero de H.-W. Wanzlick, en la década de 1960, estableció las bases teóricas para la estabilización de carbenos mediante heteroátomos adyacentes, demostrando que los átomos de nitrógeno donadores π podían estabilizar el centro carbénico, aunque no logró aislar carbenos libres estables [5].

En 1991 se aisló el primer carbeno *N*-heterocíclico estable y cristalino (figura 7), desafiando la creencia convencional de que estos compuestos no podrían aislarse [7].

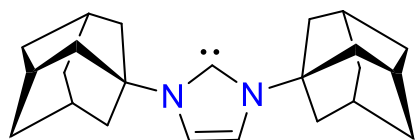
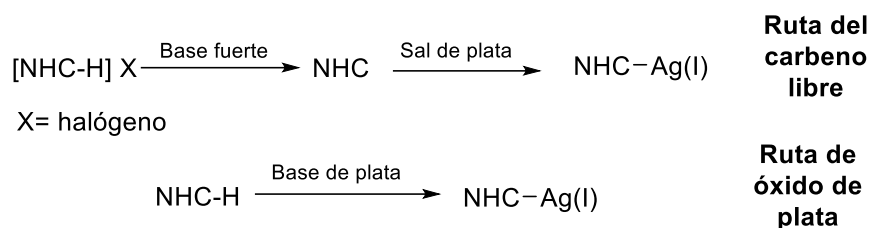


Figura 7: Primer carbeno NHC aislado por Arduengo.

La primera síntesis de complejos NHC-Ag(I) fue reportada por Arduengo en 1993 mediante la ruta del carbeno libre, que implica dos pasos separados: primero, la generación del carbeno libre estable mediante desprotonación de sales de imidazolio con bases fuertes como KH o K^tBu bajo condiciones inertes, seguida de la coordinación del carbeno aislado con sales de plata como AgOTf [9]. Aunque este método proporcionó la primera ruta de síntesis de complejos NHC-Ag(I), presenta limitaciones significativas debido a la sensibilidad de los carbenos libres al aire, a la humedad y a la temperatura, lo que implica su manipulación bajo atmósfera inerte, además de estar limitado a carbenos con sustituyentes voluminosos estabilizadores. Esta primera metodología demostró la viabilidad de la formación de complejos NHC-Ag(I), pero su aplicabilidad práctica estaba limitada por las estrictas condiciones operativas requeridas [11].

En 1998 se introduce la técnica o ruta de óxido de plata, en la que el óxido de plata actúa simultáneamente como base suave y como fuente metálica para generar los complejos mediante desprotonación de la sal azólica y metalación *in situ*. Esta metodología presenta ventajas extraordinarias: no requiere el aislamiento del carbeno libre; las reacciones pueden realizarse al aire sin un pretratamiento exhaustivo de disolventes; la desprotonación ocurre selectivamente en la posición C2-carbénica y tolera grupos funcionales sensibles, como los hidrógenos ácidos en cadenas laterales [9]. La reacción se realiza mezclando la sal de imidazolio o de bencimidazolio con Ag₂O suspendido en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente, monitoreando la progresión mediante la desaparición gradual de la suspensión de Ag₂O, lo que da lugar a complejos que pueden

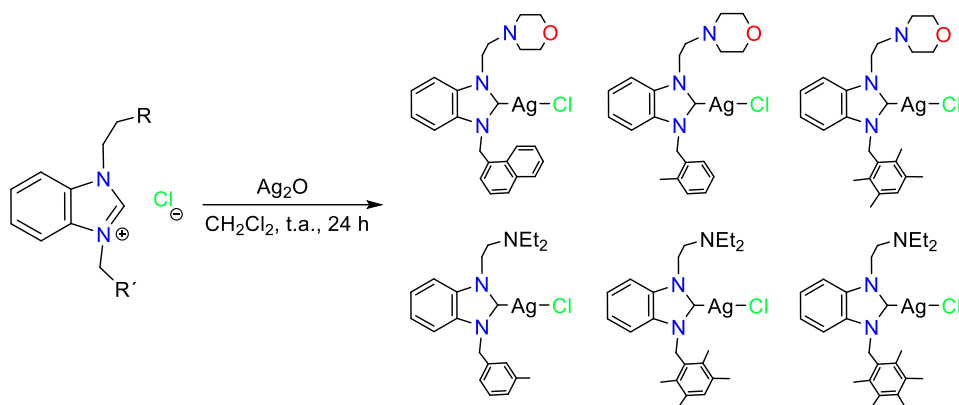
adoptar estructuras iónicas $[\text{Ag}(\text{NHC})_2]^+[\text{AgX}_2]^-$ o neutras $[\text{AgX}(\text{NHC})]$ según el contraión utilizado (esquema 5) [22].



Esquema 5: Rutas de síntesis de NHC de plata (I)

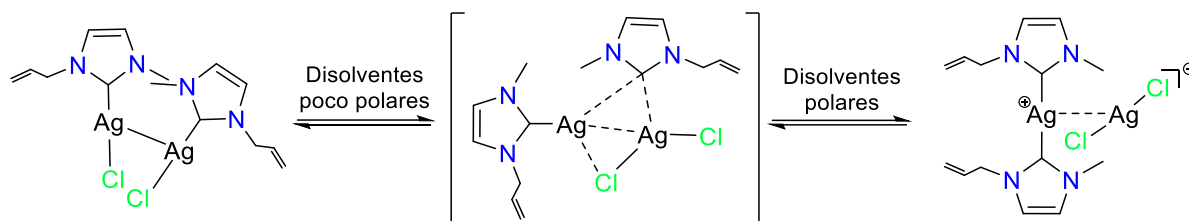
Actualmente, el uso de Ag_2O en la síntesis de complejos NHC-Ag ha sido ampliamente estudiado.

Se ha descrito la síntesis de una serie de carbenos NHC-Ag a partir de sales de bencimidazolio en presencia de Ag_2O , bajo las condiciones mostradas en el esquema 7. Los compuestos obtenidos fueron evaluados como agentes antibacterianos frente a cepas de *S. aureus*, *E. faecalis*, *P. aeruginosa* y *E. coli*, mediante el método de concentración mínima inhibitoria (MIC) para determinar su eficacia [24].



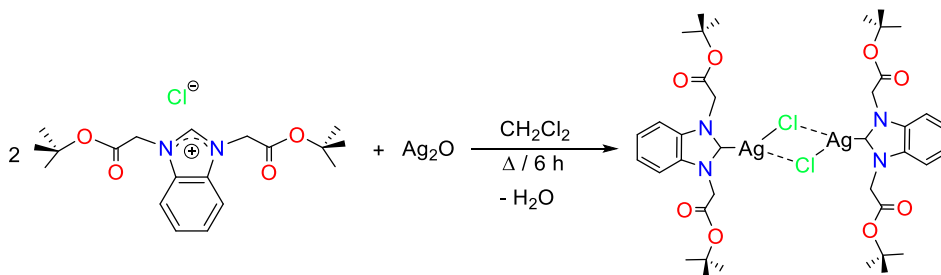
Esquema 7. Síntesis de cloro NHC de Ag (I) derivados de bencimidazolio.

En el grupo de investigación se ha descrito la obtención de una serie de carbenos de plata a partir de sales de imidazolio asimétricas en presencia de este reactivo. En la mayoría de los casos se formaron especies de estructuras biscarbénicas; sin embargo, también se aisló el compuesto con estructura monocarbénica del tipo $[(\text{kC-C}_7\text{N}_2\text{H}_{10})_2\text{Ag}][\text{AgCl}_2]$. Para este último se propone la existencia de un equilibrio dinámico entre ambas formas (esquema 6) [23].



Esquema 6. Propuesta mecanística para la obtención de $[(kC-C_7N_2H_{10})_2Ag][AgCl_2]$.

Asimismo, se ha llevado a cabo la síntesis del compuesto metálico de plata di- μ -clorobis{1,3-bis{(2-*tert*-butoxi-2-oxoil)bencimidazolil}plata(I)}, que se obtuvo de la reacción de desprotonación de la sal de imidazolio $[(AcOt-^tBut)_2BzIm][Cl]$ y en presencia de Ag_2O en una estequiometría 2:1 respectivamente, bajo las condiciones que se muestran en el esquema 8 [21].



Esquema 8. Síntesis del dímero $[Ag(\mu-Cl)(1,3-AcOt-^tBut)_2BzIm]_2$

Con base en los antecedentes, se propone sintetizar y evaluar la reactividad de carbenos N-heterocíclico bencimidazólicos de $Ag(I)$ derivados de bencimidazol debido a su notable versatilidad química. Desde el punto de vista estructural, el núcleo bencimidazólico confiere mayor rigidez y capacidad de modulación electrónica que otros sistemas NHC, lo que permite ajustar con precisión las propiedades donadoras del ligante. Esto influye directamente en la estabilidad y la reactividad de los complejos metálicos formados. Además, los NHC derivados de bencimidazol han mostrado una alta estabilidad térmica y química, lo que los hace atractivos como catalizadores en procesos orgánicos y organometálicos. Por otra parte, existe un creciente interés en el ámbito biomédico, ya que muchos de estos complejos presentan actividad biológica relevante, incluida la antibacteriana y la anticancerígena. Esta combinación de estabilidad, modulación de sus propiedades y actividad biológica posiciona a los NHC bencimidazólicos como compuestos con un alto potencial de aplicación en diversas áreas. Por ello, se plantearon los siguientes objetivos.

I.4 Objetivos

I.4.1 Objetivo general

Sintetizar carbenos NHC de Ag(I) a partir de sales de bencimidazolio 2,6-diclorobencil sustituidas para evaluar sus características estructurales y su estabilidad.

I.4.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar la sal simétrica de bromuro de 1,3-bis(2,6-diclorobencil)bencimidazolio (**L1**), a partir de *1H*-bencimidazol y del bromuro de 2,6-diclorobencilo.
2. Sintetizar la sal asimétrica de bromuro de 3-(2,6-diclorobencil)-1-metilbencimidazolio (**L2**) a partir de 1-metilbencimidazol y el bromuro de 2,6-diclorobencilo.
3. Estudiar la reactividad de las sales **L1** y **L2** con Ag₂O para la formación de carbenos NHC-Ag(I).
4. Caracterizar los compuestos sintetizados mediante técnicas espectroscópicas, como RMN de ¹H y ¹³C{¹H}, infrarroja y espectrometría de masas de alta resolución (HRMS), y en estado sólido mediante DRX de monocristal, cuando sea posible.

II Parte experimental

II.1. Materiales, Reactivos y equipos

En la síntesis de todos los compuestos se utilizaron técnicas de Schlenk. Todos los disolventes se secaron y purificaron antes de su uso [25]. Todos los reactivos utilizados fueron de grado reactivo Merck® y se emplearon sin purificación previa.

El punto de fusión se midió en capilares de vidrio al aire en un aparato de punto de fusión Stuart SMP10 (Reino Unido) sin corrección.

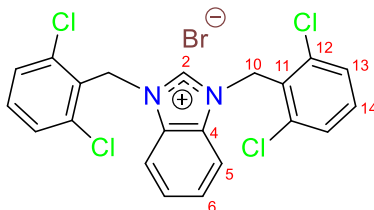
Los espectros de IR se obtuvieron en un equipo PerkinElmer Spectrum IR en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando muestras sólidas sobre una placa base ATR de diamante.

Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se obtuvieron en un espectrómetro Bruker 400 MHz, que opera a 400 MHz para ^1H y 100 MHz para ^{13}C en DMSO-d_6 a temperatura ambiente, con TMS como referencia interna.

Los datos de difracción de rayos X (DRX) de monocristal para los compuestos **L1**, **L2** y **2b** se registraron en un difractómetro Oxford Diffraction CCD Gemini, utilizando radiación Mo-K_α monocromática con grafito. Las imágenes se adquirieron con un escáner Omega y se integraron en SAINT; los datos se integraron, escalaron, ordenaron y promediaron mediante el paquete de software CrysAlis. Las estructuras de **L1**, **L2** y **2b** se resolvieron con el programa de solución de estructuras SHELXT [26] mediante métodos directos y se refinó con el paquete de refinamiento SHELXL [27] mediante minimización de mínimos cuadrados con Olex [28].

II.2. Síntesis de las sales derivadas de bencimidazol

II.2.1 Síntesis del bromuro de 1,3-bis(2,6-diclorobencil)bencimidazolio [(Cl₂Bn)₂BzImo]⁺Br⁻ (L1)



La síntesis de la sal **L1** se realizó en dos pasos: En un matraz Schlenk de 50 mL se hicieron reaccionar 100.0 mg (0.8464 mmol) de bencimidazol, 203.1 mg (0.8465 mmol) de bromuro de 2,6-diclorobencilo y 175.5 mg (1.2698 mmol) de K₂CO₃ en 4 mL de acetona (CH₃COCH₃) a 50 °C por 24 h. Finalizado el tiempo de reacción la solución se filtró con cánula y se evaporó el disolvente a vacío, obteniendo un líquido viscoso marrón [(Cl₂Bn)BzIm]⁺ (M1). Posteriormente, **M1** se hizo reaccionar *in situ* con un equivalente 203.1 mg (0.8465 mmol) de bromuro de 2,6-diclorobencilo, en 4 mL de acetonitrilo (CH₃CN) seco a 80 °C por 24 h. Transcurrido el tiempo de reacción, el disolvente se evaporó a presión reducida, y se realizaron lavados con éter etílico (3×3 mL) para eliminar el compuesto **M1** que no reaccionó. El sólido blanco resultante corresponde a la sal [(Cl₂Bn)₂BzImo]⁺Br⁻ (**L1**) con un rendimiento del 77% (336.4 mg).

Puntos de fusión: 253 °C

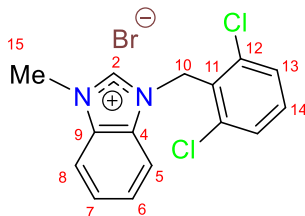
Datos espectroscópicos:

RMN de ¹H (DMSO-d₆, 400 MHz) δ (ppm): 9.94 (1H, s, H²), 7.83 (2H, AA', H⁵), 7.70 (2H, BB', H⁶), 7.67 (4H, B₂, H¹³), 7.57 (2H, A, H¹⁴), 6.00 (4H, s, H¹⁰).

RMN de ¹³C{¹H} (DMSO-d₆, 100 MHz) δ (ppm): 143.9 (C²), 136.1 (C¹²), 132.7 (C¹⁴), 131.0 (C⁴), 129.9 (C¹³), 127.9 (C¹¹), 127.4 (C⁶), 113.7 (C⁵), 46.8 (C¹⁰).

IR (ν̄, cm⁻¹): 3024 (m, ν, C-H_{ar}), 2936 (m, ν, C-H), 1557 (m, ν, C-N), 1434 (m, ν, C-C_{ar}), 1200 (m, ν, N-C=N⁺), 1090 (m, ν, C-Cl), 1020 (m, ν, C-Cl), 955 (m, ν, N-C-N), 800 (f, ν, C-Cl), 761 (f, γ, C-H_{ar}).

II.2.2 Síntesis del bromuro de 1-(2,6-diclorobencil)-3-metilbencimidazolio [(Cl₂Bn)MeBzImo]Br (L2)



En un matraz Schlenk de 50 mL se hicieron reaccionar 100.0 mg (0.7567 mmol) de metilbencimidazol y 181.5 mg (0.7565 mmol) de bromuro de 2,6-diclorobencilo en 3 mL de dioxano, la reacción se llevó a 80 °C por 24 h. Terminado el tiempo de reacción se observó la formación de un precipitado color blanco, se filtró, y se le realizaron lavados con THF (3×3 mL). El exceso de disolvente se evaporó a presión reducida y el sólido blanco resultante corresponde a la sal [(Cl₂Bn)MeBzImo]Br (**L2**) con un rendimiento del 86% (242.7 mg).

Puntos de fusión: 236 °C

Datos espectroscópicos:

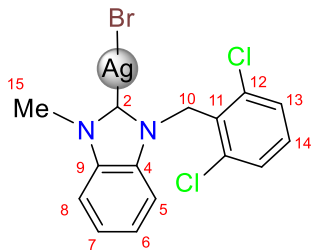
RMN de ¹H (DMSO-d₆, 400 MHz) δ (ppm): 9.59 (1H, s, H²), 8.04 (2H, AA', H^{5,8}), 7.74 (2H, BB', H^{6,7}), 7.68 (2H, B₂, H¹³), 7.58 (1H, A, H¹⁴), 5.93 (2H, s, H¹⁰), 4.07 (3H, s, H¹⁵).

RMN de ¹³C{¹H} (DMSO-d₆, 100 MHz) δ (ppm): 142.6 (C²), 136.3 (C¹²), 132.7 (C¹⁴), 131.8 (C⁹), 131.1 (C⁴), 129.6 (C¹³), 128.3 (C¹¹), 127.3 (C⁶), 126.9 (C⁷), 114.0 (C⁵), 113.4 (C⁸), 46.2 (C¹⁰), 33.5 (C¹⁵).

IR (ν, cm⁻¹): 3046 (m, ν, C-H_{ar}), 2940 (m, ν, C-H), 1553 (m, ν, C-N), 1431 (m, ν, C-C_{ar}), 1205 (m, ν, N-C=N⁺), 1090 (m, ν, C-Cl), 1020 (m, ν, C-Cl), 950 (m, ν, N-C-N), 795 (f, ν, C-Cl), 754 (f, γ, C-H_{ar}).

II.3 Síntesis de los compuestos NHC-Ag(I)

II.3.1 Síntesis del bromo{1-(2,6-diclorobencil)-3-metilbencimidazolil}plata(I) [AgBr{(Cl₂Bn)MeBzImil} (2a)



En un matraz Schlenk de 50 mL se hicieron reaccionar 50.0 mg (0.1344 mmol) de **L2** y 15.6 mg (0.0673 mmol) de Ag₂O en 4 mL de diclorometano (CH₂Cl₂) a 40 °C durante 24 h. El crudo de reacción se percoló en celita para separar los sólidos formados, el filtrado se evaporó a vacío. El sólido blanco resultante corresponde al compuesto [AgBr{(Cl₂Bn)MeBzImil}] (**2**) con rendimiento del 90% (57.7 mg).

Punto de fusión: 173 °C (descompone).

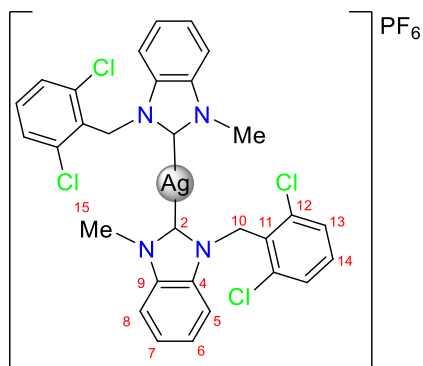
Datos espectroscópicos:

RMN de ¹H (DMSO-d₆, 400 MHz) δ (ppm): 7.86 (1H, A, H⁸), 7.80 (1H, D, H⁵), 7.51 (2H, B, C, H^{6,7}), 7.55 (2H, B₂, H¹³), 7.45 (1H, A, H¹⁴), 5.77 (2H, s, H¹⁰), 3.97 (3H, s, H¹⁵).

RMN de ¹³C{¹H} (DMSO-d₆, 100MHz) δ (ppm): 183.7 (C²), 136.1 (C¹²), 134.0 (C⁴), 133.3 (C⁹), 132.5 (C¹⁴), 130.6 (C¹¹) 129.4 (C¹³), 124.2 (C^{6,7}), 112.2 (C⁵), 111.8 (C⁸), 47.0 (C¹⁰), 36.6 (C¹⁵).

IR (ν, cm⁻¹): 3120 (m, ν, C-H_{ar}), 2930 (m, ν, C-H), 1436 (m, ν, C-C_{ar}), 1090 (m, ν, C-Cl), 1010 (m, ν, C-Cl), 778 (f, ν, C-Cl), 745 (f, γ, C-H_{ar}).

II.3.2 Síntesis del hexafluorofosfato de bis{1-(2,6-diclorobencil)-3-metilbencimidazolil}plata(I) [Ag{(Cl₂Bn)MeBzImil}₂] (2b)



En un matraz Schlenk de 50 mL se hicieron reaccionar 50.0 mg (0.1343 mmol) de la sal **L2** con 15.6 mg (0.0671 mmol) de Ag₂O en 4mL de CH₂Cl₂ y se dejó reaccionar por 24 h a 40 °C, pasado el tiempo de reacción, se filtró con celita transfiriéndolo a un vial de 10 mL. Se adicionaron 12.4mg (0.0673) de KPF₆ y se dejó 15 min en agitación a temperatura ambiente, se volvió a filtrar en celita y el disolvente se evaporó a presión reducida. El sólido marrón claro resultante corresponde al compuesto [Ag{(Cl₂Bn)MeBzImil}₂] (**2b**) con rendimiento del 85% (48.0 mg).

Punto de fusión: 167 °C.

Datos espectroscópicos:

RMN de ¹H (DMSO-d₆, 400 MHz) δ (ppm): 7.88 (2H, A, H⁸), 7.80 (2H, D, H⁵), 7.52 (4H, B,C H^{6,7}) 7.54 (4H, B₂, H¹³), 7.44 (2H, A, H¹⁴), 5.77 (4H, s, H¹⁰), 3.96 (6H, s, H¹⁵).

RMN de ¹³C{¹H} (DMSO-d₆, 100 MHz) δ (ppm): 188.1 (C²), 136.0 (C¹²), 134.0 (C⁴), 133.4 (C⁹), 132.7 (C¹⁴), 130.6 (C¹¹) 129.4 (C¹³), 124.3 (C^{6,7}), 112.3 (C⁵), 111.9 (C⁸), 46.9 (C¹⁰), 36.5 (C¹⁵).

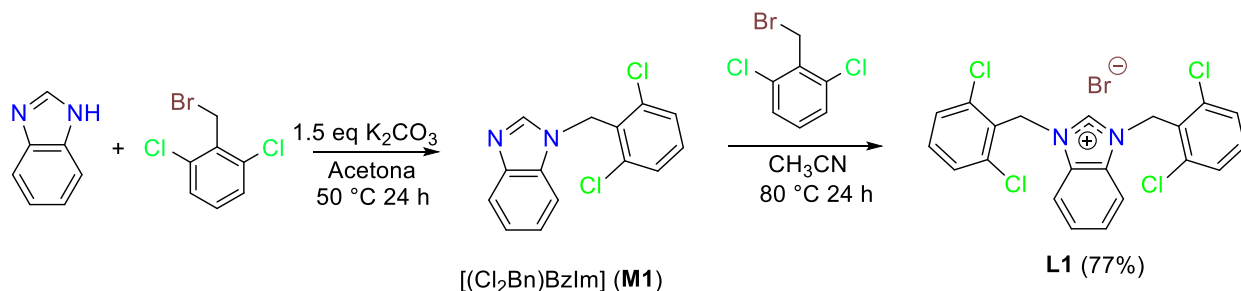
IR (ν, cm⁻¹): 3127 (m, ν, C-H_{ar}), 2922 (m, ν, C-H), 1439 (m, ν, C-C_{ar}), 1090 (m, ν, C-Cl), 1010 (m, ν, C-Cl), 779 (f, ν, C-Cl), 742 (f, γ, C-H_{ar}).

III. Resultados y Discusión

III.1 Síntesis de las sales L1 y L2

III.1.1 Síntesis del bromuro de 1,3-bis(2,6-diclorobencil)bencimidazolio [(Cl₂Bn)₂BzImo]Br (L1)

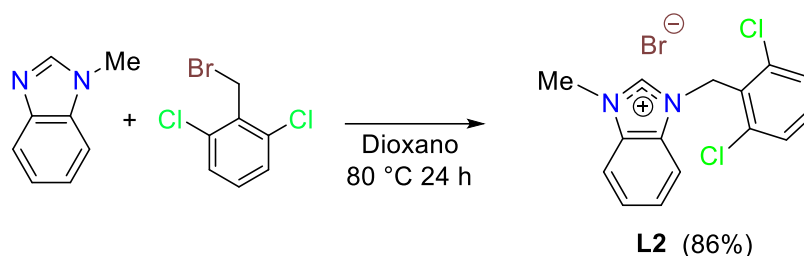
La síntesis de **L1** se llevó a cabo en dos etapas, la primera consistió en la reacción de deprotonación del 1*H*-bencimidazol y su subsecuente alquilación: 1 eq de bencimidazol se hizo reaccionar con 1 eq del bromuro de 2,6-diclorobencilo y 1.5 eq de K₂CO₃ en acetona a 50 °C por 24 h, lo que dio como resultado la formación de la especie 1-(2,6-diclorobencil)bencimidazol, [(Cl₂Bn)BzIm] (**M1**). En una segunda etapa, el compuesto **M1** se hizo reaccionar con 1 eq del bromuro de 2,6-diclorobencilo, a reflujo de ACN por 24 h, lo que da como resultado la formación de la sal simétrica [(Cl₂Bn)₂BzImo]Br (**L1**) con un rendimiento del 77% (esquema 9).



Esquema 9: Síntesis de la sal simétrica **L1**

III.1.2 Síntesis del bromuro de 1-(2,6-diclorobencil)-3-metilbencimidazolio [(Cl₂Bn)MeBzImo]Br (**L2**)

L2 se obtuvo de la reacción de 1 eq de *N*-metilbencimidazol y 1 eq de bromuro de 2,6-diclorobencilo en dioxano. La reacción se llevó a cabo a 80 °C durante 24 h, como se muestra en el esquema 10. Se observó la formación de un precipitado blanco que se filtró y se lavó con THF, obteniendo un rendimiento del 86%.



Esquema 10: Síntesis de la sal asimétrica **L2**

Las pruebas de solubilidad de **L1** y **L2** se resumen en la Tabla 1 para caracterizar dicha propiedad física.

Tabla 1: solubilidad de las sales **L1** y **L2**

<i>disolvente</i>	[(Cl₂Bn)₂BzImo]Br (L1)	[(Cl₂Bn)MeBzImo]Br (L2)
MeOH	Soluble	Soluble
EtOH	Soluble	Soluble
DMSO	Soluble	Soluble
CHCl₃	Insoluble	Soluble
DCM	Insoluble	Soluble
ACN	Insoluble	Soluble
Et₂O	Insoluble	Insoluble
THF	Insoluble	Insoluble

III.2 Caracterización de las sales **L1** y **L2**

III.2.1 Caracterización por IR de **L1** y **L2**

En los espectros de IR (figura 8) se observan las bandas de estiramiento de los enlaces C-H de los carbonos aromáticos entre 3050 y 3000 cm⁻¹. Además, se observa la banda de estiramiento de los enlaces C-H de los fragmentos CH₃-N y CH₂-N a 2940 cm⁻¹. En 1560 cm⁻¹ se observan las bandas de estiramiento C-N, en 1430 cm⁻¹, también las bandas de estiramiento de C-C de carbonos aromáticos; en 1200 cm⁻¹ se observa la banda de estiramiento de N-C=N⁺ característica de las sales de imidazolio y bencimidazolio, y cerca de 800 cm⁻¹ se observan las bandas de estiramiento C-Cl para ambas sales caracterizadas.

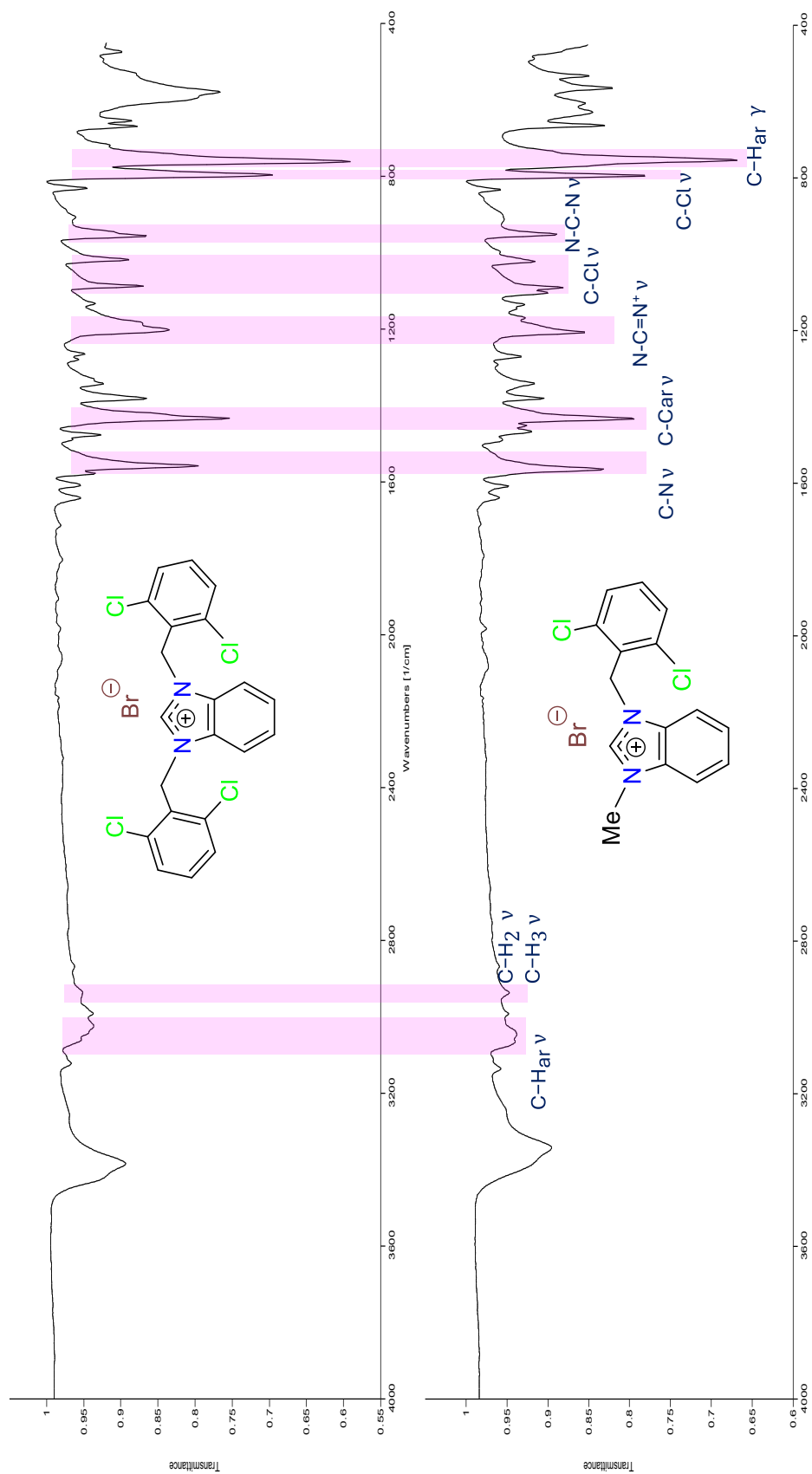


Figura 8: Espectros de IR para las sales L1 y L2

III.2.2 Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **L1** y **L2**

Las sales **L1** y **L2** se caracterizaron por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, en la figura 9 se muestran los espectros de protón en DMSO- d_6 , en donde se observa una señal a frecuencias altas en 9.94 para **L1** y en 9.59 para **L2** y corresponden a los protones H^2 . Para **L1** en 7.83 ppm (H^5) y 7.70 ppm (H^6) se observan las señales del sistema AA'BB', respectivamente, del anillo de seis miembros del bencimidazol, mientras que para **L2**, en 8.04 ppm ($\text{H}^{5,8}$) y en 7.74 ppm ($\text{H}^{6,7}$) se observa un sistema ABCD no resuelto del anillo de seis miembros del bencimidazol sustituido asimétricamente. Para el grupo 2,6-diclorobencilo, se observa un sistema AB₂; para **L1**, las señales se asignaron a 7.67 ppm (B_2 , H^{13}) y 7.57 ppm (A , H^{14}); y para **L2**, a 7.68 ppm (B_2 , H^{13}) y 7.58 ppm (A , H^{14}). Los protones H^{10} del grupo $-\text{CH}_2-$ se observan en 6.00 ppm por **L1** y en 5.93 ppm por **L2**; por último, el protón H^{15} del grupo $-\text{CH}_3$ de la sal **L2** se observa en 4.07 ppm.

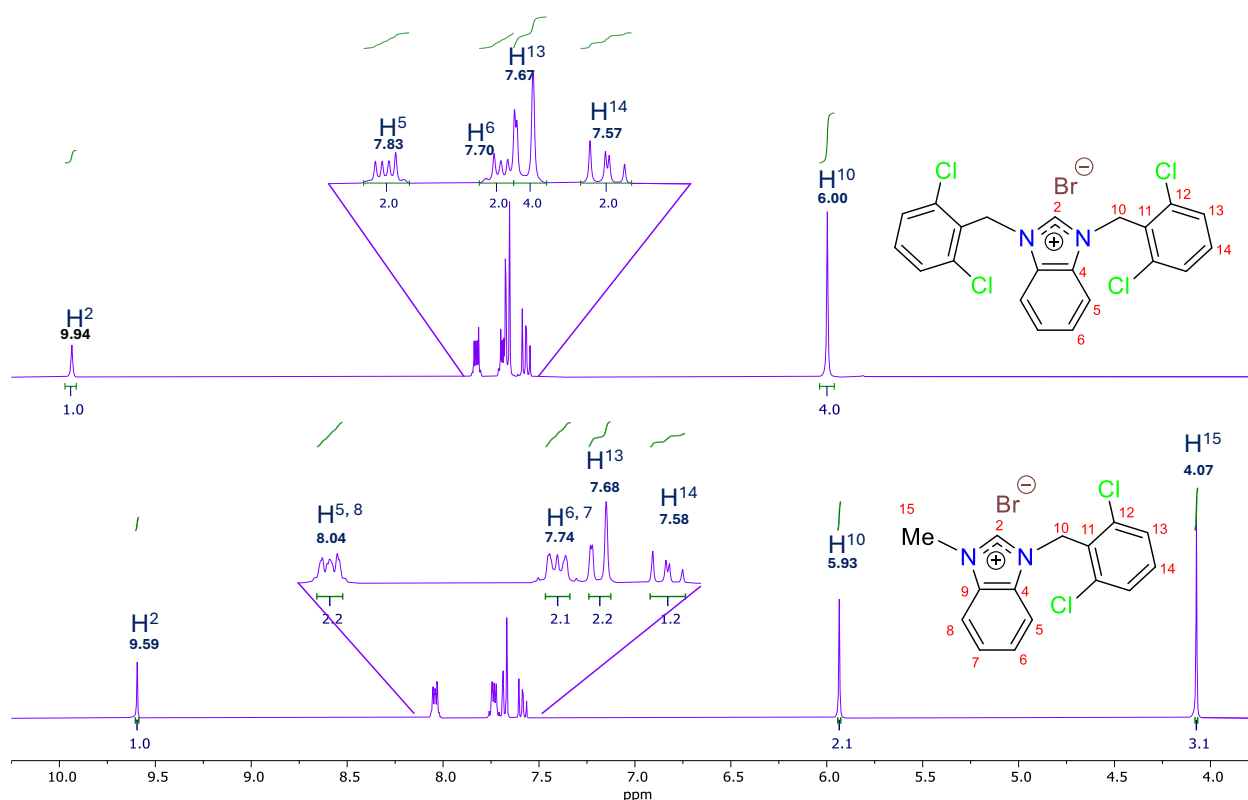


Figura 9: Espectros de RMN de ^1H de los compuestos **L1** y **L2** en DMSO- d_6 a t.a.

La asignación de las señales de protón de las sales **L1** y **L2** se corroboró por medio de un experimento de dos dimensiones gCOSY (figura 10 y 11 respectivamente). Para **L1** se observa la correlación a tres enlaces de los protones H^5 en 7.83 ppm y H^6 7.70 ppm, de igual forma se observa la correlación a tres enlaces del protón H^{13} en 7.67 ppm con H^{14} 7.57 ppm, por último,

se encuentra la correlación a cuatro enlaces de los protones H² en 9.94 ppm y H¹⁰ en 6.00 ppm. En el caso de la sal **L2** se observan la correlación a tres enlaces de los protones H⁵ en 8.04 ppm y H⁶ 7.74 ppm, de igual forma se observa la correlación a tres enlaces del protón H¹³ en 7.68 ppm con H¹⁴ 7.58 ppm, se observa la correlación a cuatro enlaces de los protones H² en 9.59 ppm y H¹⁰ en 5.93 ppm, y por último se observa la correlación a cuatro enlaces de los protones H¹⁵ en 4.07 ppm con los protones H².

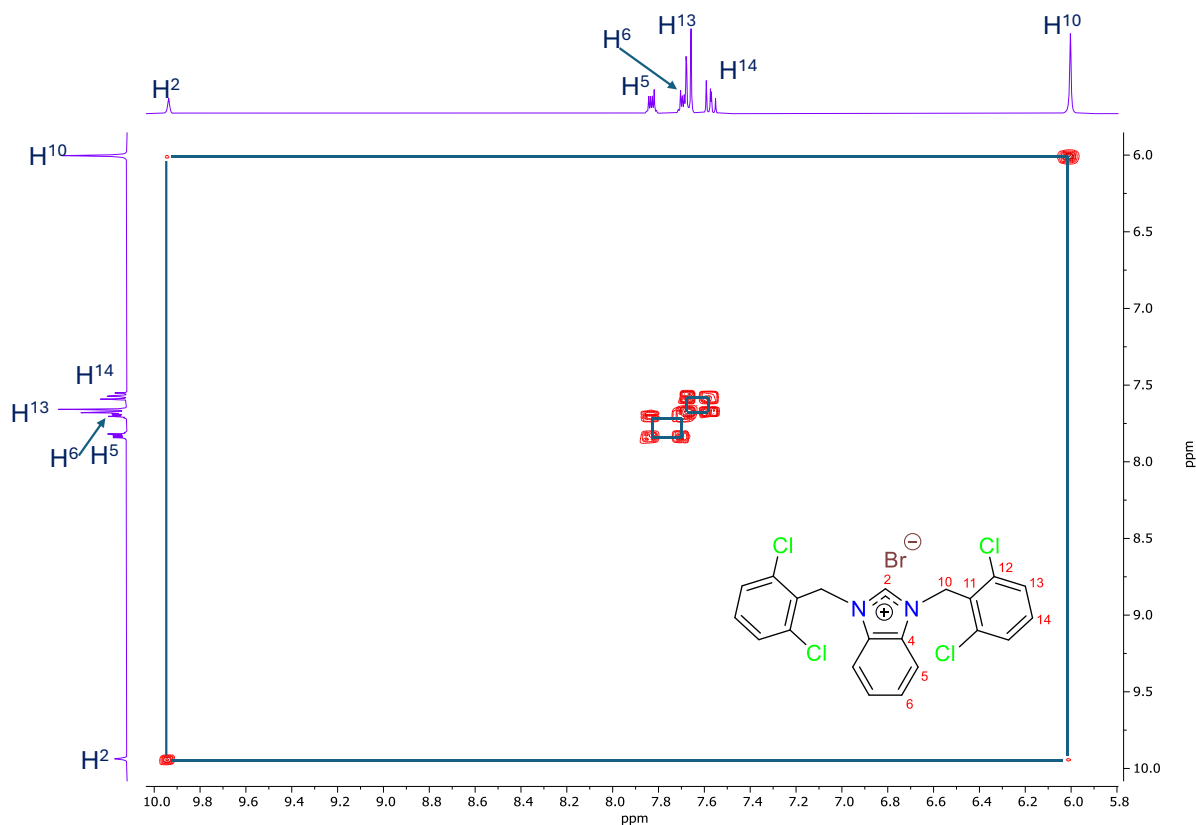


Figura 10:Espectro gCOSY del compuesto **L1** en DMSO-d₆ a t.a.

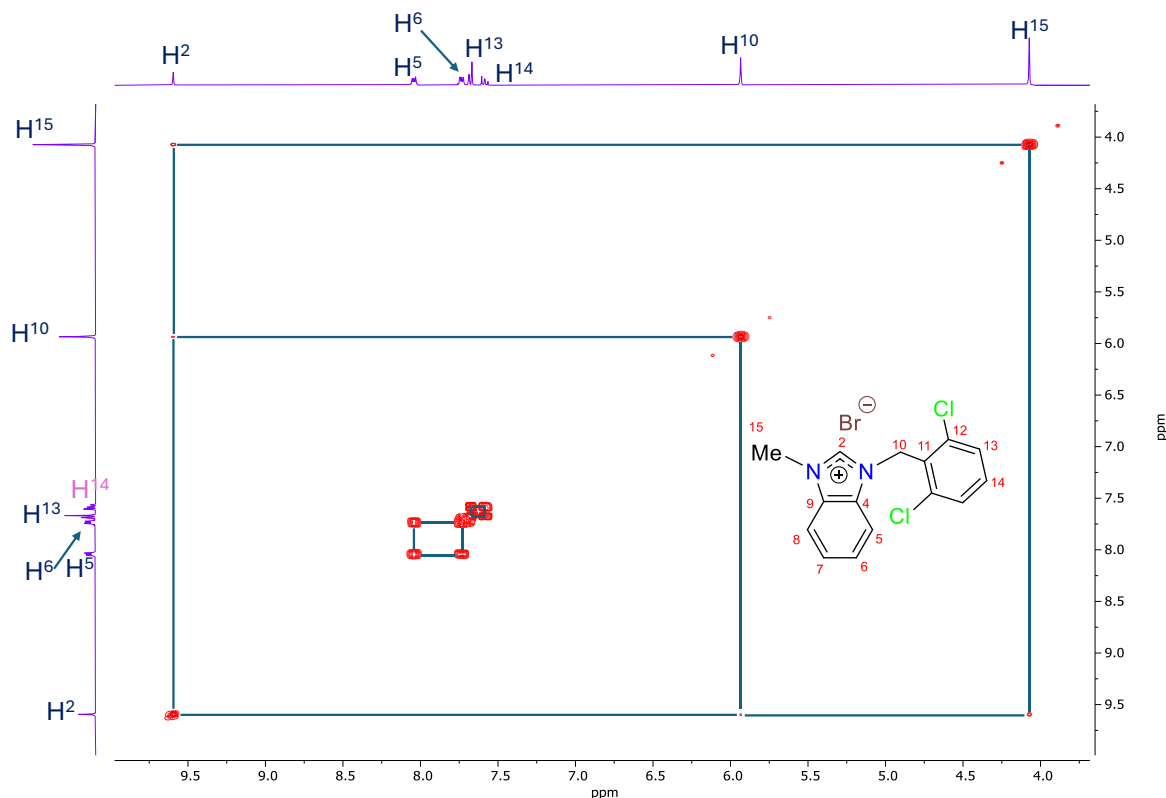


Figura 11: Espectro gCOSY del compuesto **L2** en DMSO- d_6 a t.a.

En la figura 12 se muestra la comparación de los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de las sales **L1** y **L2**. Para la sal **L1** se observan 9 señales por la simetría del compuesto y para la sal **L2** 13 señales, a frecuencias altas se encuentra las señales de C^2 alrededor d 143.0 ppm, los carbonos C^{12} se observan alrededor de 136.2 ppm, ambos carbonos C^{14} se observan en 132.7, para los carbonos C^{13} las señales se observan en 129.0 ppm con una pequeña diferencia en el desplazamiento, similar a los carbonos C^{11} que se observan en cercanos a 128.1 ppm. En el caso de los carbonos $\text{C}^{4,9}$ para la sal **L1** se observan en 131.0 ppm, mientras que para la sal **L2** se observan dos señales de similar intensidad, correspondientes a C^4 y C^9 en 131.1 ppm y 131.8 ppm respectivamente. Para los carbonos $\text{C}^{6,7}$ la sal **L1** muestra una señal en 127.4 ppm, a diferencia de la sal **L2** en la que se tienen dos señales en 127.3 ppm y 126.9 ppm para dichos carbonos C^6 y C^7 respectivamente; de igual manera los carbonos $\text{C}^{5,8}$ de la sal **L1** se observa una señal en 113.7 ppm mientras que para **L2** se observan dos señales correspondientes a C^5 y C^8 en 114.0 ppm y 113.4 ppm respectivamente; Los carbonos C^{10} se observan próximos a 46.5 ppm y por ultimo para la sal **L2** se observa el carbono C^{15} en 33.5 ppm.

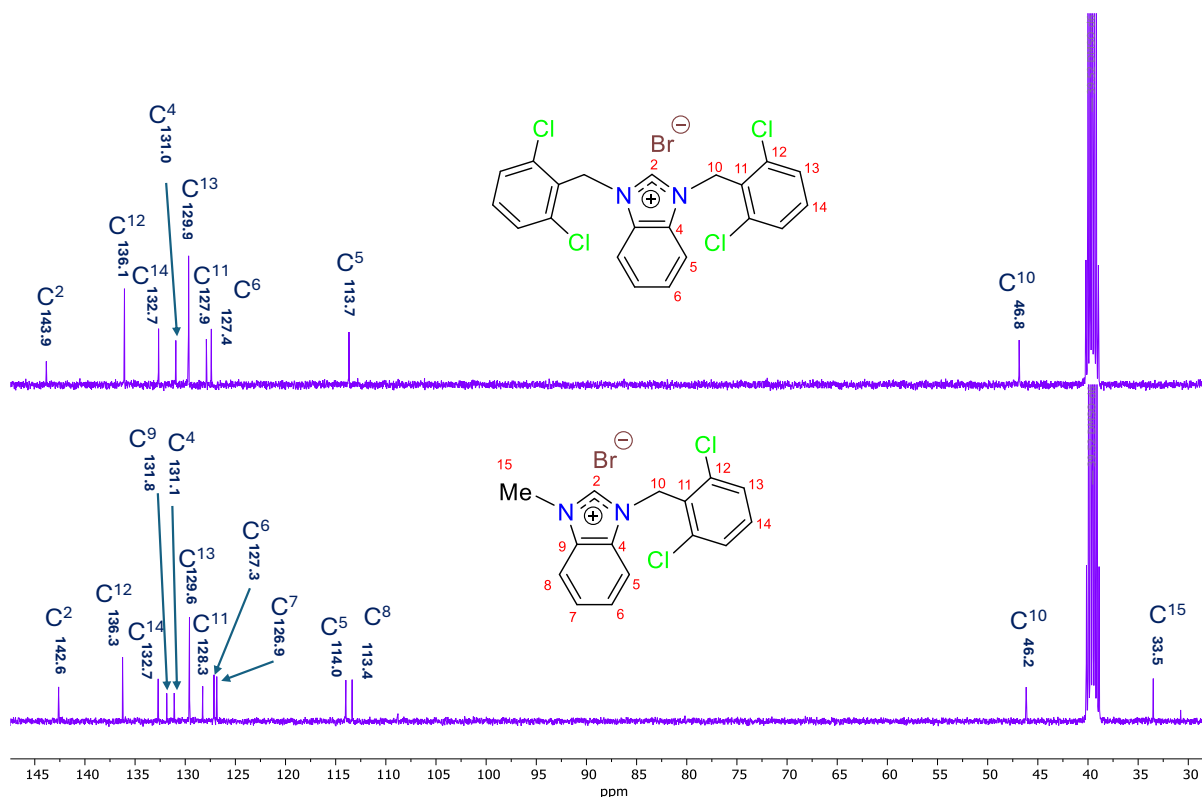


Figura 12: Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **L1** y **L2**, en DMSO-d_6 a t.a.

La asignación inequívoca de los protones y carbonos de la sal **L1** se corroboró con experimentos de dos dimensiones, en el espectro gHSQC (figura 13), se observa las señales de los protones unidos a su respectivo carbono, H² en 9.94 ppm con C² en 143.9, H⁵ en 7.83 ppm con C⁵ en 113.7, H⁶ en 7.70 ppm con C⁶ en 127.4, H¹³ en 7.67 ppm con C¹³ en 129.7 ppm, H¹⁴ en 7.57 ppm con C¹⁴ en 132.7 ppm y por último H¹⁰ en 6.00 ppm con C¹⁰ en 46.8 ppm.

En el experimento gHMBC de **L1**, figura 14, se observan las correlaciones del protón H¹⁰ en 6.00 ppm con C¹¹ en 127.9 ppm a dos enlaces y a tres enlaces con C² en 143.9 ppm, C¹² en 136.1 ppm y C⁴ en 131.0 ppm, se observa la correlaciones de protón H¹⁴ en 7.57 ppm a tres enlaces con el carbono C¹² en 136.1 ppm, para el protón H¹³ en 7.67 ppm se observa la correlación a dos enlaces con el carbono C¹² en 136.1 ppm y la correlación a tres enlaces con carbono C¹¹ en 127.9 ppm, se observa la correlación a dos enlaces del protón H⁵ en 7.83 ppm con el carbono C⁶ en 127.4 ppm y finalmente se observa la correlación a tres enlaces de protón H² en 9.94 ppm con carbono C⁴ en 131.0 ppm.

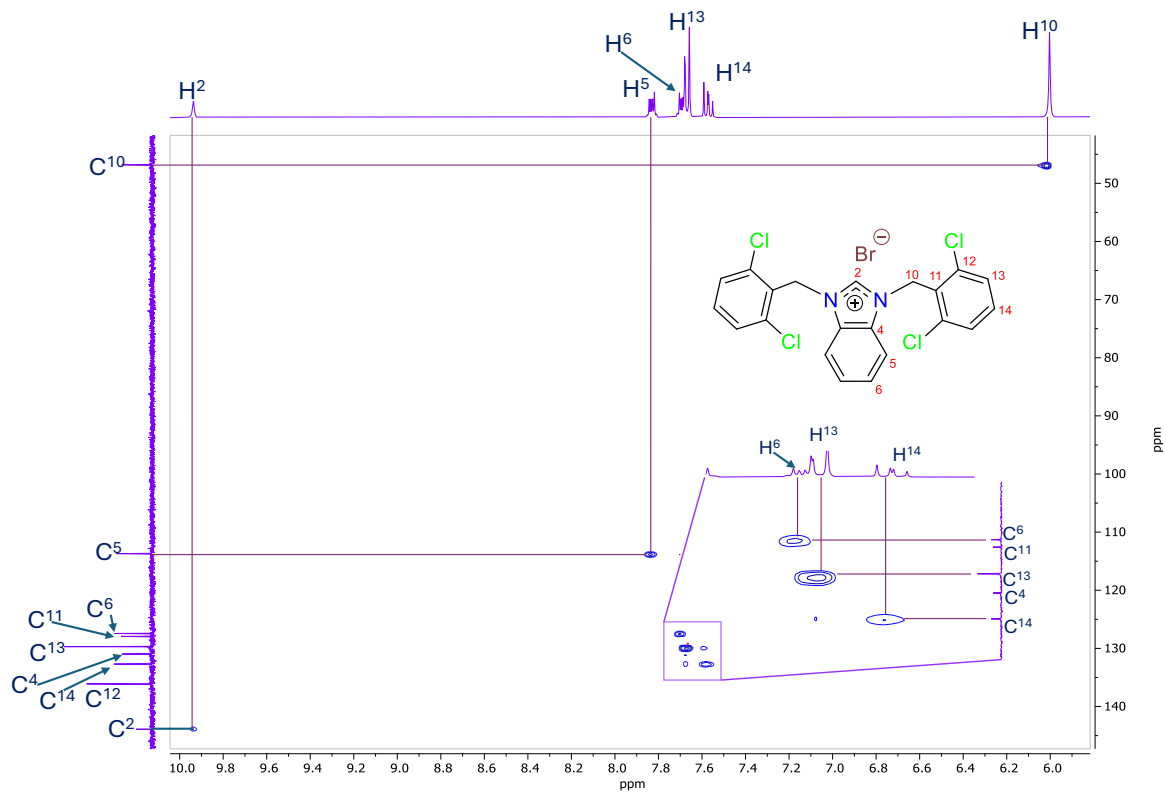


Figura 13: Espectro de gHSQC del compuesto **L1** en DMSO- d_6 a t.a.

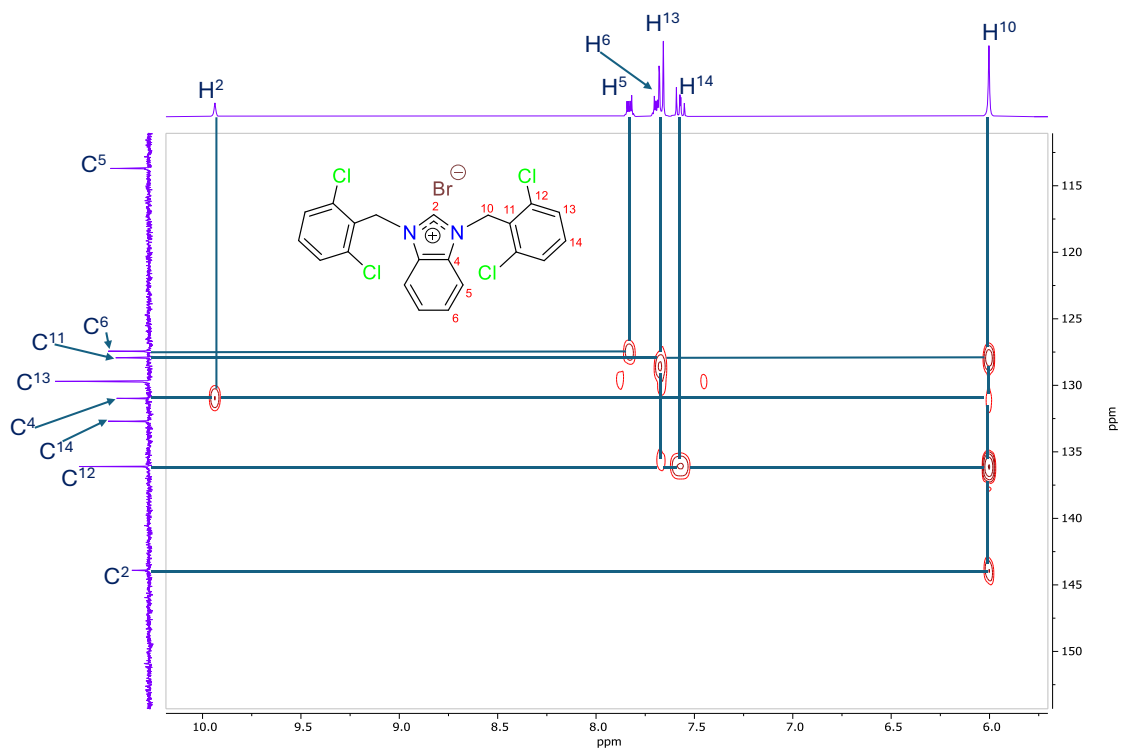


Figura 14: Espectro gHMBC del compuesto **L1** en DMSO- d_6 a t.a.

De igual forma, la asignación inequívoca de las señales de carbono y de protón de la sal **L2** se corroboró mediante experimentos de dos dimensiones. En la figura 15 se muestra el experimento gHSQC de **L2** donde se observan las relaciones de los carbonos con su respectivo protón, se observa la relación de H² en 9.59 ppm con carbono C² en 142.6 ppm, los protones H^{5,8} en 8.04 ppm presentan una relación con los carbonos C^{5,8} en 113 ppm, los protones H^{6,7} en 7.74 ppm con los carbonos C^{6,7} en 127 ppm, el protón H¹³ en 7.68 ppm con el carbono C¹³ en 129.5 ppm, el protón H¹⁴ en 7.58 ppm con el carbono C¹⁴ en 132.7 ppm, el protón H¹⁰ en 5.93 ppm con el carbono C¹⁰ en 46.2 ppm y por último la relación del protón H¹⁵ con el carbono C¹⁵ en 33.5 ppm.

En la figura 16 se muestra el espectro gHMBC del compuesto **L2** donde se puede observar la correlación a tres enlaces del protón H² en 9.59 ppm con los carbonos C⁹ y C⁴ 131.8 ppm y en 131.1 ppm respectivamente, la señal para los protones H^{5,8} en 8.04 ppm se correlaciona a dos enlaces con los carbonos C⁶ y C⁷ en 127.4 y 127.9 ppm; sin embargo, las señales de estos dos carbonos no se pudieron asignar inequívocamente ya que se muestra una sola mancha de correlación. Además se observa la correlación a tres enlaces de H¹³ en 7.68 ppm con C¹³ y la correlación a dos enlaces con C¹² en 136.3 ppm, H¹⁴ en 7.58 ppm presenta correlación a tres enlaces con C¹² en 136.5 ppm, el protón H¹⁰ en 6.00 ppm muestra correlación a tres enlaces con los carbonos; C⁴ en 131.1 ppm, C¹² 136.3 ppm y con C² 142.6 ppm, y una correlación a dos enlaces con C¹¹ en 128.3 ppm, el protón H¹⁵ en 4.07 ppm muestra correlación a tres enlaces con carbono C⁹ en 131.8 ppm y con C² 142.6 ppm.

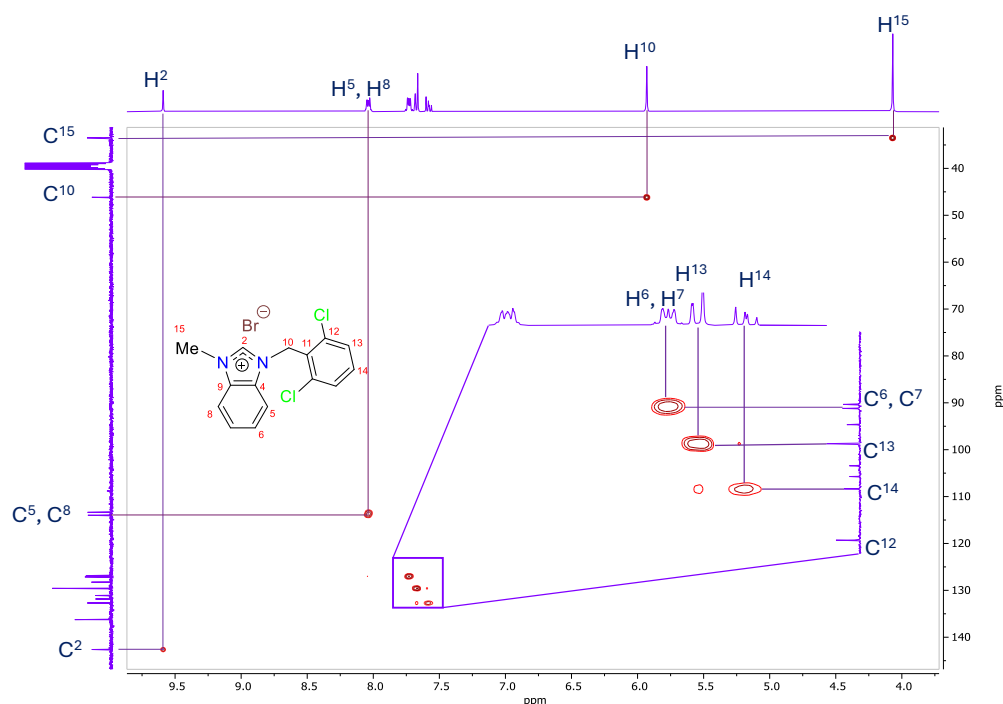


Figura 15: Espectro gHMBC del compuesto **L2** en DMSO-d₆ a t.a.

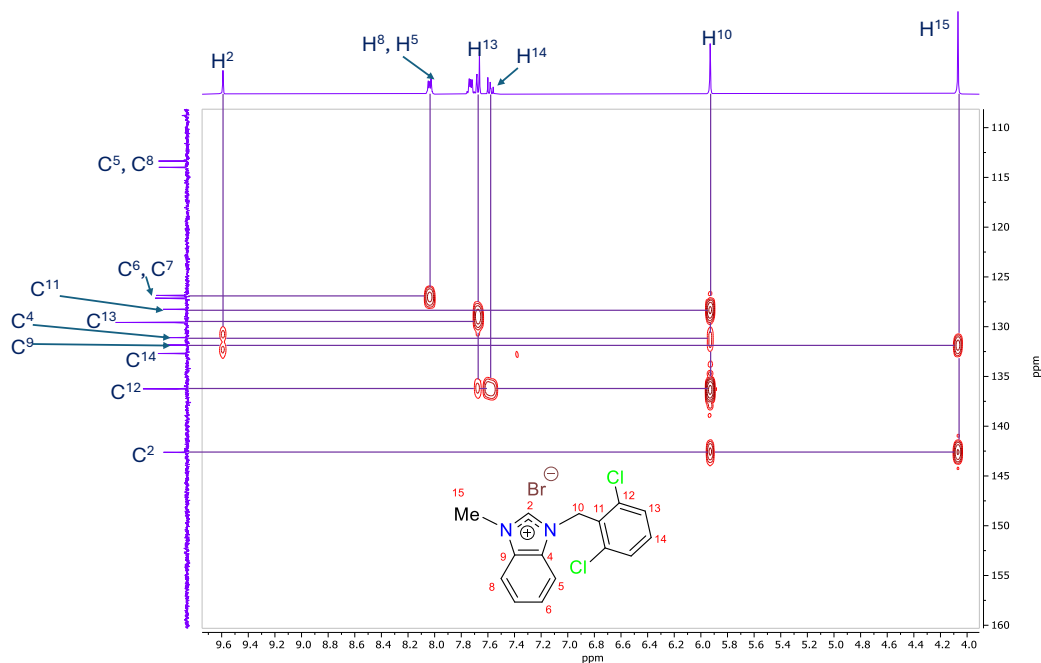


Figura 16: Espectro gHMBC del compuesto **L2** en DMSO-d₆ a t.a.

III.2.3 Difracción de rayos X de monocristal de **L1** y **L2**

Se obtuvieron cristales adecuados de las sales **L1** y **L2** para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Los cristales de **L1** se obtuvieron por evaporación lenta de DMSO a temperatura ambiente, mientras que los de **L2** se obtuvieron por evaporación lenta de una solución CH₂Cl₂ a 5 °C.

En la figura 17 se muestran los diagramas ORTEP de las estructuras de los compuestos **L1** y **L2**. Ambas sales cristalizaron en un sistema monoclinico con el grupo espacial P21/c. Las dos sales contienen una molécula del catión bencimidazolio y el anión bromuro como contraión. Ninguna de las sales presenta inclusión de disolvente en sus estructuras, pero la sal **L1** incluye una molécula de agua en su unidad asimétrica.

Al llevar a cabo un análisis de las distancias de enlace N-C, se puede decir que las distancias de enlace N1-C1 y N2-C1 son idénticas en la sal simétrica **L1** y son similares considerando la desviación estándar en la sal asimétrica **L2**, por lo que se puede decir que hay una deslocalización electrónica en el fragmento N-C-N, con un ángulo aproximado de 111° para ambos (Tabla 2).

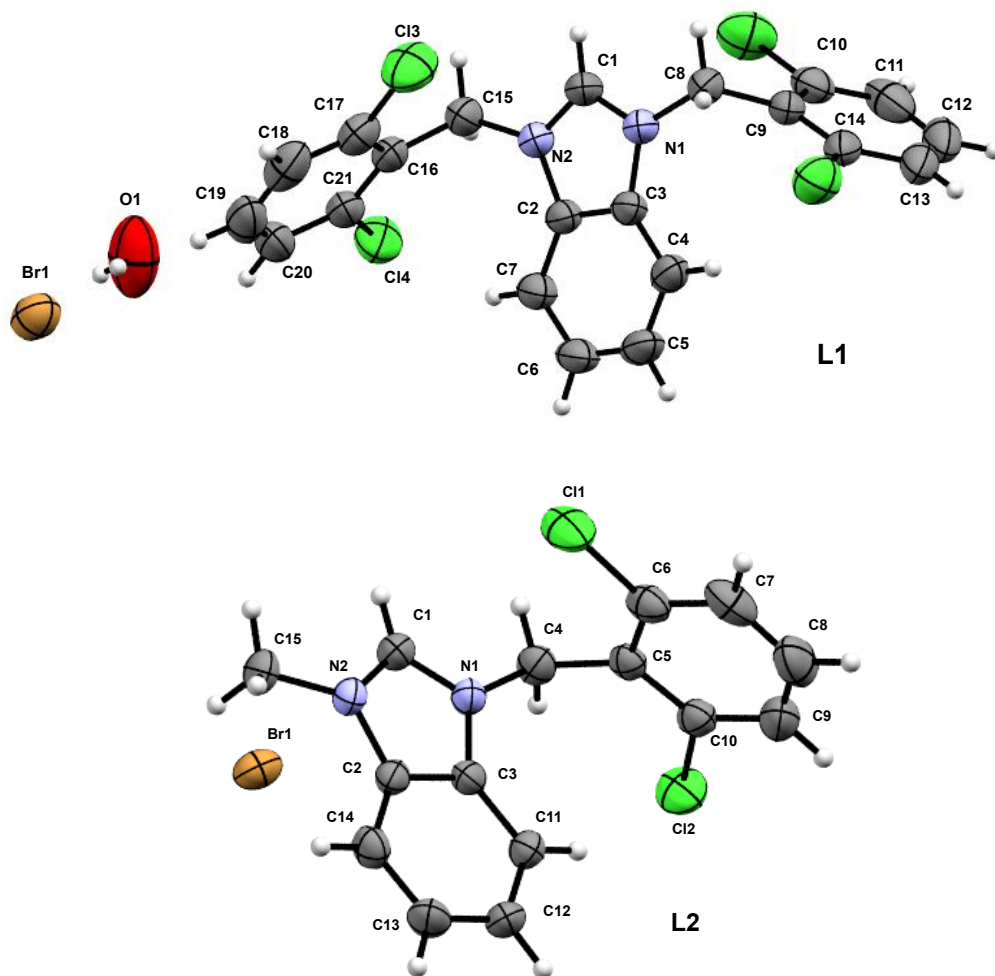


Figura 17: Estructuras moleculares de **L1** y **L2** obtenidas por DRX, los elipsoides se muestran con un 50% y 40% de probabilidad, respectivamente

Tabla 2: Distancias y ángulos de enlace selectos de las estructuras **L1** y **L2**

Distancia (Å)	L1	L2	Ángulos (°)	L1	L2
N1-C1	1.324 (4)	1.331 (3)	N1-C1-N2	111.2 (3)	111.03 (19)
N2-C1	1.324 (4)	1.313 (3)			
N1-C3	1.397 (4)	1.394 (3)			
N2-C2	1.399 (4)	1.393 (3)			
C2-C3	1.382 (5)	1.388 (3)			

En el empaquetamiento cristalino de **L1** (figura 18) se observan interacciones intermoleculares mediante puentes de hidrógeno entre el anión bromuro y los hidrógenos del anillo de bencimidazol, los de la molécula de H₂O y los del fragmento -CH₂-. La distancia de estas interacciones (tabla 3) es mayor que la suma de los radios covalentes [$\Sigma_{\text{rcov}}(\text{H}, \text{Br}) = 1.51 \text{ \AA}$] [29] y menor que la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma_{\text{rvdW}}(\text{H}, \text{Br}) = 3.06 \text{ \AA}$] [30].

Además, se observan interacciones no covalentes Cl $\cdots$ H en los grupos -CH₂- y en los sustituyentes orto del grupo diclorobencilo. En la tabla 3 se muestran los valores observados, los cuales son menores que la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma_{\text{rvdW}}(\text{H}, \text{Cl}) = 2.95 \text{ \AA}$] [30] y mayores a la suma de radios covalentes [$\Sigma_{\text{rcov}}(\text{H}, \text{Cl}) = 1.22 \text{ \AA}$] [29].

Tabla 3: Distancias de interacciones intermoleculares e intramoleculares (Å)

X$\cdots$H	Distancia X$\cdots$H (Å)	X$\cdots$H	Distancia X$\cdots$H (Å)
Br1$\cdots$H1	2.922	Cl1$\cdots$H8B	2.894
Br1$\cdots$H5	2.961	Cl2$\cdots$H8A	2.512
Br1$\cdots$H8B	2.982	Cl3$\cdots$H15B	2.887
Br1$\cdots$H1A	2.532	Cl4$\cdots$H15A	2.522
Br1$\cdots$H1B	2.438		

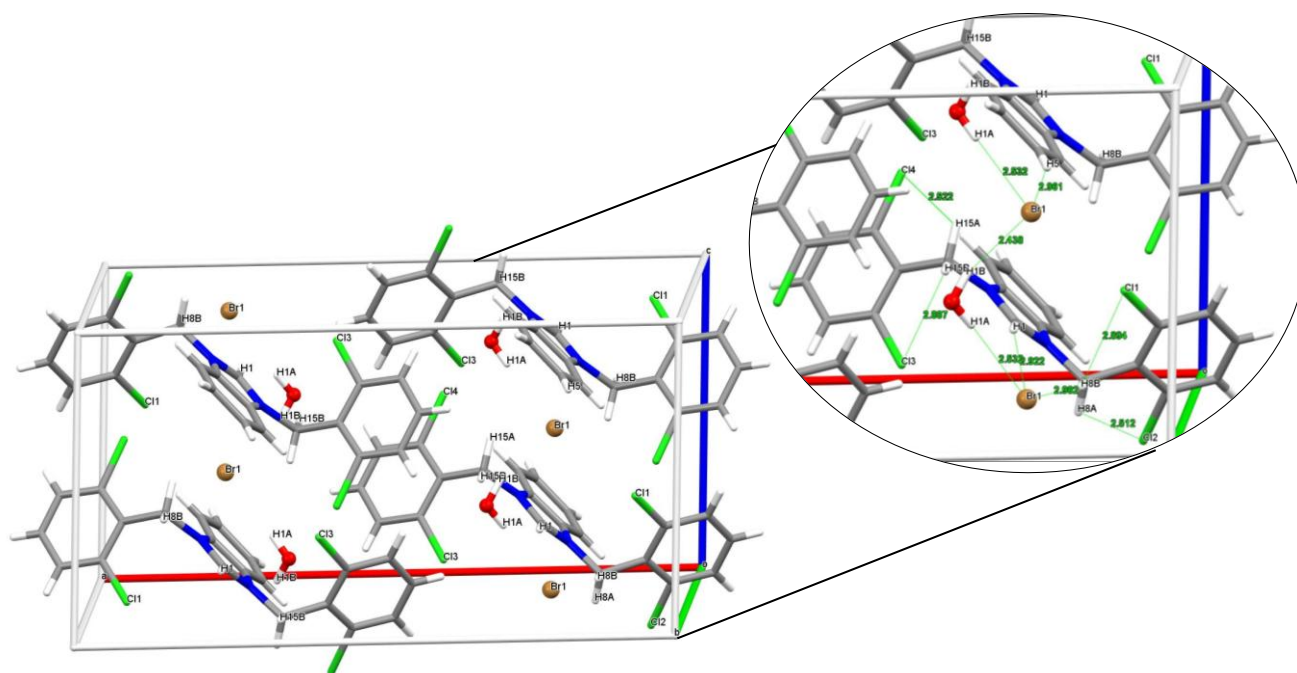


Figura 18: Empaquetamiento cristalino de **L1** mostrando las interacciones por puente de hidrógeno.

En la red cristalina de **L1** (figura 19) se observó una interacción de tipo π - π apilada entre los anillos aromáticos del grupo diclorobencilo; esta interacción es de tipo paralelo desplazado, con una distancia interplanar de 3.406 Å y con una distancia de centroide a centroide de 3.678 Å; estos valores se encuentran entre los descritos (3.35 Å a 3.8 Å) para este tipo de interacción π - π apiladas [31].

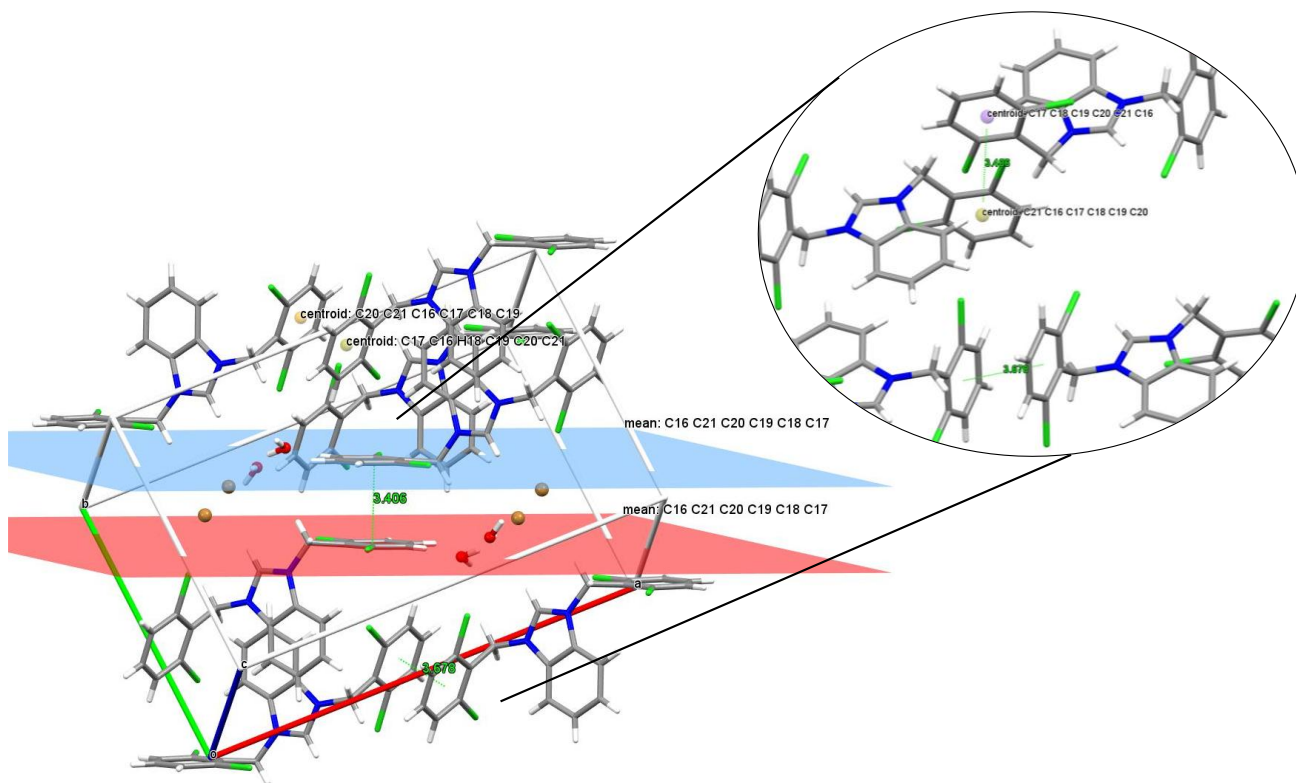


Figura 19: Empaquetamiento cristalino de **L1** mostrando la interacción π - π desplazada

En la red cristalina de **L2** (ver figura 20), se muestran las interacciones intermoleculares mediante puentes de hidrógeno ($C-H \cdots Br$) entre el anión bromuro y los hidrógenos H1 y H14 del anillo de bencimidazol con distancias de 2.670 Å y 2.830 Å respectivamente, y con el hidrógeno H7 del anillo de diclorobencil con una distancia de 3.031 Å. Estas distancias son menores que la suma de los radios de van der Waals (3.06 Å) [30] y mayores que la suma de los radios covalentes (1.51 Å).

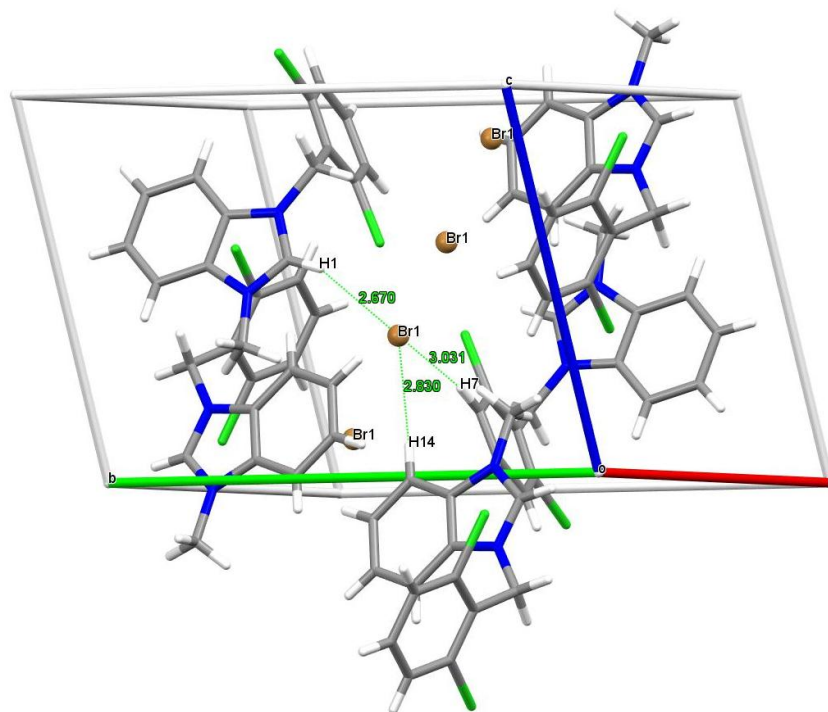


Figura 20: Empaquetamiento cristalino de **L2** mostrando las interacciones por puente de hidrogeno

III.3 Síntesis de los compuestos NHC-Ag(I)

III.3.1 Reactividad de la sal **L1** con Ag_2O .

Se llevaron a cabo varias pruebas para sintetizar el compuesto bromo{1,3-bis(2,6-diclorobencil)bencimidazolil}plata(I) $[\text{AgBr}\{(\text{Cl}_2\text{Bn})_2\text{BzImil}\}]$ a partir de la sal **L1**, como se muestra en la tabla 4, pero ninguna de ellas resultó satisfactoria.

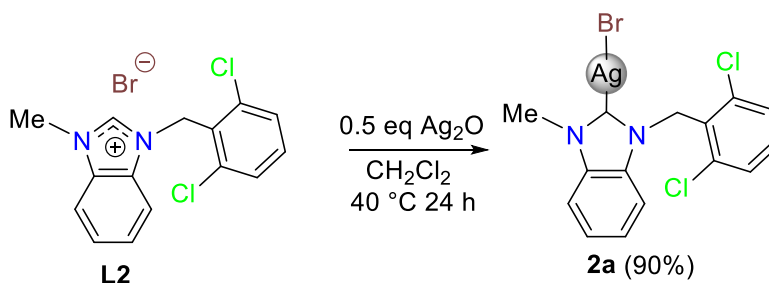
La dificultad principal que presentó **L1** fue su insolubilidad en los disolventes comúnmente empleados en la síntesis de carbenos de plata, lo que llevó a emplear una mezcla de diclorometano y acetonitrilo con gotas de metanol para favorecer su disolución. De igual manera, con estas mezclas se realizaron pruebas a temperatura ambiente y a 40 °C, variando también los tiempos de reacción a 16, 24 y 48 h. También se realizaron pruebas utilizando carbonato de potasio como base débil para promover la deprotonación del carbono; aun así, no fue posible sintetizar el complejo de plata propuesto, por lo que se decidió no continuar con el estudio de reactividad de la sal **L1**.

Tabla 4: Pruebas empleadas para la obtención de NHC de **L1**

Experimento	Condiciones	Tiempo (h)
1	CH ₂ Cl ₂ t. a.	24
2	CH ₂ Cl ₂ / MeOH 40 °C	16
3	CH ₂ Cl ₂ / MeOH 40 °C.	24
4	CH ₂ Cl ₂ / MeOH 40 °C.	48
5	CH ₂ Cl ₂ / MeOH t. a., 1.5 eq K ₂ CO ₃	24
6	CH ₂ Cl ₂ / MeOH 40 °C, 1.5 eq K ₂ CO ₃	24
7	ACN - MeOH 40 °C	24
8	ACN / MeOH 40 °C. 1.5 eq K ₂ CO ₃	24
9	ACN / MeOH 40 °C. 1.5 eq K ₂ CO ₃	48

III.3.2 Síntesis del compuesto bromo{1-(2,6-diclorobencil)-3-metilbencimidazolil}plata(I) [AgBr{(Cl₂Bn)MeBzImil} (**2a**)

El compuesto **2a** se obtuvo a partir de la reacción de 2 eq de [(Cl₂Bn)MeBzImo]Br (**L2**) y 1 eq de Ag₂O; el óxido de plata promovió la desprotonación del C² *in situ*. La reacción se llevó a cabo en 4 mL de CH₂Cl₂ a 40 °C durante 24 h. El compuesto [AgBr{(Cl₂Bn)MeBzImil} (**2a**)] se obtuvo como un polvo blanco con un rendimiento del 90% (ver esquema 11).



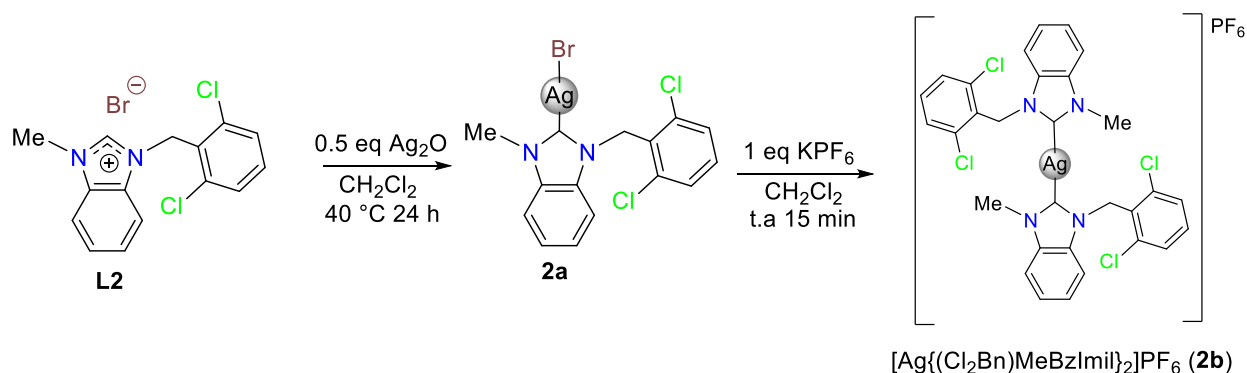
Esquema 11: Síntesis del compuesto [AgBr{(Cl₂Bn)MeBzImil}] (**2a**)

Cabe mencionar que, al realizar la síntesis del compuesto **2a**, observaron pequeñas trazas de la sal bencimidazólica, lo cual se confirmó por sus espectros de RMN de ¹H con una integral relativa de 0.17:3.00 con un 5.7%, tomando como referencia a los hidrógenos del grupo metileno (H⁷). Se modificó la estequiometría para favorecer la formación de **2a**; sin embargo, se siguieron observando trazas de la sal de partida, como se observa en el espectro de protón más adelante.

III.3.3 Síntesis del compuesto hexafluorofosfato de bis{1-(2,6-diclorobencil)-3-metilbencimidazolil}plata(I) [Ag{(Cl₂Bn)MeBzImil}₂]PF₆ (2b)

Se realizó un cambio de contraión en el compuesto **2a** para obtener un complejo NHC-Ag(I) puro, sin presencia de sal, por lo que se empleó un método *in situ* descrito en la literatura para cambios de contraión en complejos de plata [32].

A la reacción *in situ* para la formación de **2a**, después de la filtración por celita, se agregó un equivalente de hexafluoruro de potasio al medio de reacción y se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 15 min. Transcurrido el tiempo de reacción, se filtró nuevamente por celita y se evaporó el disolvente, lo que permitió obtener el compuesto biscarbénico [Ag{(Cl₂Bn)MeBzImil}₂]PF₆ (**2b**) en un 86% de rendimiento (esquema 12).



Esquema 12: Síntesis del compuesto [Ag{(Cl₂Bn)MeBzImil}₂]PF₆ (**2b**)

Las pruebas de solubilidad de los compuestos NHC-Ag sintetizados se presentan en la tabla 5.

Tabla 5: solubilidad de los complejos 2a y 2b

solvente	[AgBr{(Cl ₂ Bn)MeBzImil}] (2a)	[Ag{(Cl ₂ Bn)MeBzImil} ₂][PF ₆] (2b)
DMSO	Soluble	Soluble
CHCl ₃	Soluble	Soluble
DCM	Soluble	Soluble
ACN	Soluble	Soluble
Et ₂ O	Insoluble	Insoluble
THF	Insoluble	Insoluble

III.4 Caracterización de los complejos de Ag(I)

III.4.1 Caracterización por IR de **2a** y **2b**

En los espectros de IR de la figura 21 se muestran las bandas de estiramiento para el fragmento C-H de carbonos aromáticos entre 3100 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} , se observa la banda de estiramiento para los fragmentos C-H en 2848 cm^{-1} . En 1430 cm^{-1} se observan las bandas de estiramiento de C-C de carbonos aromáticos. De igual forma, se aprecia la ausencia de la banda de estiramiento de la $N-C=N^+$ característica de la sal, lo que permite proponer la formación de los complejos de plata.

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

Los compuestos **2a** y **2b** se caracterizaron por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, en la figura 22 se muestran los espectros de protón en DMSO- d_6 , en donde ya no se observa la señal de los protones H^2 indicativo de la coordinación hacia el centro metálico.

Se observa para **2a** en 7.86 ppm (H^5), 7.80 ppm (H^5) y 7.51 ($\text{H}^{6,7}$) se observan las señales del sistema ABCD en donde las señales de BC correspondientes a $\text{H}^{6,7}$ no están resueltas, del anillo de seis miembros del bencimidazol, mientras que para **2b**, en 7.88 ppm (H^5), 7.80 ppm (H^5) y 7.52 ($\text{H}^{6,7}$) se observa un sistema similar a **2a** ABCD del seis miembros del bencimidazol sustituido asimétricamente. Para el grupo 2,6-diclorobencilo, se observa un sistema AB_2 ; para **2a**, las señales se asignaron a 7.55 ppm (B_2 , H^{13}) y 7.45 ppm (A, H^{14}); y para **2b**, a 7.54 ppm (B_2 , H^{13}) y 7.44 ppm (A, H^{14}). Los protones H^{10} del grupo $-\text{CH}_2-$ se encuentran en 5.77 ppm para ambos compuestos **2a** y **2b**; por último, el protón H^{15} del grupo $-\text{CH}_3$ se observa en 3.97 ppm y 3.96 ppm para **2a** y **2b** respectivamente.

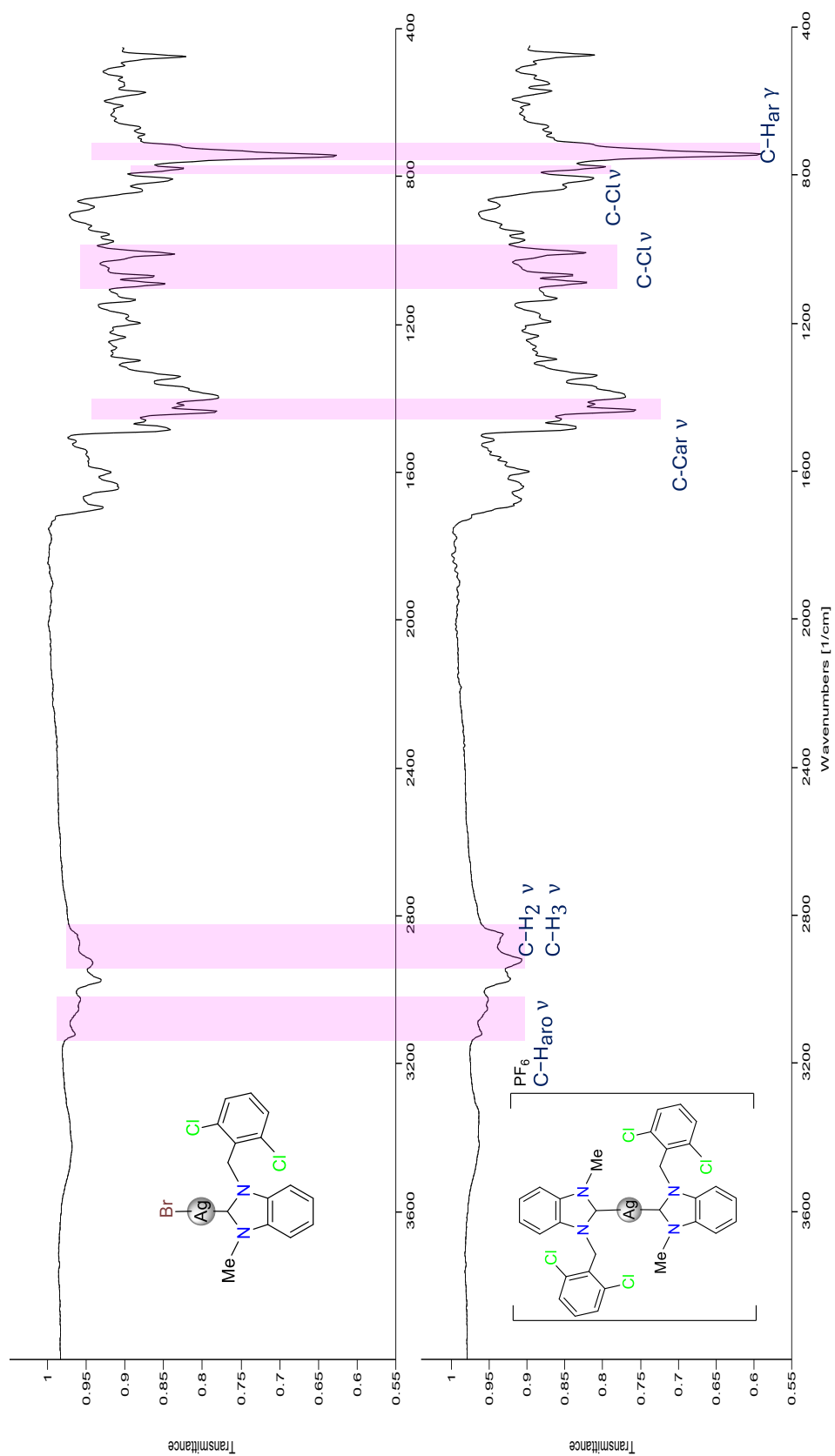


Figura 21: Espectros de IR para los compuestos **2a** y **2b**

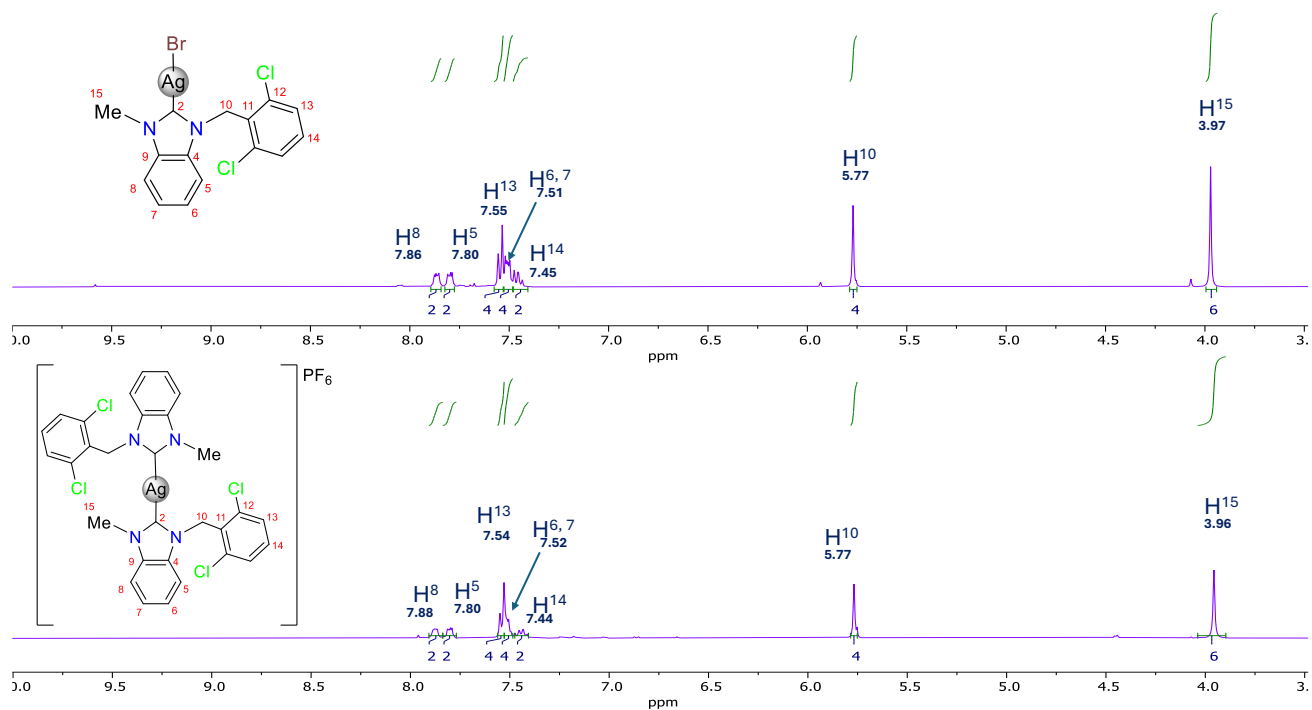


Figura 22: Espectro de RMN de ^1H de los compuestos **2a** y **2b** en DMSO-d_6 a t.a.

La asignación inequívoca de los protones de **2a** y **2b** se corroboró mediante experimentos de dos dimensiones gCOSY, que se muestran en las figuras 23 y 24, donde se observa una correlación a tres enlaces entre los protones H⁶ y H⁷, y entre H⁸ y H⁵, en ambos compuestos de plata.

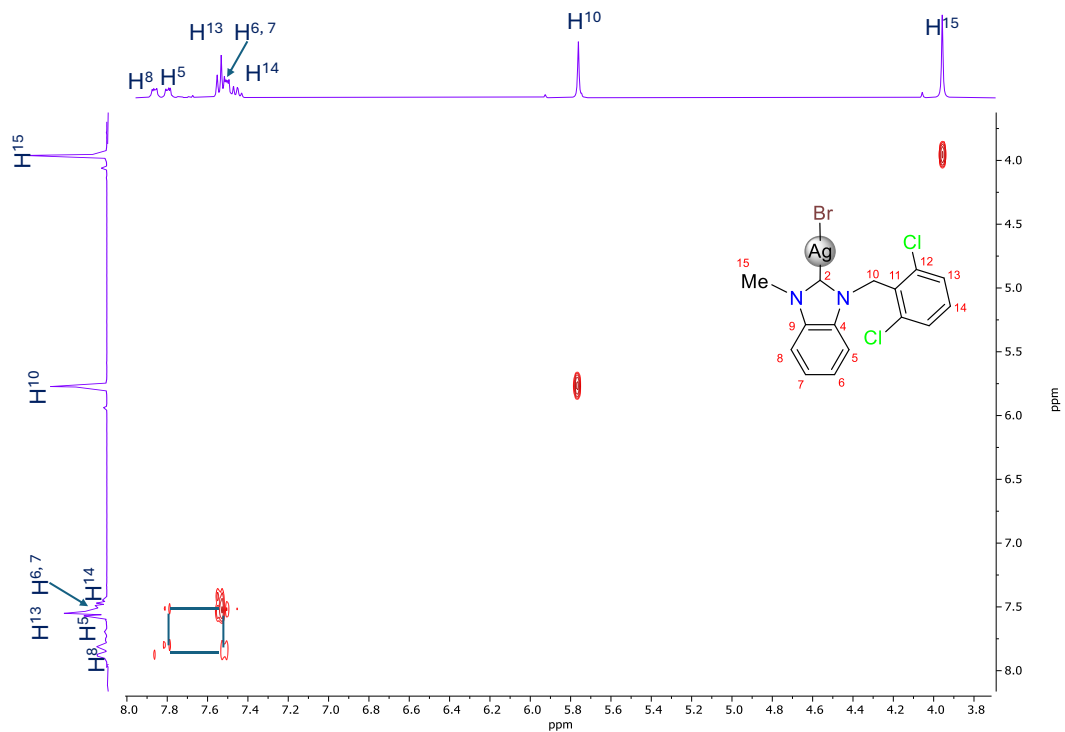


Figura 23: Espectro gCOSY del compuesto **2a** en DMSO- d_6 a t.a.

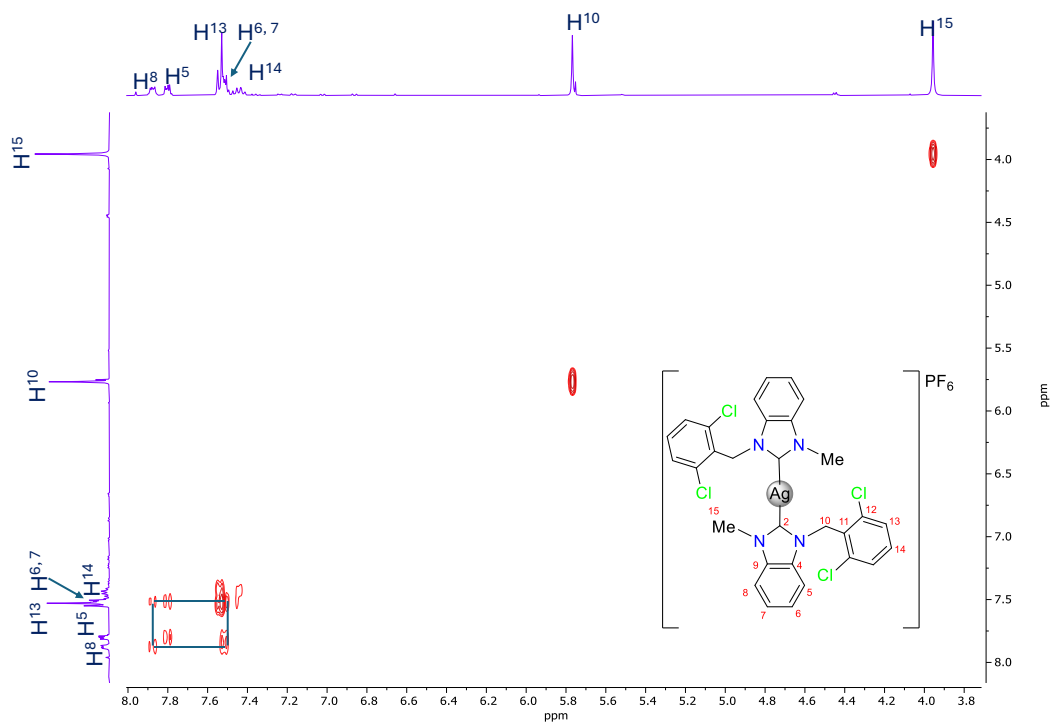


Figura 24: Espectro gCOSY del compuesto **2b** en DMSO- d_6 a t.a.

En la figura 25 se muestran los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **2a** y **2b**, en los que se observan 12 señales en ambos. Los carbonos C^2 , a pesar de que sus señales no se observan en los espectros, se asignaron a 183.7 ppm y 188.1 ppm para **2a** y **2b**, respectivamente, de acuerdo con los espectros de gHMBC. La señal del carbono C^{12} se observa en 136.0 ppm, las señales de los carbonos C^4 se observan en 134.0 ppm, las señales de C^9 se observan en 133.4 ppm, para los carbonos C^{14} sus señales se observan alrededor de 132.6 ppm y ambos carbonos C^{11} se observan en 130.6 ppm. Los carbonos C^{13} presentan sus señales en 129.4 ppm para ambos compuestos, se observa una sola señal para los carbonos $\text{C}^{6,7}$ en los dos complejos las señales se observan en 124.3 ppm, se observa las señales para los carbonos C^5 en 112.2 ppm, los carbonos C^8 presentan su señal en 111.9 ppm, se observa la señal para el carbono C^{10} en 47.0 ppm y por último se observa la señal para el carbono C^{15} en 36.6 ppm.

En la figura 26 se muestra el experimento de dos dimensiones gHSQC para **2a** donde se observa la relación de las señales de carbono con su respectivo protón, se observa la relación de protón H^8 en 7.86 con el carbono C^8 en 111.8 ppm, H^5 en 7.80 ppm con el carbono C^5 112.2 ppm, se observa la relación de protón H^{13} en 7.55 ppm con el carbono C^{13} en 129.4 ppm, la relación de los protones $\text{H}^{6,7}$ en 7.51 ppm con carbonos $\text{C}^{6,7}$ en 124.2 ppm, protón H^{14} en 7.45 ppm con el carbono C^{14} en 132.5 ppm, se observa la relación H^{10} en 5.77 ppm con C^{10} en 47.0 ppm, y por último la relación H^{15} 3.97 ppm con el carbono C^{15} en 36.6 ppm.

En la figura 27 se muestra el experimento gHSQC para **2a** donde se observa la relación de las señales de carbono con su respectivo protón, se observa la relación de protón H^8 en 7.88 con el carbono C^8 en 111.9 ppm, H^5 en 7.80 ppm con el carbono C^5 112.7 ppm, se observa la relación de protón H^{13} en 7.54 ppm con el carbono C^{13} en 129.4 ppm, la relación de los protones $\text{H}^{6,7}$ en 7.52 ppm con carbonos $\text{C}^{6,7}$ en 124.3 ppm, protón H^{14} en 7.44 ppm con el carbono C^{14} en 132.7 ppm, se observa la relación H^{10} en 5.77 ppm con C^{10} en 46.9 ppm, y por último la relación H^{15} 3.96 ppm con el carbono C^{15} en 36.5 ppm.

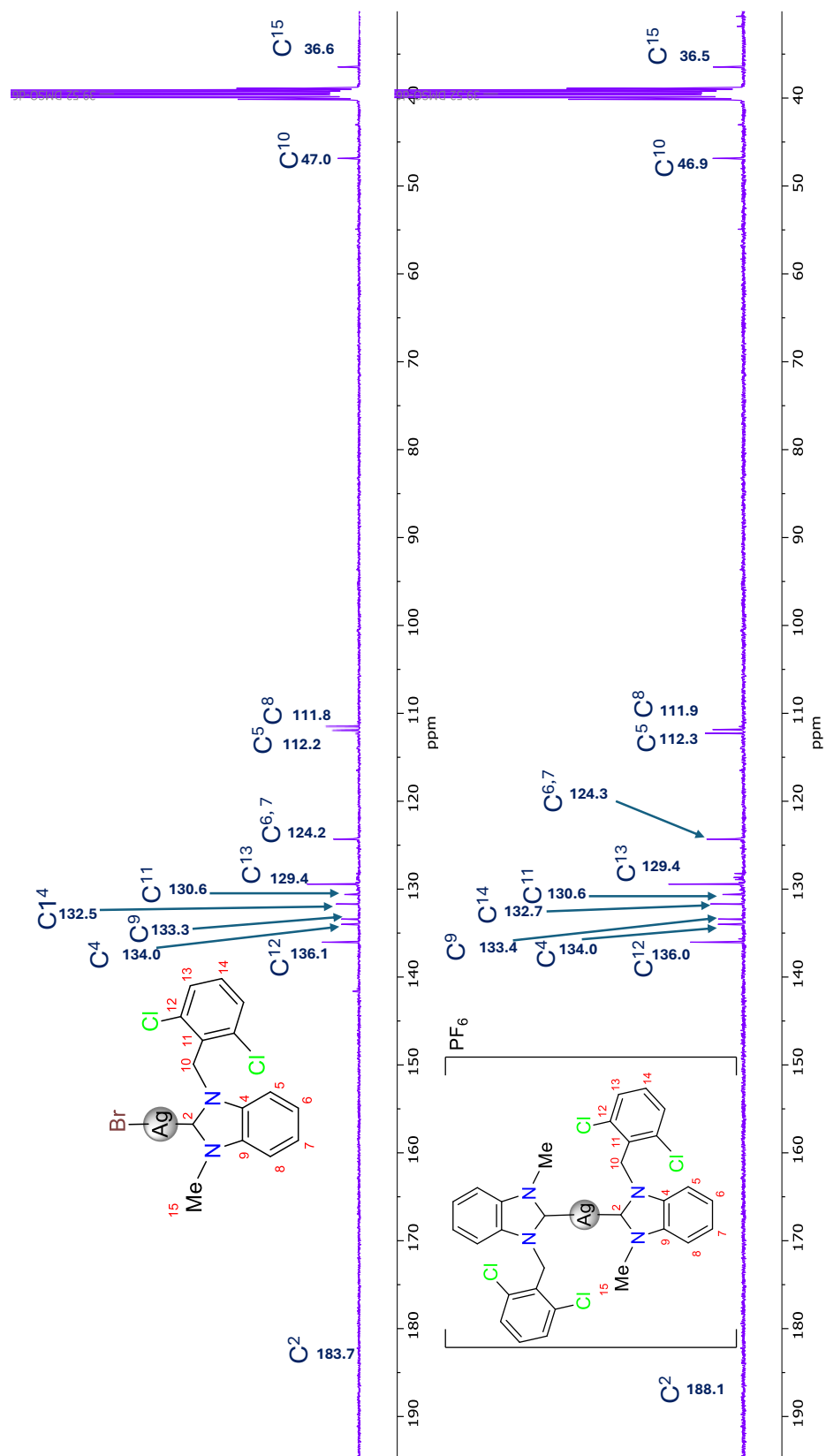


Figura 25: Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **2a** y **2b** en DMSO- d_6 a t.a.

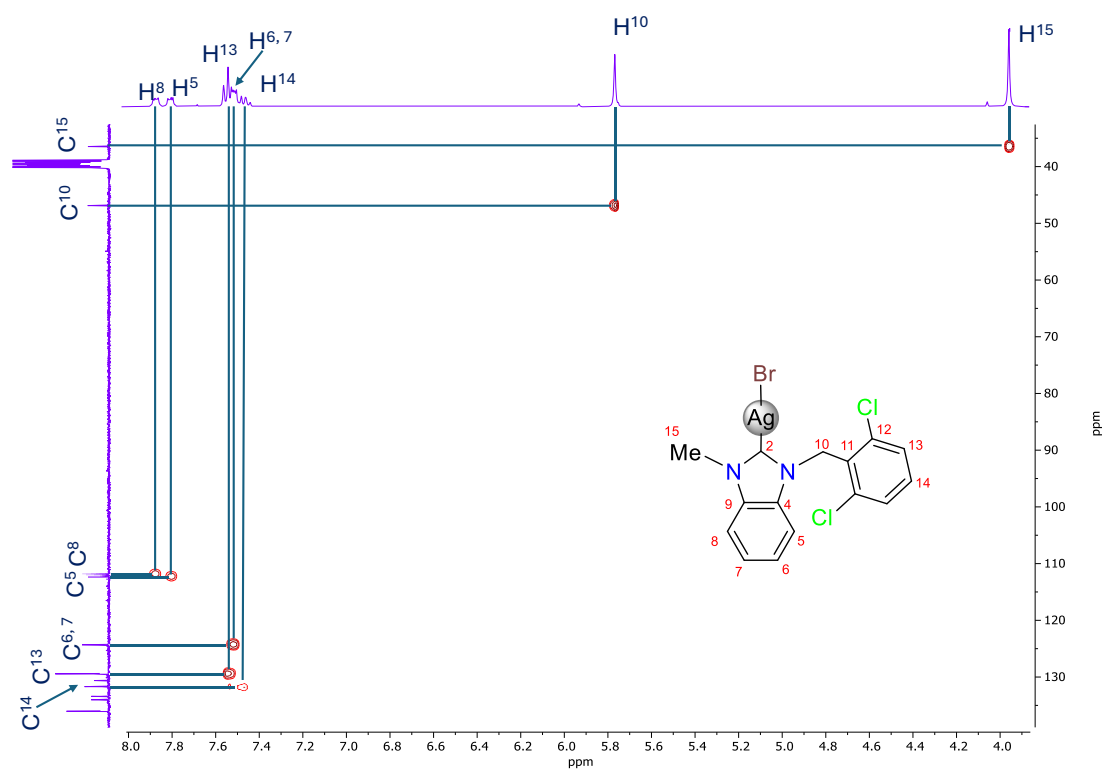


Figura 26: Espectro gHSQC del compuesto **2a** en DMSO- d_6 a t.a.

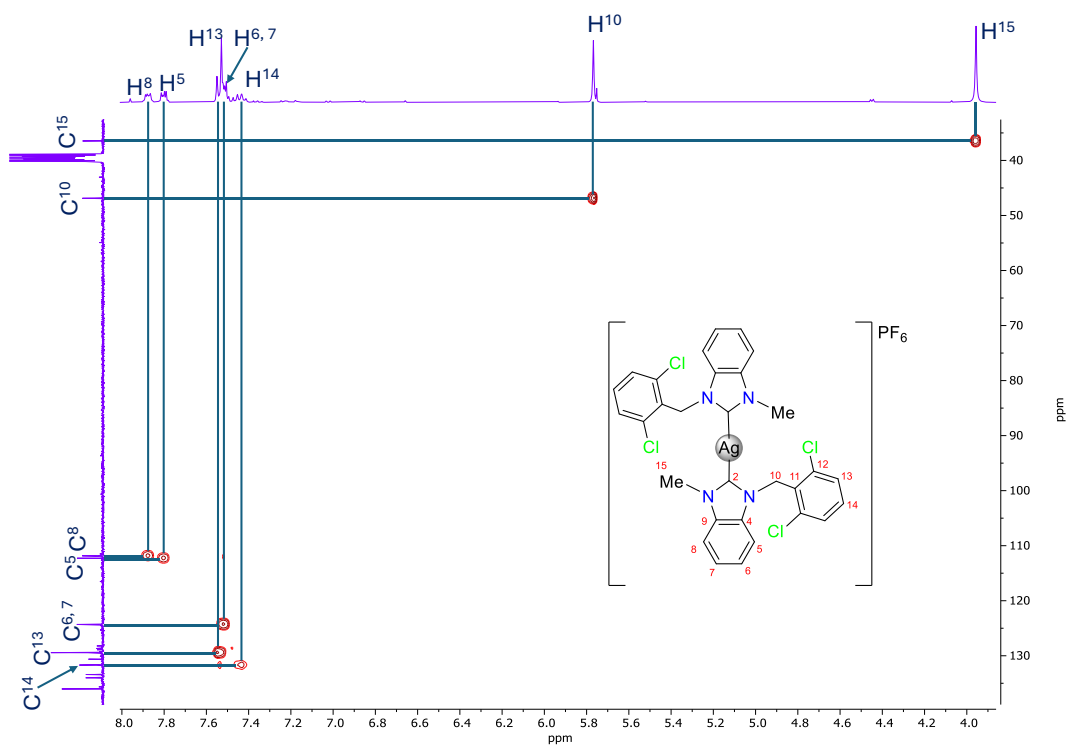


Figura 27: Espectro gHSQC del compuesto **2b** en DMSO- d_6 a t.a.

En la figura 28 se muestra el espectro de gHMBC para **2a**, se observan las correlaciones a dos enlaces para los protones H⁸ 7.86 ppm y H⁵ 7.80 ppm con la señal de los carbonos C^{6,7} en 124.2 ppm, la señal del protón H¹³ 7.55 ppm tiene correlación a tres enlaces con el carbono C¹¹ en 130.6 ppm y una correlación a dos enlaces con la señal de carbono C¹² en 136.1 ppm, las señales de protón H¹⁴ en 7.45 ppm muestra una correlación a tres enlaces con el carbono C¹² en 136.1 ppm, el protón H¹⁰ en 5.77 ppm muestra correlación a dos enlaces con el carbono C¹¹ en 130.6 ppm y una correlaciones a tres enlaces con las señales de los carbonos C⁴ en 134.0 ppm, C¹² 136.1 y C² que se observa en 183.7 ppm, y por último para el protón H¹⁵ en 3.97 ppm se observa dos correlaciones a tres enlaces con el carbono C⁹ en 133.3 ppm y C¹² en 183.7 ppm. Finalmente, las señales de los H¹⁰ y H¹⁵ muestran correlación con una señal en 183.7 ppm, lo que permite asignar este desplazamiento químico al C² carbénico.

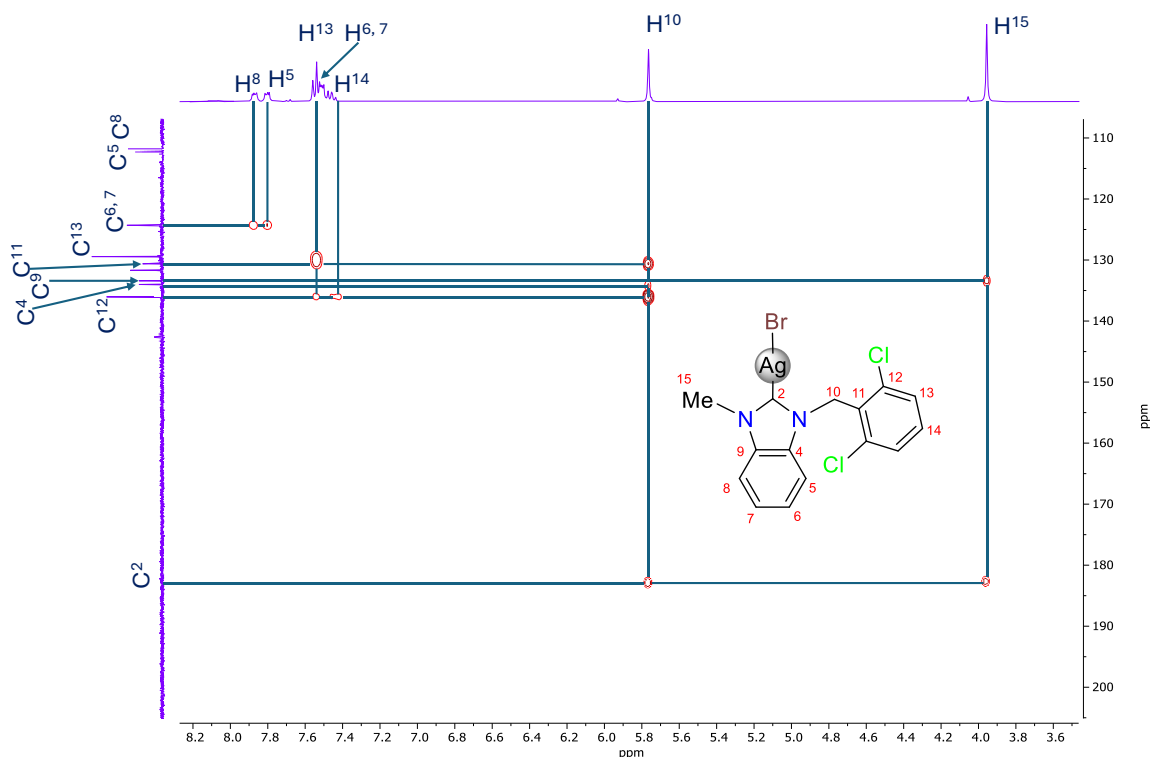


Figura 28: Espectro gHMBC del compuesto **2a** en DMSO-d₆ a t.a.

En la figura 29 se muestra el espectro de gHMBC para **2b**, se observan las correlaciones a dos enlaces para los protones H⁸ 7.88 ppm y H⁵ 7.80 ppm con la señal de los carbonos C^{6,7} en 124.3 ppm, la señal del protón H¹³ 7.54 ppm muestra correlación a tres enlaces con el carbono C¹¹ en 130.6 ppm y muestra correlación a dos enlaces con la señal de carbono C¹² en 136.0 ppm, las señales H¹⁴ en 7.44ppm muestra una correlación a tres enlaces con el carbono C¹² en 136.0 ppm,

el protón H^{10} en 5.77 ppm muestra correlación a dos enlaces con el carbono C^{11} en 130.6 ppm y muestra correlaciones a tres enlaces con las señales de los carbonos C^4 en 134.0 ppm, C^{12} 136.0 y C^2 que se observa en 188.1 ppm, y por último el protón H^{15} en 3.96 ppm presenta dos correlaciones a tres enlaces con el carbono C^9 en 133.4 ppm y C^2 en 188.1 ppm. Las correlaciones mostradas con el desplazamiento químico en 188.1 ppm, permite asignar dicho desplazamiento con el carbono carbénico C^2 del complejo.

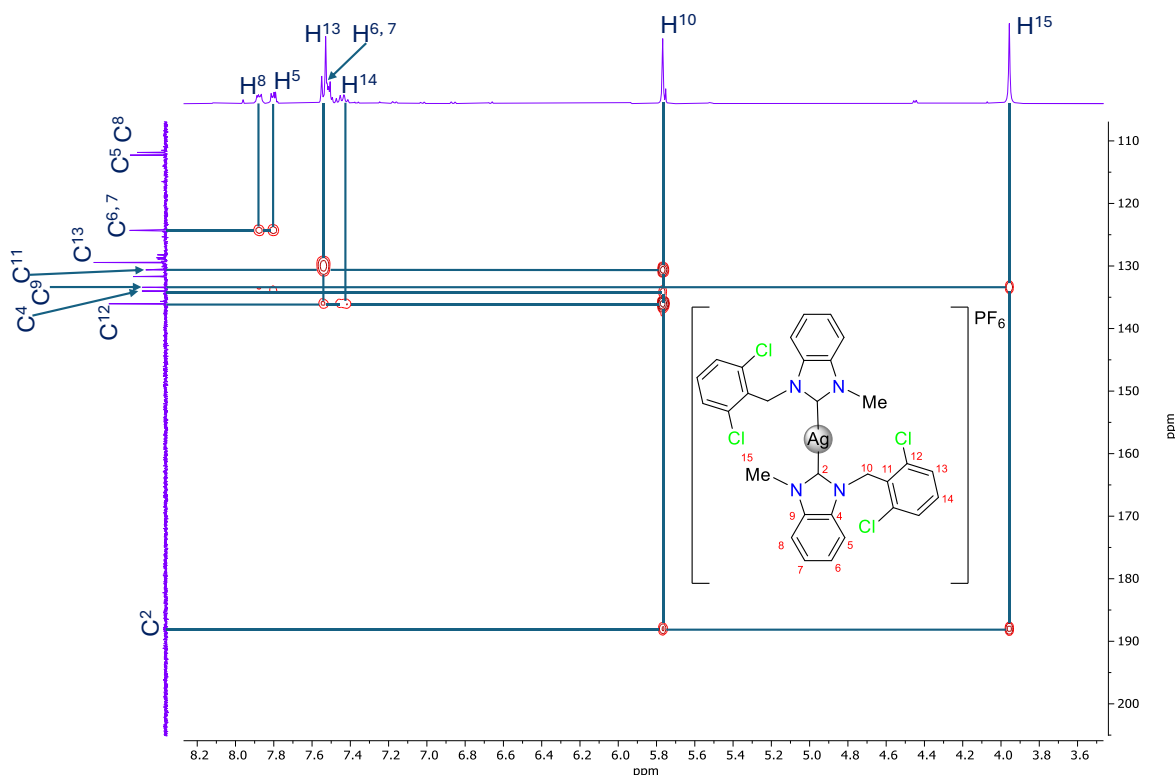


Figura 29: Espectro gHMBC del compuesto **2b**, obtenido en DMSO- d_6 a t.a.

III.4.3 Caracterización por RMN de $^{19}F\{^1H\}$ y $^{31}P\{^1H\}$ de **2b**

Para el compuesto **2b** realizando los experimentos de RMN para ^{19}F y $^{31}P\{^1H\}$ para corroborar la presencia del anión hexafluorofosfato. En el espectro de ^{19}F se observa una señal doble en -70.5 ppm, característica del PF_6^- , con una constante de acoplamiento a un enlace $^1J_{^{19}F-^{31}P}$ de 716.3 Hz, por acoplamiento con los seis núcleos de flúor química y magnéticamente equivalentes. Mientras que en el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ se observa una señal séptuple en -142.0 ppm con la constante de acoplamiento $^1J_{^{31}P-^{19}F}$ de 716.3 Hz, resultado del acoplamiento del núcleo de fósforo con los seis núcleos de flúor magnéticamente equivalentes.

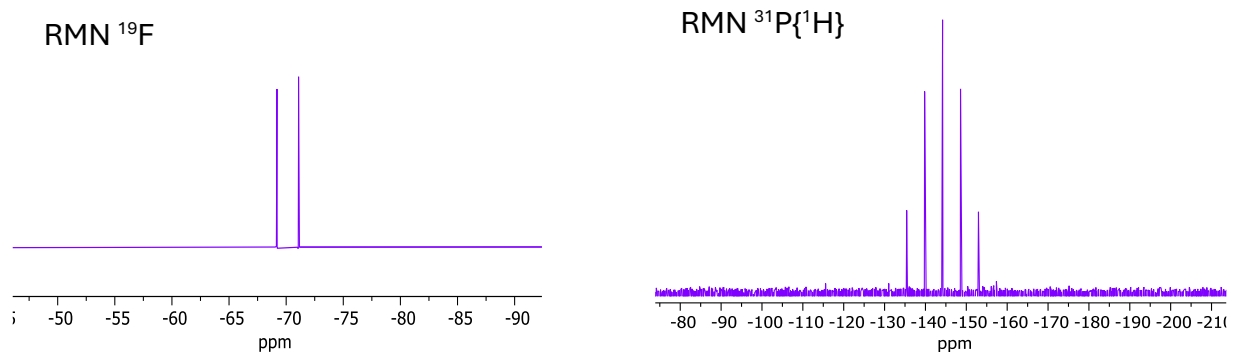


Figura 30: Espectros de RMN de ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2b** en DMSO-d_6 .

III.4.4 Análisis comparativo de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de L1, L2, 2a y 2b

A continuación, se resume la información de la caracterización por RMN de ^1H y ^{13}C de todos los compuestos caracterizados. En la tabla 6 se muestran los desplazamientos químicos de los protones en los distintos compuestos. En la tabla 7 se observan los desplazamientos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los distintos átomos de carbono de los compuestos sintetizados. Como se puede observar, el desplazamiento químico del H^2 en la sal simétrica se presenta a una frecuencia mayor que en la sal asimétrica, lo cual, en la literatura, se ha asociado con una mayor acidez de este protón. En cuanto a los demás protones de ambas sales, no se observan cambios significativos debido a sus estructuras similares. Al comparar los desplazamientos de los diferentes protones de los complejos mono- y bis-carbénicos, se observa que no hay cambios significativos entre ambos compuestos, incluso en el cambio más significativo entre ambos complejos metálicos, aunque sí se observan desplazamientos ligeramente mayores en los compuestos de plata respecto a su sal de imidazolio.

Finalmente, el cambio más significativo se observa en el desplazamiento químico del carbono C^2 de la sal asimétrica, respecto al ahora carbono carbénico en los complejos, debido a la desprotonación de la sal y a la formación de los enlaces Ag-C , en donde se observa una diferencia de 41.1 ppm a frecuencias altas, para el complejo monocarbénico y una diferencia de 45.5 ppm a frecuencias altas en el caso del compuesto biscarbénico, ambos respecto a la sal imidazólica.

Tabla 6: Comparación de desplazamientos químicos de RMN de ^1H ppm, en DMSO-d_6 a t. a.

^1H (ppm)	$[(\text{Cl}_2\text{Bn})_2\text{BzImo}]\text{Br}$ (L1)	$[(\text{Cl}_2\text{Bn})\text{MeBzImo}]\text{Br}$ (L2)	$[\text{AgBr}\{(\text{Cl}_2\text{Bn})\text{MeBzImil}\}]$ (2a)	$[\text{Ag}\{(\text{Cl}_2\text{Bn})\text{MeBzImil}\}_2][\text{PF}_6]$ (2b)
H^2	9.94	9.59	--	--
$\text{H}^5\text{-H}^8$	7.83	8.04	7.80 - 7.86	7.80 – 7.88
$\text{H}^6\text{-H}^7$	7.70	7.74	7.51	7.52
H^{13}	7.67	7.68	7.55	7.54
H^{14}	7.57	7.58	7.45	7.44
H^{10}	6.00	5.93	5.77	5.77
H^{15}	--	4.07	3.97	3.96

Tabla 7: Comparación de desplazamiento químico de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en DMSO-d_6 a t. a.

^{13}C (ppm)	$[(\text{Cl}_2\text{Bn})_2\text{BzImo}]\text{Br}$ (L1)	$[(\text{Cl}_2\text{Bn})\text{MeBzImo}]\text{Br}$ (L2)	$[\text{AgBr}\{(\text{Cl}_2\text{Bn})\text{MeBzImil}\}]$ (2a)	$[\text{Ag}\{(\text{Cl}_2\text{Bn})\text{MeBzImil}\}_2][\text{PF}_6]$ (2b)
C^2	143.9	142.6	183.7	188.1
C^{12}	136.1	136.3	136.1	136.0
C^{14}	132.7	132.7	132.4	132.7
C^{13}	129.9	129.6	129.4	129.4
C^{11}	127.9	128.3	130.6	130.6
$\text{C}^4\text{-C}^9$	131.0	131.1 – 131.8	134.0 – 133.3	134.0 – 133.4
$\text{C}^5\text{-C}^8$	113.7	114.0 – 113.4	112.2 – 111.8	112.3 – 111.9
$\text{C}^6\text{-C}^7$	127.4	127.3 – 126.9	124.2	124.3
C^{10}	46.8	46.2	47.0	46.9
C^{15}	--	33.5	36.6	36.5

III.4.5 Difracción de rayos X de monocristal de 2b

Se obtuvieron cristales adecuados para la difracción de rayos X de monocristal del compuesto **2b** mediante difusión líquido-líquido, a 5 °C de una mezcla de disolventes DCM y éter etílico en una proporción de 3 a 1, respectivamente. En la figura 30 se muestra el diagrama ORTEP del compuesto **2b**, el cual cristalizó en un sistema monoclinico con el grupo espacial C2/c. Se observa en la molécula la presencia de una especie biscarbénica de plata con un contraión de hexafluorofosfato. En la tabla 8 se muestran las distancias y ángulos de enlace selectos, donde se aprecia que el ángulo de enlace entre C1-Ag-C11 es de 171.75(13)°, lo que indica una geometría lineal distorsionada. Las distancias N-C1 de igual valor, 1.349(3) Å, indican una alta simetría en el anillo de cinco miembros debido a la presencia del enlace del carbeno metálico.

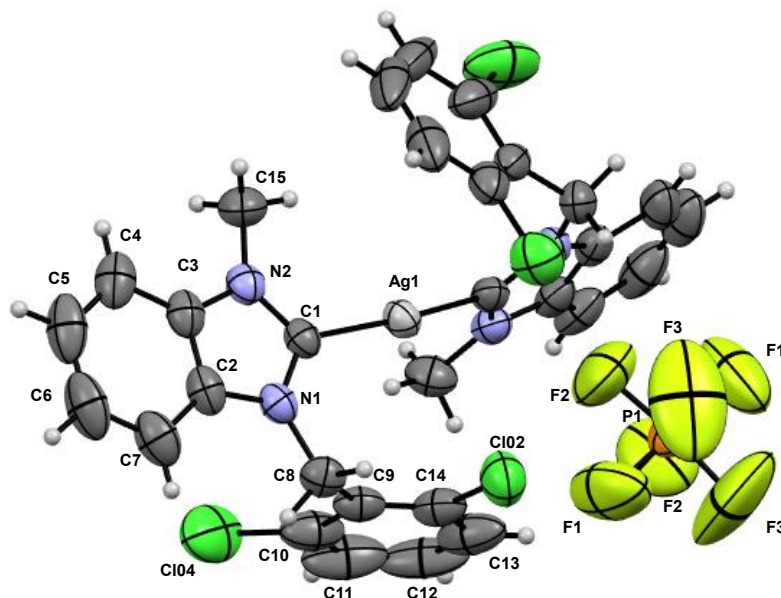


Figura 30: Estructura molecular de **2b** los elipsoides se muestran con un 50% de probabilidad

Tabla 8: Distancias y ángulos de enlace seleccionados de la estructura **2b**

Distancia (Å)		Ángulos (°)	
Ag1-C1 (C1')	2.094 (2)	C1-Ag1-C1'	171.75 (13)
N1-C1	1.349 (3)	N1-C1-N2	105.8 (2)
N2-C1	1.349 (3)		
N1-C2	1.392 (3)		
N2-C3	1.383 (3)		
C2-C3	1.376 (4)		

En el empaquetamiento cristalino (figura 31) se observan interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno ($F_5P-F \cdots H$) entre los átomos de flúor y de hidrógeno del anión PF_6^- y los hidrógenos en posición para (H12) y los del grupo $-CH_2-$ (H8A) del grupo diclorobencilo, los hidrógenos del anillo de seis miembros del bencimidazol (H7) y un hidrógeno del grupo $-CH_3$ (H15B), En la tabla 9 se muestran los valores observados los cuales son menores que la suma de los radios de van der Waals (2.67 Å) [30] y mayores a la suma de radios covalentes (2.67 Å).

Tabla 9: Distancias de interacciones intermoleculares de **2b**

F...H	Distancia F...H (Å)
F1...H12	2.614
F1...H8A	2.610
F3...H7	2.657
F2...H15B	2.530

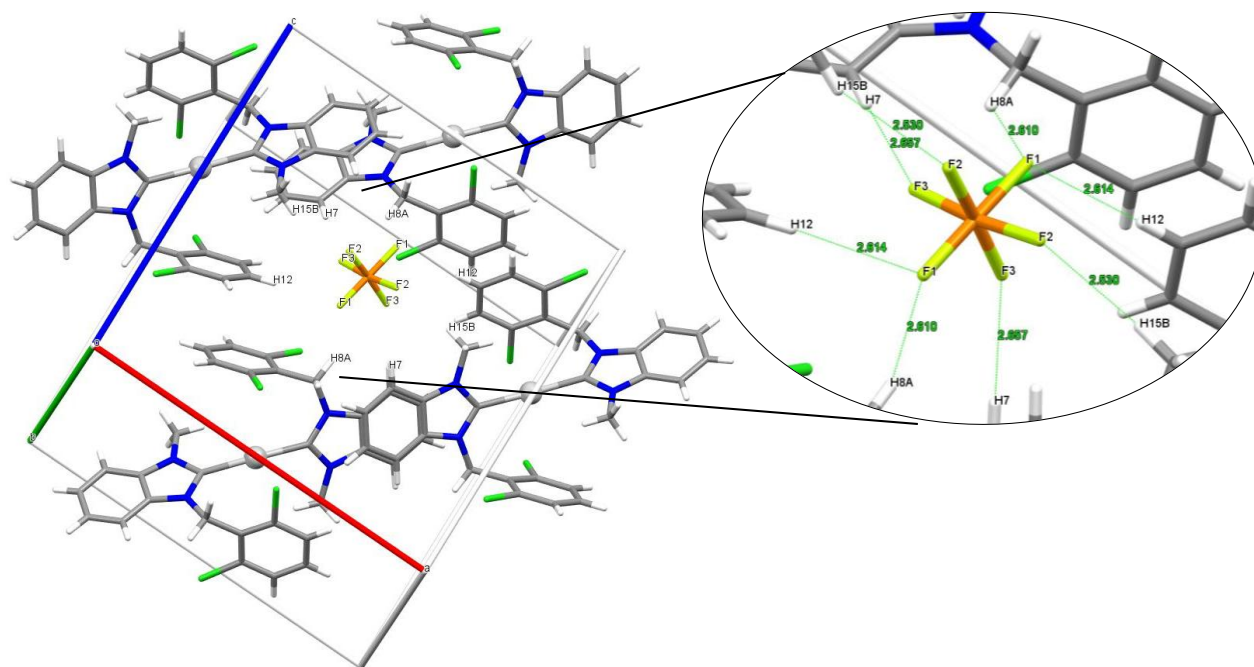


Figura 31: Empaquetamiento cristalino de **2b** mostrando las interacciones por puente de hidrógeno

III.5 Caracterización por espectroscopía de masas de alta resolución (ESI-HRMS) de los compuestos **L1**, **L2**, **2a** y **2b**.

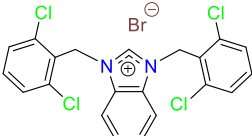
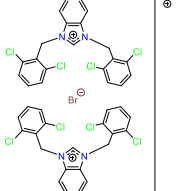
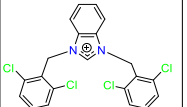
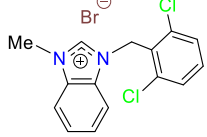
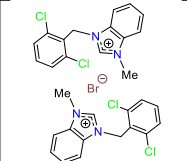
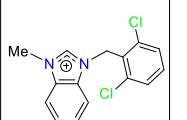
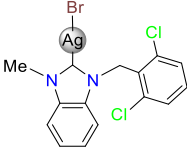
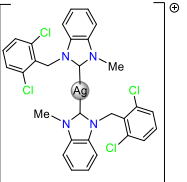
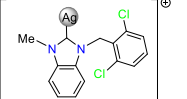
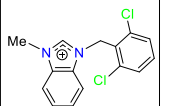
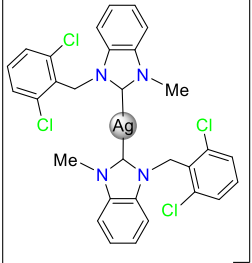
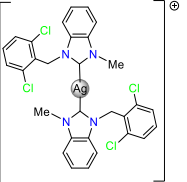
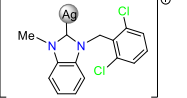
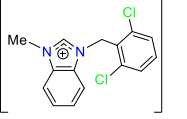
La caracterización de los compuestos sintetizados fue posible llevar a cabo mediante Espectrometría de Masas de Alta Resolución con Ionización por Electrospray (ESI-HRMS) en modo positivo. En la tabla 8 se observa la fragmentación de $[(\text{Cl}_2\text{Bn})_2\text{BzImo}]\text{Br}$ (**L1**), $[(\text{Cl}_2\text{Bn})\text{MeBzImo}]\text{Br}$ (**L2**), $[\text{AgBr}\{(\text{Cl}_2\text{Bn})\text{MeBzImil}\}]$ (**2a**) y $[\text{Ag}\{(\text{Cl}_2\text{Bn})\text{MeBzImil}\}_2]\text{PF}_6$ (**2b**).

Para todas las sales se observó el mismo patrón de fragmentación isotópico correspondiente al pico del ion molecular $[\text{M}-\text{Br}]^+$, donde M corresponde al fragmento positivo de la sal con la pérdida del anión bromuro. Para **L1**: $[\text{M}-\text{Br}]^+ \text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2$ 434.99845 m/z y para **L2**: $[\text{M}-\text{Br}]^+ \text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2$ 291.04543 m/z. En la figura 32 se muestra el pico correspondiente a la sal **L1**. Además, se observó un pico de menor intensidad correspondiente a una especie que contiene dos fragmentos del catión orgánico de la sal y un anión bromuro. Para **L1**: $[2\text{M}-\text{Br}]^+ \text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{BrCl}_8\text{N}_4$, 948.92404 m/z y para **L2**: $[2\text{M}-\text{Br}]^+ \text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{BrCl}_4\text{N}_4$, 661.01030 m/z. En ambos picos, el patrón isotópico predominante corresponde a los iones cloro-35 (^{35}Cl) y cloro-37 (^{37}Cl), con abundancias de 76:24%, respectivamente.

Para las muestras de los compuestos **2a** y **2b** se observó un patrón de fragmentación similar, para ambos se observó la formación de una especie biscarbénica $[\text{Ag}(\text{NHC})_2]^+$, para **2a**: $[2\text{M}-\text{Ag}-2\text{Br}]^+ \text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{AgCl}_4\text{N}_4$ 686.98058 m/z (figura 33) y para **2b**: $[\text{M}-\text{Br}]^+ \text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{AgCl}_4\text{N}_4$ 686.98086 m/z (exp). En ambos se observa el mismo patrón isotópico predominante del átomo de plata, con presencia de plata-107 (^{107}Ag) y plata-109 (^{109}Ag), con abundancias aproximadas de 52:48%. De igual forma, se observa la formación de la especie monocarbénica para **2a**: $[\text{M}-\text{Br}]^+ \text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{AgCl}_2\text{N}_2$, 396.94193 m/z (exp) (figura 34) y para **2b** $[\text{M}-\text{Br}-\text{NHC}]^+ \text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{AgCl}_2\text{N}_2$, 396.94280 m/z (exp), para este pico en ambos espectros, el patrón isotópico predominante corresponde a los iones de cloro-35 (^{35}Cl) y cloro-37 (^{37}Cl) con abundancias de 76:24%, respectivamente. En el análisis de masas bajas también es posible observar el pico correspondiente al fragmento orgánico del carbeno metálico, es decir, la sal de partida. Para **2a**: $[\text{M}-\text{Ag}-\text{Br}+\text{H}]^+ \text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_2$, 291.04513 m/z (exp), y para **2b**: $[\text{M}-\text{Br}-\text{Ag}-\text{NHC}+\text{H}]^+ \text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_2$, 291.04549 m/z (exp).

En los anexos se muestran los espectros comparativos entre los espectros teóricos y los experimentales.

Tabla 10: HR-MS [ESI-TOF(+)] de los compuestos **L1**, **L2**, **1a** y **1b**.

[M]		Patrón de fragmentación
 (L1)		En metanol [2M-Br]⁺ C₄₂H₃₀BrCl₈N₄, 948.92404 m/z (exp), 948.91566m/z (calc), error 8.38 ppm
		[M-Br]⁺ C₃₁H₂₉N₂O₂ 434.99845 m/z (exp), 434.99839 m/z (calc), error 0.15 ppm (Figura 32)
 (L2)		En diclorometano [2M-Br]⁺ C₃₀H₂₆BrCl₄N₄, 661.01030 m/z (exp), 661.00895 m/z (calc), error 2.05 ppm
		[M-Br]⁺ C₃₁H₂₉N₂O₂ 291.04543 m/z (exp), 291.04503 m/z (calc), error 1.38 ppm
 (2a)		En diclorometano [2M-Ag-2Br]⁺ C₃₀H₂₄AgCl₄N₄ 686.98058 m/z (exp), 686.98005 m/z (calc), error 0.77 ppm (Figura 33)
		[M-Br]⁺ C₁₅H₁₂AgCl₂N₂, 396.94193 m/z (exp), 396.94230 m/z (calc), error -0.92 ppm (Figura 33)
		[M-Ag-Br+H]⁺ C₁₅H₁₃Cl₂N₂, 291.04513 m/z (exp), 291.04503 m/z (calc), error 0.35 ppm
 (2b)		En diclorometano [M-PF₆]⁺ C₃₀H₂₄AgCl₄N₄ 686.98086 m/z (exp), 686.98005 m/z (calc), error 1.17 ppm
		[M-PF₆-NHC]⁺ C₁₅H₁₂AgCl₂N₂, 396.94280 m/z (exp), 396.94230 m/z (calc), error 1.28 ppm
		[M-PF₆-Ag-NHC+H]⁺ C₁₅H₁₃Cl₂N₂, 291.04549 m/z (exp), 291.04503 m/z (calc), error 1.57 ppm

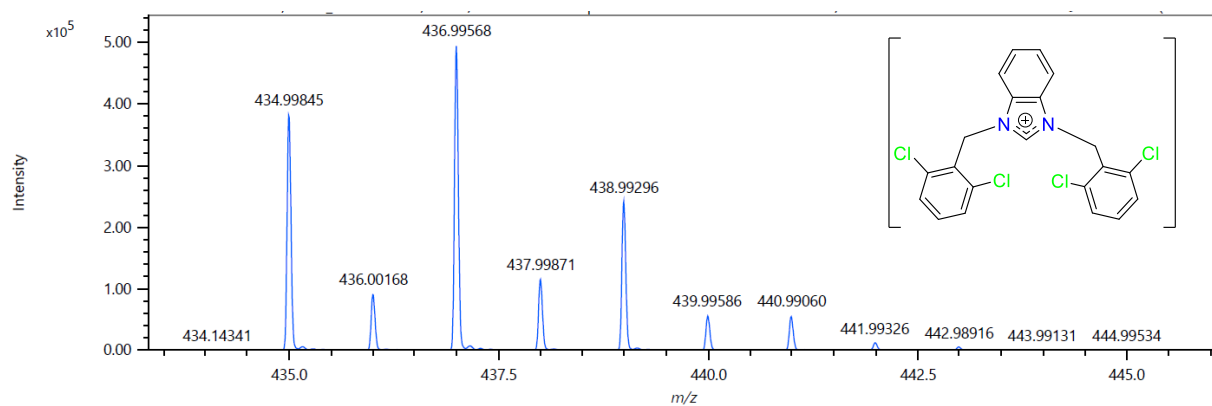


Figura 32: Espectro ESI-HRMS del fragmento $[M-Br]^+$ de L1.

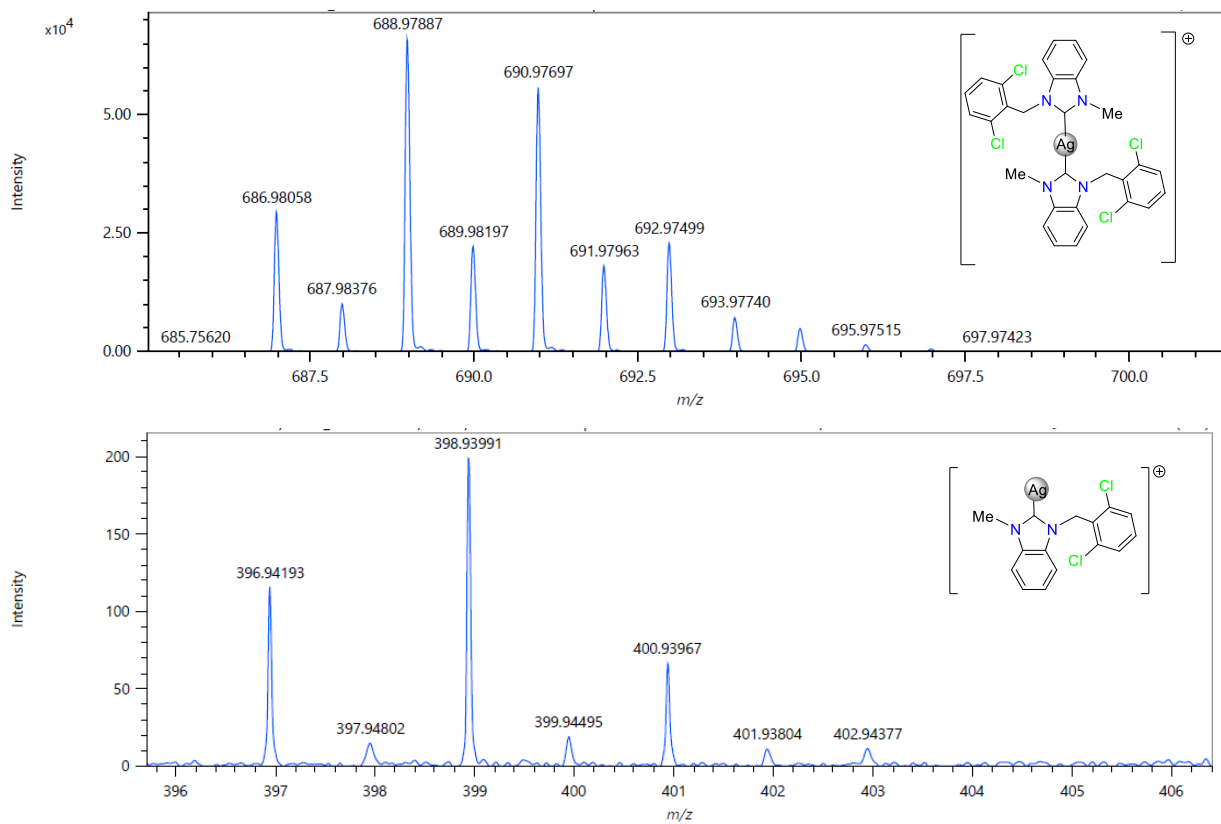


Figura 33: Espectro ESI-HRMS de los fragmentos $[2M-Ag-2Br]^+$ y $[M-Br]^+$ de 2a.

IV. Conclusiones

La síntesis de las sales de bencimidazolio, bromuro de 1,3-bis(2,6-diclorobencil)bencimidazolio **L1** y bromuro de 1-(2,6-diclorobencil)-3-metilbencimidazolio **L2** se realizó mediante metodologías que arrojaron buenos rendimientos. La primera, mediante dos alquilaciones sucesivas a partir de 1H-bencimidazol con bromuro de 2,6-diclorobencil, y la segunda, mediante la alquilación del 1-metilbencimidazol.

La baja solubilidad de la sal **L1** no permitió realizar su estudio de reactividad frente a Ag_2O no logrando sintetizar el complejo bromo{1,3-bis(2,6-diclorobencil)bencimidazolil}plata(I) **1** bajo las condiciones analizadas, por lo que el empleo de una base más fuerte podría resultar útil en pruebas posteriores.

A partir de la sal **L2** fue posible sintetizar bromo{1-(2,6-diclorobencil)-3-metilbencimidazolil}plata(I) **2a**, además de que mediante el cambio de contraíón *in situ* se obtuvo al compuesto biscarbénico hexafluorofosfato de bis{1-(2,6-diclorobencil)-3-metilbencimidazolil}plata(I) **2b**. Los resultados obtenidos demuestran que el complejo monocarbénico de Ag(I), **2a**, constituye un precursor adecuado para la síntesis de especies biscarbénicas de plata. Los buenos rendimientos obtenidos evidencian la versatilidad de esta metodología para la preparación de complejos NHC de Ag(I).

La caracterización espectroscópica mediante IR, RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en una y dos dimensiones permitió confirmar la identidad y obtener información estructural de los compuestos sintetizados. La caracterización estructural en estado sólido de las sales **L1** y **L2** y del complejo **2b** mediante difracción de rayos X de monocristal confirmó sus estructuras y permitió asegurar que las características estructurales de los compuestos mencionados se mantienen tanto en solución como en estado sólido. El análisis por espectrometría de masas permitió determinar la composición de los compuestos sintetizados y observar su patrón de fragmentación, consistente con las propuestas estructurales.

V. Referencias

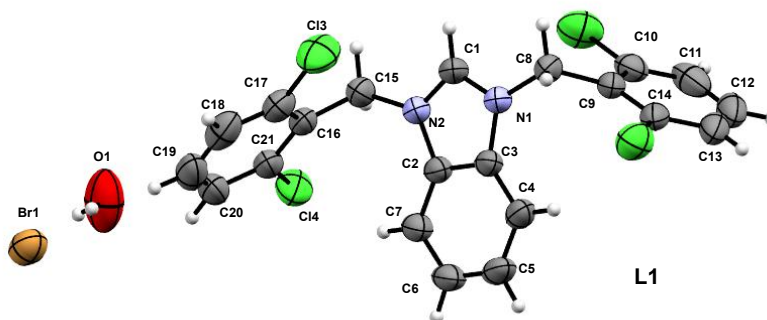
- [1]. Chung, N. T., Dung, V. C., & Duc, D. X. (2023). Recent achievements in the synthesis of benzimidazole derivatives. *RSC Advances*, 13(46), 32734-32771. <https://doi.org/10.1039/d3ra05960j>
- [2]. Narasimhan, B., Sharma, D., & Kumar, P. (2010). Benzimidazole: a medicinally important heterocyclic moiety. *Medicinal Chemistry Research*, 21(3), 269-283. <https://doi.org/10.1007/s00044-010-9533-9>
- [3]. Jamil, S., Gondal, H. Y., Ali, A., Hussain, A., Akram, N., Nisar, M., Tahir, M. N., Ashfaq, M., Raza, A. R., Muhammad, S., Cheema, Z. M., Mustafai, A., & Sameeh, M. Y. (2024). Benzimidazolium quaternary ammonium salts: synthesis, single crystal and Hirshfeld surface exploration supported by theoretical analysis. *Royal Society Open Science*, 11(2), 231094. <https://doi.org/10.1098/rsos.231094>
- [4]. Conejero, S. (2009). Carbenos estables con estructura electrónica de tipo singlete: una nueva y excepcional familia de ligandos. <https://analesdequimica.es/index.php/AnalesQuimica/article/view/1613>
- [5]. Hopkinson, M. N., Richter, C., Schedler, M., & Glorius, F. (2014). An overview of *N*-heterocyclic carbenes. *Nature*, 510(7506), 485-496. <https://doi.org/10.1038/nature13384>
- [6]. Applegate, L. E., Renner, C. A., & Du Pont de Nemours And Co, E. (1993). US5310923A – Preparation of high purity thiabendazole - Google Patents. <https://patents.google.com/patent/US5310923A/en?q=Lynn+E.+Applegate%2c+Carl+A.+Renner%2c+%22Preparation+of+high+purity+thiabendazole.%22+U.S.+Patent+US5310923%2c+issued+October%2c+1977>
- [7]. Bellotti, P., Koy, M., Hopkinson, M. N., & Glorius, F. (2021). Recent advances in the chemistry and applications of *N*-heterocyclic carbenes. *Nature Reviews Chemistry*, 5(10), 711-725. <https://doi.org/10.1038/s41570-021-00321-1>
- [8]. Won, J., Jung, H., Mane, M. V., Heo, J., Kwon, S., & Baik, M. (2019). Schrock vs Fischer carbenes: A quantum chemical perspective. En *Advances in inorganic chemistry* (pp. 385-443). <https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2018.12.002>
- [9]. Lin, I. J. B., & Vasam, C. S. (2004). SILVER(I) *N*-HETEROCYCLIC CARBENES. Comments On Inorganic Chemistry, 25(3-4), 75-129. <https://doi.org/10.1080/02603590490883652>
- [10]. González-Abrego, D. O., Zuno-Cruz, F. J., Carpio-Granillo, M., Andrade-López, N., Cruz-Borbolla, J., Martínez-Macias, C., Mendoza-Espinosa, D., Rosales-Hoz, M. J., Leyva, M. A., Torres-Lubián, J. R., López-Jiménez, J. A., Jancik, V., & Sánchez-Cabrera, G. (2017).

- Synthetic, spectroscopic and structural behavior of unsaturated functionalized N - heterocyclic carbene complexes of group 11. *Polyhedron*, 137, 97-111. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.08.012>
- [11]. Kascata N-Nebioglu, A., Panzner, M. J., Tessier, C. A., Cannon, C. L., & Youngs, W. J. (2006). *N*-Heterocyclic carbene–silver complexes: A new class of antibiotics. *Coordination Chemistry Reviews*, 251(5-6), 884-895. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.08.019>
- [12]. Rojo-Gómez, E. G., Zuno-Cruz, F. J., Sánchez-Cabrera, G., Carpio-Granillo, M., González-Ábrego, D. O., Coronel-Olivares, C., Alvarado-Rodríguez, J. G., & Rosales-Hoz, M. J. (2023). Synthesis, structural characterization, and antibacterial activity of alkenyl functionalized imidazolium *N*-heterocyclic silver(I) and gold(I) carbene complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 555, 121557. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121557>
- [13]. Gaba, M., & Mohan, C. (2015). Development of drugs based on imidazole and benzimidazole bioactive heterocycles: recent advances and future directions. *Medicinal Chemistry Research*, 25(2), 173-210. <https://doi.org/10.1007/s00044-015-1495-5>
- [14]. Karataş, M. O., Uslu, H., Alici, B., Gökçe, B., Gencer, N., Arslan, O., Arslan, N. B., & Özdemir, N. (2016). Functionalized imidazolium and benzimidazolium salts as paraoxonase 1 inhibitors: Synthesis, characterization and molecular docking studies. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 24(6), 1392-1401. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2016.02.012>
- [15]. Gokce, B., Gencer, N., Arslan, O., Karatas, M. O., & Alici, B. (2015). In vitro inhibition effect of some coumarin compounds on purified human serum paraoxonase 1 (PON1). *Journal Of Enzyme Inhibition And Medicinal Chemistry*, 31(4), 534-537. <https://doi.org/10.3109/14756366.2015.1043297>
- [16]. La Cognata, S., Armentano, D., Marchesi, N., Grisoli, P., Pascale, A., Kieffer, M., Taglietti, A., Davis, A. P., & Amendola, V. (2022). A Benzimidazolium-Based Organic Cage with Antimicrobial Activity. *Chemistry*, 4(3), 855-864. <https://doi.org/10.3390/chemistry4030061>
- [17]. Gravel, J., & Schmitzer, A. R. (2016). Imidazolium and benzimidazolium-containing compounds: from simple toxic salts to highly bioactive drugs. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 15(5), 1051-1071. <https://doi.org/10.1039/c6ob02293f>
- [18]. Sánchez-Cabrera, G., Carpio-Granillo, M., Vargas-Islas, P., Zuno-Cruz, F. J., Coronel-Olivares, C., & Del Jesús Rosales-Hoz, M. (2023). Carbenos *N*-heterocíclicos bencimidazólicos de Ag y Au con propiedades antibacterianas. *PÄDI Boletín Científico de Ciencias Básicas E Ingenierías del ICBI*, 10(20), 101-109. <https://doi.org/10.29057/icbi.v10i20.10092>

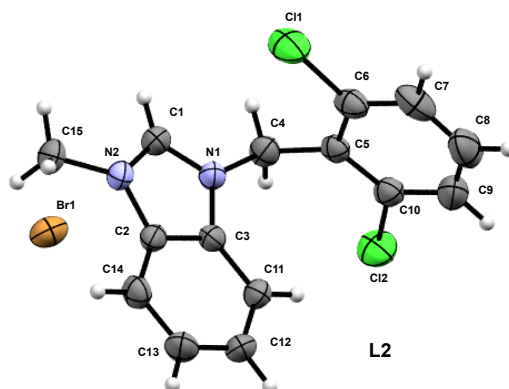
- [19]. Huynh, H. V., Han, Y., Ho, J. H. H., & Tan, G. K. (2006). Palladium(II) Complexes of a Sterically Bulky, Benzannulated *N*-Heterocyclic Carbene with Unusual Intramolecular C–H···Pd and Ccarbene···Br Interactions and Their Catalytic Activities. *Organometallics*, 25(13), 3267-3274. <https://doi.org/10.1021/om060151w>
- [20]. Sánchez-Cabrera, G., Carpio-Granillo, M., Vargas-Islas, P., Zuno-Cruz, F. J., Coronel-Olivares, C., & Del Jesús Rosales-Hoz, M. (2023). Carbenos *N*-heterocíclicos bencimidazólicos de Ag y Au con propiedades antibacterianas. *PADI Boletín Científico de Ciencias Básicas E Ingenierías del ICBI*, 10(20), 101-109. <https://doi.org/10.29057/icbi.v10i20.10092>
- [21]. Carpio-Granillo, M., Sánchez-Cabrera, G., Zuno-Cruz, F. J., Coronel-Olivares, C., Andrade-López, N., Martínez-Otero, D., Triana-Cruz, L., & Rosales-Hoz, M. J. (2024). Synthesis, structural determination, and antibacterial studies of Silver(I) and Gold(I) benzimidazolylidene complexes with *N*-tert-butylacetyl fragments. *Journal Of Molecular Structure*, 1324, 140822. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.140822>
- [22]. Lin, I. J., & Vasam, C. S. (2006). Preparation and application of *N*-heterocyclic carbene complexes of Ag(I). *Coordination Chemistry Reviews*, 251(5-6), 642-670. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.09.004>
- [23]. Akkoç, S., Gök, Y., Özdemir, İ., & Günal, S. (2014). *N*-Heterocyclic carbene silver complexes: synthesis, characterization and in vitro antimicrobial studies. *Journal Of The Chinese Advanced Materials Society*, 2(1), 20-30. <https://doi.org/10.1080/22243682.2014.882795>
- [24]. González-Abrego, D. O., Zuno-Cruz, F. J., Carpio-Granillo, M., Andrade-López, N., Cruz-Borbolla, J., Martínez-Macias, C., Mendoza-Espinosa, D., Rosales-Hoz, M. J., Leyva, M. A., Torres-Lubián, J. R., López-Jiménez, J. A., Jancik, V., & Sánchez-Cabrera, G. (2017). Synthetic, spectroscopic and structural behavior of unsaturated functionalized *N* - heterocyclic carbene complexes of group 11. *Polyhedron*, 137, 97-111. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.08.012>
- [25]. Perrin, D. D., Armarego, W. L. F., & Perrin, D. R. (1980). *Purification of Laboratory Chemicals*. Pergamon.
- [26]. Bruker SAINT and SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2007.
- [27]. Sheldrick, G. M. (2007). A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A Foundations Of Crystallography*, 64(1), 112-122. <https://doi.org/10.1107/s0108767307043930>
- [28]. G.M. Sheldrick, et al. *ShelXle: Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1281–1284.

- [29]. Cordero, B., Gómez, V., Platero-Prats, A. E., Revés, M., Echeverría, J., Cremades, E., Barragán, F., & Alvarez, S. (2008). Covalent radii revisited. *Dalton Transactions*, 21, 2832. <https://doi.org/10.1039/b801115j>
- [30]. Alvarez, S. (2013). A cartography of the van der Waals territories. *Dalton Transactions*, 42(24), 8617. <https://doi.org/10.1039/c3dt50599e>
- [31]. Cabaleiro-Lago, E. M., & Rodríguez-Otero, J. (2018). On the Nature of σ - σ , σ - π , and π - π Stacking in Extended Systems. *ACS Omega*, 3(8), 9348-9359. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01339>
- [32]. Fernando, O. H. (2025). Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad antibacteriana de carbenos *N*-heterocíclicos de plata y oro derivados de sales de *N*-metil-*N*-p-metilbencilimidazolios. <http://dgsa.uaeh.edu.mx:8080/bibliotecadigital/handle/231104/6739>

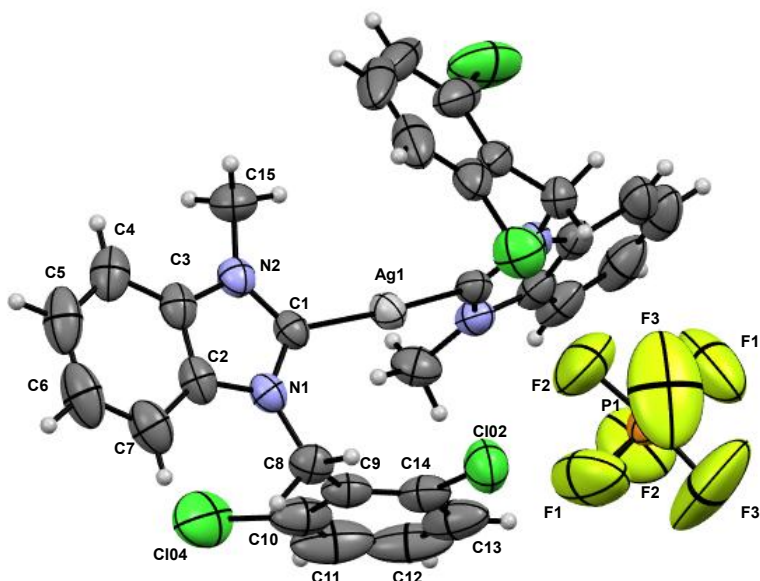
VI. Anexos



Compuesto	$[(\text{Cl}_2\text{Bn})_2\text{BzImo}]\text{Br}$ (L1)
Formula empírica	$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{BrCl}_4\text{N}_2\text{O}$
Peso molecular (uma)	535.08
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Tamaño del cristal (mm)	$0.05 \times 0.05 \times 0.01$
Dimensiones de celda	
a (Å)	18.8809 (16)
b (Å)	11.5452 (8)
c (Å)	10.0074 (8)
α (°)	90
β (°)	92.670 (7)
γ (°)	90
V (Å ³)	2179.1 (3)
Z	4
P_{calc} (gcm ⁻³)	1.631
μ (mm ⁻¹)	2.393
$F(000)$	1072.0
T (K)	275
Rango de 2θ (°)	6.48 a 59.41
Rangos de índices	$-26 \leq h \leq 26, -15 \leq k \leq 15, -13 \leq l \leq 13$
Reflexiones colectadas	40298
Reflexiones independientes	5729 [$R_{\text{int}} = 0.0586, R_{\text{sigma}} = 0.0467$]
Restricciones / parámetros	5729/0/265
Índices R final [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0464, wR_2 = 0.0954$
Índice R final (GOF) en F^2	$R_1 = 0.1182, wR_2 = 0.1187$
Picos Max, min. (eÅ ⁻³)	1.015
	0.61/-0.67



Compuesto	[(Cl₂Bn)MeBzImo]Br (L2)
<i>Formula empírica</i>	C ₁₅ H ₁₃ N ₂ Cl ₂ Br
<i>Peso molecular (uma)</i>	372.08
<i>Forma del cristal y color</i>	Prisma rectangular incoloro
<i>Sistema cristalino</i>	Monoclínico
<i>Grupo espacial</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Tamaño del cristal (mm)</i>	0.1 × 0.05 × 0.05
Dimensiones de celda	
<i>a (Å)</i>	11.3911(10)
<i>b (Å)</i>	14.1274(8)
<i>c (Å)</i>	10.5688(9)
<i>α (°)</i>	90
<i>β (°)</i>	115.193(10)
<i>γ (°)</i>	90
<i>V (Å³)</i>	1539.0(2)
<i>Z</i>	4
<i>P_{calc} (gcm³)</i>	1.606
<i>μ (mm⁻¹)</i>	3.009
<i>F (000)</i>	744.0
<i>T (K)</i>	275
<i>Rango de 2θ (°)</i>	6.994 a 59.32
<i>Rangos de índices</i>	-15 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 19, -14 ≤ l ≤ 14
<i>Reflexiones colectadas</i>	28505
<i>Reflexiones independientes</i>	4085 [R _{int} = 0.0525, R _{sigma} = 0.0422]
<i>Restricciones / parámetros</i>	4085/0/182
<i>Índices R final [I ± 2σ(I)]</i>	R ₁ = 0.0348, wR ₂ = 0.0711
<i>Índice R final</i>	R ₁ = 0.0725, wR ₂ = 0.0818
<i>(GOF) en F²</i>	1.029
<i>Picos Max, min. (eÅ⁻³)</i>	0.34/-0.42



Compuesto	[Ag{(Cl₂Bn)MeBzImil}₂] (2b)
Formula empírica	C ₃₀ H ₂₄ AgCl ₄ F ₆ N ₄ P
Peso molecular	835.17
Forma del cristal y color	Prisma rectangular incoloro
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Tamaño del cristal (mm)	0.5 × 0.15 × 0.1
Dimensiones de celda	
a (Å)	14.7377(5)
b (Å)	15.5352(5)
c (Å)	14.4460(5)
α (°)	90
β (°)	92.736(3)
γ (°)	90
V (Å ³)	3303.69(19)
Z	4
P _{calc} (gcm ³)	1.679
μ (mm ⁻¹)	1.045
F (000)	1664.0
T (K)	275
Rango de 2θ (°)	5.956 a 59.276
Rangos de índices	-19 ≤ h ≤ 20, -21 ≤ k ≤ 21, -19 ≤ l ≤ 19
Reflexiones colectadas	29958
Reflexiones independientes	4364 [R _{int} = 0.0267, R _{sigma} = 0.0151]
Restricciones / parámetros	4364/0/210
Índices R final [I ± 2σ(I)]	R ₁ = 0.0396, wR ₂ = 0.1116
Índice R final	R ₁ = 0.0461, wR ₂ = 0.1172
(GOF) en F ²	1.067
Picos Max, min. (eÅ ⁻³)	0.68/-0.60

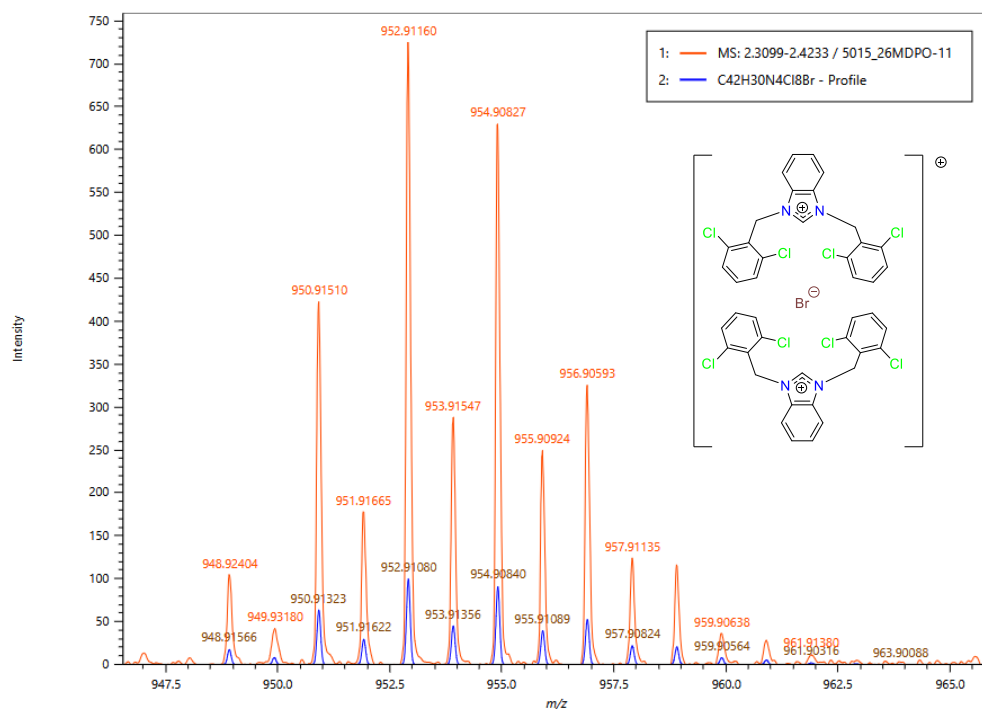


Figura A1: Espectro ESI-HRMS del fragmento [2M-Br]⁺ de L1 (rojo) comparado con el espectro teórico (azul)

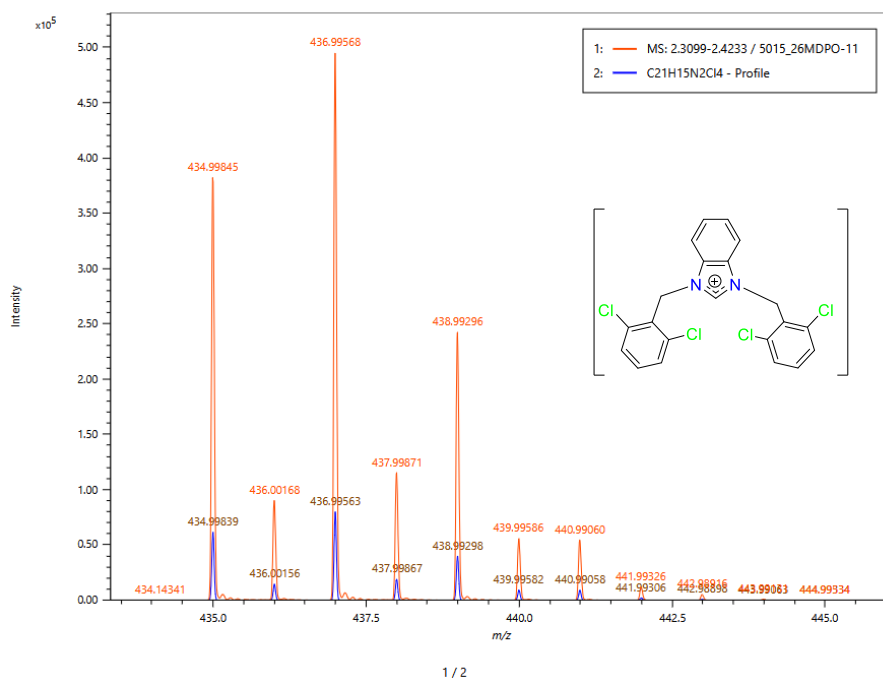


Figura A2: Espectro ESI-HRMS del fragmento [M-Br]⁺ de L1 (rojo) comparado con el espectro teórico (azul)

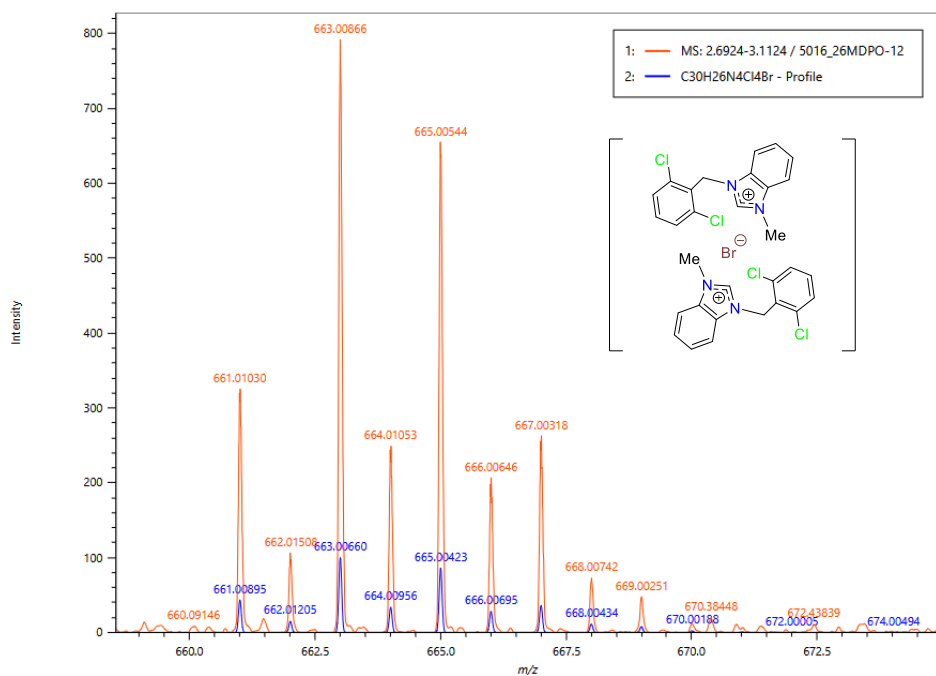


Figura A3: Espectro ESI-HRMS del fragmento $[2M-Br]^+$ de **L2** (rojo) comparado con el espectro teórico (azul)

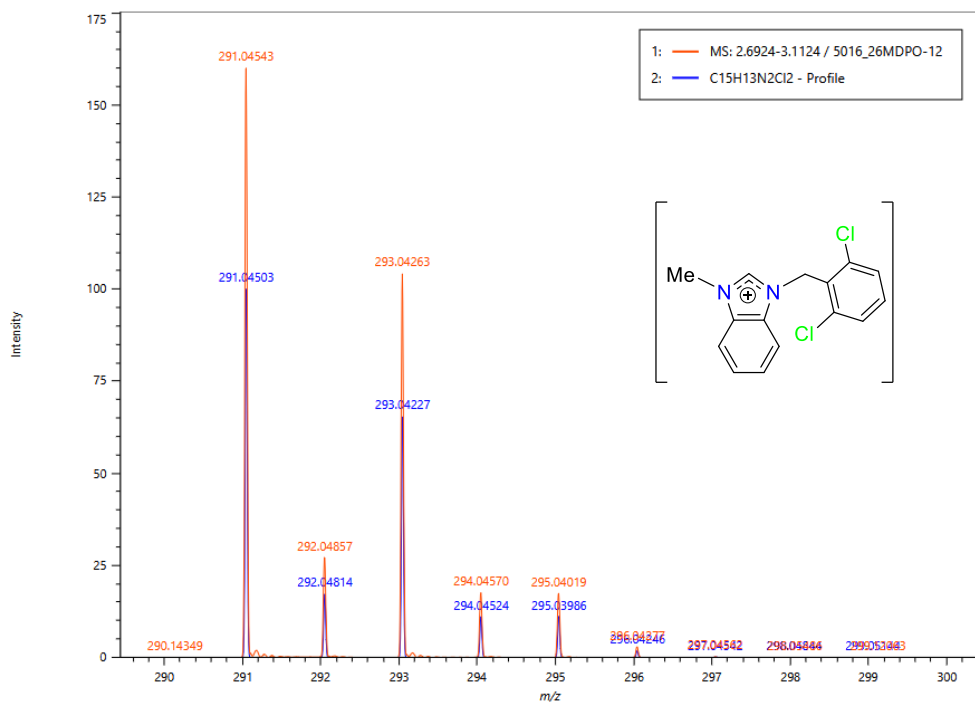


Figura A4: Espectro ESI-HRMS del fragmento $[M-Br]^+$ de **L2** (rojo) comparado con el espectro teórico (azul)

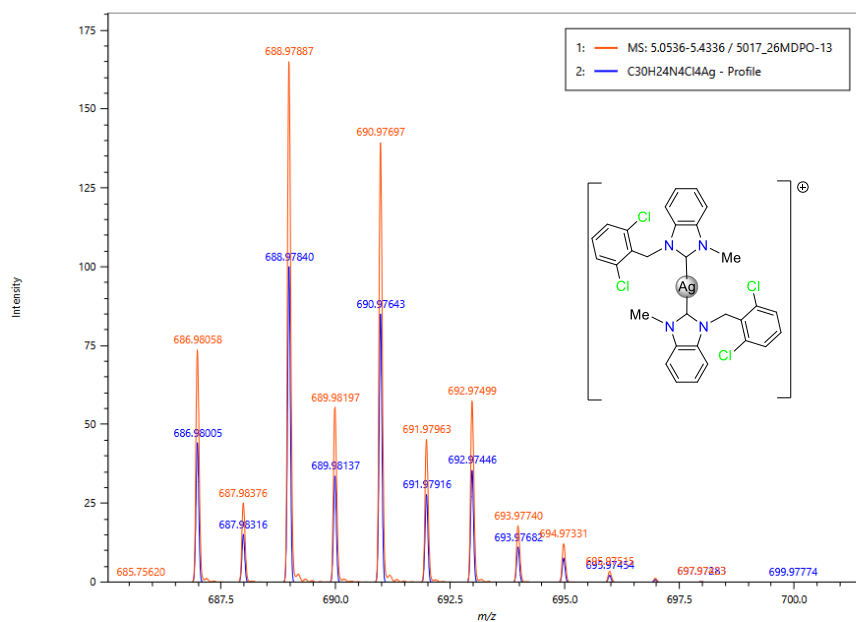


Figura A5: Espectro ESI-HRMS del fragmento $[2M-Ag-2Br]^+$ de **2a** (rojo) comparado con el espectro teórico (azul)

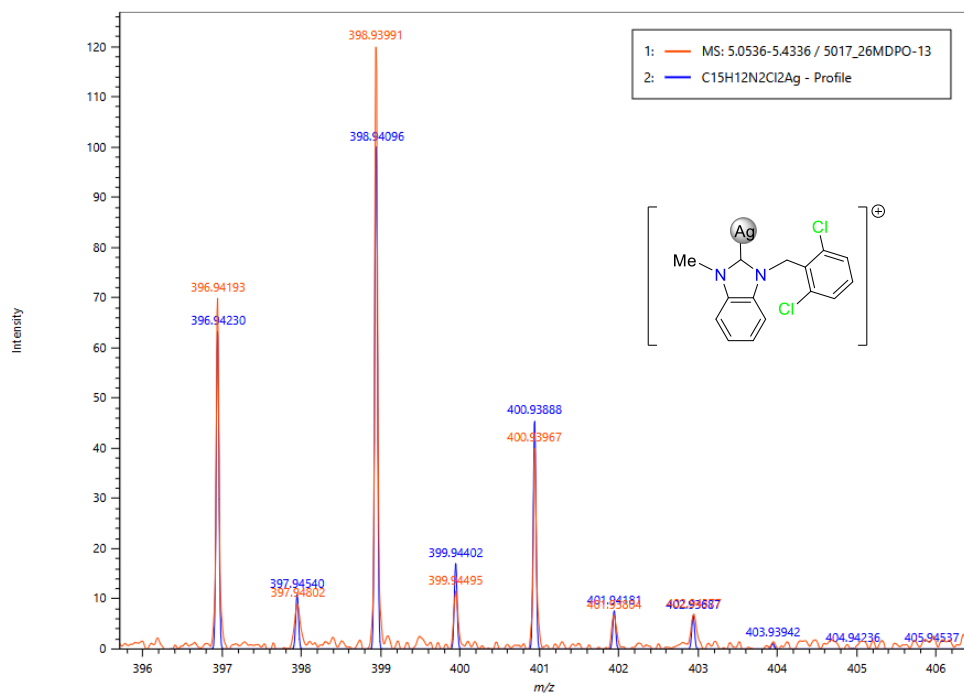


Figura A6: Espectro ESI-HRMS del fragmento $[M-Br]^+$ de **2a** (rojo) comparado con el espectro teórico (azul)

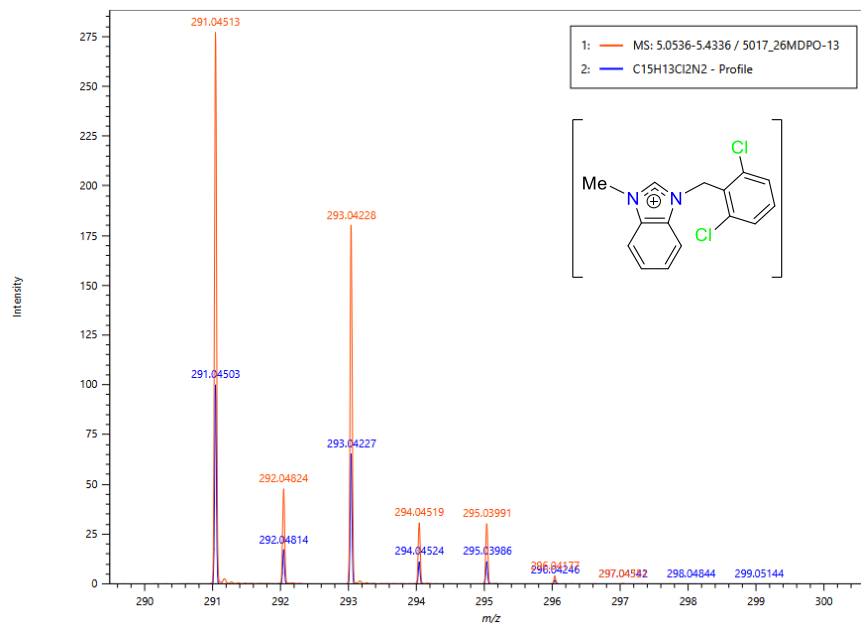


Figura A7: Espectro ESI-HRMS del fragmento $[M-Ag-Br+H]^+$ de **2a** (rojo) comparado con el espectro teórico (azul)

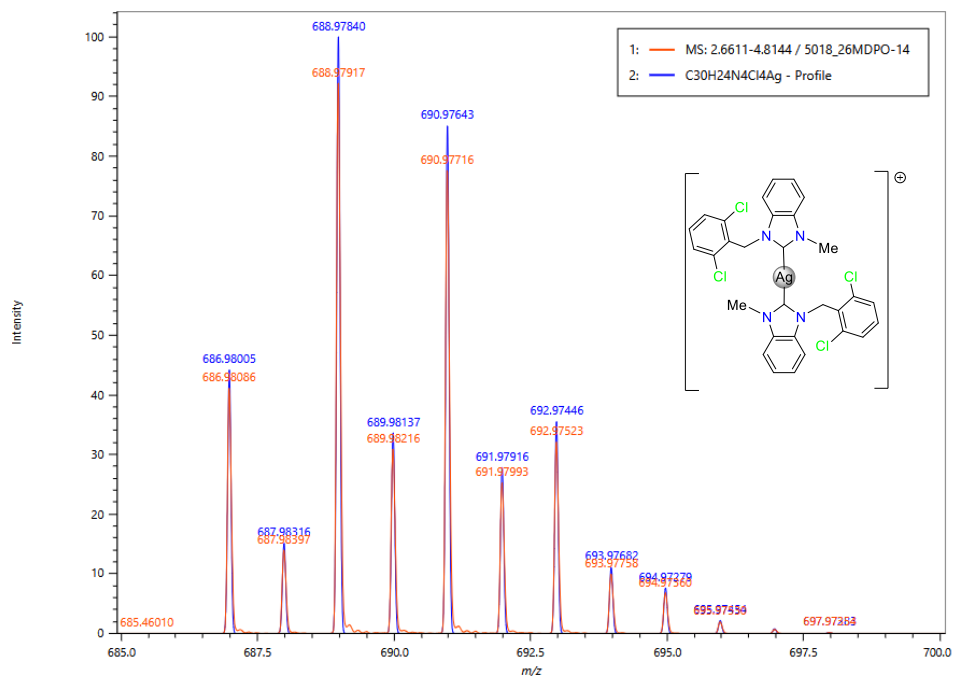


Figura A8: Espectro ESI-HRMS del fragmento $[2M-Ag-PF_6]^+$ de **2b** (rojo) comparado con el espectro teórico (azul)

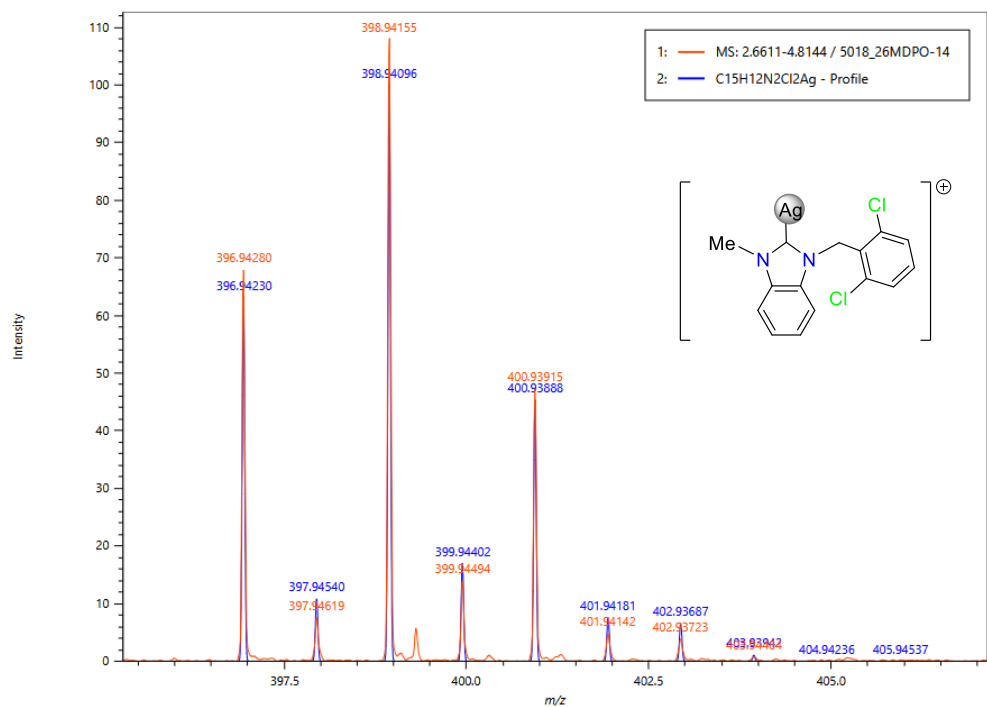


Figura A9: Espectro ESI-HRMS del fragmento [M- PF₆]⁺ de **2b** (rojo) comparado con el espectro teórico (azul)

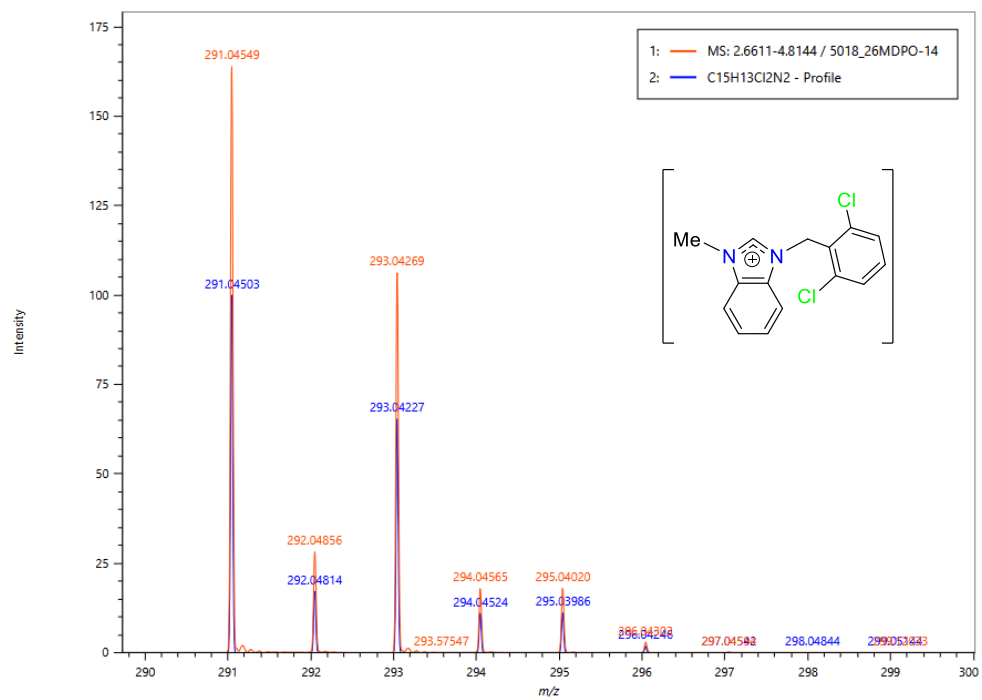


Figura A10: Espectro ESI-HRMS del fragmento [M-Ag-PF₆+H]⁺ de **2b** (rojo) comparado con el espectro teórico (azul)