

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



**ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA**

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE COMPLEJOS METÁLICOS DEL  
GRUPO 11 CON LIGANTES CARBENOS  $\mathcal{N}$ -HETEROCÍCLICOS  
INSATURADOS

**TESIS**

que para obtener el grado de:

**MAESTRO EN QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**Q. Daniel Omar González Abrego**

**Directores:**

**Dr. Francisco J. Zuno Cruz  
Dra. Gloria Sánchez Cabrera**

**Asesor externo:**

**Dr. Jorge Albino López Jiménez**



**M. en C. Julio César Leines Medécigo**  
Director de Administración Escolar  
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo  
P R E S E N T E

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al Candidato a Maestro en Química, **Q. Daniel Omar González Abrego**, quien presenta el trabajo "**ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE COMPLEJOS METÁLICOS DEL GRUPO 11 CON LIGANTES CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS INSATURADOS**", después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido **autorizar la impresión** del mismo, una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado:

PRESIDENTE: Dra. Verónica Salazar Pereda (ICBI-AAQ)

SECRETARIO: Dr. Heraclio López Ruiz (ICBI-AAQ)

VOCAL: Dr. Francisco Javier Zuno Cruz (ICBI-AAQ)


SUPLLENTE: Dra. Gloria Sánchez Cabrera (ICBI-AAQ)

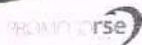
Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

A T E N T A M E N T E

"Amor, Orden y Progreso"

Mineral de la Reforma, Hgo., a 05 de junio de 2017

  
**Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo**  
Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento  
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5  
Colonia Carboneras  
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184  
Tel. +52 771 7172000 exts. 2200 y 2201. Fax 6502  
aaq\_icbi@uaeh.edu.mx

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

1. *Proyecto CONACyT-Ciencia Básica CB2011/169067: Uso de líquidos iónicos en reacciones de síntesis de compuestos mono y polinucleares de Ti, Ru, Os, Co e Ir y su potencial aplicación en reacciones catalíticas de hidrodesulfuración.*
2. *PAI-UAEH-2015-3313. Estudio de líquidos iónicos y su influencia en procesos catalíticos empleando metales de transición.*
3. *PAI-UAEH-2015-3289. Estudio de compuestos macromoleculares derivados de polietilenos y poliamidas con metales anclados y su potencial aplicación catalítica.*
4. *Red Temática de Colaboración Académica (PRODEP-2015): "Química Organometálica y Catálisis".*
5. *Proyecto CONACyT de Cátedras 2016, No. 222.*

Y con apoyo de la beca de maestría otorgadas por CONACyT, con número de becario 573324.

Parte de este trabajo también se realizó en el laboratorio de Química Organometálica y Catálisis, Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, bajo la dirección del Dr. Jorge Albino López Jiménez. Con una beca de movilidad nacional otorgada por el CONACyT.

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

*“Encuentro de Química Inorgánica 2015” con el trabajo titulado Reactividad de líquidos iónicos con compuestos de Ag(I) y Cu(I), para la formación de complejos carbénicos N-heterocíclicos. González Abrego, Daniel O.; Alvarado Rodríguez, José G.; Sánchez Cabrera, Gloria; Zuno Cruz Francisco J. Hotel Camino Real, Saltillo, Coahuila. Del 22 al 25 de septiembre de 2015.*

*“51° Congreso Mexicano de Química” con el trabajo titulado: Síntesis y reactividad de complejos metálicos de plata y oro con ligantes carbenos N-heterocíclicos insaturados. Daniel Omar González Abrego, Mariana Carpio Granillo, Gloria Sánchez Cabrera, Francisco Zuno Cruz, José Guadalupe Alvarado Rodríguez, María del Jesús Rosales Hoz. Trabajo Oral. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca Hgo. Del 28 de septiembre al 1 de octubre de 2016.*

Además de generar el siguiente artículo de investigación científica:

**Synthetic, Spectroscopic and Structural Behavior of Unsaturated Functionalized N-Heterocyclic Carbene Complexes of Group 11.**

Daniel Omar González-Abrego, Francisco J. Zuno-Cruz\*, Mariana Carpio-Granillo, Noemí Andrade-López, Julian Cruz-Borbolla, Claudia Martínez Macias, Daniel Mendoza-Espinoza, María J. Rosales-Hoz, Marco A. Leyva, José R. Torres-Lubián, Jorge A. López-Jiménez, Vojtech Jancik, Gloria Sánchez-Cabrera\*. Polyhedron. Enviado. 2017.



---

## Agradecimientos

Quiero agradecer a mi mamá, por siempre ser esa mujer invencible, capaz de entregar todo con tal de darme lo mejor, yo sé que sin todo el apoyo que me has brindado no hubiera llegado hasta donde me encuentro ahora. Este y todos mis logros son gracias a ti, y por eso te dedico este trabajo con todo mi amor.

Gracias a mis asesores Dra. Gloria y Dr. Francisco, por siempre creer en mí, por ser unos excelentes maestros, compartir conmigo sus conocimientos, por ayudarme a crecer profesionalmente y enseñarme a siempre hacer mi trabajo con el corazón como lo realizan ustedes.

Gracias Dr. Jorge, Profe Carlos y Crispin, por permitirme realizar una estancia en su grupo de investigación y por compartir su química conmigo, sin duda fue una gran experiencia de la cual aprendí mucho.

Agradezco al Dr. José R. Torres Lubián del Centro de Investigaciones en Química Aplicada (CIQA-Saltillo), por su colaboración en la caracterización de los compuestos poliméricos y por las observaciones hechas en la discusión de esta parte del trabajo.

A mis tías Mica, Angélica, Odi, Carmelita, Malena y a mis primos Diana, Eliseo, Edgar, Eve y Leo, les agradezco por estar siempre al pendiente de mí y apoyarme incondicionalmente.

Gracias Erik por demostrar que la familia también se puede escoger, por todos esos momentos divertidos, por los consejos y por tu apoyo. Sin duda algún eres un ejemplo a seguir y una gran motivación para siempre buscar ser una mejor persona.

Abrilita gracias por siempre contagiarme con tu alegría y entregarnos lo mejor de ti sin importar lo que pase.

Poncho, Miguelon, Emmanuel y Miguel Caviedes gracias por los ratos divertidos y las distracciones en el laboratorio, que siempre son necesarios para no terminar más locos.

Muchas gracias Vico, Santy, Migue y Daniel (Epsis), por hacer de mi estancia en Guanajuato una experiencia muy divertida e inolvidable.

## ÍNDICE

ÍNDICE	i
ÍNDICE DE COMPUESTOS	v
RESUMEN	x
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	xi
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	3
II.1 Carbenos <i>N</i> -heterocíclicos	3
II.1.1 NHC derivados de imidazol	3
II.1.2 Líquidos iónicos	6
II.2 NHC hacia metales del grupo 11	7
II.3 Complejos carbénicos de Ag(I)	9
II.3.1 Aplicaciones de NHC-Ag(I)	14
II.3.2 Reacciones de transmetalación	15
II.4 Complejos carbénicos de Cu(I)	15
II.4.1 Aplicaciones de NHC-Cu(I)	18
II.5 Complejos carbénicos de Au(I)	18
II.5.1 Aplicaciones de NHC-Au(I)	20
II.6 Síntesis de complejos mixtos	21
II.6.1 Complejos carbénicos con ligantes derivados de acac	21
II.7 Formación de polímeros inorgánicos	24
II.8 Reacciones asistidas por microondas	26
III. OBJETIVOS	28
III.1 Objetivo general	28
III.2 Objetivos específicos	28
IV. PARTE EXPERIMENTAL	29
IV.1 Material, reactivos y equipos	29
IV.2 Síntesis de compuestos	30
IV.2.1 Líquido iónico [MVI <sub>m</sub> ][Cl] ( <b>1d</b> )	30
IV.2.2 Complejo NHC-Ag(I) ( <b>2d</b> )	31

---

IV.2.3 Complejo NHC-Cu(I) ( <b>3a</b> )	32
IV.2.4 Complejo NHC-Cu(I) ( <b>3b</b> )	33
IV.2.5 Complejo NHC-Cu(I) ( <b>3c</b> )	34
IV.2.6 Complejo NHC-Cu(I) ( <b>3d</b> )	35
IV.2.7 Complejo NHC-Au(I) ( <b>4a</b> )	36
IV.2.8 Complejo NHC-Au(I) ( <b>4b</b> )	37
IV.2.9 Complejo NHC-Au(I) ( <b>4c</b> )	38
IV.2.10 Complejo NHC-Au(I) ( <b>4d</b> )	39
IV.2.11 Complejo NHC-Au(I) ( <b>5d</b> )	40
IV.2.12 Compuesto polimérico <b>7</b>	41
IV.2.13 Compuesto polimérico <b>8</b>	41
IV.2.14 Compuesto polimérico <b>9</b>	42
IV.2.15 Líquido iónico [PmIm][PF <sub>6</sub> ] ( <b>1b'</b> )	43
IV.2.16 Complejo SacNac-Cu(I) ( <b>L3-Cu</b> )	44
IV.2.17 Complejo SacNac-Cu(I) ( <b>L4-Cu</b> )	45
IV.2.18 Complejos NHC-Cu(I)-SacNac ( <b>10 y 11</b> )	46
V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	48
V.1 Síntesis de líquido iónico [VMIm][Cl] ( <b>1d</b> )	48
V.1.1 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo del ligante <b>1d</b>	49
V.1.2 Caracterización por RMN de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} del ligante <b>1d</b>	49
V.2 Síntesis del complejo NHC-Ag(I) ( <b>2d</b> )	52
V.2.1 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo del complejo <b>2d</b>	52
V.2.2 Caracterización por RMN de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} del complejo <b>2d</b>	53
V.3 Síntesis de complejos NHC-Cu(I)	56
V.3.1 Caracterización por IR de los complejos de Cu(I) <b>3a-3d</b>	58
V.3.2 Caracterización por RMN de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} del complejo de Cu(I) <b>3a</b>	59
V.3.3 Caracterización por RMN de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} del complejo de Cu(I) <b>3b</b>	60

---

---

V.3.4 Análisis estructural del complejo de Cu(I) <b>3b</b>	62
V.3.5 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo de Cu(I) <b>3c</b>	63
V.3.6 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo de Cu(I) <b>3d</b>	65
V.4 Síntesis de complejos NHC-Au(I)	67
V.4.1 Caracterización por IR de los complejos de Au(I) <b>4a-4d</b> y <b>5d</b>	69
V.4.2 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo de Au(I) <b>4a</b>	70
V.4.3 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo de Au(I) <b>4b</b>	73
V.4.4 Análisis estructural del complejo de Au(I) <b>4b</b>	76
V.4.5 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo de Au(I) <b>4c</b>	77
V.4.6 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo de Au(I) <b>4d</b>	80
V.4.7 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo de Au(I) <b>5d</b>	83
V.5 Reactividad de complejos NHC-M(I) (M= Ag, Au) frente a $\text{PPh}_3$	85
V.6 Análisis comparativo de datos espectroscópicos y cristalográficos de las series de compuestos <b>a-d</b>	91
V.6.1 Comparación de bandas de vibración de IR	91
V.6.2 Comparación de $\delta$ de RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ de los compuestos <b>a-d</b>	95
V.6.3 Comparación de datos cristalográficos de la serie de compuestos <b>b</b>	99
V.7 Cálculo de %Vbur de los ligantes carbénicos	102
V.8 Síntesis de compuestos poliméricos	105

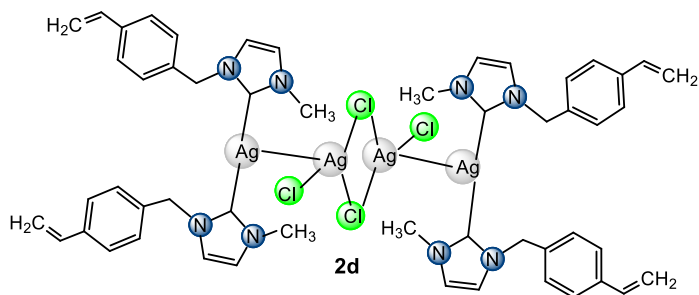
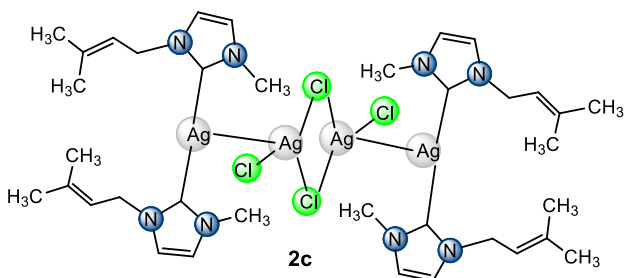
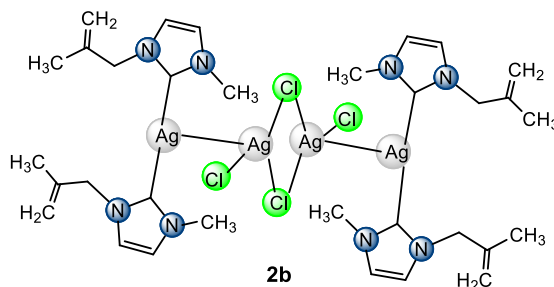
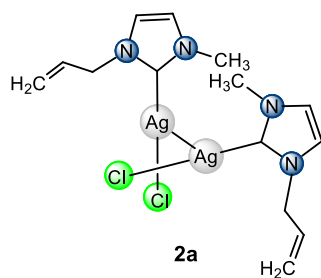
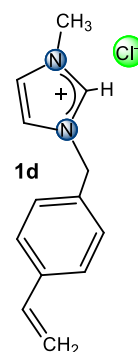
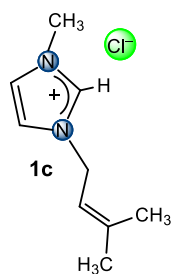
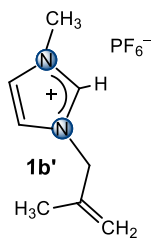
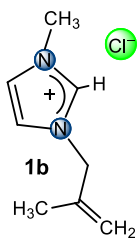
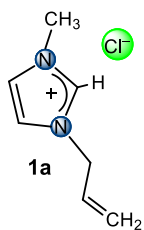
---

---

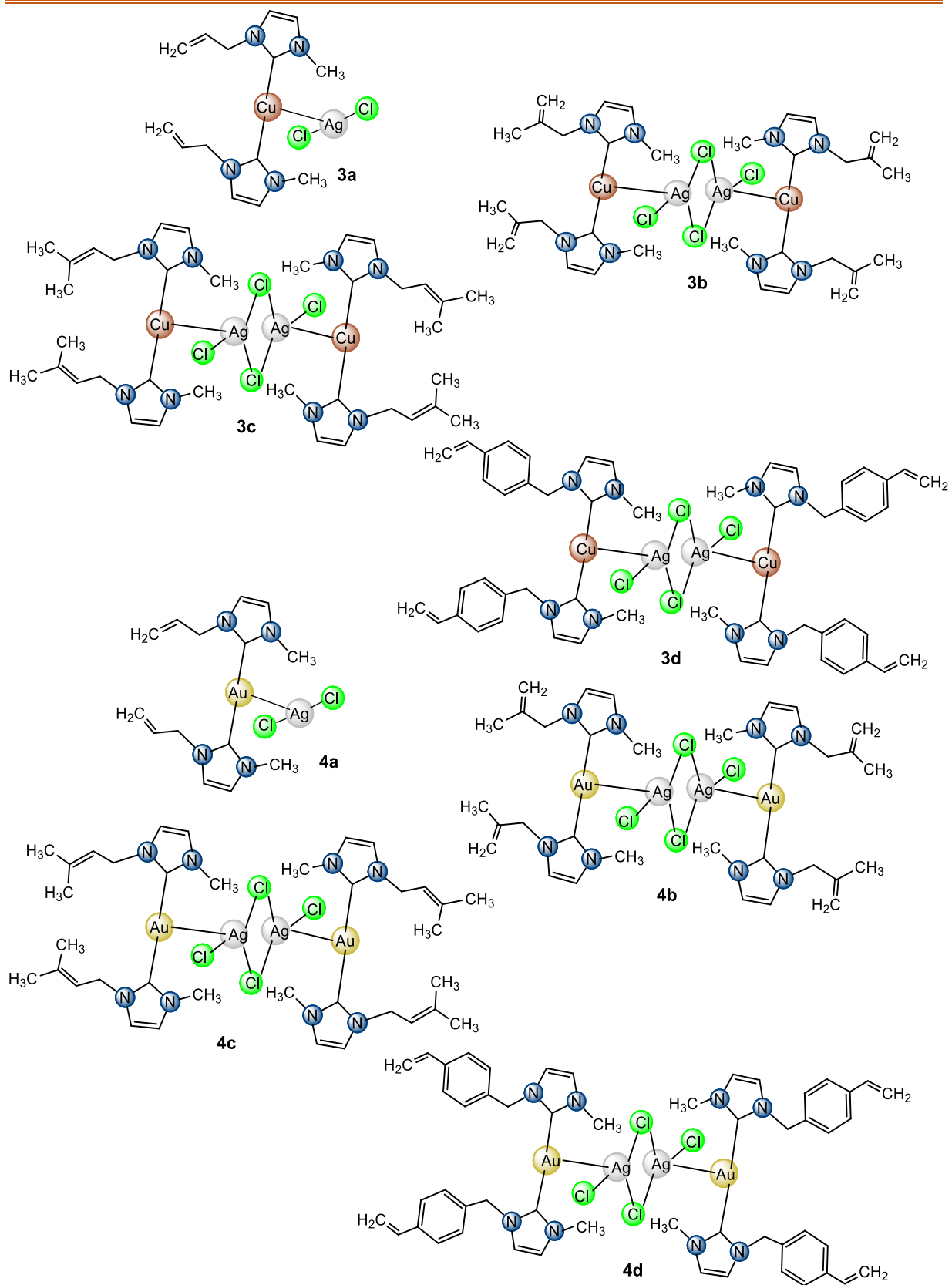
V.8.1 Caracterización por IR de los compuestos <b>7, 8 y 9</b>	106
V.8.2 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$	108
V.8.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	109
V.8.4 Análisis termogravimétrico (TGA)	111
V.8.5 Estudio de difracción de rayos X de polvos	114
V.8.6 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX)	115
V.9 Síntesis de complejos SacNac-Cu(I)-NHC	120
V.9.1 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos <b>10 y 11</b>	121
VI. CONCLUSIONES	126
VII. BIBLIOGRAFÍA	129
VIII. ANEXOS	134
IX. APÉNDICE	159
IX.1 Síntesis de ligantes tipo SacNac	159
IX.2 Síntesis y caracterización de los complejos <b>L3-Cu</b> y <b>L4-Cu</b>	159
IX.2.1 Caracterización por IR y RMN de los compuestos <b>L3-Cu</b> y <b>L4-Cu</b>	160
IX.2.2 Estructura molecular del compuesto <b>L3-Cu</b>	160

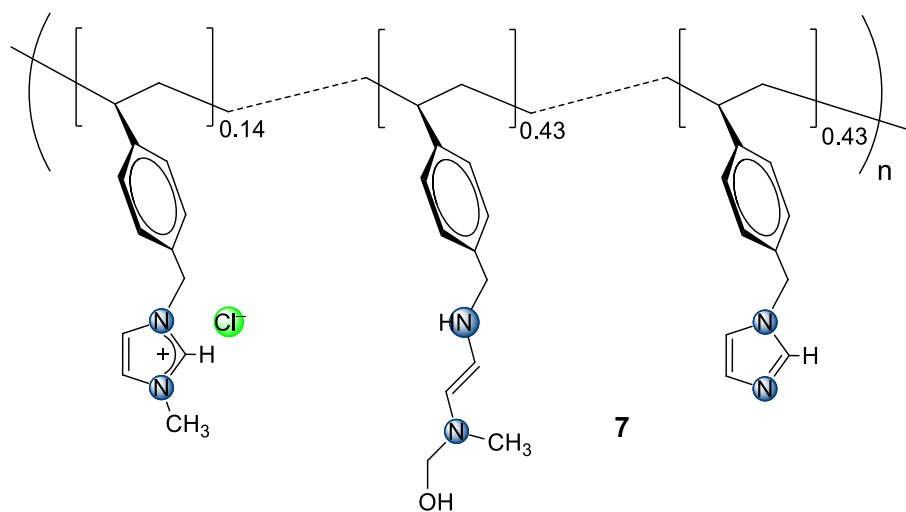
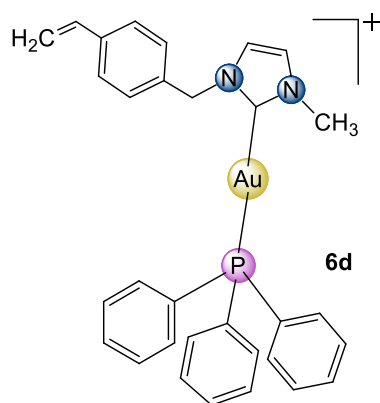
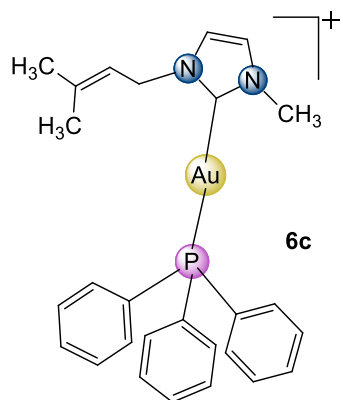
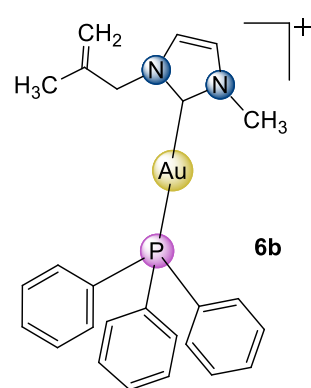
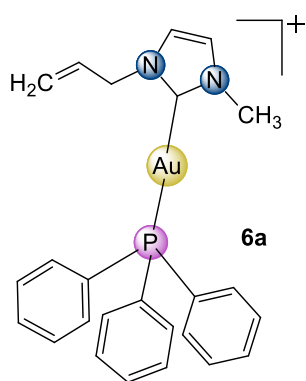
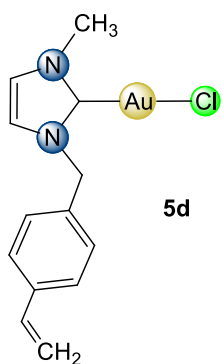
---

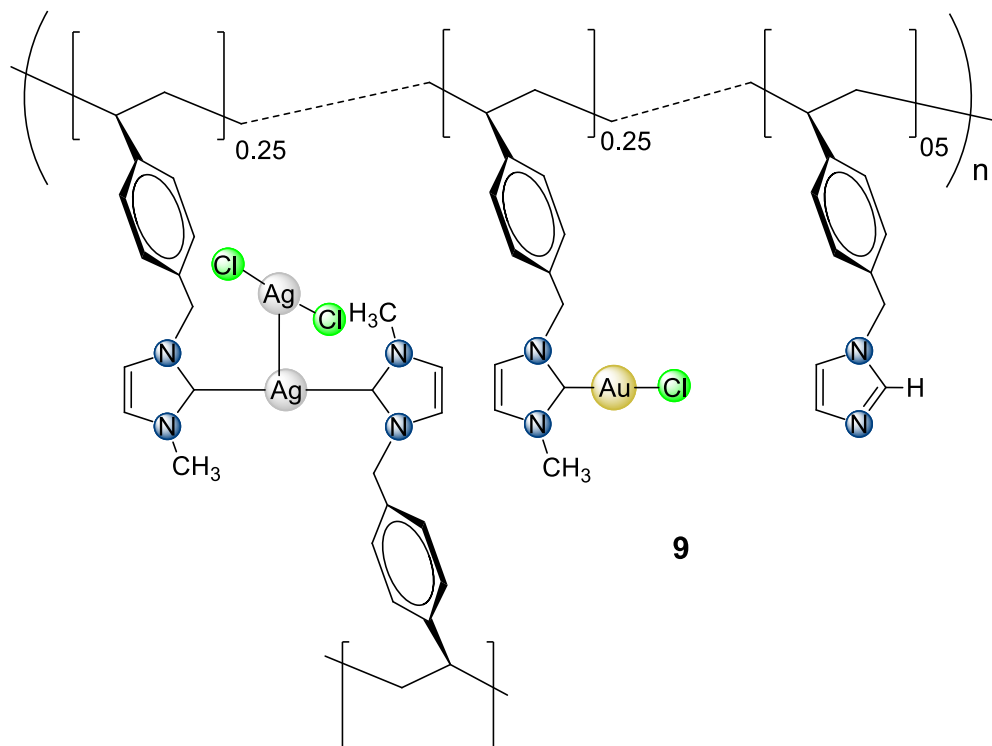
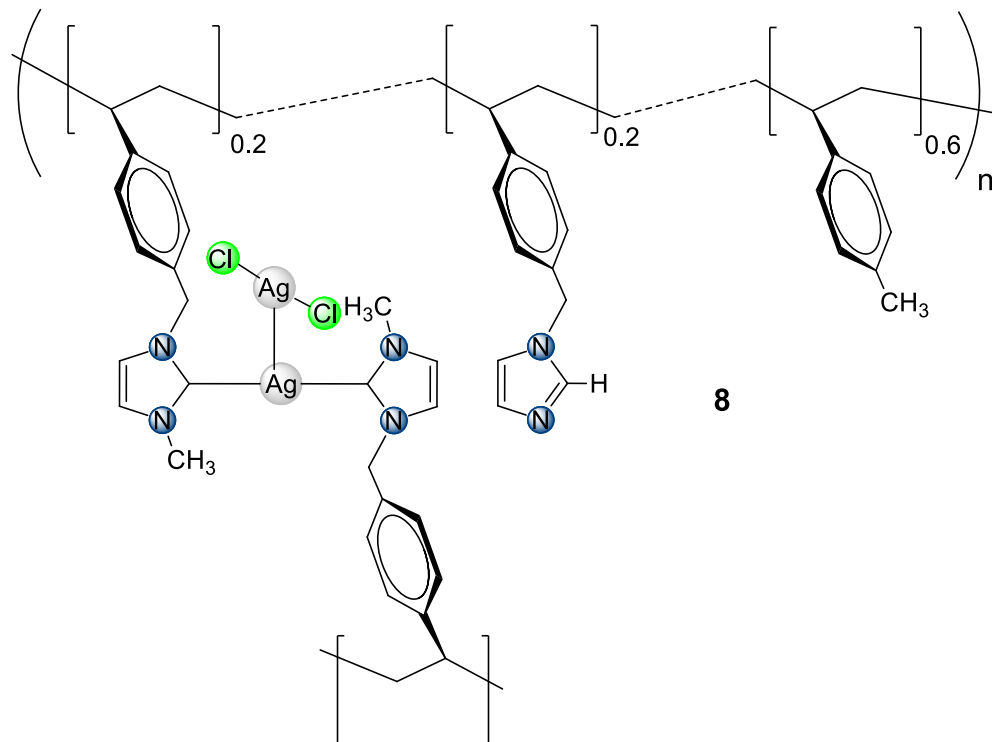
## ÍNDICE DE COMPUESTOS

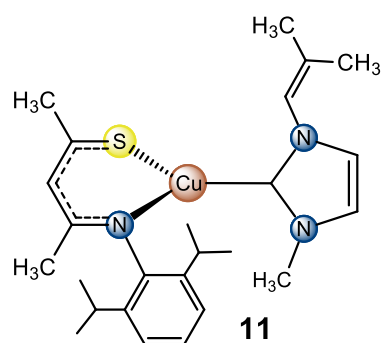
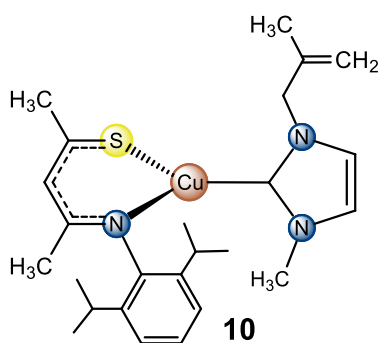
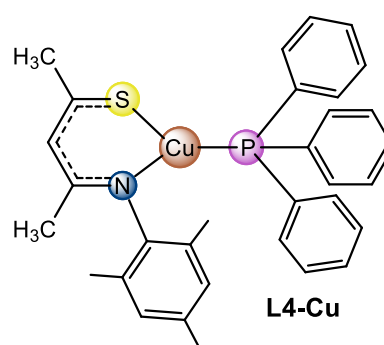
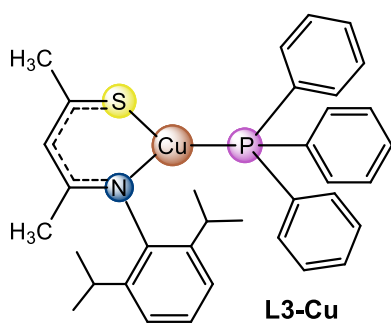
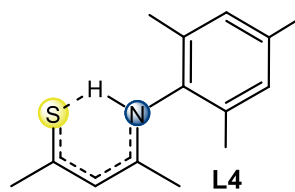
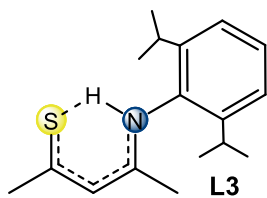












---

## RESUMEN

En este trabajo se describe la síntesis y caracterización de complejos con metales del grupo 11 (Cu, Ag y Au) y ligantes carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) con sustituyentes insaturados.

Partiendo de las sales de imidazolio [AMIm][Cl] (**1a**), [PMIm][Cl] (**1b**), [BeMIm][Cl] (**1c**), descritas en trabajos anteriores, y [VMIm][Cl] (**1d**) para la formación de los complejos NHC-Ag(I) **2a-2c**, también previamente descritos, y del complejo **2d**, que se estudiaron como agentes de transferencia de carbenos *N*-heterocíclicos hacia Cu, para la formación de los complejos [(AMIm)<sub>2</sub>Cu-AgCl<sub>2</sub>] (**3a**), [(PMIm)<sub>2</sub>Cu-AgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3b**), [(BeMIm)<sub>2</sub>Cu-AgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3c**) y [(MVIm)<sub>2</sub>Cu-AgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3d**), y hacia Au, utilizando al compuesto [Au(SMe<sub>2</sub>)Cl] como materia prima de partida, para obtener los carbenos metálicos mixtos, [(AMIm)<sub>2</sub>Au-AgCl<sub>2</sub>] (**4a**), [(PMIm)<sub>2</sub>Au-AgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**4b**), [(BeMIm)<sub>2</sub>Au-AgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**4c**), [(MVIm)<sub>2</sub>Au-AgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**4d**) y el complejo mononuclear [(MVIm)AuCl] (**5d**), que presentan características estructurales interesantes.

Por otra parte, se describe la obtención del compuesto polimérico orgánico **7** partiendo del líquido iónico **1d** y los polímeros inorgánicos **8** y **9** a partir de los complejos **2d** y **4d** respectivamente. Los tres compuestos macromoleculares se obtuvieron por reacciones de polimerización en cadena mediante la formación de radicales libres usando como iniciador AIBN y con una activación térmica asistida por microondas.

Finalmente se refiere la formación de complejos heterolépticos de Cu(I) con ligantes carbenos *N*-heterocíclicos y ligantes β-tiocetoiminatos (SacNAc), mediante la formación del carbeno (*in situ*) por desprotonación de la sal de imidazolio **1b**, que se hace reaccionar con el complejo SacNAc-Cu-PPh<sub>3</sub> (**L3-Cu**), lo que permitió aislar a los complejos **10** y **11**.

---

**ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS**

Å	Angstrom
$\delta$	Desplazamiento químico (RMN), vibración de deformación (IR)
$\epsilon'$	Constante dieléctrica
$\gamma$	Vibración del esqueleto del anillo
$\sigma$	Enlace sigma
$\pi$	Enlace pi
a	Señal ancha (RMN)
AIBN	Azoisobutironitrilo
acac	Acetilacetato
AcNac	$\beta$ -cetoiminato
AMIm	1-(1-propil)-3-metilimidazolio
ar	arilo
ax	Axial
BeMIm	1-(3-metil-2-buten)-3-metilimidazolio
BuLi	n-Butillitio
COD	Ciclooctadieno
d	Señal doble (RMN)
bd	Banda débil (IR)
dd	Señal doble de doble (RMN)
ddt	Señal doble de doble de triples (RMN)
DFT	Density functional theory (siglas en inglés)
Dipp	Diisopropilo
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Differential Scanning Calorimetry (siglas en inglés)
dt	Señal doble de triple (RMN)
dtd	Señal doble de triple de doble (RMN)
ec	Ecuatorial
EM	Espectrometría de Masas
f	Banda fuerte (IR)
gCOSY	Gradient Correlation Spectroscopy (siglas en inglés)
gHMBC	Gradient Heteronuclear Multiple Bond Correlation (siglas en inglés)
gHSQC	Gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence (siglas en inglés)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (siglas en inglés)
Hz	Hertz
IL	Ionic Liquid (siglas en inglés)
IMes	<i>N,N</i> -Bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilideno
IPr	<i>N,N</i> -Bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno
IR	Espectroscopía de infrarrojo

---



---

J	Constante de acoplamiento
KOt-Bu	Terc-butóxido de potasio
L	Ligante
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Banda media (IR), señal múltiple (RMN)
M	Metal de transición
Me	Sustituyente metilo
Mes	Mesitilo
MVIm	1-(4-vinilbencil)-3-metilimidazolio
NacNac	$\beta$ -dicetoiminato
NHC	Carbeno <i>N</i> -Heterocíclico
NOESY	Nuclear Overhauser effect spectroscopy
OAc	Sustituyente acetato
OMe	Sustituyente metoxilo
PMIm	1-(2-metil-1-propeno)-3-metilimidazolio
PPh <sub>3</sub>	Trifenilfosfina
ppm	Partes por millón
PR <sub>3</sub>	Trialquilfosfina
R	Sustituyente alquilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN de <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C desacoplado de protón
RMN de <sup>19</sup> F	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>19</sup> F
RMN de <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H
RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>31</sup> P desacoplado de protón
s	Señal simple (RMN)
SacNac	$\beta$ -tioacetatoiminato
SEM-EDX	Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray spectroscopy (Siglas en inglés)
sept	Señal septuple en RMN
SMe <sub>2</sub>	Dimetil sulfuro
st	Vibración de estiramiento (IR)
T	Temperatura
t	Señal triple (RMN)
TEP	Tolman Electronic Parameter (Siglas en inglés)
tcc	Señal triple de cuádruple de cuádruples (RMN)
tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Thermogravimetric analysis (siglas en inglés)
THF	Tetrahidrofurano
TMEDA	Tetrametiletilendiamina
Vbur	Buried volume (siglas en inglés), volumen de enterramiento
WAXS	Wide Angle X-ray Scattering (siglas en inglés)

---

## I. INTRODUCCIÓN

Los carbenos son compuestos neutros que contienen un átomo de carbono divalente que posee seis electrones en su capa de valencia. Estas especies se han estudiado desde mediados del siglo XIX, empezando con la identificación de un intermediario de reacción llamado diclorocarbeno en la reacción de hidrólisis alcalina de cloroformo. Posterior a ello se han desarrollado un sinnúmero de trabajos con la finalidad de entender la reactividad de estas especies químicas, sus propiedades, y encontrar nuevas aplicaciones.<sup>[1]</sup>

Los carbenos se han clasificado como singlete o triplete por sus características electrónicas, figura I.1 (a). En el primer caso, presentan un par de electrones en un orbital  $sp^2$  y un orbital  $p$  vacío y contiene grupos electrodonadores como halógenos, OR, SR,  $NR_2$  o  $PR_2$  unidos al carbono carbénico. En los carbenos triplete el par de electrones se encuentra desapareado y uno se localiza en el orbital  $sp^2$  y otro en un orbital  $p$  y tienen sustituyentes fenilos o alquilos.<sup>[1]</sup>

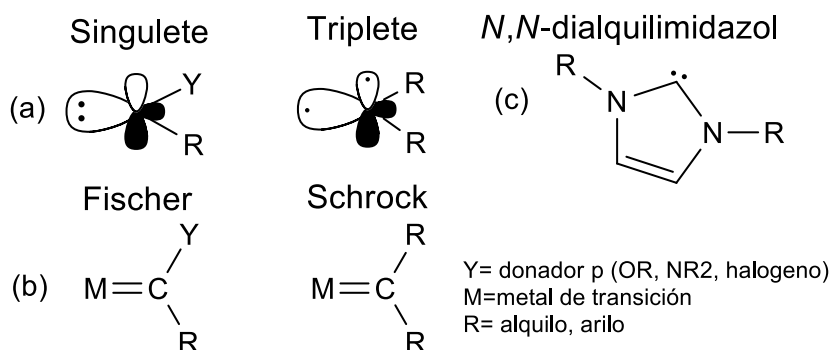


Figura I.1. Tipos de carbenos y ejemplo de un carbeno *N*-heterocíclico

También se pueden clasificar como Fischer o Schrock de acuerdo a la naturaleza de los sustituyentes en el carbono carbénico y a la forma de enlazarse hacia los centros metálicos, figura I.1 (b).<sup>[2]</sup> Los carbenos de tipo Fischer tienen sustituyentes donadores  $\pi$  (OR,  $NR_2$ , halógenos), son electrófilos y tienen la capacidad de coordinarse a metales de transición con estado de oxidación bajo, por lo que se comportan como ligantes donores  $\sigma$  y aceptores  $\pi$ . En el caso de los carbenos tipo Schrock los sustituyentes pueden ser grupos alquilo o arilo, son nucleófilos, se coordinan a metales

de transición con estados de oxidación altos y se comportan como ligantes donadores  $\sigma$  y donadores  $\pi$ .<sup>[3]</sup>

Sin embargo, existen también los carbenos *N*-heterocíclicos (NHC), que son carbenos singlete pero que tienen como característica importante que ambos sustituyentes alrededor del carbono carbénico son nitrógenos y se encuentran formando un anillo, figura I.1 (c). Estos cambios estructurales les brindan características electrónicas y estéricas importantes, que permiten que puedan ser aislados como carbenos libres y que actúen como buenos ligantes en complejos metálicos.<sup>[4]</sup>

Por esto último se puede encontrar en la literatura la síntesis de compuestos carbénicos con diversos ligantes NHC unidos a metales de transición de los grupos 7 a 10 de la tabla periódica,<sup>[5-9]</sup> al igual que con metales alcalinos y alcalinotérreos.<sup>[10]</sup>

A su vez se han descrito un sin número de aplicaciones, como la síntesis de complejos NHC –Pd(II) fosforescentes para su uso como diodos orgánicos emisores de luz<sup>[11]</sup>, para el desarrollo de catalizadores heterogéneos de Ru,<sup>[12]</sup> como organocatalizadores,<sup>[13,14]</sup> para estabilizar nanopartículas de Ru con distintos ligantes NHC que tiene sustituyentes alifáticos o aromáticos y pueden ser simétricos o asimétricos,<sup>[15]</sup> y para la inmovilización de carbenos *N*-heterocíclicos mediante la formación de compuestos macromoleculares con aplicaciones en catálisis de reacciones orgánicas,<sup>[16]</sup> entre otras.

Sin duda alguna el estudio de compuestos NHC-M siguen siendo de gran interés hoy en día, ya que los ligantes NHC muestran un sinfín de posibilidades sintéticas provocando cambios en sus propiedades físicas y químicas, lo cual motiva el desarrollo de nuevos compuestos con aplicaciones novedosas.

## II. ANTECEDENTES

### II.1 Carbenos *N*-heterocíclicos

Un carbeno *N*-heterocíclico se puede definir como una especie química cíclica que contiene uno o más átomos de nitrógeno y un carbono carbénico en su estructura. Existen distintas clases de NHC diferentes entre sí por la cantidad de átomos que forman el anillo, por el número de heteroátomos o por los sustituyentes alrededor del anillo. En la figura II.1 se muestran ejemplos de carbenos NHC con distintas estructuras químicas.<sup>[17]</sup>

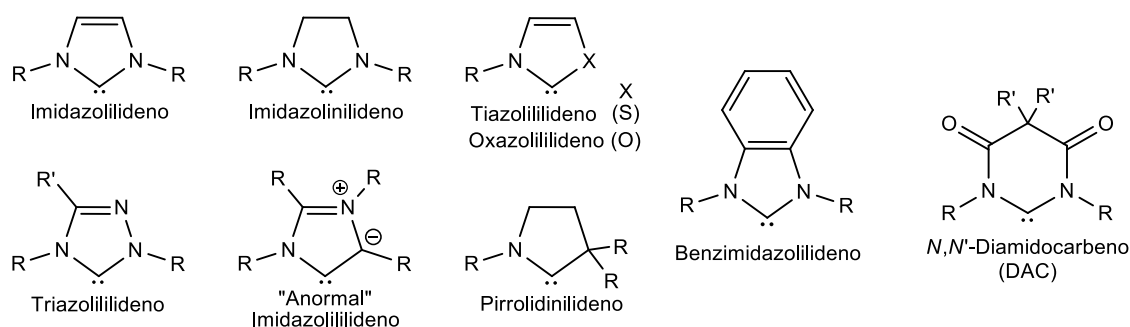


Figura II.1. Estructuras de NHC comúnmente estudiados.

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

#### II.1.1 NHC derivados de imidazol

Los carbenos *N*-heterocíclicos formados a partir de sales de imidazolio (imidazolilidenos) se ha estudiado en gran medida en las últimas dos décadas, ya que son compuestos ricos en electrones y capaces de formar complejos estables. La estabilidad de estos compuestos se fundamenta principalmente en las características electrónicas y estéricas que poseen.<sup>[17]</sup>

##### **Propiedades electrónicas**

Los NHC derivados de imidazoles entran en la clasificación de carbenos tipo Fisher o singulete, ya que tienen un par de electrones en un orbital híbrido  $sp^2$  (HOMO) y un orbital  $p$  vacío (LUMO) en el carbono de la posición dos del anillo, figura II.2 (a), pero en este caso los átomos de nitrógeno estabilizan la molécula por una donación de

electrones  $\pi$  al orbital  $p$  vacío de  $C^2$  y a su vez se disminuye la energía del orbital HOMO por un efecto inductivo, por lo que es bien sabido que los carbenos NHC son excelentes ligantes donadores  $\sigma$ .<sup>[17]</sup>

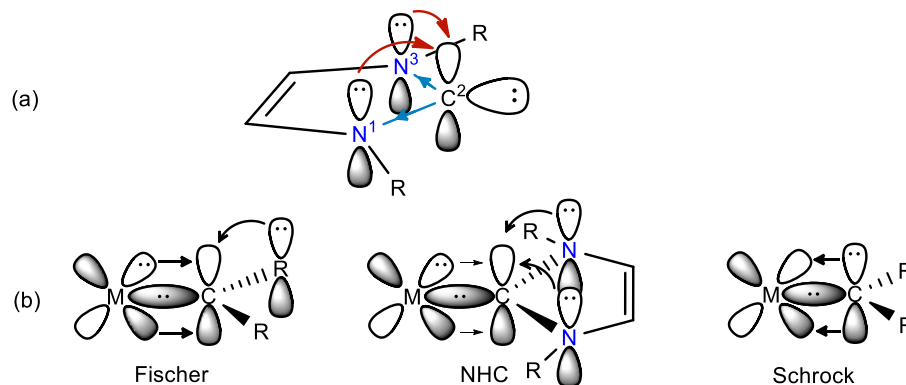


Figura II.2. (a) Comportamiento electrónico de carbenos  $N$ -heterocíclicos, (b) Comparación de distintos tipos de carbenos al unirse a un centro metálico.

En la figura II.2 (b), se muestra una comparación del comportamiento electrónico de los tres tipos de carbenos; en el caso de carbenos tipo Fischer son ligantes donadores  $\sigma$  y se estabilizan al aceptar densidad electrónica del metal y de los sustituyentes (R), los carbenos tipo Schrock son donadores  $\sigma$  y donadores  $\pi$  y finalmente los carbenos  $N$ -heterocíclicos son fuertes donadores  $\sigma$  pero débiles aceptores  $\pi$ , gracias a la estabilidad que les brindan los nitrógenos adyacentes.<sup>[18]</sup>

Una forma de medir la donación electrónica de los NHC como ligantes es usando los parámetros electrónicos de Tolman (TEP). La medición consiste en analizar las frecuencias de estiramiento en infrarrojo de complejos carbonílicos modelo, donde a una mayor donación electrónica se aumenta la retrodonación del metal hacia el ligante carbonilo y esto se traduce en un aumento en la frecuencia de vibración del enlace C–O.<sup>[17]</sup>

### **Propiedades estéricas**

Las características estéricas en estos compuestos son dadas principalmente por los sustituyentes en los átomos de nitrógeno del anillo de imidazol. El impedimento estérico es un factor importante en la aplicación de estos compuestos; varios estudios han mostrado que en los carbenos  $N$ -heterocíclicos se puede modular esta propiedad de acuerdo a los requerimientos de los demás ligantes presentes en el compuesto y al

centro metálico al que se unen, permitiendo que estos compuestos sean versátiles y aplicables por ejemplo, en la catálisis de distintas reacciones orgánicas.<sup>[19]</sup>

El carácter estérico se puede medir con el parámetro  $\%V_{bur}$  (buried volumen), que se refiere al porcentaje de volumen de una esfera que ocuparía el ligante NHC al estar coordinado al átomo metálico, donde el metal se sitúa al centro de la esfera. Valores mayores de  $\%V_{bur}$  indican que el ligante ejerce un mayor impedimento estérico alrededor del centro metálico, figura II.3.<sup>[17]</sup> El porcentaje de volumen ocupado se puede obtener generando la matriz de la molécula a partir de los datos cristalográficos del compuesto y posteriormente calcular el volumen<sup>[19]</sup> o por la obtención únicamente de cálculos teóricos<sup>[20-22]</sup> de los carbenos libres y de distintos complejos NHC-M.

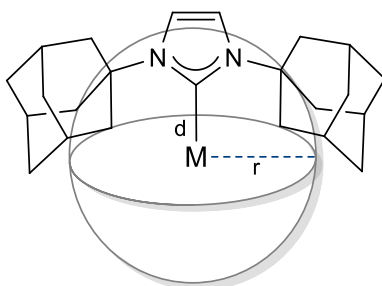


Figura II.3. Representación de la medición del  $\%V_{bur}$  en complejos NHC-M. La distancia de enlace M-carbeno  $d$  es de 2 Å y el radio de la esfera  $r$  de 3 Å o 3.5 Å.

### **Carácter nucleofílico y basicidad**

Dos propiedades importantes en la aplicación de carbenos *N*-heterocíclicos en reacciones de catálisis son la basicidad de Lewis y el carácter nucleofílico, las cuales pueden ser moduladas por el uso de distintos sustituyentes en los nitrógenos del anillo de imidazol. Se ha demostrado que el uso de sustituyentes aromáticos provee un mayor carácter nucleofílico y mayor basicidad que sustituyentes alquilo. Por otra parte, se ha propuesto que la actividad catalítica es mayor cuando el catalizador tiene mayor nucleofilicidad y no se relaciona tanto con su basicidad. En la figura II.4 se muestran carbenos *N*-heterocíclicos con distintos sustituyentes en los átomos de nitrógeno y la influencia que estos ejercen al carácter nucleofílico del compuesto.<sup>[23]</sup>



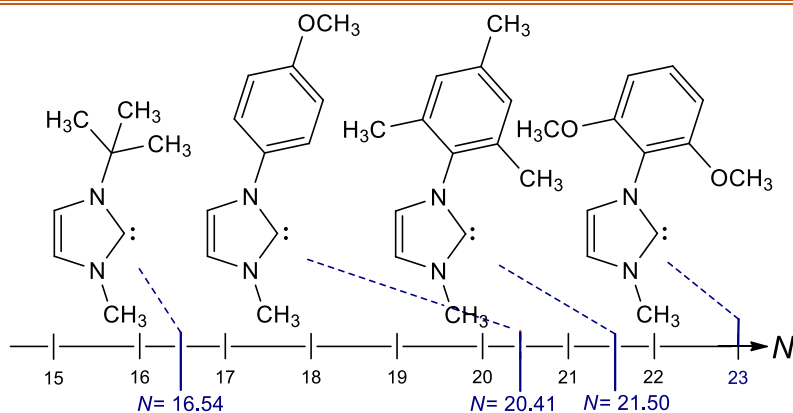


Figura II.4. Comparación de NHC y sus valores de nucleofilicidad.

### II.1.2 Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (IL) son conocidos desde hace más de 100 años, uno de los primeros ejemplos reportados es el compuesto  $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$  con punto de fusión de  $12\text{ }^\circ\text{C}$ , por lo que estas especies se definen como sales que se encuentran en estado de agregación líquido a temperatura ambiente o a temperaturas cercanas y que tienen como propiedades importantes un alto punto de ebullición, una baja presión de vapor y una alta polaridad. Existe una gran variedad de cationes y aniones que permiten la formación de estos compuestos y se muestran en la figura II.5.<sup>[24]</sup>

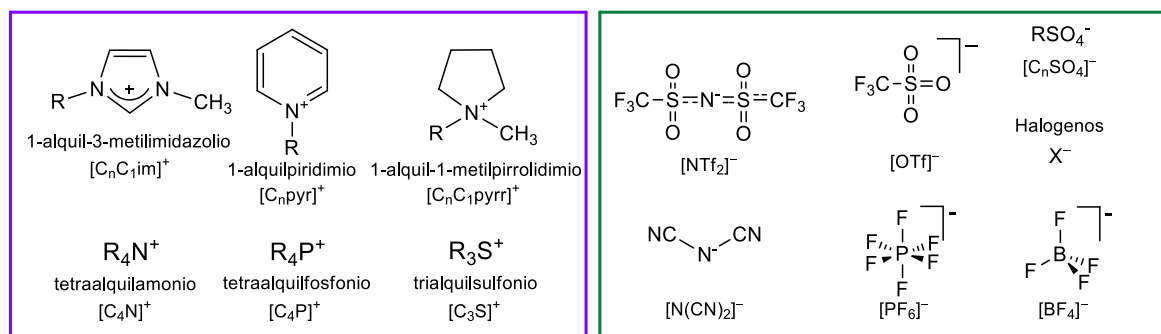
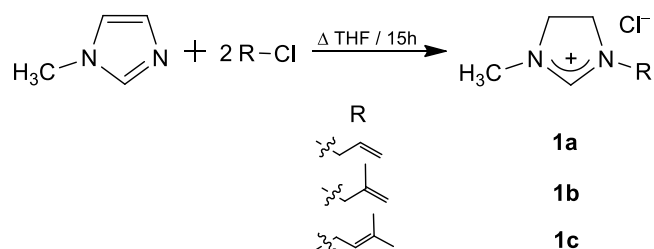


Figura II.5. Cationes (izquierda) y aniones (derecha) usados comúnmente en la formación de líquidos iónicos.

En trabajos anteriores se ha descrito la síntesis de líquidos iónicos a partir de 1-metilimidazol con dos equivalentes del correspondiente halogenuro de alquilo, 3-cloro-1-propeno, 3-cloro-2-metil-1-propeno o 1-cloro-3-metil-2-buteno, a reflujo de THF durante 15 horas, como se muestra en el esquema II.1, obteniendo los compuestos cloruro de 1-(1-propil)-3-metilimidazolio  $[\text{AMIm}][\text{Cl}]$ ,<sup>[25]</sup> cloruro de 1-(2-metil-1-

propeno)-3-metilimidazolio [PMIm][Cl]<sup>[26]</sup> y cloruro de 1-(3-metil-2-buten)-3-metilimidazolio [BeMIm][Cl]<sup>[26]</sup> que se utilizan como materiales de partida para el desarrollo de este trabajo.



Esquema II.1. Síntesis de los líquidos iónicos **1a**, **1b** y **1c**.

Algunas aplicaciones importantes de estos compuestos son su uso como disolventes para compuestos orgánicos e inorgánicos, o para evitar el uso de soluciones acuosas,<sup>[27]</sup> como absorbentes de CO<sub>2</sub>, en el almacenamiento de energía en celdas solares, en la elaboración de tamices moleculares, en la industria agrícola<sup>[28]</sup> y en la industria farmacéutica y medicinal.<sup>[29]</sup> Actualmente uno de los IL más estudiados son los formados por sales de metilimidazolio, que además de las aplicaciones antes mencionadas permiten la formación de carbenos *N*-heterocíclicos por la desprotonación de la posición dos del anillo y su coordinación hacia átomos metálicos.<sup>[27]</sup>

## II.2 NHC hacia metales del grupo 11

La formación de carbenos *N*-heterocíclicos con metales del grupo 11 (Cu, Ag o Au) se ha estudiado extensamente en los últimos años debido a que los complejos que se obtienen presentan propiedades estructurales interesantes y una amplia variedad de aplicaciones.<sup>[30]</sup>

Por otra parte, se han realizado estudios sobre la fuerza del enlace C–M en complejos carbénicos del grupo 11, donde por medio de cálculos teóricos DFT en estado gas y en fase condensada se observa que la fuerza del enlace sigue la tendencia Au > Cu > Ag, en la tabla II.1 se muestran los valores de energía de disociación de enlaces carbono-metal calculados.

Esto se debe a que aunque los ligantes NHC son buenos donadores  $\sigma$  hacia los tres centros metálicos, pero los complejos de oro y cobre pueden formar interacciones  $\sigma$  y  $\pi$  más fuertes. En el caso de Cu(I) se debe a que se favorece la retrodonación de

electrones de los orbitales  $3d$  ocupados del metal, que tienen una energía alta, hacia los orbitales moleculares del ligante, y el Au(I) presenta el efecto relativista que permiten la contracción del orbital  $6s$  y la expansión de los orbitales  $5d$ , provocando un mejor traslape entre los orbitales  $s$  del metal y los orbitales del ligante,<sup>[31]</sup> además de generar interacciones  $\pi$  Au-C por la retrodonación de densidad electrónica hacia el ligante.<sup>[32]</sup> Sin embargo, en complejos de plata donde se forman interacciones  $\sigma$  de menor fuerza y la retrodonación de electrones es casi nula, al formar enlaces  $\pi$  débiles.<sup>[31]</sup>

Tabla II.1. Energías de disociación de enlace M–C de complejos carbénicos.

Compuesto	Disociación C–M (kcal/mol)
IMes-Au	70.6
IMes-Cu	69.7
IMes-Ag	56.5

IMes: 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilideno

La fuerza de enlace se puede estudiar también de forma experimental por medio de la obtención de estructuras de rayos X y el análisis de las distancias de enlace de los complejos. En la tabla II.2 se muestra una comparación de distancias de enlace C-M de complejos de plata, cobre y oro con el ligante NHC altamente voluminoso 2-(2,4,6-trimetilfenil)-5-(2,4,6-triisopropilfenil)-2H-imidazo[1,5-a]piridin-3-ilideno, en la cual es posible observar que las distancias de enlace tienen la siguiente tendencia Cu < Au < Ag.<sup>[33]</sup>

Esto se debe en primer lugar al tamaño del átomo, por lo que el cobre tiene la menor distancia por ser el átomo más pequeño. Por otra parte, el oro tiene una mayor capacidad retrodonante y el enlace metal-carbono se acorta semejando la distancia de un enlace doble C=M, que a su vez es de mayor fuerza que un enlace simple como el que presentan complejos NHC-Ag, donde no se favorecen la retrodonación.

Tabla II.2. Comparación de distancias de enlace M-C y del % $V_{bur}$  de complejos carbénicos.

Compuesto	Enlace C-M (Å)	% $V_{bur}$
NHC-Cu	1.872	53.4
NHC-Ag	2.057	52.9
NHC-Au	1.981	51.9

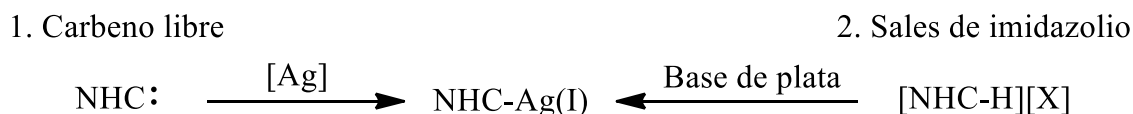
De igual forma se muestran los porcentajes de enterramiento (% $V_{bur}$ ) del ligante con los distintos centros metálicos, observando que en este caso siguen una tendencia diferente establecida únicamente por el tamaño de los átomos, ya que el porcentaje es mayor en el complejo de cobre porque el ligante se encuentra más cerca del metal porque este es de menor tamaño.<sup>[33]</sup>

En la literatura se pueden encontrar múltiples aplicaciones para los complejos carbénicos con cobre, plata y oro, pero es importante resaltar que el comportamiento de cada metal es diferente y de esto depende sus diferentes aplicaciones, por lo cual, es importante estudiarlos por separado e identificar las diferencias y similitudes que hay entre ellos. En los siguientes apartados se tratarán aspectos generales sobre complejos carbénicos de metales del grupo 11 con ligantes derivados de imidazol, que son de interés para el desarrollo de este trabajo.

### II.3 Complejos carbénicos de Ag(I)

En 1997 Arduengo y colaboradores reportan el primer complejo carbénico de plata sintetizado a partir de un carbeno libre y una sal de plata. Más adelante otros investigadores se interesaron en estos compuestos debido a las múltiples aplicaciones que presentan.<sup>[30]</sup>

La síntesis de estos compuestos se ha realizado de distintas maneras a lo largo del tiempo (esquema II.2), las reacciones entre los carbenos libres y algún precursor del átomo metálico es un método poco usado con plata, sin embargo, las reacciones entre sales de imidazolio y bases plata se han utilizado más comúnmente.<sup>[30]</sup>



[Ag] fuente de plata(I)

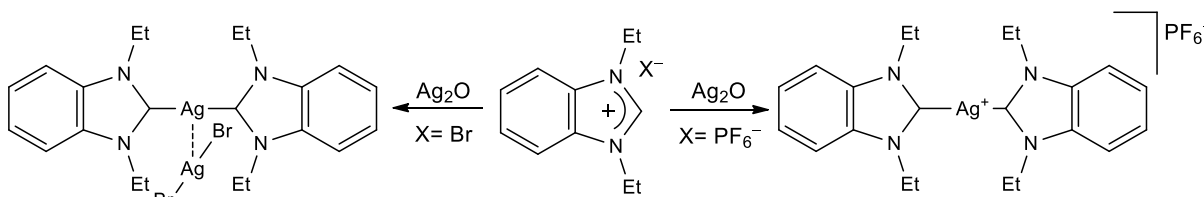
Bases:  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{AgOAc}$

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

El primer método consiste en la formación del carbeno libre por reacción de sales de azolio con una base como puede ser KH o *t*BuKO para posteriormente coordinarlo al átomo metálico; esta ruta de síntesis presenta como inconvenientes que al usar bases se pueden desprotonar otras posiciones ácidas del ligante o puede conducir a la descomposición del compuesto, particularmente en el caso de tener sustituyentes metílenos en los nitrógenos del anillo de imidazol.<sup>[18]</sup>

Como se mencionó, el método más utilizado para la formación de NHC-Ag(I) es el uso de bases de plata que se hacen reaccionar directamente con las sales de imidazolio. En la literatura se puede encontrar el uso de distintas bases que pueden ser Ag<sub>2</sub>O, Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y AgOAc, esquema II.2.<sup>[30]</sup> Esta ruta de síntesis es considerada factible especialmente cuando se usa el Ag<sub>2</sub>O que es la base más utilizada, ya que la reacción es fácil de monitorear porque el reactivo no es soluble generalmente en los disolventes utilizados y se puede observar cómo se va consumiendo al reaccionar, además de que estas reacciones se pueden llevar a cabo en distintos disolventes como CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMSO, acetona, metanol, acetonitrilo, DMF y agua.<sup>[18]</sup>

El primer reporte del uso de Ag<sub>2</sub>O para la síntesis de compuestos NHC-Ag(I) se describió en 1998 por el grupo de investigación de Lin, obteniendo el compuesto 1,3-dietilbencimidazol-2-ilideno, el esquema de reacción se muestra en el esquema II.3. En este caso se usó un ligante bencimidazol, que es de naturaleza diferente a un imidazol pero sirve como antecedente de la generación de carbenos de plata.<sup>[106]</sup>

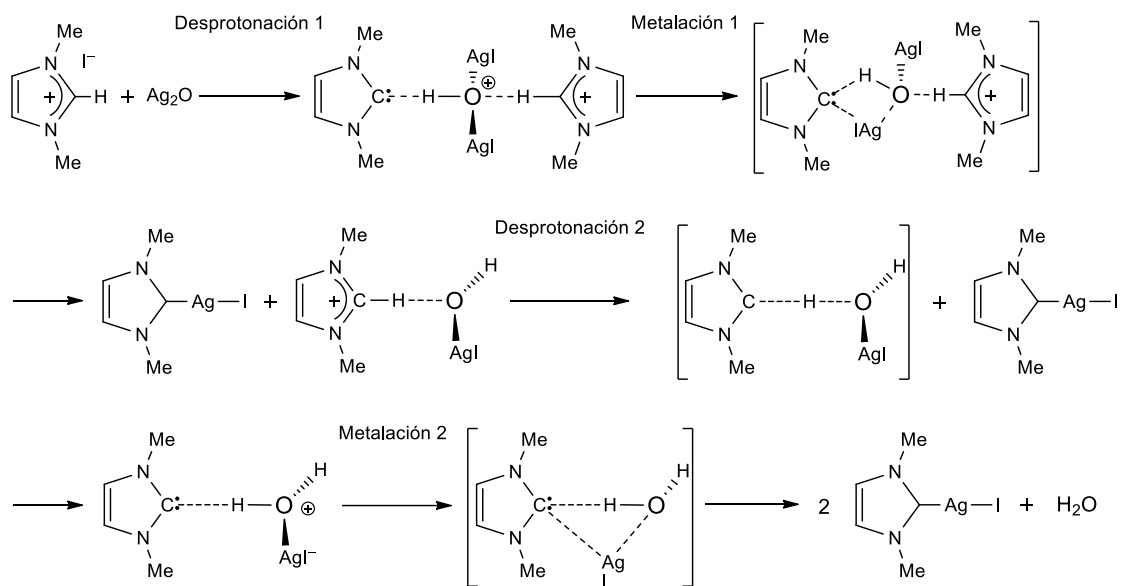


Esquema II.3. Primera síntesis de un complejo NHC-Ag a partir de Ag<sub>2</sub>O.

#### *Mecanismo de la formación de carbenos a partir del óxido de plata*

Por medio del uso de cálculos teóricos DFT se ha estudiado la reacción de formación de carbenos *N*-heterocíclicos de Ag(I) a partir de Ag<sub>2</sub>O y las razones de su alta eficiencia. En el esquema II.4 se muestra el mecanismo de reacción propuesto, donde la formación del compuesto se lleva a cabo en cuatro pasos, la segunda sal de

imidazolio ayuda a la formación del primer complejo NHC-Ag(I) gracias a la generación de una fuerte interacción por puente de hidrógeno NHC-H••••OAg. Al término de la reacción se observa la obtención de dos complejos NHC-Ag(I) y agua en el caso de la formación de compuestos monoméricos.<sup>[34]</sup>



Esquema II.4. Mecanismo de la reacción de  $\text{Ag}_2\text{O}$  con una sal de imidazolio.

Los carbenos *N*-heterocíclicos de plata pueden presentar diversas estructuras moleculares e incluso modificar sus estructuras cuando se encuentran en solución. Estas variaciones estructurales se deben principalmente al uso de diferentes sustituyentes en los átomos de nitrógeno del anillo de imidazol.<sup>[18]</sup>

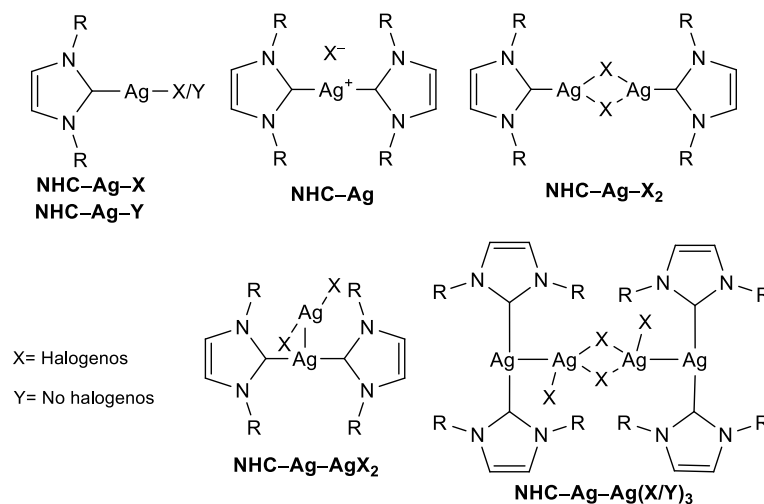


Figura II.6. Estructuras reportadas para complejos NHC-Ag(I).



En la figura II.6 se observan las principales estructuras encontradas para complejos NHC-Ag(I), donde se pueden clasificar a los compuestos como mono-NHC (NHC-Ag-X/Y) y multi-NHC, encontrando dentro de esta última categoría complejos bis-NHC iónicos, que pueden contener aniones no coordinados al átomo de plata (NHC-Ag) o en los que el anión presenta una interacción metal-metal (NHC-Ag-AgX<sub>2</sub> y NHC-Ag-Ag(X/Y)<sub>3</sub>). Así mismo, se describen complejos con aniones formados por puentes de halógenos de tipo [AgX<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, con estructuras monoméricas o diméricas y con aniones tipo [Ag<sub>2</sub>X<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, donde existe una interacción Ag-Ag estabilizada por la unión de tres átomos donadores, que generalmente son halógenos.<sup>[18]</sup>

Otro ejemplo de síntesis de complejos tetranucleares de plata se describe en la literatura, donde a partir del halogenuro de 1-(4-vinilbencil)-3-metilimidazolio [VMIm][X] (X= Cl, I) por reacción con óxido de plata se obtienen los complejos carbénicos de plata con estructuras diméricas con fragmentos bis-NHC-Ag unido a un anión [AgX<sub>2</sub>]<sup>-</sup> por una interacción Ag-Ag de 2.984 Å (X= Cl) y 3.135 Å (X= I), estabilizados por puentes de halógeno. En la figura II.7 se muestran las estructuras moleculares de los complejos carbénicos obtenidas por difracción de rayos X. Cabe mencionar que la sal de imidazolio con cloro (**1d**) y el complejo de plata (**2d**) se sintetizan en este trabajo y se usan para la síntesis de complejos de Cu(I) y Au(I).<sup>[35]</sup>

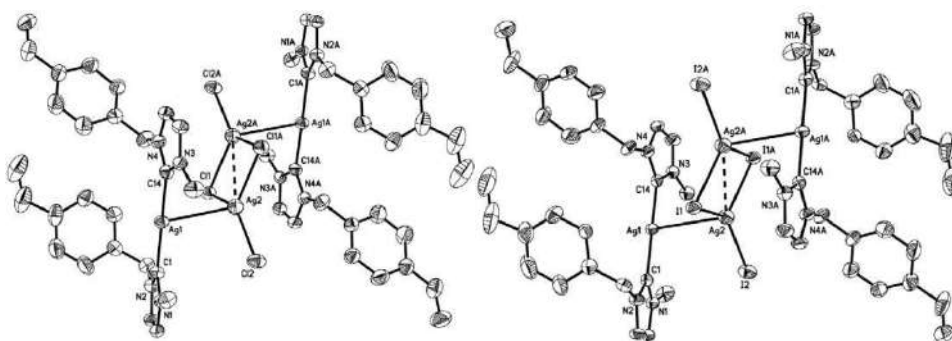


Figura II.7. Estructuras moleculares de complejos tetranucleares de plata con puentes de cloro (izquierda) y yodo (derecha).

Incluso se ha observado que únicamente con el cambio de un sustituyente en un átomo de nitrógeno y siguiendo la misma metodología de síntesis se pueden obtener compuestos con estructuras moleculares distintas. Tal es el caso de la síntesis de complejos de plata a partir de los líquidos iónicos cloruro 1-(1-propil)-3-metilimidazolio

[AMIm][Cl] (**1a**) y cloruro de 1-(2-metil-1-propeno)-3-metilimidazolio [PMIm][Cl] (**1b**), que se hacen reaccionar con  $\text{Ag}_2\text{O}$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A partir del primero se obtiene un mono-NHC-AgCl neutro y con estructura dimérica binuclear por la interacción de dos átomos de plata, figura II.8 (izquierda), en el segundo caso se observa un bis-NHC-Ag(I) catiónico, estabilizado por un fragmento  $[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]$  y con estructura dimérica tetranuclear, figura II.8 (derecha). Los compuestos que se utilizan durante el desarrollo de este trabajo como materia prima para la formación de complejos de Cu(I) y Au(I) tienen este tipo de estructuras.<sup>[25,26]</sup>

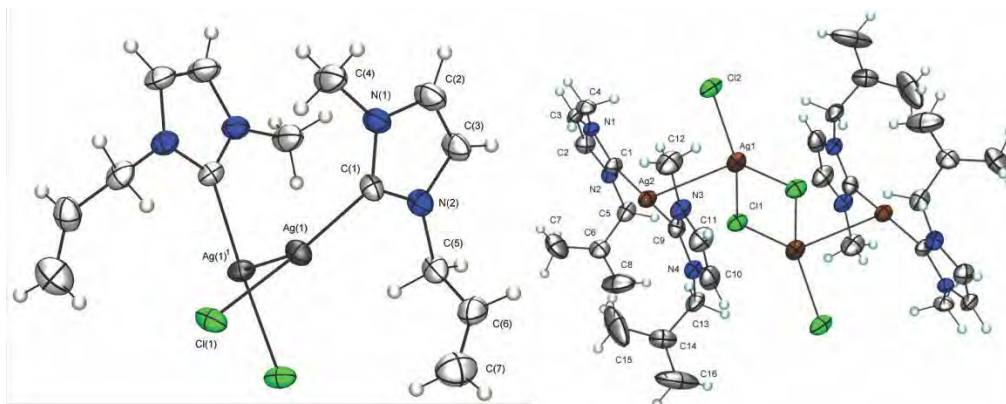
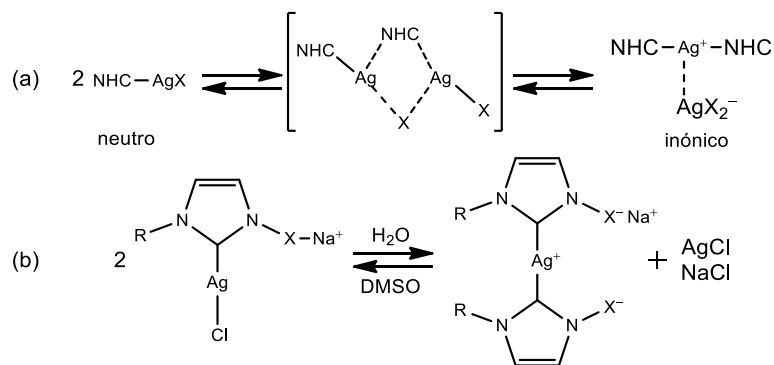


Figura II.8. Estructuras moleculares de complejos de plata  $[(\text{AMIm})\text{AgCl}]_2$  (**2a**) (izquierda) y  $[(\text{PMIm})_2\text{Ag}-\text{AgCl}_2]_2$  (**2b**) (derecha).

También se pueden encontrar reportes en la literatura de compuestos de plata con equilibrios entre estructuras mono-NHC neutras y bis-NHC iónicas, favorecidas por el uso de diferentes disolventes ( $\text{CDCl}_3$  o DMSO), como se observa en el esquema II.5 (a).<sup>[36,101]</sup>



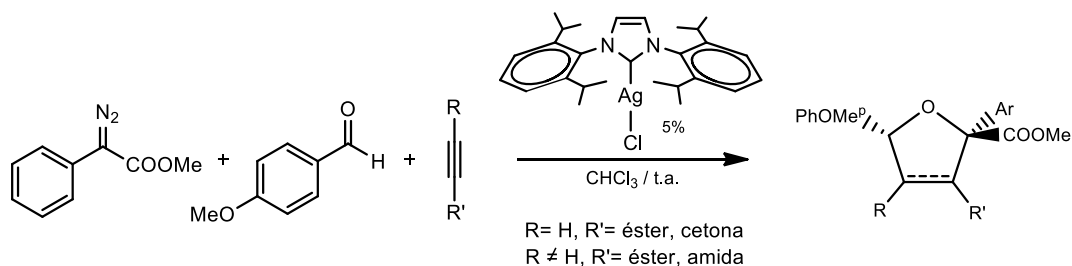
Esquema II.5. (a) Equilibrio propuesto e intermediario entre complejos mono- y bis-NHC. (b) Equilibrio entre mono- y bis-NHC favorecido por el cambio de disolvente.

Incluso se han reportado complejos carbénicos solubles en agua por la inclusión de N-sustituyentes aniónicos y que permiten formar moléculas zwitterionicas que en DMSO presente una estructura mono-NHC-Ag-Cl, pero si se utiliza agua como disolvente se observa una estructura bis-NHC-Ag<sup>+</sup> debido a que se favorece la precipitación de AgCl, esquema II.5 (b).<sup>[37]</sup>

### II.3.1 Aplicaciones de NHC-Ag(I)

Las aplicaciones observadas en los complejos carbénicos de plata son muy variadas, ejemplo de ello es la formación de cristales nanométricos a partir de carbenos derivados de bencimidazoles y ligantes NHC voluminosos (IMes o IPr) con posibles aplicaciones biológicas,<sup>[38]</sup> se ha encontrado actividad antiproliferativa de diversos tipos de células cancerígenas en diversos complejos carbénicos con ligantes voluminosos asimétricos o simétricos,<sup>[39]</sup> así como actividad antiinflamatoria de tumores causantes de cáncer de colon en compuestos binucleares con ligantes bidentados derivados de bencimidazoles.<sup>[40]</sup>

También se ha observado que compuestos carbénicos de plata se pueden usar como catalizadores en reacciones de síntesis orgánica. Ejemplo de ello es el uso del compuesto IPr-Ag-Cl como catalizador en reacciones de cicloadición para la formación de derivados de dihidrofurano y tetrahidrofurano polifuncionalizados a partir de diazoesteres, aldehídos y alquinos dipolarófilos, como se muestra en el esquema II.6, resultando en reacciones altamente regio- y diastereoselectivas.<sup>[41]</sup>



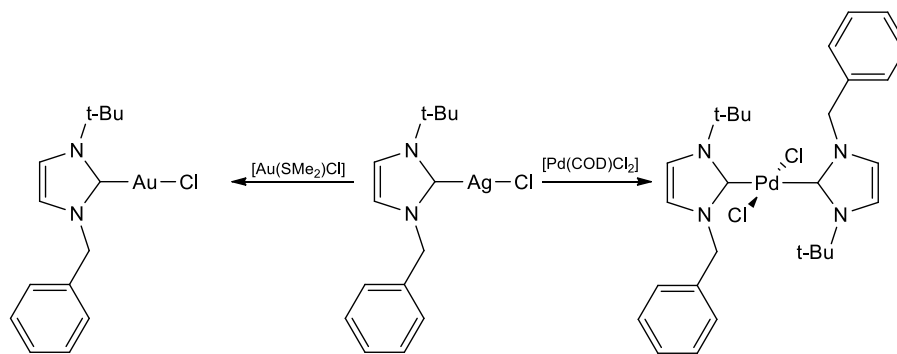
Esquema II.6. Reacción general de formación de dihidrofuranos y tetrahidrofuranos catalizada por un carbeno *N*-heterocíclico.

Pero sin duda una de las aplicaciones más importantes de los complejos NHC-Ag(I) es que son usados como materia prima para las síntesis de un sinnúmero de complejos con otros metales de transición por medio de reacciones de transmetalación, que se tratarán a continuación.

### II.3.2 Reacciones de transmetalación

Los complejos carbénicos de Ag(I) han sido de gran interés en los últimos años debido a que son compuestos versátiles que sirven como agentes de transferencia del carbeno hacia otros centros metálicos, por lo que se sintetizan como intermediarios para la síntesis de nuevos complejos de metales de transición.<sup>[42]</sup> La razón es que la distancia del enlace Ag–C es relativamente grande, lo que permite que sea un enlace lábil que se rompa fácilmente para formar otro complejo metal-carbeno.<sup>[43]</sup> Además la reacción se favorece termodinámicamente por la formación de halogenuros de plata, además, son compuestos estables y de baja solubilidad que precipitan en el medio de reacción.<sup>[4]</sup>

De esta forma se ha reportado la síntesis de una gran cantidad de complejos con metales de transición, como pueden ser Au(I), Cu(I), Cu(II), Ni(I), Pd(I), Pt(I), Rh(I), Ir(I), Ru(I), Ru(II), entre otros.<sup>[44]</sup> En el esquema II.7 se muestra como ejemplo la síntesis de complejos carbénicos de Pd(II) y de Au(I) con un ligante NHC asimétrico, donde las diferencias estructurales depende del átomo metálico al que se una el ligante.<sup>[45]</sup>

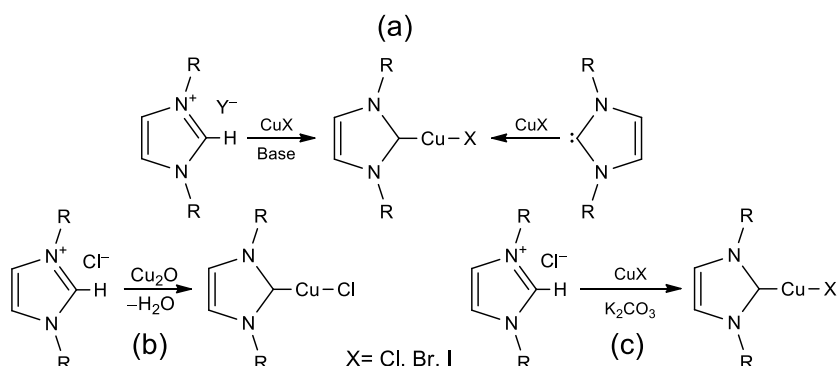


Esquema II.7. Reacción de transmetalación para la síntesis del complejo [(NHC)AuCl] y [(bis–NHC)PdCl<sub>2</sub>].

### II.4 Complejos carbénicos de Cu(I)

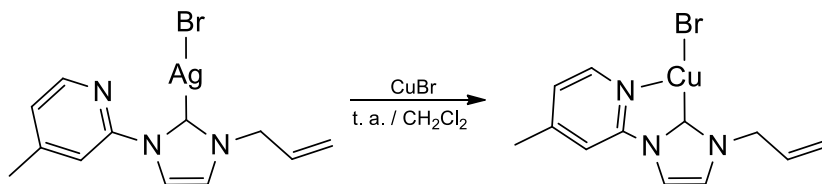
Los complejos NHC-Cu(I) pueden ser sintetizados por distintas metodologías que ya han sido usadas para la síntesis de carbenos con otros metales de transición. Un método comúnmente usado para sintetizar estos compuestos es la obtención del carbeno libre, aislado previamente o que se genere *in situ* con ayuda de bases fuertes

que desprotonen la posición dos del imidazol, y posteriormente se hace reaccionar con una fuente de Cu(I), que pueden ser principalmente halogenuros de cobre, esquema II.8 (a), pero se sabe este método tiene como desventajas que las reacciones se deben realizar bajo atmósfera inerte y el uso de bases fuertes, en algunos casos de alto costo. Por otra parte, se puede partir directamente de las sales de imidazolio y hacerlas reaccionar con  $\text{Cu}_2\text{O}$ , siguiendo una metodología similar a la usada con complejos de Ag, esquema II.8 (b), donde solo se obtiene agua como subproducto. Incluso se ha reportado la síntesis de estos complejos por la reacción de las sales de imidazolio con  $\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) en presencia de una base débil como el  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , esquema II.8 (c).<sup>[46]</sup>



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

No obstante, también se ha reportado la síntesis de complejos NHC-Cu(I) por reacciones de transmetalación a partir de complejos de Ag. Un ejemplo de ello lo reportan Lake y Willans, que utilizan la sal de imidazolio, bromuro de 1-alil-3-(4-metil-2-piridil)imidazolio, la cual tratan con  $\text{Ag}_2\text{O}$  para obtener el carbeno NHC como ligante bidentado, que se hace reaccionar con  $\text{CuBr}$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , con estequiometría 1:1, a temperatura ambiente y obtienen el complejo de NHC-Cu-Br(I) con el nitrógeno del sustituyente coordinado al cobre, lo que le brinda estabilidad a la molécula, esquema II.9.<sup>[47]</sup>



Esquema II.9. Síntesis de NHC-Cu vía reacción de transmetalación.

Los compuestos de cobre obtenidos pueden tener distintas estructuras moleculares, que depende principalmente del tipo de ligantes NHC que se utilicen. Se han descrito complejos mono-carbénicos de tipo NHC-Cu-Cl, mediante el uso del ligante voluminoso 2-(2,4,6-trimetilfenil)-5-(2,4,6-triisopropilfenil)-2H-imidazo[1,5-a]piridin-3-ilideno, figura II.9 (izquierda),<sup>[32]</sup> o bien complejos [bis-NHC-Cu][PF<sub>6</sub>] con ligantes mesitilo que generan menor impedimento estérico y hacen posible la unión de dos ligantes al centro metálico, figura II.9 (derecha).<sup>[48]</sup>

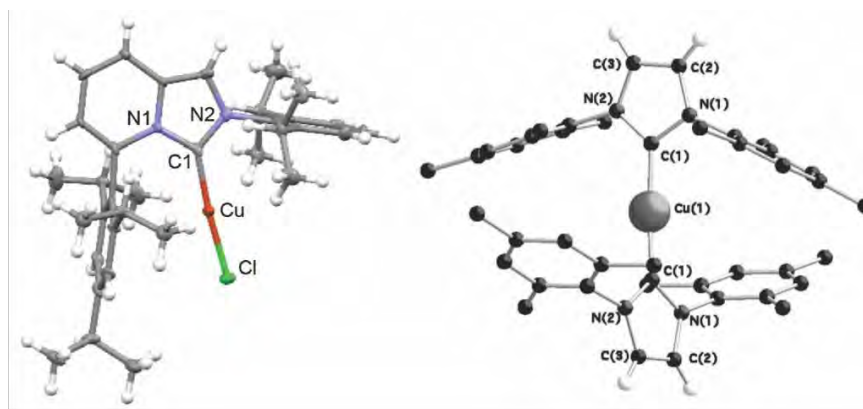


Figura II.9. Estructuras moleculares de complejos mono-NHC-Cu(I) (izquierda), y bis-NHC-Cu(I) (derecha).

En la figura II.10 se muestran las estructuras moleculares de tres complejos de cobre y en ellos se pueden identificar cambios estructurales importantes provocados por el uso de distintos sustituyentes en el anillo de imidazol. El compuesto “a” presenta una estructura monomérica, con una geometría de “T” distorsionada sobre el átomo de cobre, porque además del carbeno se coordina el átomo de N del sustituyente del ligante, formando un ciclo de cinco miembros de alta estabilidad.<sup>[47]</sup>

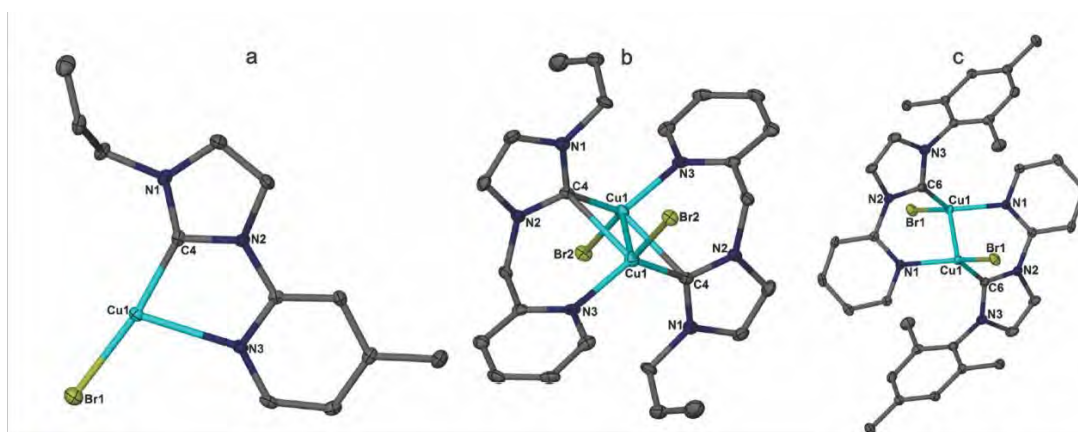


Figura II.10. Cambios estructurales en complejos NHC-Cu(I) por el uso de distintos ligantes.

---

En el segundo compuesto se observa una estructura dimérica con una interacción Cu–Cu de 2.401 Å, donde el carbono carbénico forma un puente entre los átomos de Cu y además los átomos donadores del sustituyente también se coordinan al metal provocando un alargamiento de los enlaces Cu–C, con valores de 2.011 Å y 2.284 Å, el carbono se encuentra considerablemente más cerca a uno de los átomos de cobre. Finalmente se observa un complejo con estructura dimérica donde solo los átomos de nitrógeno del sustituyente se encuentran formando un puente con otro átomo de Cu, esto hace posible que exista una interacción Cu–Cu con una distancia de 2.525 Å.<sup>[47]</sup>

#### II.4.1 Aplicaciones de NHC-Cu(I)

La principal aplicación para complejos carbénicos de cobre es su uso como catalizadores en reacciones orgánicas. Los compuestos comúnmente usados contienen ligantes NHC voluminosos que aumentan la estabilidad del compuesto sin disminuir su capacidad como catalizador. Algunos ejemplos de reacciones catalizadas por estos compuestos son las reacciones de hidrosililación, la ciclo adición de azidas y alquinos, las sustituciones alílicas,<sup>[48]</sup> la oxidaciones aeróbicas de alcoholes e iminas,<sup>[49]</sup> entre otras. Aunque estos compuestos también se pueden utilizar como agentes de transferencia de carbenos *N*-heterocíclicos hacia otros metales de transición.<sup>[49]</sup>

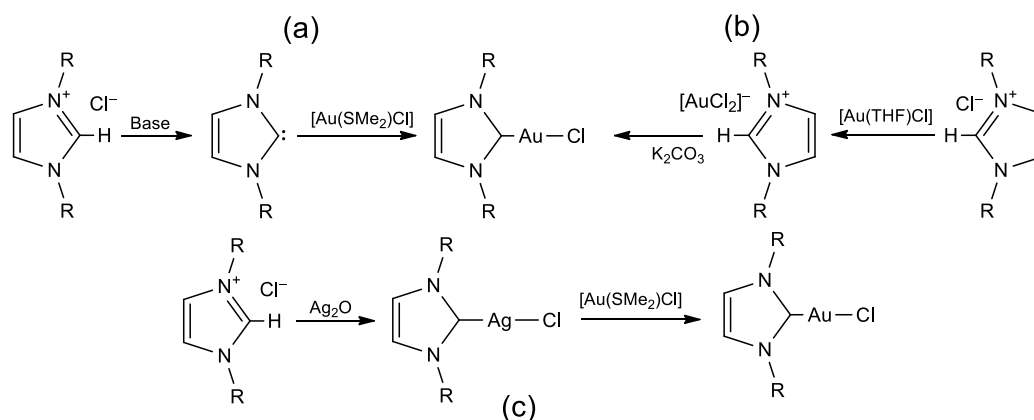
#### II.5 Complejos carbénicos de Au(I)

Al igual que con los complejos de Cu y Ag, la síntesis de complejos NHC-Au(I) se puede llevar a cabo por distintas metodologías. En primer lugar se han obtenido partiendo del carbeno libre (NHC:) que se hace reaccionar con una fuente de Au(I) que generalmente es el compuesto [Au(SMe<sub>2</sub>)Cl], el NHC: se puede tener aislado en algunos casos o bien generarse *in situ* por la reacción de la sal de imidazolio con una base fuerte; este método presenta las mismas complicaciones que con el resto de metales, las reacciones deben realizarse en atmósferas inertes y en algunos casos se deben trabajar en cajas de guantes, esquema II.10 (a).

También se ha descrito la síntesis de carbenos de oro mediante la reacción de un cloruro de imidazolio con el complejo [Au(THF)Cl], intercambiando el anión Cl<sup>-</sup> por un



anión  $[\text{AuCl}_2]^-$ , la especie obtenida se agita por 1.5 h en presencia de una base débil ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), formando el correspondiente complejo carbénico de oro, figura II.10 (b).<sup>[51]</sup> Pero sin duda el método de síntesis más utilizado para la formación de estos compuestos son las reacciones de transmetalación partiendo del correspondiente complejo de plata, como se observa en el esquema II.10 (c), que se hace reaccionar con el compuesto  $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$  para obtener el complejo de interés.<sup>[52]</sup>



Esquema II.10. Metodologías de síntesis de compuestos NHC-Au(I).

Los complejos de Au(I) cuentan con una diversidad estructural, que va a depender en primer lugar de ligante NHC que se utilice. Es así que se pueden obtener complejos monoméricos con estructura NHC-Au-Cl usando ligantes simétricos voluminosos<sup>[52]</sup> con una distancia de enlace Au-C de 1.998 Å y con ligantes asimétricos,<sup>[53]</sup> que tienen distancias oro-carbono de 1.992 Å en promedio, figura II.11.

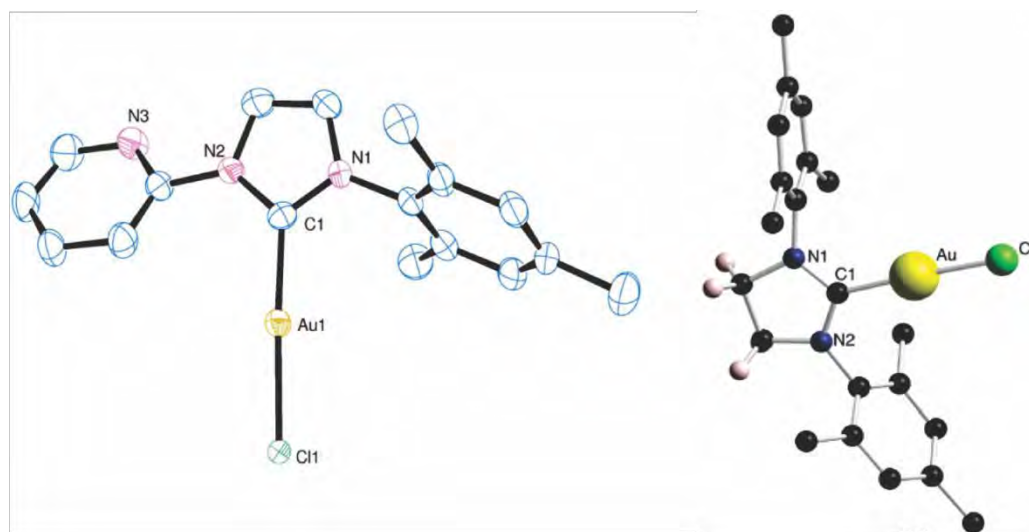
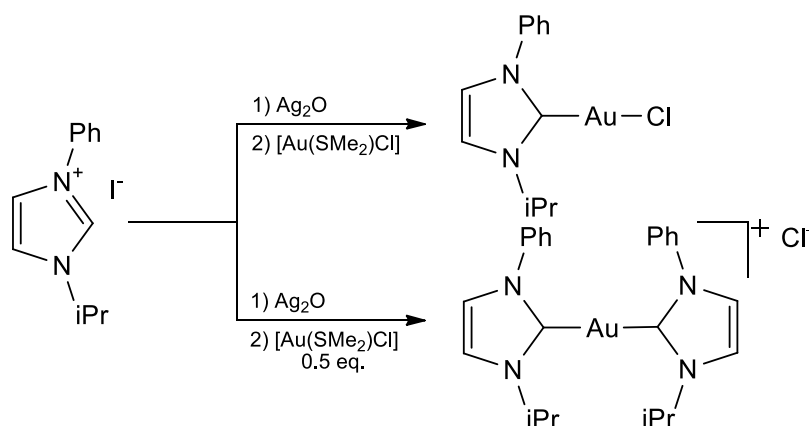


Figura II.11. Estructuras moleculares de complejos NHC-Au-Cl.



Otro factor que provoca cambios estructurales en los complejos de oro es el uso de distintas estequiometrías en los reactivos, como se muestra en el esquema II.11, es posible obtener compuestos *mono*-NHC y *bis*-NHC por transmetalación a partir del mismo compuesto de Ag. La obtención del compuesto mono-carbeno se logra usando una estequiometría 1:1 entre NHC-Ag(I) y el compuesto [Au(SMe<sub>2</sub>)Cl]. Pero si se colocan solo 0.5 equivalentes de complejo de oro dos moléculas del ligante se coordinan al centro metálico.<sup>[54]</sup>



Esquema II.11. Síntesis de complejos mono- y bis-NHC de Au(I).

### II.5.1 Aplicaciones de NHC-Au(I)

Los compuestos carbénicos de Au(I) han mostrados tener bastas aplicaciones en distintas áreas. Algunos complejos mono-carbénicos neutros sirven como catalizadores de reacciones orgánicas, como lo es una metoxiciclación de 1,6-eninos,<sup>[55]</sup> síntesis de índoles,<sup>[56]</sup> el reordenamiento de ésteres propargílicos, hidratación de alquinos y polimerizaciones.<sup>[57]</sup> De igual manera los complejos bis-NHC aniónicos han presentado actividad catalítica en la activación de enlaces dobles, la dimerización de estireno y vinilciclohexano a temperatura ambiente.<sup>[58]</sup> En la figura II.12 se ilustran las principales aplicaciones de complejos NHC-Au.

Además de reacciones catalíticas, los compuestos NHC-Au(I) se usado en la síntesis y estabilización de nanopartículas de Au. En este caso se pueden utilizar carbenos *N*-heterocíclicos con distintas estructuras, que van a depender de la aplicación que se busca para los nanomateriales, que van desde catalizar reacciones difíciles o algunas aplicaciones biológicas.<sup>[59-62]</sup> Los carbenos de oro también han mostrado tener actividad biológica por si solos<sup>[63]</sup> y en otros caso se ha sintetizado complejos con propiedades

de luminiscencia que permiten que sean usados en el desarrollo de nuevos sensores.<sup>[64,65]</sup>

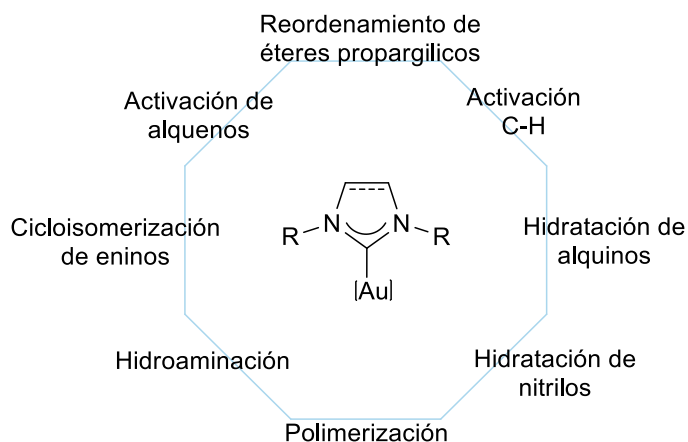


Figura II.12. Principales aplicaciones de compuestos NHC-Au.

## II.6 Síntesis de complejos mixtos

Existen ligantes ampliamente estudiados debido a que los compuestos sintetizados con ellos tienen aplicaciones importantes en diferentes ámbitos de la química como lo es la catálisis de reacciones, la síntesis de nuevos materiales y aplicaciones biológicas para el desarrollo de nuevos fármacos, como ejemplo de estos ligantes podemos encontrar los carbenos *N*-heterocíclicos, el acetilacetato y sus derivados. Sin embargo, en algunos casos es necesario la síntesis de compuestos de coordinación que contengan ligantes de diferente naturaleza y brinden mejores características a los compuestos para ser aplicados.

### II.6.1 Complejos carbénicos con ligantes derivados de acac

Actualmente en la literatura se pueden encontrar una gran cantidad de reportes que describen al acetilacetato (Acac) (figura II.13) como un excelente ligante hacia metales de transición<sup>[66-68]</sup> e ilustran las propiedades químicas, físicas y electroquímicas<sup>[69]</sup> de los complejos formados. También se muestra que por las propiedades que estos ligantes confieren a los compuestos metálicos se pueden usar en distintas áreas como la catálisis de reacciones orgánicas<sup>[70,71]</sup> o en estudios de fluorescencia,<sup>[72]</sup> sólo por citar algunos.

Por otra parte, se ha buscado la sustitución de uno o ambos átomos de oxígeno del ligante por otros átomos donadores como N y S que permitan un cambio en sus

propiedades estéricas y electrónicas y a su vez cambie la naturaleza de los compuestos de coordinación sintetizados a partir de ellos. Como ejemplo se muestran el Acac y sus derivados en la figura II.13.

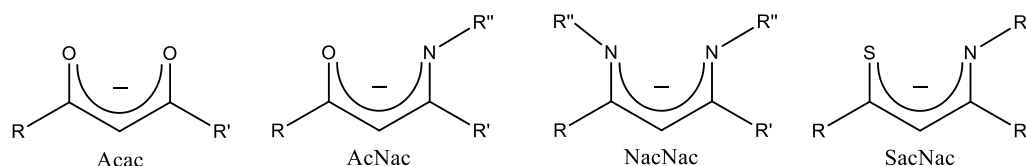
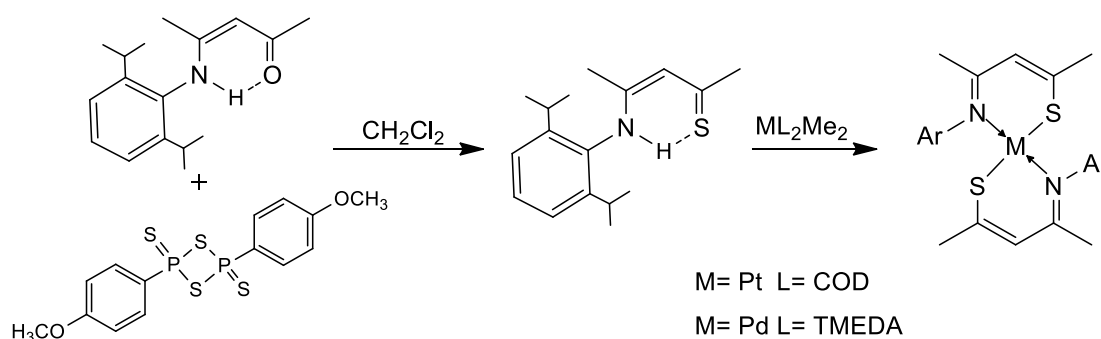


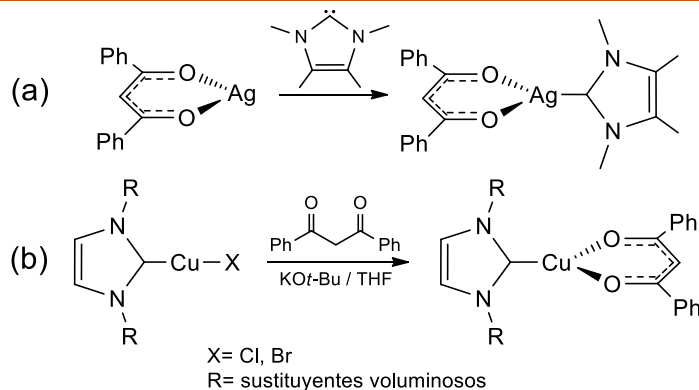
Figura II.13. Estructura del acetilacetato y sus derivados.

Los compuestos tipo NacNac o  $\beta$ -dicetoiminatos<sup>[73-75]</sup> y AcNac o  $\beta$ -cetoiminatos<sup>[76-78]</sup> se han estudiado en gran medida y su síntesis y reactividad como ligantes de complejos con metales de transición ya es conocida. Por otra parte, recientemente se implementó la síntesis de ligantes  $\beta$ -tioacetoinminatos denominados SacNac (esquema II.12), con átomos N y S donadores, haciendo reaccionar el compuesto AcNac con el reactivo de Lawesson. Posteriormente el ligante se hizo reaccionar con complejos de paladio para obtener los correspondientes compuestos de coordinación.<sup>[79]</sup>



Esquema II.12. Síntesis del ligante SacNac y su reactividad hacia platino y paladio.

Sin embargo, se ha buscado las síntesis de complejos metálicos con ligantes cetoiminatos y carbenos *N*-heterocíclicos en su estructura, esto con la finalidad de obtener compuestos con mejores características para aplicarlos en reacciones de catálisis o como precursores de transformaciones químicas. En la literatura se ha reportado la síntesis de complejos NHC-Ag(I)-acac, obteniendo en primer lugar el complejo acac-Ag, que se hace reaccionar con el 1,3,4,5-tetrametilimidazol-2-ilideno que se coordina al átomo metálico formando el complejo heteroléptico correspondiente,<sup>[80]</sup> esquema II.13 (a).



Esquema II.13. Síntesis de complejos NHC-M-acac de Cu(I) y Ag(I).

En la parte b del esquema II.13 se muestra la síntesis de un complejo mixto de Cu por una metodología diferente a lo antes reportado para Ag. En este caso se obtiene en primer lugar el complejo carbénico de Cu(I), que se hace reaccionar con el acetilacetato en THF y en presencia de KOt-Bu, aislando un compuesto análogo al complejo de plata, pero ahora con cobre es su estructura.<sup>[81,82]</sup>

Por otra parte, se ha estudiado la formación de complejos de tipo NHC-Cu-AcNac mediante la reacción de un compuesto AcNac-Cu-PPh<sub>3</sub> con el carbeno NHC correspondiente, logrando la sustitución del ligante PPh<sub>3</sub>. Fue posible el estudio del compuesto heteroléptico por difracción de rayos X de mono cristal, en la figura II.14 se muestra la estructura molecular del compuesto, donde se observa una distancia Cu-C de 1.895 Å que concuerda con lo observado para compuestos con enlaces de esta naturaleza.<sup>[83]</sup>

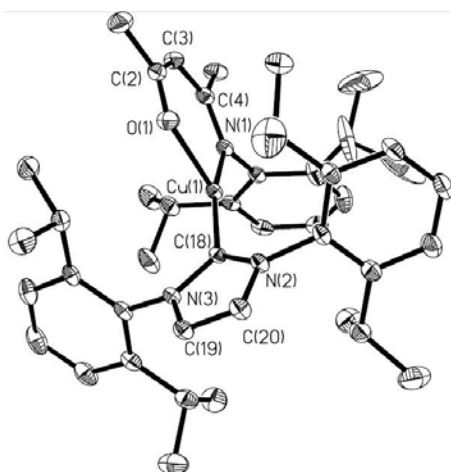


Figura II.14. Estructura molecular del complejo NHC-Cu-AcNac.

## II.7 Formación de polímeros inorgánicos

Los polímeros inorgánicos son compuestos en los que los monómeros que integran la cadena polimérica se forman por átomos diferentes a carbono o que tienen una mezcla de componentes orgánicos con fragmentos inorgánicos.<sup>[84]</sup>

Una forma de clasificar estos compuestos cuando contienen átomos metálicos es de acuerdo a la posición del metal con respecto a la cadena polimérica principal (figura II.15), con lo cual podemos encontrar los polímeros:

- Tipo I: El átomo metálico forma parte de la cadena polimérica principal.
- Tipo II: El átomo metálico está enrejado en el esqueleto del polímero.
- Tipo III: El átomo metálico anclado a la cadena polimérica principal.<sup>[84]</sup>

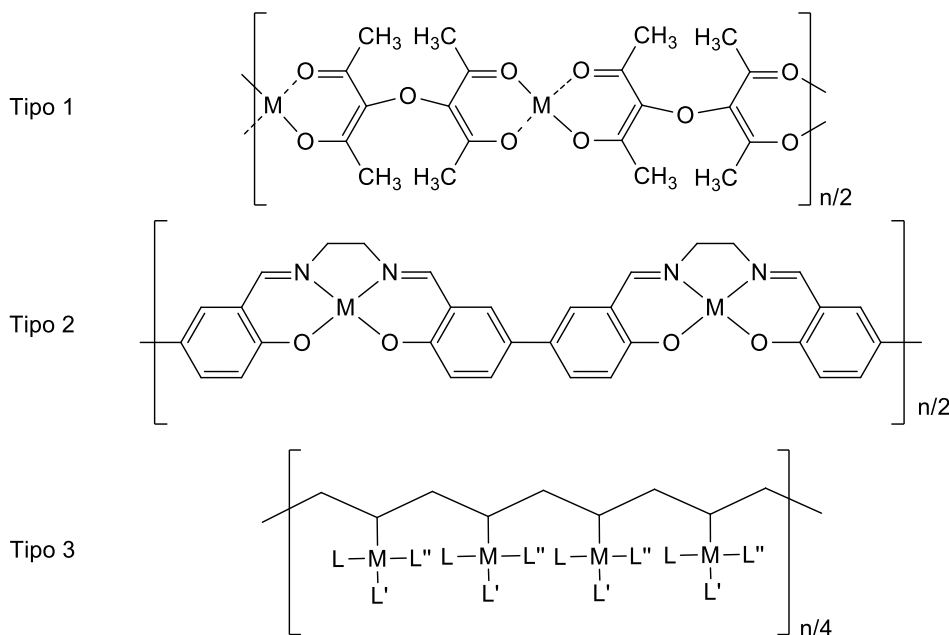
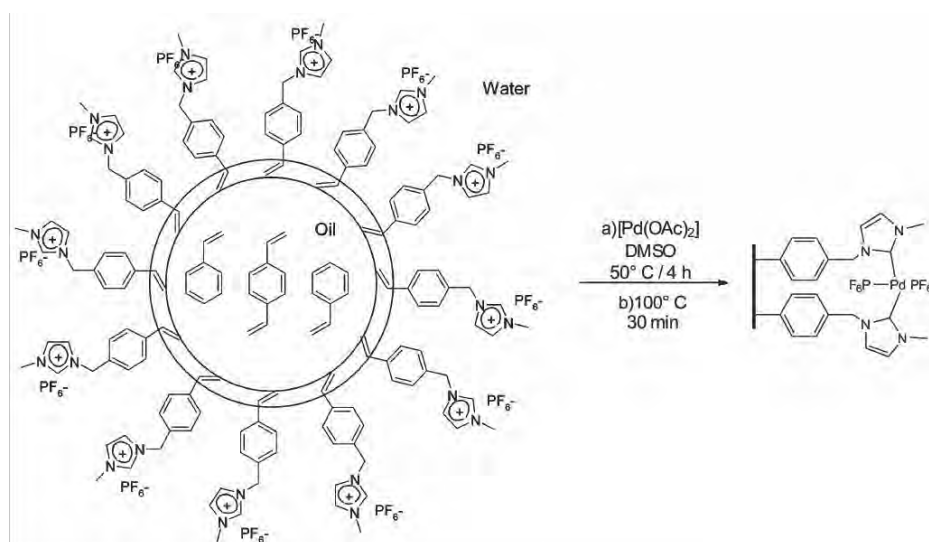


Figura II.15. Clasificación de polímeros inorgánicos según la posición del átomo metálico.

Existen distintos métodos de para la formación de polímeros inorgánicos, pero uno de los más utilizados es la polimerización en cadena. Este método consiste en la formación de radicales libres en fragmentos insaturados, que requieren de un iniciador capaz de realizar la ruptura homolítica de uno de sus enlaces generando el radical inicial, ejemplo de estos iniciadores son los peróxidos y azo compuestos como el azoisobutironitrilo (AIBN) que tienen enlaces  $\sigma$  débiles que necesitan poca energía para romperse.<sup>[84]</sup>

El líquido iónico cloruro 1-(4-vinilbencil)-3-metilimidazolio, sintetizado en el presente trabajo se etiqueta como **1d** para facilitar su identificación, ha sido estudiado para la síntesis de polímeros orgánicos e inorgánicos debido a que presenta un fragmento estireno en su estructura que lo hace susceptible a reacciones radicalarias. La síntesis de los compuestos macromoleculares se ha llevado a cabo por distintos métodos. Un ejemplo consiste en la reacción del compuesto **1d** con divinilbenceno, con AIBN como iniciador, obteniendo un copolímero alternado que se usa para la extracción de compuestos orgánicos polares.<sup>[85]</sup> En otra metodología se utiliza como monómero solo el compuesto **1d** y AIBN como iniciador, la mezcla de reacción se calienta a 65 °C por 8 horas, formando el polímero correspondiente, que es utilizado como una membrana de intercambio aniónico.<sup>[86]</sup>

Por otra parte, es posible la síntesis de un polímero inorgánico de Pd a partir de líquido iónico **1d**, que inicialmente se trata con NaPF<sub>6</sub> intercambiando el anión cloro por un anión [PF<sub>6</sub>], el compuesto obtenido se soporta sobre una resina de poliestireno usando peróxido de benzoílo como iniciador en presencia de divinilbenceno. El polímero iónico soportado se hace reaccionar con [Pd(OAc)<sub>2</sub>] bajo las condiciones mostradas en el esquema II.14, obteniendo el polímero de Pd soportado.<sup>[87]</sup>



Esquema II.14. Síntesis del polímero inorgánico de paladio a partir del líquido iónico **1d**.

También se ha descrito la formación de compuestos NHC-Ag(I) macromoleculares, usando como ligantes sales de imidazolio con sustituyentes poliméricos que se hacen reaccionar con Ag<sub>2</sub>O para formar los carbenos.<sup>[88]</sup>

## II.8 Reacciones asistidas por microondas

Recientemente se ha incrementado el interés por el uso de microondas en reacciones de síntesis orgánicas, debido a que presenta ventajas en comparación con las reacciones llevadas a cabo con un calentamiento convencional (por conducción), que es en ocasiones ineficiente y requiere de tiempos de reacción grandes. El calentamiento inducido por microondas se denomina “calentamiento molecular” ya que la radiación provoca la vibración de las moléculas y al moverse se genera calor, lo que hace posible llegar a la temperatura requerida en menor tiempo y mantenerla constante durante toda la reacción, evitando la degradación térmica de las moléculas, figura II.16.<sup>[89]</sup>

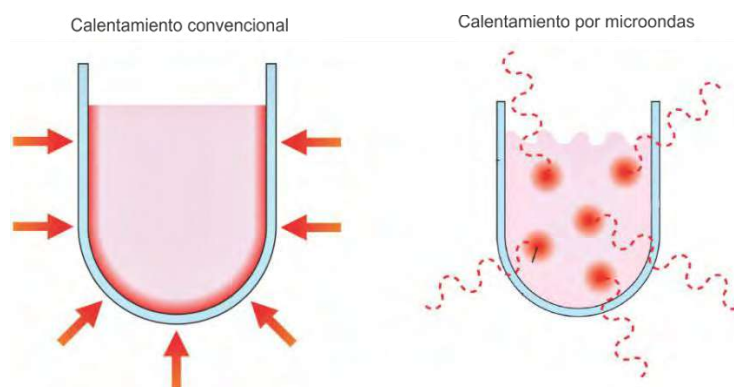
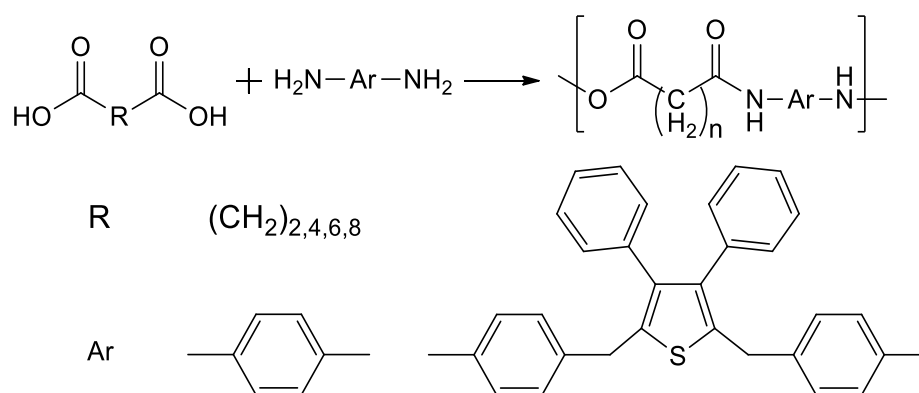


Figura II.16. Comparación del funcionamiento del calentamiento por conducción (izquierda) y el calentamiento focalizado (derecha).

Un punto importante a considerar al realizar reacciones asistidas por microondas es el disolvente que se utiliza, debido a que hay disolventes con la capacidad de acoplarse a la radiación y favorecen el incremento de la temperatura en la reacción, sin embargo, existen disolventes inertes a las microondas y no favorecen energéticamente la reacción. El acoplamiento de los disolventes con la radiación depende directamente con la polaridad que tenga, un disolvente polar se acopla mejor. La polaridad de los disolventes se mide con la constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ), a mayor  $\epsilon'$  la polaridad es mayor. En base a lo anterior, los disolventes se pueden clasificar en como de absorción alta, media o baja. El disolvente con mayor absorción es el etilenglicol y el de menor es el hexano. Por otra parte, es posible hacer reacciones en ausencia de disolvente, siempre y cuando los reactivos tengan la capacidad de absorber la radiación de microondas.<sup>[89]</sup>

Se pueden encontrar ya descritas múltiples reacciones orgánicas asistidas por microondas, debido a que se ha observado que se pueden reducir los tiempos de reacción a minutos en lugar de horas, en especial con el uso de AIBN como iniciador. Además, se observan adiciones radicalarias regioselectivas pero poco estereoselectivas.<sup>[90]</sup>

La síntesis de compuestos poliméricos también es posible con ayuda de microondas gracias a que es considerada una eficiente fuente de energía y es posible aplicarla en diferentes tipos de polimerización, tales como la polimerización de crecimiento por pasos, apertura de anillo y por radicales libres. En la literatura existe una cantidad importante de reportes acerca de ello, donde se describe la formación de poliamidas, poliésteres, poliéteres, entre otros. Además, el uso de esta metodología tiene como ventajas el calentamiento rápido y focalizado, la disminución reacciones secundarias, ahorro de energía y disminución de contaminantes. Como ejemplo, en el esquema II.15 se muestra la polimerización de ácidos di carboxílicos alifáticos lineales con diaminas aromáticas.<sup>[91]</sup>



Esquema II.15. Ejemplo de una reacción de polimerización asistida por microondas.

Con base a los antecedentes mostrados se puede observar que la química de carbenos *N*-heterocíclicos con metales del grupo 11 a pesar de haberse estudiado en gran medida todavía despierta el interés por seguir estudiándolos, esto gracias a la versatilidad de los ligantes NHC, a los arreglos estructurales interesantes y a las múltiples aplicaciones que presentan. Por tal motivo, se plantean los siguientes objetivos para el desarrollo este proyecto de investigación.



### III. OBJETIVOS

#### III.1 Objetivo general

Sintetizar complejos metálicos del grupo 11 con ligantes carbénicos *N*-heterocíclicos funcionalizados con grupos insaturados, que permitan analizar sus características estructurales, sus patrones de reactividad química y su posible aplicación para la síntesis de compuestos macromoleculares que contengan fragmentos metálicos anclados a la cadena del polímero.

#### III.2 Objetivos específicos

- Sintetizar las sales de imidazolio 1-(alquenil)-3-metilimidazolio (**1a-1d**) para su uso como precursores para la formación de carbenos metálicos.
- Evaluar las condiciones de reacción más adecuadas que permitan sintetizar complejos de tipo NHC-M (M= Ag, Cu y Au), donde los ligantes carbénicos *N*-heterocíclicos (NHC) sean asimétricos y contengan sustituyentes con enlaces dobles.
- Evaluar la eficiencia de las reacciones de transmetalación de los diferentes complejos de plata con los metales del grupo 11.
- Sintetizar complejos carbénicos de Cu(I) con ligantes de tipo SacNac (N, S-donadores) que permitan la estabilización de los mismos.
- Caracterizar los compuestos de coordinación sintetizados, usando técnicas espectroscópicas convencionales en solución y en estado sólido.
- Estudiar el potencial uso de los complejos metálicos sintetizados en la formación de polímeros con metales anclados, a partir de reacciones radicalarias de adición de los enlaces dobles presentes en los ligantes NHC.
- Analizar las características estructurales de los compuestos poliméricos sintetizados, mediante el uso de diversas técnicas instrumentales.

---

## IV. PARTE EXPERIMENTAL

### IV.1 Material, reactivos y equipos

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

Los disolventes que se utilizaron durante el proyecto, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF, benceno, tolueno, éter etílico, éter de petróleo, dioxano y hexano, se secaron y purificaron previamente utilizando las técnicas descritas en la literatura.<sup>[92]</sup> El CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y el hexano se secaron con CaH<sub>2</sub>. El secado del tetrahidrofurano (THF), dioxano, éter etílico, tolueno y benceno se llevó a cabo con sodio metálico.

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

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

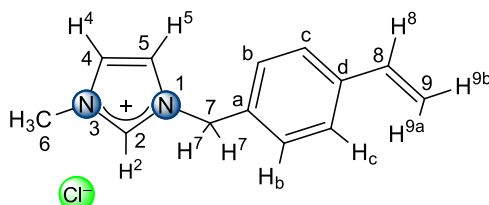
Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro GX Perkin Elmer FT-IR system, en película de CsI para los compuestos **1-5** y en un equipo Nicolet iS5 con muestra en polvo en modo ATR con cristal de diamante para los compuestos **7-9**. Los experimentos de RMN para los núcleos de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} se obtuvieron en un equipo Varian 400 MHz, Bruker 400 MHz o Bruker 500 MHz, utilizando como disolvente CDCl<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> o DMSO-d<sub>6</sub> a temperatura ambiente. Los espectros de masas de alta resolución HR-MS (ESI-TOF) se obtuvieron en un espectrómetro HR-LC 1100/MSD TOF Agilent Technology equipment. El análisis de la estructura de los compuestos **3a** y **5a** se realizó por difracción de rayos X de monocristal empleando un difractómetro Bruker D8 Venture usando una radiación de Mo-K $\alpha$ . Las reacciones de polimerización se realizaron en un microondas monomodal CEM modelo Discovery System.

Los compuestos **7**, **8**, y **9** se caracterizaron térmicamente con un equipo DSC Discovery y en un equipo TGA Q500 TA bajo atmósfera de nitrógeno en ambos casos; la caracterización por rayos X de polvos se hizo en un equipo Rigaku Ultima IV y el estudio de EDX en un microscopio electrónico de barrido marca Topcon modelo Sm-510 con un voltaje de 15 kv.

Las síntesis de los compuestos **1a-1c** y **2a-2c** no se detallan en la parte experimental de esta tesis ya que han sido descritas en trabajos anteriores.<sup>[25,26]</sup>

## IV.2 Síntesis de compuestos

### IV.2.1 Líquido iónico [MVIm][Cl] (**1d**)



En un matraz balón de 100 mL se puso a reaccionar 1-metilimidazol (0.495 g, 6.030 mmol) con el 1-(clorometil)-4-vinilbenceno (0.930 g, 6.090 mmol), en agitación a cero grados Celsius por 24 h. Al término de la reacción se le hicieron 4 lavados con 2 mL de éter etílico cada uno.<sup>[86]</sup> Finalmente se obtuvo un líquido incoloro altamente viscoso, que corresponde al ligante cloruro de 1-(4-vinilbencil)-3-metilimidazolio [MVIm][Cl] (**1d**) (1.287 g, 90%). Peso molecular: 234.728 g/mol.

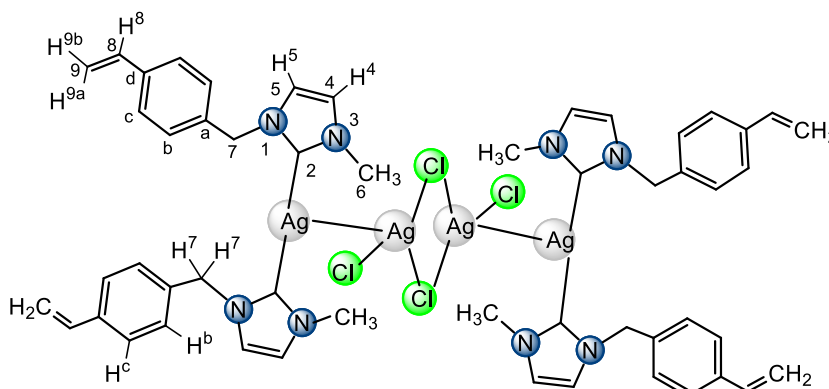
#### **Datos espectroscópicos**

**IR (Csl)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3140-3082 (f, st, C-H<sub>ar</sub>), 2950-2850 (f, st, C-H), 1840 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1628 (m, C=C), 1566 (f, st, C=N), 1514 (m, C=C<sub>ar</sub>), 1450-1408 (m, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1214 (bd, C-N), 1160 (f, C=N<sup>+</sup>), 996 (m, st, C=CH<sub>2</sub>), 920 (m, st, C=CH<sub>2</sub>), 860-717 (m,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 11.06 (1 H, s, H<sup>2</sup>), 7.42 (4 H, s, H<sup>b,c</sup>), 7.23 (1 H, dd, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 1.8 Hz, 1.8 Hz, H<sup>4</sup>), 7.17 (1 H, dd, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 1.8 Hz, 1.8 Hz, H<sup>5</sup>), 6.68 (1 H, dd, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 17.6 Hz, 10.9 Hz, H<sup>8</sup>), 5.76 (1 H, dd, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 17.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 0.7 Hz, H<sup>9a</sup>), 5.56 (2 H, s, H<sup>7</sup>), 5.30 (1 H, dd, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 10.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 0.7 Hz, H<sup>9b</sup>), 4.07 (3 H, s, H<sup>6</sup>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 139.1 (1 C, s, C<sup>2</sup>), 138.9 (1 C, s, C<sup>d</sup>), 135.9 (1 C, s, C<sup>8</sup>), 132.3 (1 C, s, C<sup>a</sup>), 129.4 (2 C, s, C<sup>b</sup>), 127.3 (2 C, s, C<sup>c</sup>), 123.1 (1 C, s, C<sup>4</sup>), 121.5 (1 C, s, C<sup>5</sup>), 115.7 (1 C, s, C<sup>9</sup>), 53.4 (1 C, s, C<sup>7</sup>), 36.8 (1 C, s, C<sup>6</sup>).

**HR-MS (ESI-TOF):** [M-Cl] C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>, peso calculado 199.1230 m/z, peso experimental 199.1230 m/z, error 0.1555 ppm.

IV.2.2 Complejo NHC-Ag(I) (**2d**)

En un matraz balón de 100 mL se hizo reaccionar el ligante [MVIm][Cl] (**1d**) (0.0397 g, 0.1691 mmol) con Ag<sub>2</sub>O (0.0205 g, 0.0884 mmol), en agitación a temperatura de reflujo en 8 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> por 5 h.<sup>[35]</sup> Al término de la reacción la solución se percoló en celita y se evaporó el disolvente. El producto se observó como un sólido blanco que corresponde al compuesto [(MVIm)<sub>2</sub>Ag–AgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**2d**) (0.0573 g, 95%). Peso molecular: 1361.30 g/mol.

**Datos espectroscópicos**

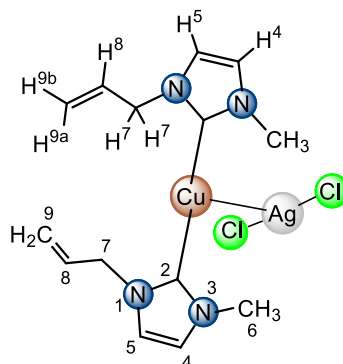
**IR (Csl)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>):** 3158-3055 (m, st, C–H<sub>ar</sub>), 3020-2850 (m, st, C–H), 1823 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1629 (m, C=C), 1568 (m, st, C=N), 1513 (m, C=C<sub>ar</sub>) 1458-1406 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1232 (f, C-N), 1186 (f, C-N), 992 (f, st, C=CH<sub>2</sub>), 913 (f, st, C=CH<sub>2</sub>), 858-735 (m,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 7.39 (2 H, d, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 8.1 Hz, H<sup>c</sup>), 7.20 (2 H, d, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 8.1 Hz, H<sup>b</sup>), 6.97, 6.92 (2 H, AB, J<sub>AB</sub> = 1.6 Hz, H<sup>4</sup> y H<sup>5</sup>), 6.69 (1 H, dd, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 17.6 Hz, 11.0 Hz, H<sup>8</sup>), 5.75 (1 H, d, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 17.6 Hz, H<sup>9a</sup>), 5.28 (1 H, d, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 11.0 Hz, H<sup>9b</sup>), 5.25 (2 H, s, H<sup>7</sup>), 3.84 (3 H, s, H<sup>6</sup>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 180.6 (1 C, s, C<sup>2</sup>), 138.3 (1 C, s, C<sup>d</sup>), 136.1 (1 C, s, C<sup>8</sup>), 134.8 (1 C, s, C<sup>a</sup>), 128.3 (2 C, s, C<sup>b</sup>), 127.1 (2 C, s, C<sup>c</sup>), 122.8 (1 C, s, C<sup>4</sup>), 121.2 (1 C, s, C<sup>5</sup>), 115.1 (1 C, s, C<sup>9</sup>), 55.7 (1 C, s, C<sup>7</sup>), 39.0 (1 C, s, C<sup>6</sup>).

**HR-MS (ESI-TOF):** [M-(AgCl<sub>2</sub>)] C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Ag, peso calculado 503.1359 m/z, peso experimental 503.1359 m/z, error -0.0628 ppm.

### IV.2.3 Complejo NHC-Cu(I) (**3a**)



En un tubo Schlenk se hizo reaccionar el complejo  $[(AMIm)AgCl]_2$  (**2a**) (0.1204 g, 0.2268 mmol) con CuI (0.0432 mg, 0.2268 mmol), en agitación a 0 °C en 8 mL  $CH_2Cl_2$  por 6 h. Al término de la reacción la solución se filtró con cánula y se evaporó el disolvente. El producto se observó como un sólido incoloro que corresponde al compuesto  $[(AMIm)_2Cu-AgCl_2]$  (**3a**) (85%). Peso molecular: 343.34 g/mol.

#### Datos espectroscópicos

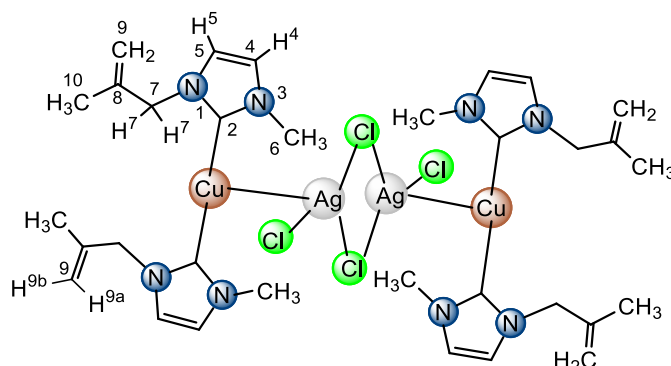
**IR (Csl)  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ):** 3167-3086 (m, st, C-Har), 3018-2925 (m, st, C-H), 1866 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1642 (f, C=C), 1571 (bd, C=N), 1475-1401 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1241 (m, C-N), 1194 (bd, C-N), 994 (m, C=CH<sub>2</sub>), 932 (m, C=CH<sub>2</sub>), 810-673 (m,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

**RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 5.65, 5.48 (2 H, AB,  $J_{AB}$  = 2.9 Hz, H<sup>5</sup> y H<sup>4</sup>), 5.58 (1 H, ddt,  $^3J_{H-H}^1 = 17.0$  Hz, 10.2 Hz, 5.7 Hz, H<sup>8</sup>), 4.89 (1 H, dtd,  $^3J_{H-H}^1 = 17.0$  Hz,  $^4J_{H-H}^1 = 1.5$  Hz,  $^2J_{H-H}^1 = 1.4$  Hz, H<sup>9a</sup>), 4.87 (1 H, dtd,  $^3J_{H-H}^1 = 10.2$  Hz,  $^4J_{H-H}^1 = 1.5$  Hz,  $^2J_{H-H}^1 = 1.4$  Hz, H<sup>9b</sup>), 3.95 (2 H, dt,  $^3J_{H-H}^1 = 5.7$  Hz,  $^4J_{H-H}^1 = 1.5$  Hz, H<sup>7</sup>), 2.76 (3 H, s, H<sup>6</sup>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 153.4 (1 C, s, C<sup>2</sup>), 134.1 (1 C, s, C<sup>8</sup>), 117.0 (1 C, s, C<sup>9</sup>), 110.9 (1 C, s, C<sup>4</sup>), 109.3 (1 C, s, C<sup>5</sup>), 45.7 (1 C, s, C<sup>7</sup>), 29.9 (1 C, s, C<sup>6</sup>).

**HR-MS (ESI-TOF):** Se observa la descomposición del complejo. [M] C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O, peso calculado 139.0866 m/z, peso experimental 139.0866 m/z, error 0.2983 ppm.

#### IV.2.4 Complejo NHC-Cu(I) (**3b**)



En un tubo Schlenk se hizo reaccionar el complejo  $[(\text{PMLm})_2\text{Ag}-\text{AgCl}_2]_2$  (**2b**) (0.0794 g, 0.0708 mmol) con  $\text{CuI}$  (0.0157 g, 0.0824 mmol), en agitación a 0 °C en 8 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  por 6 h. Al término de la reacción la solución se filtró con cánula y se evaporó el disolvente. El producto se observó como un sólido incoloro que corresponde al compuesto  $[(\text{PMLm})_2\text{Cu}-\text{AgCl}_2]_2$  (**3b**) (40%). Peso molecular: 1029.42 g/mol.

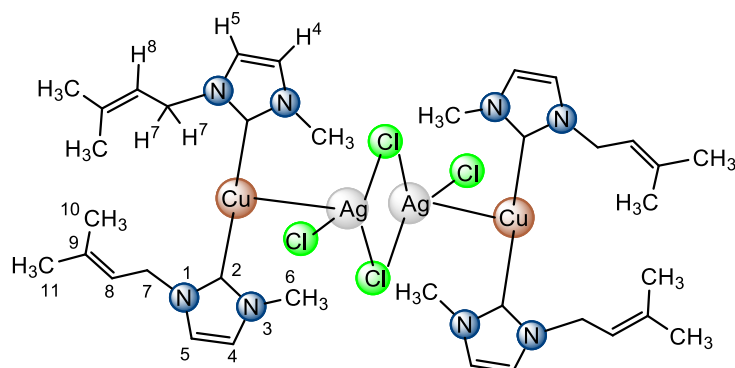
#### *Datos espectroscópicos*

**IR (Csl)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3156-3092 (f, st, C-Har), 3010-2849 (f, st, C-H), 1853 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1656 (f, C=C), 1560 (m, C=N), 1476-1399 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1235 (f, C-N), 1191 (f, C-N), 920 (m, C=CH<sub>2</sub>), 901 (m, C=CH<sub>2</sub>), 855-670 (m,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

**RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 5.68, 5.50 (2 H, AB,  $J_{AB}$ = 2.9 Hz, H<sup>5</sup> y H<sup>4</sup>), 4.70 (1 H, s, H<sup>9b</sup>), 4.66 (1H, s, H<sup>9a</sup>), 3.95 (2 H, s, H<sup>7</sup>), 2.77 (3 H, s, H<sup>6</sup>), 1.49 (3 H, s, H<sup>10</sup>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 153.6 (1 C, s, C<sup>2</sup>), 140.8 (1 C, s, C<sup>8</sup>), 112.5 (1 C, s, C<sup>9</sup>), 111.0 (1 C, s, C<sup>4</sup>), 109.4 (1 C, s, C<sup>5</sup>), 49.0 (1 C, s, C<sup>7</sup>), 29.9 (1 C, s, C<sup>6</sup>), 19.8 (1 C, s, C<sup>10</sup>).

**HR-MS (ESI-TOF):**  $[\text{M}-(\text{AgCl}_2)]$  C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>Cu, peso calculado 335.1291 m/z, peso experimental 335.1286 m/z, error -1.6967 ppm.

IV.2.5 Complejo NHC-Cu(I) (**3c**)

En un tubo Schlenk se hizo reaccionar el complejo  $[(\text{BeMIm})_2\text{Ag}-\text{AgCl}_2]_2$  (**2c**) (0.1486 g, 0.1266 mmol) con CuI (0.0253 mg, 0.1328 mmol), en agitación a 0 °C en 8 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  por 6 h. Al término de la reacción la solución se filtró con cánula y se evaporó el disolvente. El producto se observó como un sólido blanco que corresponde al compuesto  $[(\text{BeMIm})_2\text{Cu}-\text{AgCl}_2]_2$  (**3c**) (64%). Peso molecular: 1085.53 g/mol.

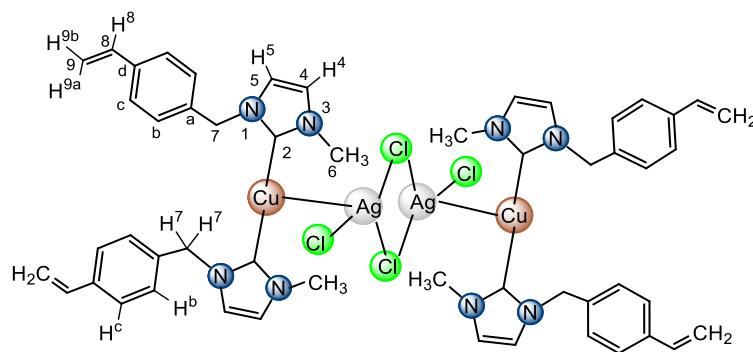
**Datos espectroscópicos**

**IR (Csl)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3173-3104 (m, st, C-H<sub>ar</sub>), 2968-2850 (f, st, C-H), 1649 (f, C=C), 1571 (bd, C=N), 1475-1378 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1239 (f, C-N), 853 (bd, C=CH), 805-735 (m,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 5.75, 5.51 (2 H, AB,  $J_{AB}$  = 2.9 Hz, H<sup>5</sup> y H<sup>4</sup>), 5.14 (1 H, m, H<sup>8</sup>), 4.09 (2 H, d,  $^3J_{H-H}$  = 7.1 Hz, H<sup>7</sup>), 2.79 (3 H, s, H<sup>6</sup>), 1.46 (3 H, s, H<sup>10</sup>), 1.45 (3 H, s, H<sup>11</sup>).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 153.5 (1 C, s, C<sup>2</sup>), 136.4 (1 C, s, C<sup>9</sup>), 120.5 (1 C, s, C<sup>8</sup>), 110.8 (1 C, s, C<sup>4</sup>), 109.1 (1 C, s, C<sup>5</sup>), 41.0 (1 C, s, C<sup>7</sup>), 29.9 (1 C, s, C<sup>6</sup>), 25.5 (1 C, s, C<sup>11</sup>), 17.7 (1 C, s, C<sup>10</sup>).

**HR-MS (ESI-TOF):** Se observa la descomposición del complejo. [M]  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}$ , peso calculado 167.1179 m/z, peso experimental 167.1181 m/z, error 1.1448 ppm.

IV.2.6 Complejo NHC-Cu(I) (**3d**)

En un tubo Schlenk se hizo reaccionar el complejo  $[(MVIIm)_2Ag-AgCl_2]_2$  (**2d**) (0.0447 g, 0.0328 mmol) con CuI (0.0102 mg, 0.0536 mmol), en agitación a 0 °C en 8 mL de  $CH_2Cl_2$  por 6 h. Al término de la reacción la solución se filtró con cánula y se evaporó el disolvente. El producto se observó como un sólido blanco que corresponde al compuesto  $[(MVIIm)_2Cu-AgCl_2]_2$  (**3d**) (83%). Peso molecular: 1277.69 g/mol.

**Datos espectroscópicos**

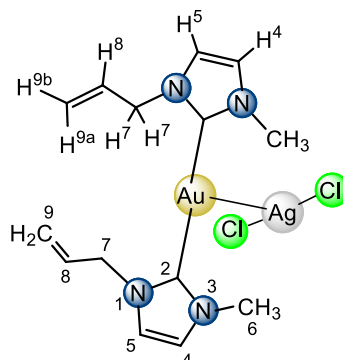
**IR (Csl)  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ):** 3134-3087 (m, st, C-H<sub>ar</sub>), 305-2850 (m, st, C-H), 1824 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1630 (f, C=C), 1570 (bd, C=N), 1513 (m, C=C<sub>ar</sub>), 1472-1408 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1238 (f, C-N), 936 (bd, C=CH<sub>2</sub>), 912 (m, C=CH<sub>2</sub>), 856-759 (m,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

**RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 7.13 (2 H, d,  $^3J_{H-H} = 8.2$  Hz, H<sup>c</sup>), 7.05 (2 H, d,  $^3J_{H-H} = 8.2$  Hz, H<sup>b</sup>), 6.51 (1 H, dd,  $^3J_{H-H} = 17.6$  Hz, 10.8 Hz, H<sup>8</sup>), 5.60, 5.44 (2 H, AB,  $J_{AB} = 3.0$  Hz, H<sup>5</sup> y H<sup>4</sup>), 5.54 (1 H, dd,  $^3J_{H-H} = 17.6$  Hz,  $^2J_{H-H} = 0.9$  Hz, H<sup>9a</sup>), 5.27 (1 H, dd,  $^3J_{H-H} = 10.8$  Hz,  $^2J_{H-H} = 0.9$  Hz, H<sup>9b</sup>), 4.52 (2 H, s, H<sup>7</sup>), 2.77 (3 H, s, H<sup>6</sup>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 153.7 (1 C, s, C<sup>2</sup>), 137.8 (1 C, s, C<sup>a</sup>), 137.3 (1 C, s, C<sup>d</sup>), 136.8 (1 C, s, C<sup>8</sup>), 127.0 (2 C, s, C<sup>c</sup>), 126.8 (2 C, s, C<sup>b</sup>), 113.8 (1 C, s, C<sup>9</sup>), 111.1 (1 C, s, C<sup>4</sup>), 109.3 (1 C, s, C<sup>5</sup>), 46.9 (1 C, s, C<sup>7</sup>), 29.9 (1 C, s, C<sup>6</sup>).

**HR-MS (ESI-TOF):** Se observa la descomposición del complejo. [M] C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O, peso calculado 215.1179 m/z, peso experimental 215.1178 m/z, error -0.2030 ppm.



IV.2.7 Complejo NHC-Au(I) (**4a**)

En un matraz Schlenk de 100 mL se hizo reaccionar el complejo  $[(AMIm)AgCl]_2$  (**2a**) (0.0714 g, 0.1345 mmol) con  $[Au(SMe_2)Cl]$  (0.0396 g, 0.1344 mmol), en agitación a temperatura ambiente en 5 mL de  $CH_2Cl_2$  por 24 h. Al término de la reacción la solución se percoló en celita y se evaporó el disolvente. El producto se observó como un sólido blanco que corresponde al compuesto  $[(AMIm)_2Au-AgCl_2]$  (**4a**) (0.0700 g, 84%). Peso molecular: 620.08 g/mol.

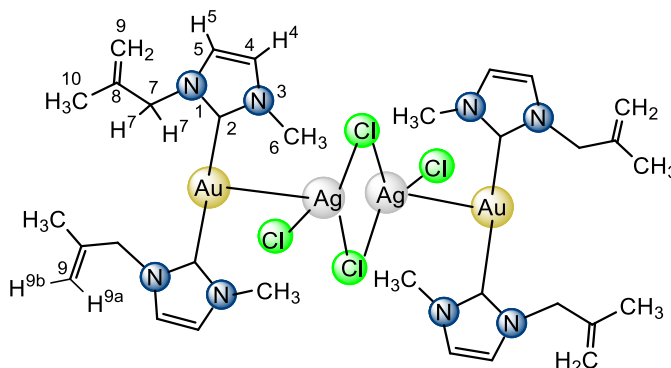
**Datos espectroscópicos**

**IR (Csl)  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ):** 3146-3085 (f, st, C-H<sub>ar</sub>), 3023-2850 (f, st, C-H), 1872 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1645 (bd, C=C), 1566 (m, C=N), 1465-1407 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1245 (f, C-N) 1203 (f, C-N), 990 (f, C=CH<sub>2</sub>) 927 (f, C=CH<sub>2</sub>), 778-699 (f,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 7.13, 7.07 (2 H, AB,  $J_{AB}$  = 1.9 Hz, H<sup>4</sup> y H<sup>5</sup>), 6.05 (1 H, ddt,  $^3J_{H^1-H^8}$  = 17.0 Hz, 10.3 Hz, 5.8 Hz, H<sup>8</sup>), 5.33 (1 H, dtd,  $^3J_{H^1-H^7}$  = 10.3 Hz,  $^4J_{H^1-H^7}$  = 1.9 Hz,  $^2J_{H^1-H^7}$  = 1.2 Hz, H<sup>9b</sup>), 5.25 (1 H, dtd,  $^3J_{H^1-H^7}$  = 17.0 Hz,  $^4J_{H^1-H^7}$  = 1.9 Hz,  $^2J_{H^1-H^7}$  = 1.2 Hz, H<sup>9a</sup>), 4.93 (2 H, dt,  $^3J_{H^1-H^7}$  = 5.8 Hz,  $^4J_{H^1-H^7}$  = 1.9 Hz, H<sup>7</sup>), 4.00 (3 H, s, H<sup>6</sup>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 184.0 (1 C, s, C<sup>2</sup>), 132.7 (1 C, s, C<sup>8</sup>), 122.9 (1 C, s, C<sup>4</sup>), 121.4 (1 C, s, C<sup>5</sup>), 119.4 (1 C, s, C<sup>9</sup>), 53.6 (1 C, s, C<sup>7</sup>), 38.5 (1 C, s, C<sup>6</sup>).

**HR-MS (ESI-TOF):**  $[M-(AgCl_2)]$  C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>Au, peso calculado 441.1348 m/z, peso experimental 441.1350 m/z, error 0.5480 ppm.

IV.2.8 Complejo NHC-Au(I) (**4b**)

En un matraz Schlenk de 100 mL se hizo reaccionar el complejo  $[(\text{PMLm})_2\text{Ag}-\text{AgCl}_2]_2$  (**2b**) (0.0767 g, 0.0684 mmol) con  $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$  (0.0206 mg, 0.0699 mmol), en agitación a temperatura ambiente en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  por 24 h. Al término de la reacción la solución se percoló en celita y se evaporó el disolvente. El producto se observó como un sólido blanco que corresponde al compuesto  $[(\text{PMLm})_2\text{Au}-\text{AgCl}_2]_2$  (**4b**) (83% por RMN). Peso molecular: 1296.26 g/mol.

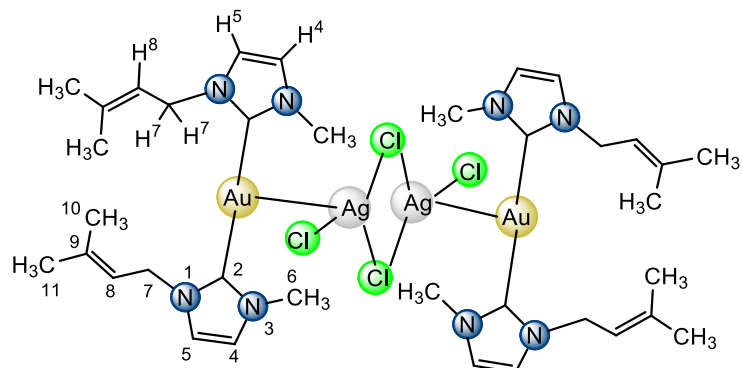
**Datos espectroscópicos**

**IR (Csl)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3149-3094 (f, st, C-H<sub>ar</sub>), 3022-2850 (f, st, C-H), 1845 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1657 (m, C=C), 1566 (m, C=N), 1467-1407 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1238 (f, C-N) 1199 (f, C-N), 908 (m, C=CH<sub>2</sub>), 827-692 (m,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 7.18, 7.06 (2 H, AB,  $J_{AB}$ = 1.9 Hz, H<sup>4</sup> y H<sup>5</sup>), 5.01 (1 H, m, H<sup>9a</sup>), 4.85 (1H, m, H<sup>9b</sup>), 4.82 (2 H, s, H<sup>7</sup>), 3.99 (3 H, s, H<sup>6</sup>), 1.75 (3 H, m, H<sup>10</sup>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 184.6 (1 C, s, C<sup>2</sup>), 140.4 (1 C, s, C<sup>8</sup>), 123.2 (1 C, s, C<sup>4</sup>), 121.8 (1 C, s, C<sup>5</sup>), 114.9 (1 C, s, C<sup>9</sup>), 57.2 (1 C, s, C<sup>7</sup>), 38.6 (1 C, s, C<sup>6</sup>), 20.1 (1 C, s, C<sup>10</sup>).

**HR-MS (ESI-TOF):**  $[\text{M}-(\text{AgCl}_2)]$  C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>Au, peso calculado 469.1661 m/z, peso experimental 469.1663 m/z, error 0.3252 ppm.

IV.2.9 Complejo NHC-Au(I) (**4c**)

En un matraz Schlenk de 100 mL se hizo reaccionar el complejo  $[(\text{BeMIm})_2\text{Ag}-\text{AgCl}_2]_2$  (**2c**) (0.0702 g, 0.0598 mmol) con  $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$  (0.0176 g, 0.0598 mmol), en agitación a temperatura ambiente en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  por 24 h. Al término de la reacción la solución se percoló en celita y se evaporó el disolvente. El producto se observó como un sólido blanco que corresponde al compuesto  $[(\text{BeMIm})_2\text{Au}-\text{AgCl}_2]_2$  (**4c**) (0.0184 g, 23%). Peso molecular: 1352.37 g/mol.

**Datos espectroscópicos**

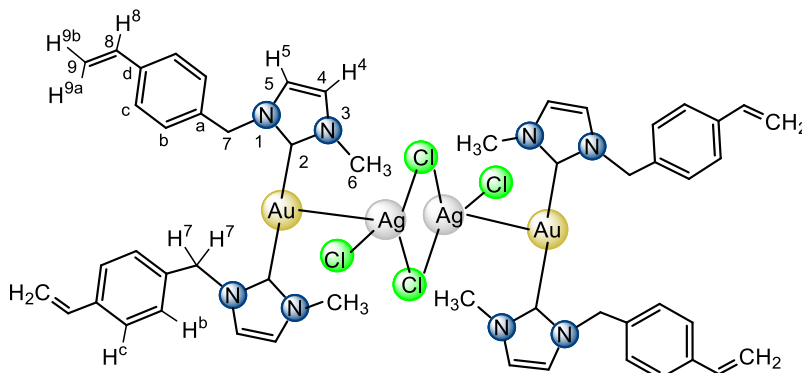
**IR (Csl)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3137-3086 (f, C-H<sub>ar</sub>), 3013-2854 (f, C-H), 1672 (bd, C=C), 1563 (m, C=N), 1465-1374 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1252 (m, C-N), 1208 (m, C-N), 847 (m, C=CH), 802-722 (m,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 7.14, 7.03 (2 H, AB,  $J_{AB}$  = 1.9 Hz, H<sup>4</sup> y H<sup>5</sup>), 5.41 (1 H, tcc,  $^3J_{H-H}$  = 7.0 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 1.1 Hz, H<sup>8</sup>), 4.86 (2 H, d,  $^3J_{H-H}$  = 7.0 Hz, H<sup>7</sup>), 3.98 (3 H, s, H<sup>6</sup>), 1.80 (3 H, d,  $^4J_{H-H}$  = 1.1 Hz, H<sup>10</sup>), 1.79 (3 H, d,  $^4J_{H-H}$  = 1.1 Hz, H<sup>11</sup>).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 183.6 (1 C, s, C<sup>2</sup>), 139.3 (1 C, s, C<sup>9</sup>), 123.1 (1 C, s, C<sup>4</sup>), 121.0 (1 C, s, C<sup>5</sup>), 118.8 (1 C, s, C<sup>8</sup>), 49.2 (1 C, s, C<sup>7</sup>), 38.6 (1 C, s, C<sup>6</sup>), 25.9 (1 C, s, C<sup>11</sup>), 18.5 (1 C, s, C<sup>10</sup>).

**HR-MS (ESI-TOF):**  $[\text{M}-(\text{AgCl}_2)]$  C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Au, peso calculado 497.1874 m/z, peso experimental 497.1980 m/z, error 1.1513 ppm.

## IV.2.10 Complejo NHC-Au(I) (4d)



En un matraz Schlenk de 100 mL se hizo reaccionar el complejo  $[(\text{MVIm})_2\text{Ag}-\text{AgCl}_2]_2$  (**3d**) (0.0366 g, 0.0269 mmol) con  $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$  (0.0158 g, 0.0538 mmol), en agitación a temperatura ambiente en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  por 24 h. Al término de la reacción la solución se percoló en celita y se evaporó el disolvente. El producto se observó como un sólido blanco que corresponde al compuesto  $[(\text{MVIm})_2\text{Au}-\text{AgCl}_2]_2$  (**4d**) (0.0281 g, 68%). Peso molecular: 1539.50 g/mol.

**Datos espectroscópicos**

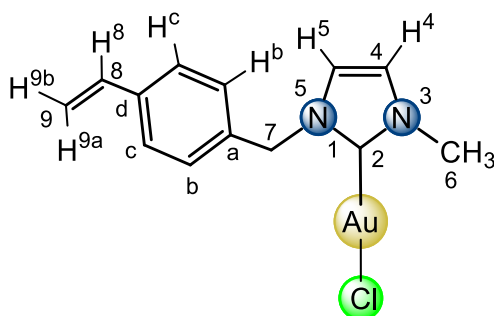
**IR (Csl)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3150-3051 (m, st, C-H<sub>ar</sub>), 2992-2850 (m, st, C-H), 1831 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1628 (bd, C=C), 1566 (m, C=N), 1512 (m, C=C<sub>ar</sub>), 1467-1406 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1237 (f, C-N), 992 (m, C=CH<sub>2</sub>), 915 (m, C=CH<sub>2</sub>), 845-690 (f,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 7.32 (2 H, d,  $^3J_{H-^1H}$  = 8.1 Hz, H<sup>c</sup>), 7.19 (2 H, d,  $^3J_{H-^1H}$  = 8.1 Hz, H<sup>b</sup>), 7.07, 7.00 (2 H, AB,  $J_{AB}$  = 1.9 Hz, H<sup>4</sup> y H<sup>5</sup>), 6.65 (1 H, dd,  $^3J_{H-^1H}$  = 17.6 Hz, 10.9 Hz, H<sup>8</sup>), 5.71 (1 H, dd,  $^3J_{H-^1H}$  = 17.6 Hz,  $^2J_{H-^1H}$  = 0.8 Hz, H<sup>9a</sup>), 5.43 (2 H, s, H<sup>7</sup>), 5.26 (1 H, dd,  $^3J_{H-^1H}$  = 10.9 Hz,  $^2J_{H-^1H}$  = 0.8 Hz, H<sup>9b</sup>), 3.96 (3 H, s, H<sup>6</sup>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 184.3 (1 C, s, C<sup>2</sup>), 137.9 (1 C, s, C<sup>d</sup>), 136.1 (1 C, s, C<sup>8</sup>), 135.4 (1 C, s, C<sup>a</sup>), 128.0 (2 C, s, C<sup>b</sup>), 126.9 (2 C, s, C<sup>c</sup>), 123.1 (1 C, s, C<sup>4</sup>), 121.8 (1 C, s, C<sup>5</sup>), 114.9 (1 C, s, C<sup>9</sup>), 54.7 (1 C, s, C<sup>7</sup>), 38.7 (1 C, s, C<sup>6</sup>).

**HR-MS (ESI-TOF):**  $[\text{M}-(\text{AgCl}_2)]$  C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Au, peso calculado 593.1974 m/z, peso experimental 593.1972 m/z, error -0.3988 ppm.

## IV.2.11 Complejo NHC-Au(I) (5d)



En un matraz Schlenk de 100 mL se hizo reaccionar el complejo  $[(MVIm)_2Ag-AgCl_2]_2$  (**3d**) (0.0573 g, 0.0421 mmol) con  $[Au(SMe_2)Cl]$  (0.0503 g, 0.1708 mmol), en agitación a 0 °C en 5 mL de  $CH_2Cl_2$  por 6 h. Al término de la reacción la solución se percoló en celita y se evaporó el disolvente. El producto se observó como un sólido blanco que corresponde al compuesto  $[(MVIm)AuCl]$  (**5d**) (0.0613 g, 85%). Peso molecular: 430.69 g/mol.

**Datos espectroscópicos**

**IR (Csl)  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ):** 3164-3068 (bd, C-H<sub>ar</sub>), 2955-2853 (f, C-H), 1845 (bd, =CH<sub>2</sub>) 1627 (m, C=C), 1571 (bd, C=N), 1510 (bd, C=C<sub>ar</sub>), 1466-1406 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1234 (f, C-N), 992 (f, C=CH<sub>2</sub>), 913 (f, C=CH<sub>2</sub>), 779-706 (m,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 7.39 (2 H, d,  $^3J_{H-^1H} = 8.2$  Hz, H<sup>c</sup>), 7.28 (2 H, d,  $^3J_{H-^1H} = 8.2$  Hz, H<sup>b</sup>), 6.92, 6.87 (2 H, AB,  $J_{AB} = 1.9$  Hz, H<sup>4</sup> y H<sup>5</sup>), 6.68 (1 H, dd,  $^3J_{H-^1H} = 17.7$  Hz, 11.0 Hz, H<sup>8</sup>), 5.74 (1 H, d,  $^3J_{H-^1H} = 17.7$  Hz, H<sup>9a</sup>), 5.34 (2 H, s, H<sup>7</sup>), 5.27 (1 H, d,  $^3J_{H-^1H} = 11.0$  Hz, H<sup>9b</sup>), 3.84 (3 H, s, H<sup>6</sup>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 171.6 (1 C, s, C<sup>2</sup>), 138.2 (1 C, s, C<sup>d</sup>), 136.1 (1 C, s, C<sup>8</sup>), 134.5 (1 C, s, C<sup>a</sup>), 128.5 (2 C, s, C<sup>b</sup>), 127.0 (2 C, s, C<sup>c</sup>), 122.4 (1 C, s, C<sup>4</sup>), 120.5 (1 C, s, C<sup>5</sup>), 115.1 (1 C, s, C<sup>9</sup>), 54.9 (1 C, s, C<sup>7</sup>), 38.5 (1 C, s, C<sup>6</sup>).

**HR-MS (ESI-TOF):** [M-Cl] C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>Au, peso calculado 436.1083 m/z, peso experimental 436.1081 m/z, error -0.2892 ppm.

---

#### IV.2.12 Compuesto polimérico 7

En un tubo de reacción se colocó el compuesto [MVIm][Cl] (**1d**) (0.5821 g, 2.4799 mmol) disuelto en 1.5 mL de dicloroetano y se agrega el AIBN (0.042 mL, 0.0248 mmol) en solución de acetona al 12% p/v. La mezcla se irradió con microondas con una potencia de 5 W por 20 min a una temperatura de 70 °C. Al término de la reacción se observó un precipitado blanco, la solución se filtró y el sólido se evaporó para retirar el disolvente remanente. El sólido obtenido se lavó con acetona (2 mL x 4) y con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL x 2). El producto se observó como un sólido blanco que corresponde al compuesto polimérico **7** (0.8270 g).

#### *Datos espectroscópicos*

**IR (polvo)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>):** 3148-3020 (m, st, C-H<sub>ar</sub>), 2946-2850 (m, st, C-H), 1642 (m, C=C), 1560 (m, st, C=N), 1515 (m, C=C<sub>ar</sub>) 1452-1421 (m, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1208 (bd, C-N), 1160 (f, C-N), 858-663 (f,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 10.08 (1 H, a, H<sup>2</sup>), 7.6 (2 H, a, H<sup>ar</sup>), 6.38 (1 H, a, H<sup>4,5</sup>), 5.58 (2 H, a, H<sup>7</sup>), 3.86 (3 H, a, H<sup>6</sup>), 1.40 (2 H, a, H<sup>8,9</sup>).

**Calorimetría diferencial de barrido:** T<sub>g</sub>= 163.8 °C.

**Análisis termogravimétrico:** T degradación= 337.6 °C, residuo de 18.9 %.

**Análisis Elemental EDX (% atm. exp.):** C, 80.27; N, 15.39; O, 3.27; Cl, 1.07.

**(% atm. teórico):** C, 81.25; N, 12.50; Cl, 6.25. (C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Cl).

#### IV.2.13 Compuesto polimérico 8

En un tubo de reacción se colocó el compuesto [(MVIm)<sub>2</sub>Ag-AgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**2d**) (0.1843 g, 0.1354 mmol) disuelto en 1.5 mL de dicloroetano y se agrega el AIBN (0.01 mL, 0.0061 mmol) en solución de acetona al 12% p/v. La mezcla se irradió con microondas con una potencia de 5 W por 20 min a una temperatura de 70 °C. Al término de la reacción se observó un precipitado blanco, la solución se filtró y el sólido se evaporó para retirar el disolvente remanente. El sólido obtenido se lavó con acetona (2 mL x 4) y con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL x 2). El producto se observó como un sólido blanco que corresponde al compuesto polimérico **8** (0.0582 g).

---

---

**Datos espectroscópicos**

**IR (polvo)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3150-3020 (bd, st, C-H<sub>ar</sub>), 2942-2850 (bd, st, C-H), 1618 (bd, C=C), 1560 (bd, st, C=N), 1517 (bd, C=C<sub>ar</sub>) 1456-1403 (m, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1225 (m, C-N), 1184 (m, C-N), 860-740 (f,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 7.43 (4 H, a, H<sup>ar</sup>), 6.40 (1 H, a, H<sup>4,5</sup>), 5.33 (2 H, a, H<sup>7</sup>), 3.82 (3 H, a, H<sup>6</sup>), 1.24 (2 H, a, H<sup>8,9</sup>).

**Calorimetría diferencial de barrido:** T<sub>g</sub>= 162.6 °C.

**Análisis termogravimétrico:** T degradación= 448.7 °C, residuo de 34.63 %.

**Análisis Elemental EDX (% atm. exp.):** C, 81.45; N, 6.65; O, 1.10; Cl, 5.20; Ag, 5.45.

**(% atm. teórico):** C, 76.47; N, 11.76; Cl, 5.88; Ag, 5.88. (C<sub>52</sub>H<sub>56</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>Ag<sub>4</sub>).

**IV.2.14 Compuesto polimérico 9**

En un tubo de reacción se colocó el compuesto [(MVIm)<sub>2</sub>Au-AgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**4d**) (0.2622 g, 0.1703 mmol) disuelto en 1.5 mL de dicloroetano y se agrega el AIBN (0.01 mL, 0.0061 mmol) en solución de acetona al 12% p/v. La mezcla se irradió con microondas con una potencia de 5 W por 20 min a una temperatura de 70 °C. Al término de la reacción se observó un precipitado blanco, la solución se filtró y el sólido se evaporó para retirar el disolvente remanente. El sólido obtenido se lavó con acetona (2 mL x 4) y con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL x 2). El producto se observó como un sólido blanco que corresponde al compuesto polimérico **9** (0.0178 g).

**Datos espectroscópicos**

**IR (polvo)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3150-3020 (bd, st, C-H<sub>ar</sub>), 2940-2852 (bd, st, C-H), 1618 (bd, C=C), 1562 (bd, st, C=N), 1517 (bd, C=C<sub>ar</sub>) 1480-1418 (m, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1241 (m, C-N), 1160 (m, C-N), 850-695 (f,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

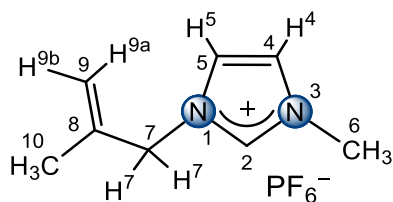
**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm)=** 7.39 (4 H, a, H<sup>ar</sup>), 6.99 (2 H, a, H<sup>4,5</sup>), 5.27 (2 H, a, H<sup>7</sup>), 3.73 (3 H, a, H<sup>6</sup>), 1.30 (2 H, a, H<sup>8,9</sup>).

**Calorimetría diferencial de barrido:** T<sub>g</sub>= 60.6 °C y 137.5 °C.

**Análisis termogravimétrico:** T degradación= 421.4 °C, residuo de 52.2 %

**Análisis Elemental EDX (% atm. exp.):** C, 84.17; N, 5.73; O, 2.09; Cl, 3.07; Ag, 2.72; Au, 1.30. **(% atm. teórico):** C, 76.47; N, 11.76; Cl, 5.88; Ag, 2.94; Au, 2.94. (C<sub>52</sub>H<sub>56</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>Au<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>).

#### IV.2.15 Líquido Iónico [PmIm][PF<sub>6</sub>] (1b')



En un matraz balón de 100 mL se puso a reaccionar el líquido iónico [PmIm][Cl] (**1b**) (0.537 g, 3.108 mmol) con un exceso de KPF<sub>6</sub> (0.368 g, 6.090 mmol), en agitación a temperatura ambiente en 5 mL de agua por 5 h. Al término de la reacción se extrajo del compuesto orgánico con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL x 2). Finalmente se obtuvo un líquido incoloro viscoso, que corresponde al compuesto hexafluorofosfato de 1-(2-metil-1-propeno)-3-metilimidazolio [PmIm][PF<sub>6</sub>] (**1b'**) (0.5216 g, 59.5%). Peso molecular: 282.17 g/mol.

**IR (Csl)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>):** 3170-3122 (m, st, C-Har), 2984-2862 (m, st, C-H), 1854 (bd, =CH<sub>2</sub>), 1660 (m, C=C), 1578 (m, C=N), 1459-1385 (m, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1244 (bd, C-N), 1165 (m, C-N), 977 (m, C=CH<sub>2</sub>), 914 (m, C=CH<sub>2</sub>), 832 (f, PF<sub>6</sub>), 778-728 (m,  $\delta$  ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 8.33 (1 H, s, H<sup>2</sup>), 7.31 (1 H, s, H<sup>4</sup>), 7.26 (1 H, s, H<sup>5</sup>), 5.03 (1 H, m, H<sup>9a</sup>), 4.93 (1H, m, H<sup>9b</sup>), 4.61 (2 H, s, H<sup>7</sup>), 3.84 (3 H, s, H<sup>6</sup>), 1.64 (3 H, s, H<sup>10</sup>).

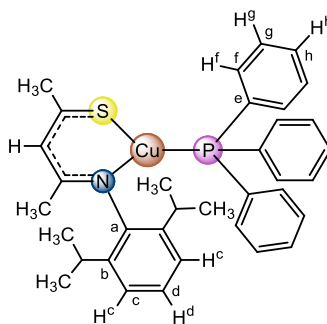
**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 138.1 (1 C, s, C<sup>8</sup>), 136.1 (1 C, s, C<sup>2</sup>), 124.0 (1 C, s, C<sup>4</sup>), 122.6 (1 C, s, C<sup>5</sup>), 117.0 (1 C, s, C<sup>9</sup>), 55.3 (1 C, s, C<sup>7</sup>), 36.2 (1 C, s, C<sup>6</sup>), 19.2 (1 C, s, C<sup>10</sup>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** -144.4 (1 P, sept, PF<sub>6</sub>).

**RMN <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** -71.5 (4 F, d, (PF<sub>6</sub>)<sub>ec</sub>), -72.5 (2 F, d, (PF<sub>6</sub>)<sub>ax</sub>).



### IV.2.16 Complejo SacNac-Cu(I) (L3-Cu)



En un tubo Schlenk se hizo reaccionar el ligante SacNac (**L3**)<sup>[79]</sup> (0.0687 g, 0.25 mmol) con  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{PPh}_3)_3]$ <sup>[93]</sup> (0.2280 g, 0.25 mmol), en agitación a temperatura ambiente en etanol desoxigenado por 2.5 h, en presencia de KOH (1.5 eq.). Al término de la reacción se evaporó el disolvente y se hizo una extracción con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , la solución se lleva a sequedad y finalmente se hacen lavados con hexano frío (3 mL X 5). El producto se observó como un sólido amarillo que corresponde al compuesto  $[\text{Cu}(\text{SacNac})(\text{PPh}_3)]$  (**L3-Cu**) (0.1329 g, 88%). Peso molecular: 600.276 g/mol.

#### **Datos espectroscópicos**

**IR (Csl)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3043 (bd, st, C-H aromático), 2956 (bd, st, C-H alifático), 1486 (f, st, C=N), 1100 (bd, st, C=S).

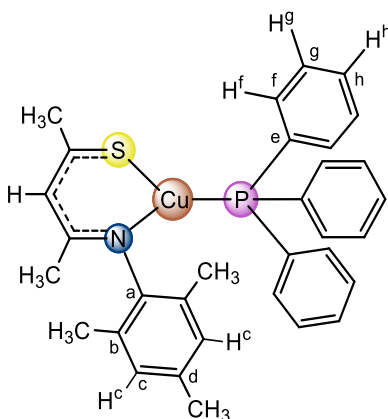
**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 7.41 (6 H, t,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}^1} = 7.30$  Hz,  $\text{H}^f$ ), 7.28 (3 H, m,  $\text{H}^h$ ), 7.11 (1 H, m,  $\text{H}^d$ ), 7.03 (2 H, d,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}^1} = 7.15$  Hz,  $\text{H}^c$ ), 6.96 (6 H, m,  $\text{H}^g$ ), 6.43 (1 H, s, **CH**), 3.16 (2 H, sept,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}^1} = 6.88$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.70 (3 H, s,  $(\text{SC})\text{CH}_3$ ), 1.67 (3 H, s,  $(\text{NC})\text{CH}_3$ ), 1.05 (6 H, d,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}^1} = 6.91$  Hz,  $(\text{CH}_3)\text{CH}$ ), 0.74 (6 H, d,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}^1} = 6.82$  Hz,  $(\text{CH}_3)\text{CH}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 175.3 (1 C, s, **SC**), 168.5 (1 C, s, **NC**), 149.3 (1 C, s,  $\text{C}^a$ ), 139.0 (2 C, s,  $\text{C}^b$ ), 134.2 (3 C, s,  $\text{C}^h$ ), 134.1 (6 C, d,  $^2J_{\text{P}^{31}\text{P}^{13}\text{C}} = 14.83$  Hz,  $\text{C}^f$ ), 129.8 (3 C, s,  $\text{C}^e$ ), 128.9 (6 C, d,  $^3J_{\text{P}^{31}\text{P}^{13}\text{C}} = 9.31$  Hz,  $\text{C}^g$ ), 124.6 (1 C, s,  $\text{C}^d$ ), 124.2 (2 C, s,  $\text{C}^c$ ), 118.2 (1 C, s, **CH**), 36.1 (1 C, s,  $(\text{SC})\text{CH}_3$ ), 28.4 (2 C, s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.0 (1 C, s,  $(\text{NC})\text{CH}_3$ ), 23.5 (2 C, s,  $(\text{CH}_3)\text{CH}$ ), 23.4 (2 C, s,  $(\text{CH}_3)\text{CH}$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 3.48 (s).

**HR-MS (ESI-TOF):**  $[\text{M}] \text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{NPSCu}$ , peso calculado 600.1908 au, peso experimental 600.1910 au, error -0.2773 ppm.

## IV.2.17 Complejo SacNac-Cu(I) (L4-Cu)



En un tubo Schlenk se hizo reaccionar el ligante SacNac (**L4**) (0.0588 g, 0.25 mmol) con  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{PPh}_3)_3]$  (0.2280 g, 0.25 mmol), en agitación a temperatura ambiente en etanol desoxigenado por 2.5 h, en presencia de KOH (1.5 eq.). Al término de la reacción se evaporó el disolvente y se hizo una extracción con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , la solución se lleva a sequedad y finalmente se hacen lavados con hexano frío (3 mL X 5). El producto se observó como un sólido amarillo que corresponde al compuesto  $[\text{Cu}(\text{SacNac})(\text{PPh}_3)]$  (**L4-Cu**) (0.1112 g, 80%). Peso molecular: 558.196 g/mol.

**Datos espectroscópicos**

**IR (Csl)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3102-3010 (bd, st, C-H aromático), 2963-2908 (bd, st, C-H alifático), 1493 (f, st, C=N), 1097 (bd, st, C=S).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm):** 7.37 (6 H, m,  $\text{H}^f$ ), 7.01 (6 H, m,  $\text{H}^g$ ), 7.00 (3 H, m,  $\text{H}^h$ ), 6.58 (2 H, s,  $\text{H}^c$ ), 6.43 (1 H, s, CH), 2.74 (3 H, s, (SC)CH<sub>3</sub>), 2.13 (3 H, s, (CH<sub>3</sub>)<sup>d</sup>), 1.90 (6 H, s, (CH<sub>3</sub>)<sup>b</sup>), 1.59 (3 H, s, (NC)CH<sub>3</sub>).

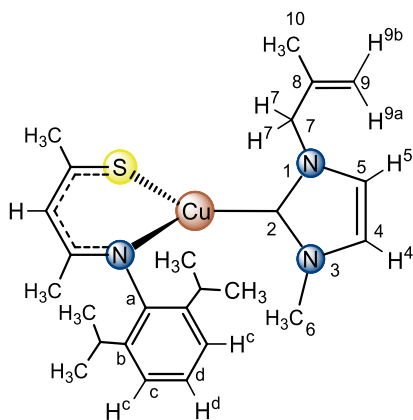
**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm):** 174.6 (1 C, s, (SC)CH<sub>3</sub>), 168.0 (1 C, s, (NC)CH<sub>3</sub>), 149.3 (1 C, s, C<sup>a</sup>), 136.2 (3 C, s, C<sup>h</sup>), 134.1 (6 C, d,  $^2\text{J}^{31\text{P}-^{13}\text{C}} = 17.61$  Hz, C<sup>i</sup>), 132.3 (1 C, s, C<sup>d</sup>), 129.4 (3 C, s, C<sup>e</sup>), 129.3 (2 C, s, C<sup>c</sup>), 128.8 (6 C, d,  $^3\text{J}^{31\text{P}-^{13}\text{C}} = 8.02$  Hz, C<sup>g</sup>), 128.3 (2 C, s, C<sup>b</sup>), 118.4 (1 C, s, CH), 36.1 (1 C, s, (SC)CH<sub>3</sub>), 23.8 (1 C, s, (NC)CH<sub>3</sub>), 20.9 (1 C, s, (CH<sub>3</sub>)<sup>d</sup>), 18.6 (2 C, s, (CH<sub>3</sub>)<sup>b</sup>).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm):** -1.98 (s).

#### IV.2.18 Complejos NHC-Cu(I)-SacNac (10 y 11)

En un tubo Schlenk se hizo reaccionar el compuesto [PMIm][Cl] (**1b**) (0.0873 g, 0.5 mmol) con BuLi (0.63 mL, 1 mmol), en solución 1 M en hexano, con 5 mL de THF a  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  y subiendo la temperatura hasta llegar a t. a. con agitación por 30 min; posteriormente se agregó el complejo **L3-Cu** (0.1501 g, 0.25 mmol) previamente disuelto en THF. La mezcla de reacción se deja en agitación a temperatura ambiente por 20 min, se filtra con cánula observando una solución color anaranjado y se evapora el disolvente. El producto se observó como un líquido viscoso color anaranjado que contiene los isómeros [Cu(SacNac)(NHC)] **10** (45%), **11** (55%). Peso molecular: 472.17 g/mol.

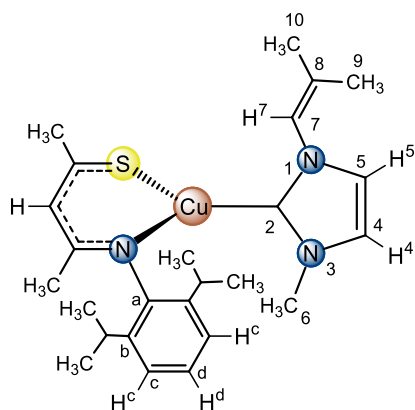
#### Datos espectroscópicos del compuesto 10



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm):** 7.04 (3 H, m,  $\text{H}^{\text{c}}$  y  $\text{H}^{\text{d}}$ ), 6.42 (1 H, s,  $\text{CH}$ ), 6.07 (1 H, d,  $^3J_{\text{H}^{\text{c}}-\text{H}^{\text{d}}}=1.4$ ,  $\text{H}^{\text{e}}$ ), 5.82 (1 H, d,  $^3J_{\text{H}^{\text{c}}-\text{H}^{\text{d}}}=1.4$ ,  $\text{H}^{\text{a}}$ ), 4.68 (1 H, s,  $\text{H}^{\text{9a}}$ ), 4.56 (1 H, s,  $\text{H}^{\text{9b}}$ ), 4.27 (2 H, s,  $\text{H}^{\text{7}}$ ), 3.26 (1 H, sept,  $^3J_{\text{H}^{\text{c}}-\text{H}^{\text{d}}}=6.9$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.79 (3 H, s,  $\text{H}^{\text{6}}$ ), 2.76 (3 H, s,  $(\text{SC})\text{CH}_3$ ), 1.72 (3 H, s,  $(\text{NC})\text{CH}_3$ ), 1.49 (3 H, s,  $\text{H}^{\text{10}}$ ), 1.12 (6 H, d,  $^3J_{\text{H}^{\text{c}}-\text{H}^{\text{d}}}=6.9$  Hz,  $(\text{CH}_3)\text{CH}$ ), 1.00 (6 H, d,  $^3J_{\text{H}^{\text{c}}-\text{H}^{\text{d}}}=6.9$  Hz,  $(\text{CH}_3)\text{CH}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm):** 185.9 (1 C, s,  $\text{C}^{\text{2}}$ ), 174.9 (1 C, s,  $\text{SC}$ ), 166.9 (1 C, s,  $\text{NC}$ ), 149.6 (1 C, s,  $\text{C}^{\text{a}}$ ), 142.1 (1 C, s,  $\text{C}^{\text{8}}$ ), 139.0 (2 C, s,  $\text{C}^{\text{b}}$ ), 138.0 (3 C, s,  $\text{C}^{\text{h}}$ ), 134.2 (6 C, d,  $^2J_{\text{C}^{\text{f}}-\text{C}^{\text{g}}}=19.4$  Hz,  $\text{C}^{\text{f}}$ ), 132.5 (3 C, s,  $\text{C}^{\text{e}}$ ), 128.9 (6 C, d,  $^3J_{\text{C}^{\text{g}}-\text{C}^{\text{9}}}=7.0$  Hz,  $\text{C}^{\text{g}}$ ), 123.8 (1 C, s,  $\text{C}^{\text{9}}$ ), 123.8 (1 C, s,  $\text{C}^{\text{d}}$ ), 123.9 (2 C, s,  $\text{C}^{\text{c}}$ ), 120.5 (1 C, s,  $\text{C}^{\text{4}}$ ), 119.2 (1 C, s,  $\text{C}^{\text{5}}$ ), 117.6 (1 C, s,  $\text{CH}$ ), 56.2 (1 C, s,  $\text{C}^{\text{7}}$ ), 36.6 (1 C, s,  $\text{C}^{\text{6}}$ ), 36.2 (1 C, s,  $(\text{SC})\text{CH}_3$ ), 28.2 (2 C, s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.9 (1 C, s,  $(\text{NC})\text{CH}_3$ ), 23.8 (2 C, s,  $(\text{CH}_3)\text{CH}$ ), 23.7 (2 C, s,  $(\text{CH}_3)\text{CH}$ ), 22.8 (1 C, s,  $\text{C}^{\text{10}}$ ).

## Datos espectroscópicos del compuesto 11



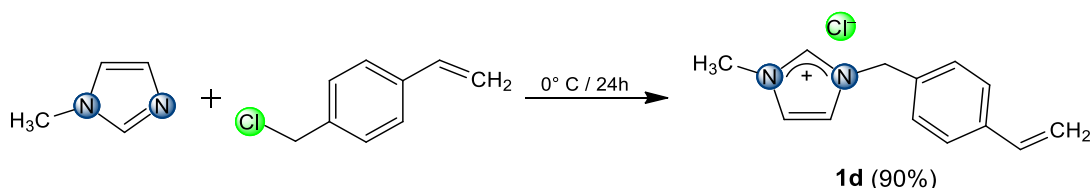
**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm):** 7.04 (3 H, m,  $\text{H}^c$  y  $\text{H}^d$ ), 6.42 (1 H, s, CH), 6.11 (1 H, d,  $^3J_{\text{H}-\text{H}}=1.4$ ,  $\text{H}^5$ ), 6.02 (1 H, m,  $\text{H}^7$ ), 5.80 (1 H, d,  $^3J_{\text{H}-\text{H}}=1.4$ ,  $\text{H}^4$ ), 3.26 (1 H, sept,  $^3J_{\text{H}-\text{H}}=6.9$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.95 (3 H, s,  $\text{H}^6$ ), 2.77 (3 H, s,  $(\text{SC})\text{CH}_3$ ), 1.71 (3 H, s,  $(\text{NC})\text{CH}_3$ ), 1.49 (3 H, s,  $\text{H}^{10}$ ), 1.26 (3 H, s,  $\text{H}^9$ ), 1.13 (6 H, d,  $^3J_{\text{H}-\text{H}}=6.9$  Hz,  $(\text{CH}_3)\text{CH}$ ), 1.01 (6 H, d,  $^3J_{\text{H}-\text{H}}=6.9$  Hz,  $(\text{CH}_3)\text{CH}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm):** 186.4 (1C, s,  $\text{C}^2$ ), 175.1 (1 C, s, SC), 166.7 (1 C, s, NC), 149.7 (1 C, s,  $\text{C}^a$ ), 142.1 (1 C, s,  $\text{C}^8$ ), 139.0 (2 C, s,  $\text{C}^b$ ), 138.0 (3 C, s,  $\text{C}^h$ ), 134.2 (6 C, d,  $^2J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}}=19.4$  Hz,  $\text{C}^f$ ), 132.5 (3 C, s,  $\text{C}^e$ ), 130.4 (1 C, s,  $\text{C}^g$ ), 128.9 (6 C, d,  $^3J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}}=7.0$  Hz,  $\text{C}^9$ ), 123.9 (1 C, s,  $\text{C}^7$ ), 123.8 (1 C, s,  $\text{C}^d$ ), 123.7 (2 C, s,  $\text{C}^c$ ), 120.4 (1 C, s,  $\text{C}^4$ ), 118.7 (1C, s,  $\text{C}^5$ ), 117.6 (1 C, s, CH), 113.6 (1 C, s,  $\text{C}^9$ ), 36.9 (1 C, s,  $\text{C}^6$ ), 36.3 (1 C, s,  $(\text{SC})\text{CH}_3$ ), 28.2 (2 C, s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.8 (1 C, s,  $(\text{NC})\text{CH}_3$ ), 23.8 (2 C, s,  $(\text{CH}_3)\text{CH}$ ), 23.6 (2 C, s,  $(\text{CH}_3)\text{CH}$ ), 22.8 (1 C, s,  $\text{C}^{10}$ ), 17.7 (1 C, s,  $\text{C}^9$ ).

## V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### V.1 Síntesis de líquido iónico [VMIm][Cl] (**1d**)

El compuesto cloruro de 1-(4-vinilbencil)-3-metilimidazolio, [VMIm][Cl] (**1d**) se formó siguiendo la metodología descrita en la literatura,<sup>[86]</sup> a partir de metilimidazol y el 1-(clorometil)-4-vinilbenzeno, a través de una sustitución nucleofílica de tipo S<sub>N</sub>2 y bajo las condiciones suaves de reacción que se muestran en el esquema V.1. La sal de imidazolio obtenida se puede clasificar como un líquido iónico debido a que a temperatura ambiente se comporta como un líquido altamente viscoso.



Esquema V.1. Síntesis del líquido iónico **1d**.

Al comparar los métodos de síntesis de los ligantes **1a-c** con **1d**, Es notable la diferencia entre ambas metodologías de síntesis utilizadas, en los compuestos previamente descritos,<sup>[25,26]</sup> se realiza un reflujo en THF por 16 horas, mientras que en el ligante **1d** se lleva a cabo a baja temperatura. Esto se debe a que el halogenuro de alquilo (1-(clorometil)-4-vinilbenzeno) tiene una mayor carga parcial positiva sobre el átomo de carbono en el que se hace la sustitución, ya que tiene dos grupos electroattractores (-Ph y -Cl) unidos a él, lo que provoca que sea necesaria una menor energía de activación para llevar a cabo la reacción, además de que es un halogenuro bencílico que es más reactivo que un halogenuro alquílico. En el caso de compuestos con fórmulas R-CH<sub>2</sub>-Cl, donde se tiene un átomo electroattractor (-Cl) y un grupo electrodonador débil (-R= alcanos, alquenos), requieren mayor energía para reaccionar, figura V.1.

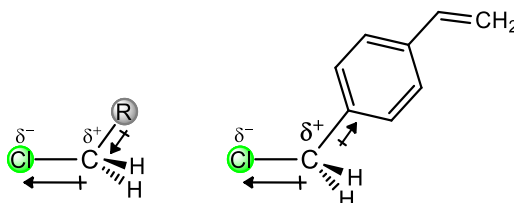


Figura V.1. Comparación de los halogenuros de alquilo usados para formar los líquidos iónicos.

### V.1.1 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo del ligante 1d

En la figura V.2 se muestra el espectro de IR del compuesto **1d**. Es posible identificar las bandas vibracionales de enlaces C-H correspondientes al anillo aromático en los rangos de 3140-3082  $\text{cm}^{-1}$  de estiramiento, así como la banda de estiramiento en enlaces C-H del fragmento alifático en 2950-2850  $\text{cm}^{-1}$ . De igual forma, se identificaron las bandas de estiramiento y deformación para enlaces dobles C=C y C=N, así como las bandas en 996  $\text{cm}^{-1}$  y 920  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a la vibración de un enlace C=CH<sub>2</sub>. La asignación de las bandas de vibración se hizo por comparación con los ligantes **1a-c** y de acuerdo a la literatura para grupos funcionales de compuestos similares.<sup>[94]</sup>

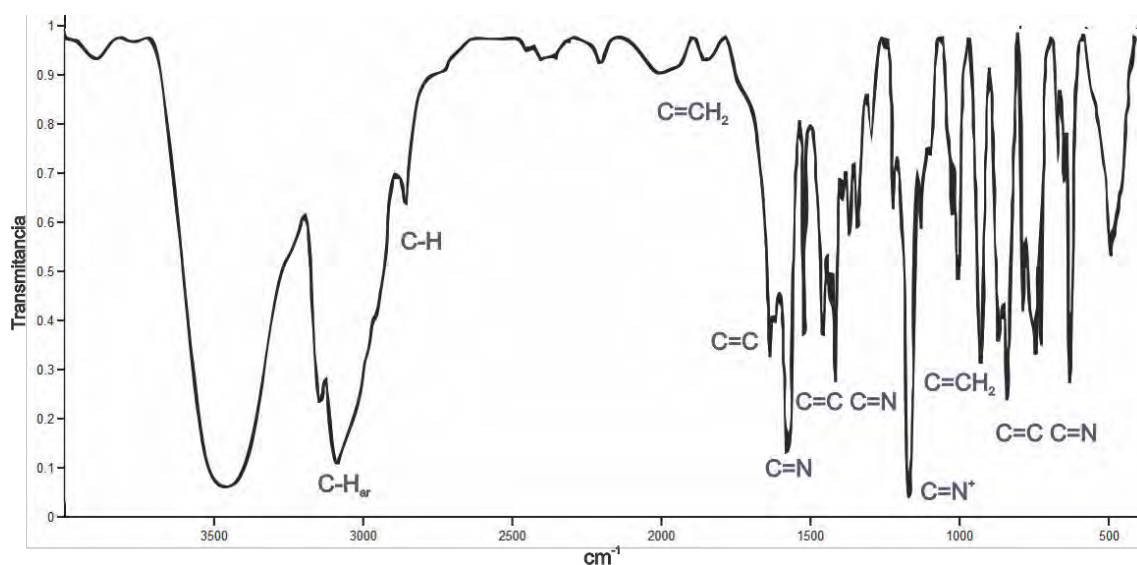


Figura V.2. Espectro de infrarrojo del compuesto **1d**, en película de CsI a t. a.

### V.1.2 Caracterización por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del ligante 1d

El espectro de RMN de <sup>1</sup>H para el compuesto **1d** (figura V.3) muestra una señal simple a frecuencias altas que se asigna al H<sup>2</sup> de acuerdo a su desplazamiento químico (11.06 ppm), seguida de una señal simple ancha que integra para cuatro protones, asignada a los hidrógenos b y c del anillo aromático en 7.42 ppm. También se encontraron dos señales dd para los protones H<sup>4</sup> y H<sup>5</sup> en 7.23 y 7.17 ppm (<sup>3</sup>J<sup>1</sup><sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 1.8 Hz) respectivamente; asimismo, se observaron las señales de los protones H<sup>8</sup> en 6.68 ppm (dd, <sup>3</sup>J<sup>1</sup><sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 17.6 Hz, 10.9 Hz), H<sup>9a</sup> en 5.76 ppm (dd, <sup>3</sup>J<sup>1</sup><sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 17.6 Hz, <sup>2</sup>J<sup>1</sup><sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 0.7 Hz), H<sup>7</sup> en 5.56 ppm, H<sup>9b</sup> en 5.30 ppm (dd, <sup>3</sup>J<sup>1</sup><sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 10.9 Hz, <sup>2</sup>J<sup>1</sup><sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 0.7 Hz) y H<sup>6</sup> en 4.07 ppm.

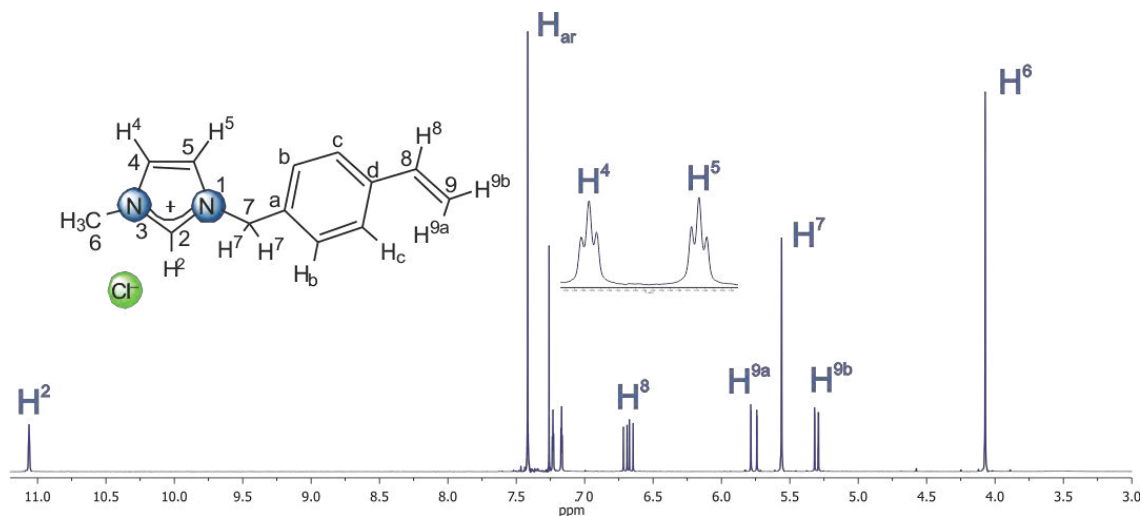


Figura V.3. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del líquido iónico **1d**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t. a.

La asignación de señales en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se corroboró con espectros de dos dimensiones homonucleares, con correlaciones protón-protón. En el espectro gCOSY (figura V.4) se observaron las correlaciones a cuatro enlaces del protón 2 con los protones  $\text{H}^4$  en 7.42 ppm,  $\text{H}^5$  en 7.17 ppm,  $\text{H}^7$  en 5.56 ppm y  $\text{H}^6$  en 4.07 ppm. También se observan las correlaciones entre los protones  $\text{H}^8$  en 6.68 ppm,  $\text{H}^{9a}$  en 5.76 ppm y  $\text{H}^{9b}$  en 5.30 ppm. Y en el espectro NOESY se observan las correlaciones a través del espacio de los protones aromáticos  $\text{H}^b$  y  $\text{H}^c$  con los protones  $\text{H}^7$  y  $\text{H}^{9a}$  respectivamente, así como la correlación entre los protones del fragmento alifático (el espectro NOESY se puede observar en la sección de anexos).

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se asignaron las señales de los carbonos  $\text{C}^2$  en 139.1 ppm y  $\text{C}^8$  en 135.9 ppm, así como las señales de los carbonos del anillo aromático  $\text{C}^d$ ,  $\text{C}^a$ ,  $\text{C}^b$  y  $\text{C}^c$  en 138.9, 132.3, 129.4 y 127.3 ppm, respectivamente. También se identificaron las señales de  $\text{C}^4$  en 123.1 ppm y  $\text{C}^5$  en 121.5 ppm, seguidas de la señal para  $\text{C}^9$  en 115.7 ppm. Finalmente, a frecuencias menores se observan las señales de  $\text{C}^7$  y  $\text{C}^6$  en 53.4 y 36.8 ppm respectivamente, figura V.5.

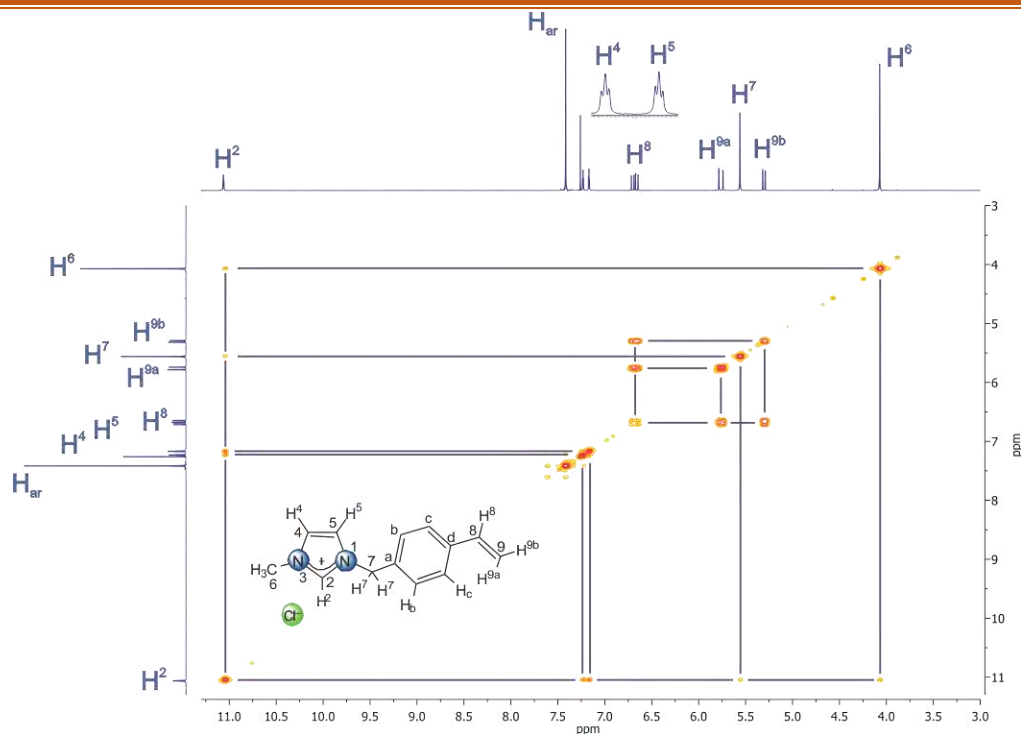


Figura V.4. Espectro gCOSY del líquido iónico **1d**, obtenido en CDCl<sub>3</sub> a t. a.

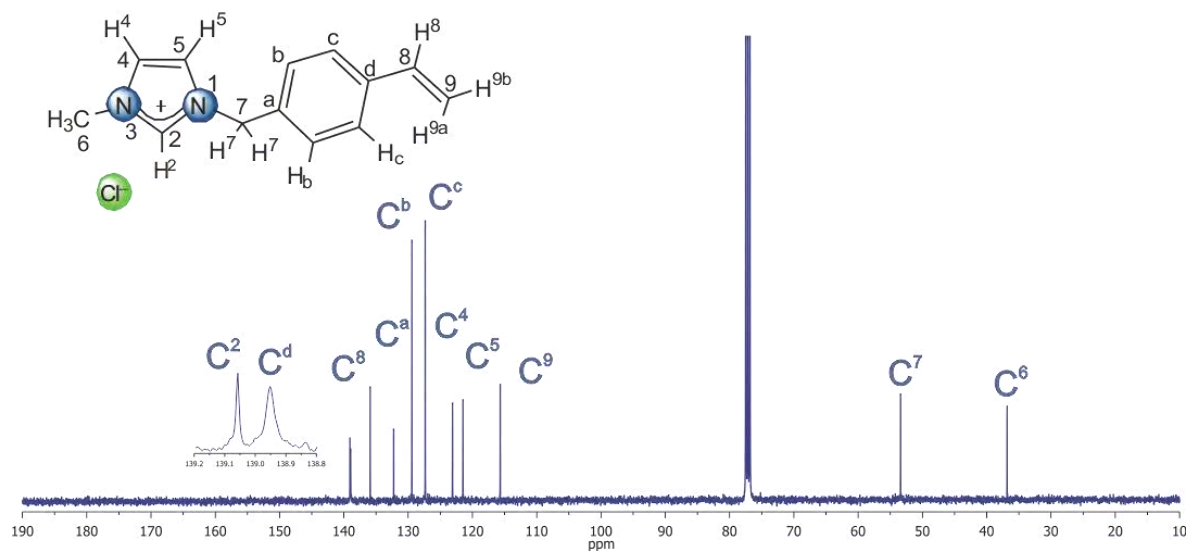


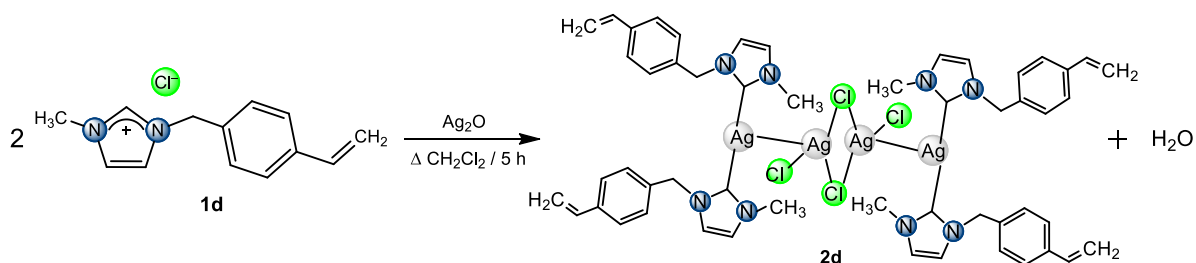
Figura V.5. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del líquido iónico **1d**, obtenido en CDCl<sub>3</sub> a t. a.

También se obtuvieron espectros de dos dimensiones heteronucleares ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ), como gHSQC y gHMBC, con lo cual, se lleva a cabo la asignación inequívoca de señales del espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .



## V.2 Síntesis del complejo NHC-Ag(I) (2d)

Se hizo reaccionar el líquido iónico **1d** con  $\text{Ag}_2\text{O}$ , bajo las condiciones de reacción mostradas en el esquema V.2. Al término de la reacción se hace pasar la mezcla de reacción a través de una columna con celita para retirar el óxido de plata que no reaccionó. Finalmente, el disolvente se evapora obteniendo un sólido blanco que corresponde al complejo carbénico de plata  $[(\text{VMIm})_2\text{Ag}-\text{AgCl}_2]_2$  (**2d**), con un rendimiento del 95%. La síntesis de este compuesto ya se ha reportado en la literatura bajo una metodología similar, pero con menores rendimientos.<sup>[35]</sup>



Esquema V.2. Síntesis del complejo NHC-Ag(I) **2d**.

### V.2.1 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo del complejo **2d**

En el espectro de IR del compuesto **2d**, se muestran las bandas de estiramiento C-H del anillo aromático en  $3158\text{-}3055\text{ cm}^{-1}$  y del fragmento alifático en  $3020\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ . De igual forma, se identificaron las bandas de estiramiento y deformación para enlaces dobles C=C y C=N que se indican en la figura V.6. De especial interés son las bandas intensas observadas en  $992\text{ cm}^{-1}$  y  $913\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a la vibración del enlace C=CH<sub>2</sub> y que permiten identificar la presencia del enlace doble terminal.<sup>[94]</sup>

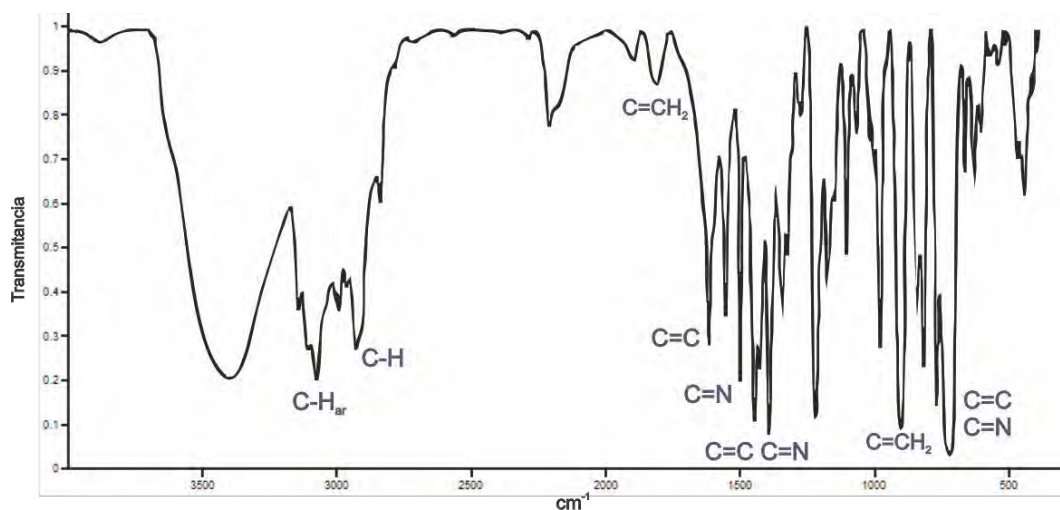


Figura V.6. Espectro de infrarrojo del compuesto **2d**, en película de CsI a t. a.

### V.2.2 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **2d**

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **2d**, mostrado en la figura V.7, permite identificar a frecuencias altas dos señales dobles para los protones del anillo aromático  $\text{H}^c$  en 7.39 ppm y  $\text{H}^b$  en 7.20 ppm ( $^3J_{\text{H}^c\text{H}^b} = 8.1$  Hz); así como las señales para los protones 4 y 5 en 6.97 y 6.92 ppm respectivamente, que forman un sistema AB ( $J_{\text{AB}} = 1.6$  Hz) entre ellos. También fue posible asignar las señales de los protones del fragmento alqueno  $\text{H}^8$  en 6.69 ppm (dd,  $^3J_{\text{H}^8\text{H}^9a} = 17.6$  Hz, 11.0 Hz),  $\text{H}^{9a}$  en 5.75 ppm (d,  $^3J_{\text{H}^8\text{H}^9a} = 17.6$  Hz) y  $\text{H}^{9b}$  en 5.28 ppm (d,  $^3J_{\text{H}^8\text{H}^9b} = 11.0$  Hz). Por último, las señales simples para los protones  $\text{H}^7$  en 5.25 ppm y  $\text{H}^6$  en 3.84 ppm. Es importante mencionar que al hacer una comparación con el espectro de protón de la materia prima (**1d**), no se observa la señal a frecuencias altas, lo que permite proponer que la posición dos del anillo de imidazol se encuentra desprotonada por la unión con el metal.

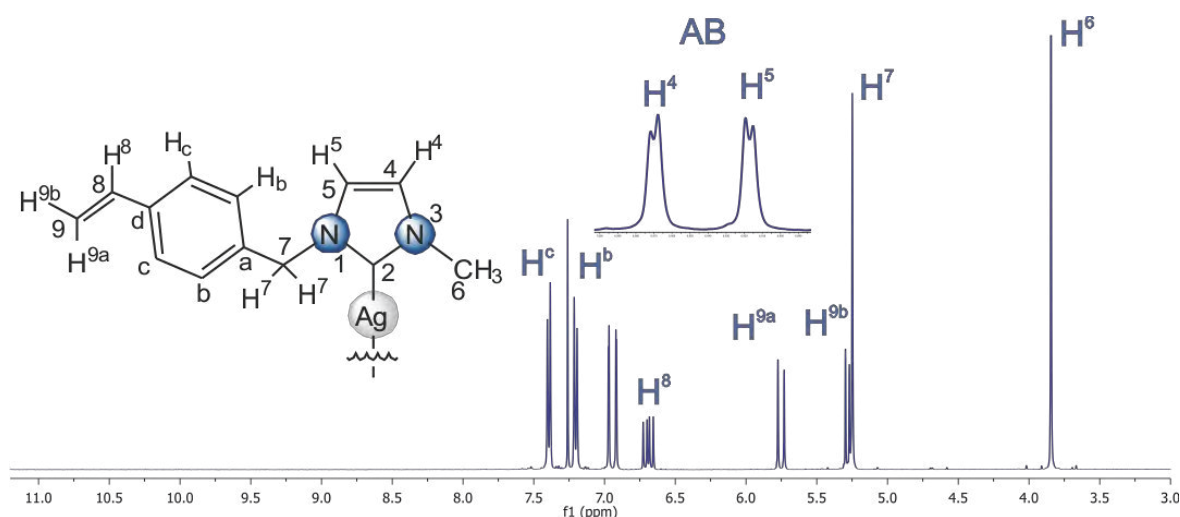


Figura V.7. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **2d**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t. a.

Con ayuda de espectros de dos dimensiones gCOSY y NOESY se corroboró la asignación del espectro de protón. Se observaron en ambos espectros las correlaciones entre los protones del fragmento  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ , entre los protones  $\text{H}^b$  y  $\text{H}^c$  del anillo aromático, así como entre  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^5$  del anillo de imidazol. Además, el espectro NOESY (figura V.8) mostró las correlaciones a través del espacio de los protones  $\text{H}^c$  con los protones 8 y 9a, de los protones  $\text{H}^7$  con los protones  $\text{H}^b$  y  $\text{H}^5$  y finalmente de los protones 6 con el protón  $\text{H}^4$ .

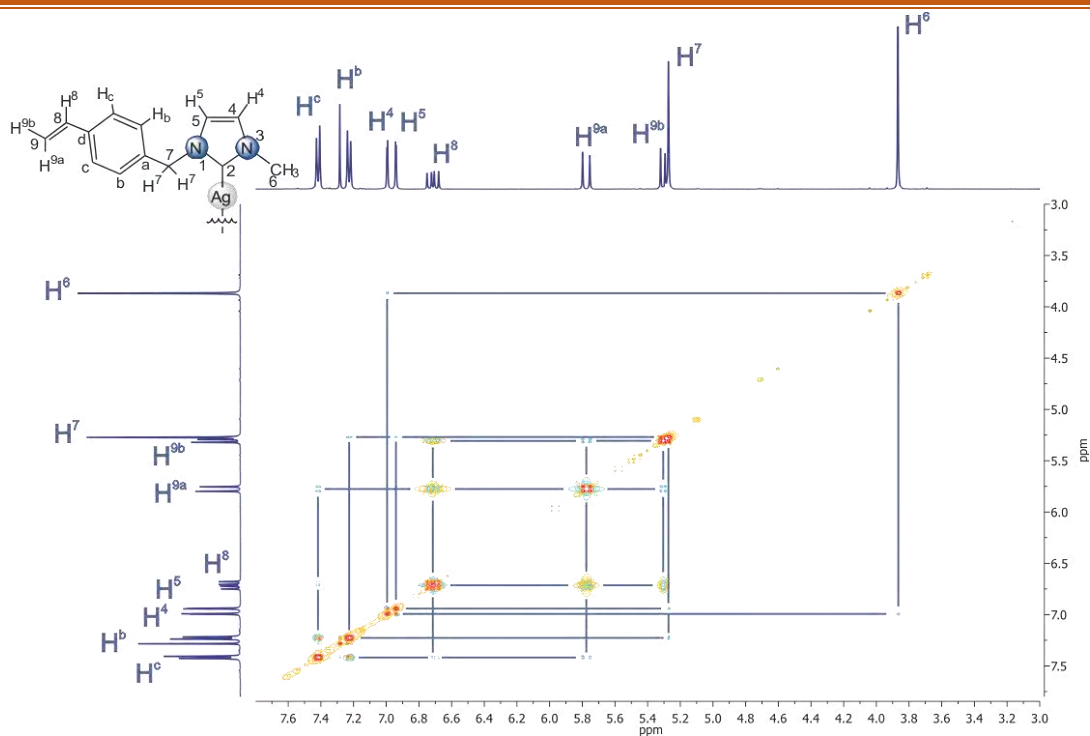


Figura V.8. Espectro NOESY del complejo **2a**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t. a.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (figura V.9) permite observar un aumento notable en el desplazamiento químico del  $\text{C}^2$  en comparación con el compuesto de partida **1d**, encontrándose ahora en 180.6 ppm, lo cual, concuerda con lo observado para complejos  $\text{NHC-Ag(I)}^{[26]}$  y confirma que el anillo de imidazol se encuentra coordinado al centro metálico a través de este átomo de carbono. También se identificaron las señales para los carbonos del anillo aromático  $\text{C}^d$ ,  $\text{C}^a$ ,  $\text{C}^b$  y  $\text{C}^c$  en 138.3, 134.8, 128.3 y 127.1 ppm respectivamente; así como los carbonos  $\text{C}^8$  en 136.1 ppm,  $\text{C}^4$  en 122.8 ppm,  $\text{C}^5$  en 121.2 ppm y  $\text{C}^9$  en 115.1 ppm. A frecuencias menores se encontraron dos señales en 55.7 ppm para  $\text{C}^7$  y 39.0 ppm para  $\text{C}^6$ .

La asignación del espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se confirmó con la obtención de espectros de dos dimensiones con correlaciones carbono-hidrógeno a corto (un enlace) y largo (dos o tres enlaces) alcance. El uso del espectro gHMBC fue de gran utilidad, ya que en él se observa la correlación a tres enlaces de las señales de los protones en las posiciones 6 y 7 con la señal de carbono observada en 180.6 ppm (figura V.10), reafirmando que esta señal desplazada a frecuencias altas corresponde al carbono carbénico ( $\text{C}^2$ ) unido al átomo de plata; también permitió la asignación de los carbonos

cuaternarios  $C^a$  y  $C^d$  del anillo aromático por la correlación que estos presentan con los protones  $H^b$  y  $H^c$  respectivamente.

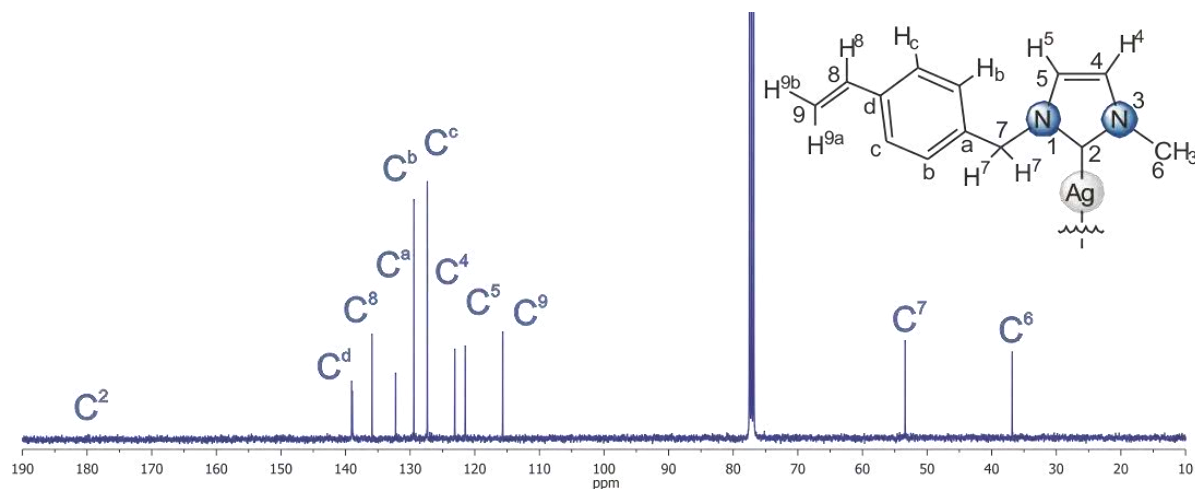


Figura V.9. Espectro de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  del complejo **2d**, obtenido en  $CDCl_3$  a t. a.

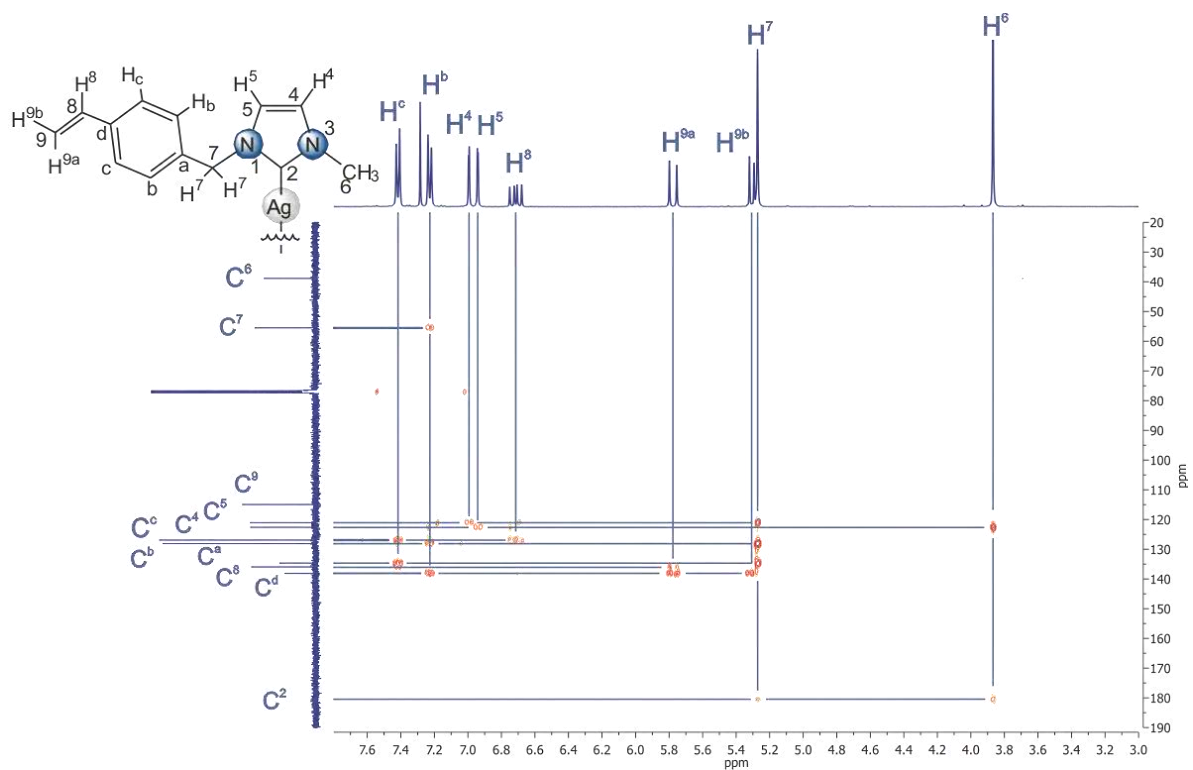
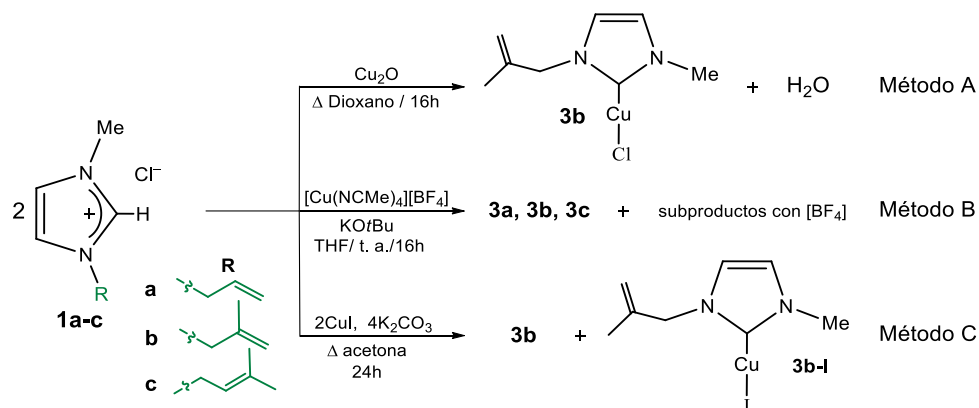


Figura V.10. Espectro gHMBC del complejo **2d**, obtenido en  $CDCl_3$  a t. a.

### V.3 Síntesis de complejos NHC-Cu(I)

La síntesis de los complejos carbénicos de Cu(I) se estudió por cuatro métodos de síntesis diferentes entre sí por el uso de distintas sales de cobre como materia prima, esquema V.3.

En el método A se hizo reaccionar en primer lugar el líquido iónico **1b** con  $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>[95,96]</sup> bajo las condiciones de reacción mostradas en el esquema V.3, mediante espectros de RMN de  $^1\text{H}$  se identificó el producto carbénico esperado, pero en bajos rendimientos, por lo cual no se probó con el resto de los ligantes. En el segundo método (B), los líquidos iónicos **1a-c** se hicieron reaccionar con el complejo tetrafluoroborato de tetraquis(acetonitrilo)cobre(I),<sup>[48]</sup> observando de igual forma la formación de los productos esperados de cada ligante, de acuerdo a su caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ , pero además se identificaron subproductos que contienen el anión  $\text{BF}_4$  de la materia prima. El método C que se probó para el ligante **1b** nuevamente, consistió en la inclusión de una base débil en la reacción,<sup>[46]</sup> con lo cual, se obtuvo el producto carbénico clorado (**3b**) en bajos rendimientos. Pero se observa en mezcla con otro el complejo carbénico que se propone contiene yodo en su estructura **3b-I**.



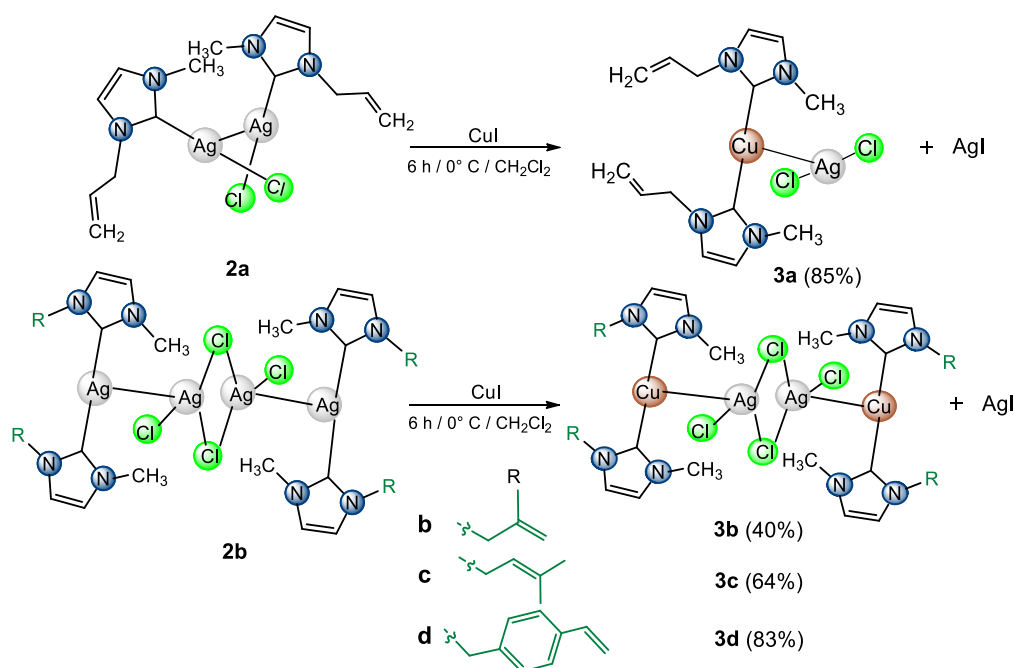
Esquema V.3. Diferentes métodos de síntesis para obtener los compuestos NHC-Cu(I).

Las tres primeras rutas de síntesis mencionadas, presentaron problemas de bajo rendimiento, mezclas de productos que no fueron posible separar y que no se pueden caracterizar debido a que en solución se descompone rápidamente hasta forma sales de Cu(II).

Ya que los métodos anteriores no fueron adecuados para formar los compuestos carbénicos buscados, se siguió un procedimiento basado en una metodología ya

descrita en la literatura para compuestos de Cu,<sup>[97]</sup> en el cual se usan complejos carbénicos de plata como agentes de transmetalación.

En este caso se implementó el uso de los complejos **2a-2c**, previamente descritos,<sup>[25,26]</sup> y **2d**, sintetizado en este trabajo, para la obtención de los complejos de cobre. Como se observa en el esquema V.4, los complejos NHC-Ag(I) se hacen reaccionar con CuI bajo condiciones suaves de reacción y usando técnicas de Schlenk. De esta forma se obtienen los complejos bis-NHC-Cu(I) heterometálicos con interacciones metal-metal [(AMIm)<sub>2</sub>Cu-AgCl<sub>2</sub>] (**3a**) con una estructura monomérica y [(NHC)<sub>2</sub>Cu-AgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3b-3d**) con estructuras diméricas y que presentan buenos rendimientos que permitieron caracterizarlos por distintas técnicas espectroscópicas. Las diferencias estructurales de los productos se deben al uso de diferentes complejos de plata como materia prima y al cambio de los sustituyentes insaturados del anillo de imidazol del ligante.



Esquema V.4. Síntesis de los complejos [(NHC)<sub>2</sub>Cu-AgCl<sub>2</sub>] **3a** y [(NHC)<sub>2</sub>Cu-AgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **3b-3d**.

Sin embargo, los compuestos son inestables al mantenerse en solución y en presencia de oxígeno el imidazol se oxida, formando un grupo carbonilo en la posición dos del anillo, que se identifica en IR como una banda intensa en 1670 cm<sup>-1</sup> y en espectrometría de masas para los complejos **3a**, **3c** y **3d**. Lo anterior ya se ha visto en otros compuestos.<sup>[98]</sup>

### V.3.1 Caracterización por IR de los complejos de Cu(I) 3a-3d

En la tabla V.1 se muestran las frecuencias de las principales bandas de vibración para los complejos NHC-Cu(I) y se puede observar que son similares en los cuatro compuestos debido a que contienen el mismo tipo de ligantes, pero se observan ligeros cambios en las frecuencias de vibración atribuidas a los diferentes sustituyentes sobre los átomos de nitrógeno.

Se observan las bandas de vibración de enlaces C-H del fragmento aromático, seguidas de las bandas de enlaces C-H alifáticos, así como la vibración de enlaces C=C y C=N presentes en todos los casos. Se debe resaltar una diferencia importante, los compuestos **3a**, **3b** y **3d** presentan una banda de vibración intensa en 932, 901 y 912  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, que corresponde al enlace doble  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , terminal, la cual no es posible observar en el compuesto **3c** debido a que contiene el grupo alqueno intermedio con una banda de vibración débil en 889  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[94]</sup>

Tabla V.1. Bandas de vibración de IR de los compuestos **3a-3d**.

Compuesto	IR $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>3a</b>	3167-3086 (m, st, C-H <sub>ar</sub> ), 3018-2925 (m, st, C-H), 1866 (bd, =CH <sub>2</sub> ), 1648 (f, C=C), 1571 (bd, C=N), 1475-1401 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1241 (m, C-N), 1194 (bd, C-N), 994 (m, C=CH <sub>2</sub> ), 932 (m, C=CH <sub>2</sub> ), 810-673 (m, $\delta$ ( $\gamma$ ), C=C y C=N).
<b>3b</b>	3156-3092 (f, st, C-H <sub>ar</sub> ), 3010-2849 (f, st, C-H), 1853 (bd, =CH <sub>2</sub> ), 1656 (f, C=C), 1560 (m, C=N), 1476-1399 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1235 (f, C-N), 1191 (f, C-N), 920 (m, C=CH <sub>2</sub> ), 901 (m, C=CH <sub>2</sub> ), 855-670 (m, $\delta$ ( $\gamma$ ), C=C y C=N).
<b>3c</b>	3173-3104 (m, st, C-H <sub>ar</sub> ), 2968-2850 (f, st, C-H), 1649 (s, C=C), 1571 (bd, C=N), 1475-1378 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1239 (f, C-N), 889 (bd, C=CH), 805-735 (m, $\delta$ ( $\gamma$ ), C=C y C=N).
<b>3d</b>	3134-3087 (m, st, C-H <sub>ar</sub> ), 305-2850 (m, st, C-H), 1824 (bd, =CH <sub>2</sub> ), 1630 (f, C=C), 1570 (bd, C=N), 1513 (m, C=C <sub>ar</sub> ), 1472-1408 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1238 (f, C-N), 936 (d, C=CH <sub>2</sub> ), 912 (m, C=CH <sub>2</sub> ), 856-759 (m, $\delta$ ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

ar, aromático; st, estiramiento;  $\delta$ , deformación;  $\gamma$ , esqueleto del anillo; bd, banda débil; m, medio; f, fuerte.

### V.3.2 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo de Cu(I) **3a**

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **3a** (figura V.11) se observa la formación de un sistema AB ( $J_{AB}= 2.9$  Hz) entre las señales de  $\text{H}^5$  en 5.65 ppm y  $\text{H}^4$  en 5.48 ppm, además de una señal ddt para  $\text{H}^8$  en 5.58 ppm ( $^3J_{\text{H}-^1\text{H}}= 17.0$  Hz, 10.2 Hz, 5.7 Hz). También se muestran dos señales dtd para los protones  $\text{H}^{9a}$  en 4.89 ppm (17.0 Hz,  $^4J_{\text{H}-^1\text{H}}= 1.5$  Hz,  $^2J_{\text{H}-^1\text{H}}= 1.4$  Hz) y  $\text{H}^{9b}$  en 4.87 ppm ( $^3J_{\text{H}-^1\text{H}}= 10.2$  Hz,  $^4J_{\text{H}-^1\text{H}}= 1.5$  Hz,  $^2J_{\text{H}-^1\text{H}}= 1.4$  Hz), seguidas de una señal dt en 3.95 ppm asignada a  $\text{H}^7$  ( $^3J_{\text{H}-^1\text{H}}= 5.7$  Hz,  $^4J_{\text{H}-^1\text{H}}= 1.5$  Hz) y finalmente una señal simple para  $\text{H}^6$  en 2.76 ppm.

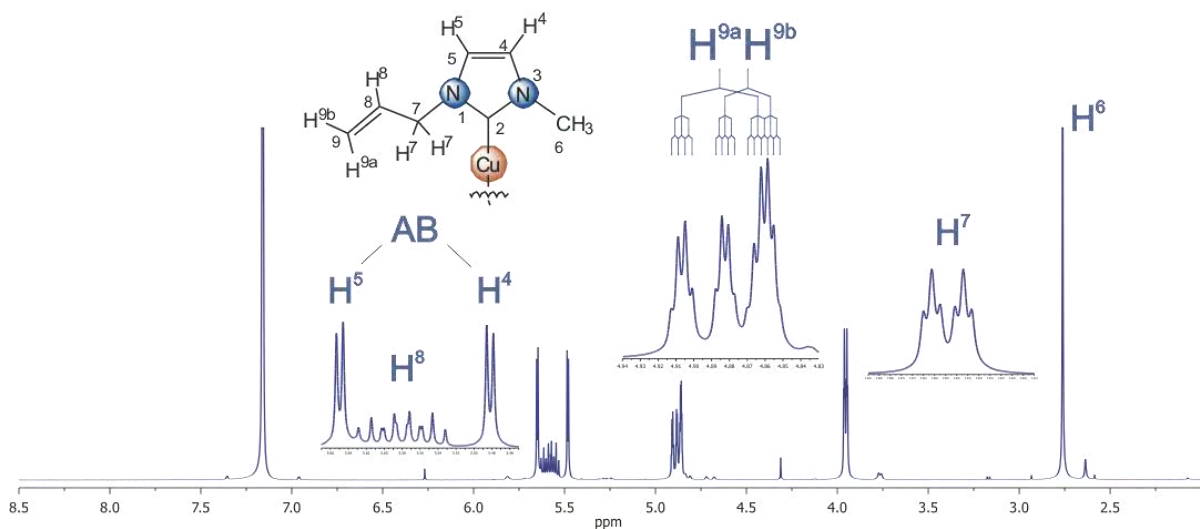


Figura V.11. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **3a**, obtenido en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a t. a.

La asignación del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se corroboró mediante el uso de espectros de dos dimensiones homonucleares.

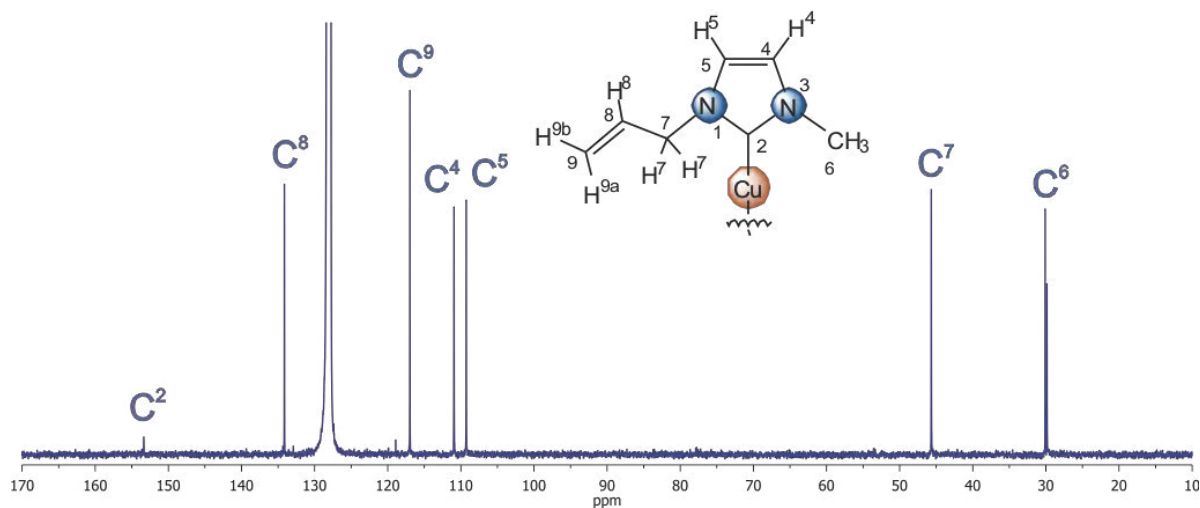


Figura V.12. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **3a**, obtenido en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a t. a.



En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se puede observar la señal del carbono carbónico  $\text{C}^2$  en 153.4 ppm, así como las señales de los carbonos  $\text{C}^8$  en 134.1 ppm,  $\text{C}^9$  en 117.0 ppm y los carbonos 4 y 5 del anillo de imidazol en 110.9 ppm y 109.3 ppm respectivamente. A frecuencias menores se identifican las señales de  $\text{C}^7$  en 45.7 ppm y  $\text{C}^6$  en 29.9 ppm, figura V.12.

La obtención de espectros de dos dimensiones permitió confirmar la asignación del espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . El espectro gHBMC, que se muestra en la figura V.13, fue de utilidad para la asignación del carbono  $\text{C}^2$  en 153.4 ppm, que tiene correlación a tres enlaces con los protones  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^6$  y  $\text{H}^7$  y se encuentra unido directamente al átomo de Cu.

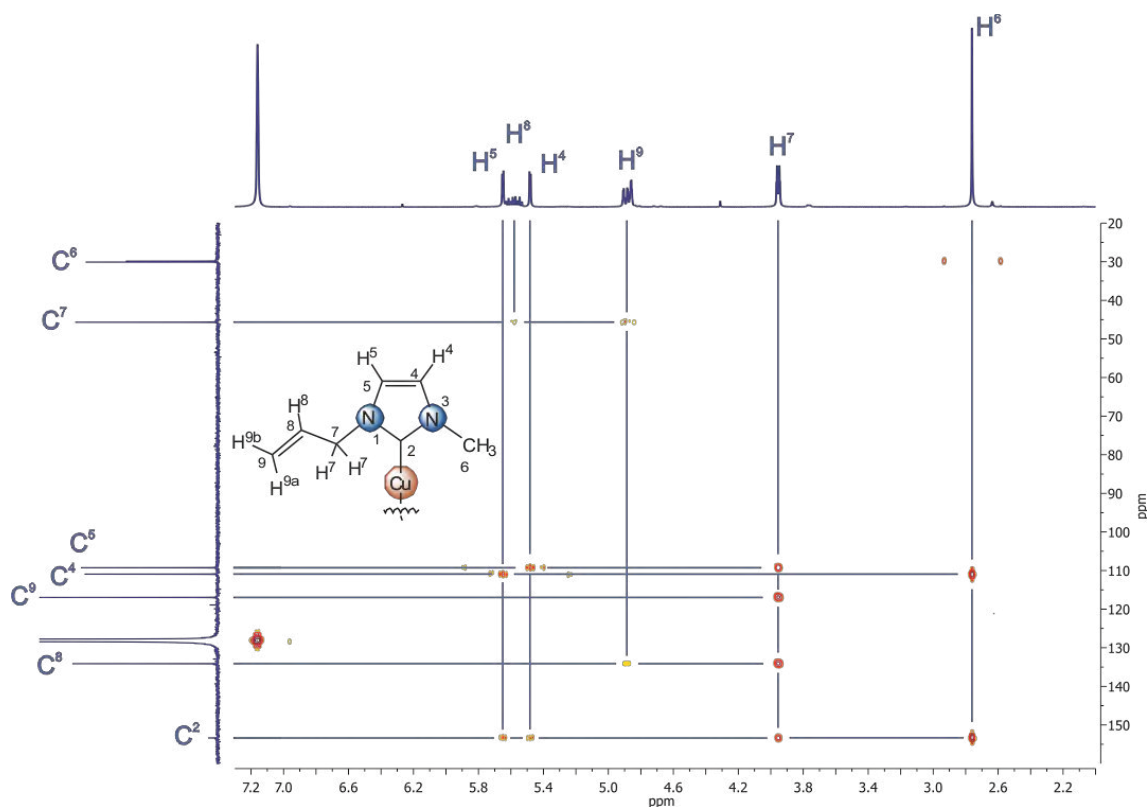


Figura V.13. Espectro gHBMC del complejo **3a**, obtenido en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a t. a.

### V.3.3 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo de Cu(I) **3b**

En la figura V.14 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **3b** donde fue posible observar la formación de un sistema AB ( $J_{AB} = 2.9$  Hz) integrado por las señales

de los protones  $H^5$  en 5.68 ppm y  $H^4$  en 5.50 ppm. También se observan dos señales múltiples para los protones  $H^{9a}$  en 4.70 ppm y  $H^{9b}$  en 4.66 ppm, seguidas de las señales simples para  $H^7$  en 3.95 ppm,  $H^6$  en 2.77 ppm y finalmente  $H^{10}$  en 1.49 ppm. Es importante mencionar que se observa un segundo juego de señales en el espectro (marcadas con \*), que corresponden al complejo NHC-Ag(I) **2b**, el cual se forma de nuevo en el medio de reacción.

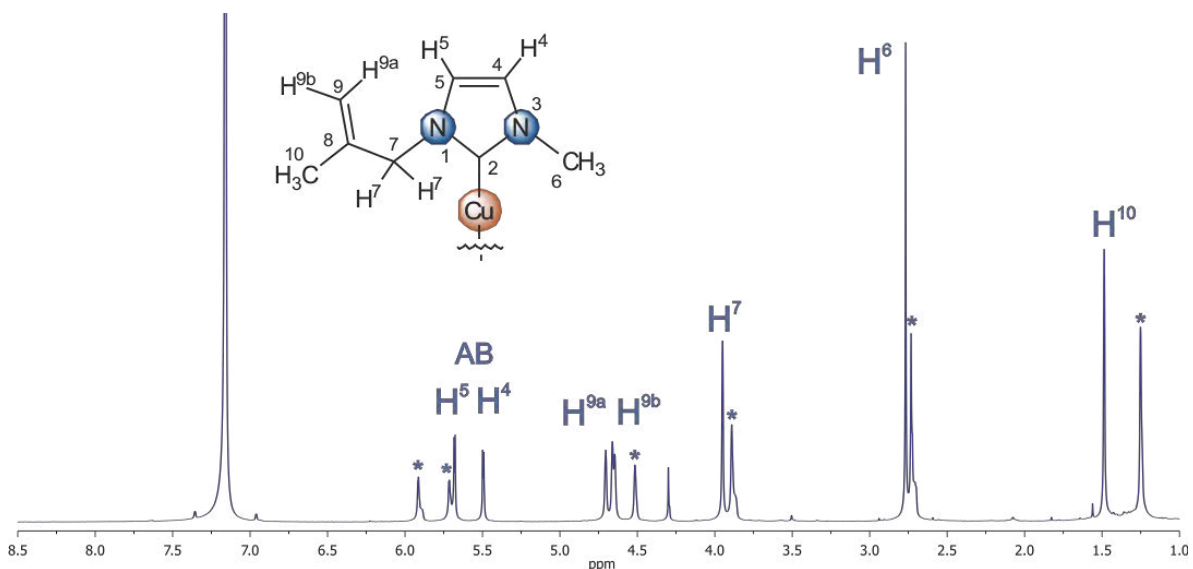


Figura V.14. Espectro de RMN de  $^1H$  del complejo **3b**, obtenido en  $C_6D_6$  a t. a.

El espectro se asignó con ayuda de espectros gCOSY y NOESY de dos dimensiones.

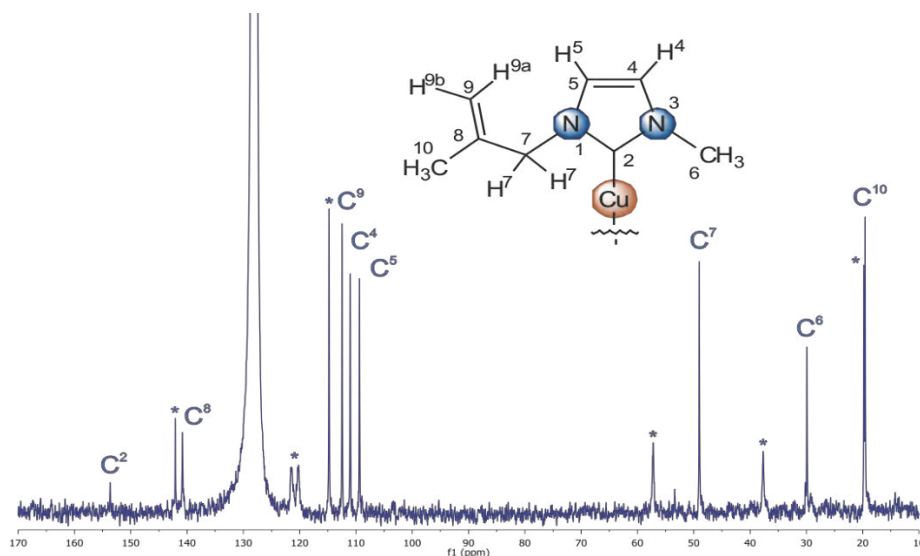


Figura V.15. Espectro de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  del complejo **3b**, obtenido en  $C_6D_6$  a t. a.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (figura V.15), en el cual se puede observar una señal en 153.6 ppm que corresponde al carbono 2 del anillo de imidazol y que tiene un desplazamiento mayor debido a que se encuentra enlazado directamente al átomo metálico. De igual forma se observan las señales de  $\text{C}^8$  en 140.8 ppm,  $\text{C}^9$  en 112.5 ppm,  $\text{C}^4$  en 111.0 ppm y  $\text{C}^5$  en 109.4 ppm. A frecuencias menores se observan las señales para  $\text{C}^7$  en 49.0 ppm,  $\text{C}^6$  en 29.9 ppm y  $\text{C}^{10}$  en 19.8 ppm, con \* se indican las señales que corresponden al complejo **2b**.

La asignación de los átomos de carbono se confirmó con los espectros de dos dimensiones. El espectro gHMBC permitió la asignación de los carbonos cuaternarios,  $\text{C}^8$  con correlaciones a dos enlaces con  $\text{H}^7$  y  $\text{H}^{10}$  y  $\text{C}^2$  que tiene correlaciones a tres enlaces con los protones 4, 5, 6 y 7, como se observa en los compuestos ya descritos.

#### V.3.4 Análisis estructural del complejo de Cu(I) **3b**

Antes de empezar con la discusión de la estructura del complejo **3b**, cabe recordar que las estructuras de los compuestos de plata son distintas y dependen del ligante en cuestión, en el caso del compuesto **2b** presenta una estructura tetranuclear que también puede ser descrita como dimérica y dinuclear, en donde el monómero tiene un átomo de plata que mantiene dos unidades de carbeno coordinadas, que a su vez se encuentra unida mediante una interacción directa Ag–Ag a un anión formado por el fragmento  $[\text{AgCl}_2]^-$ .

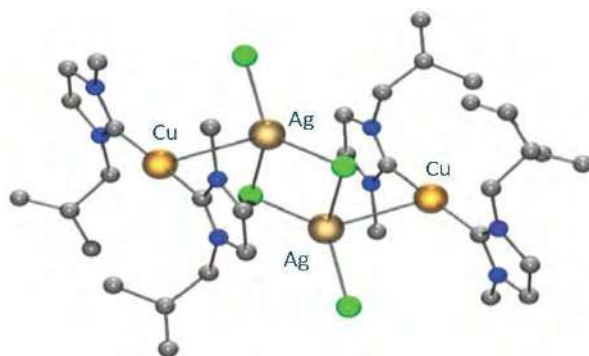


Figura V.16. Estructura molecular preliminar del compuesto **3b**.

En el caso del compuesto **3b** se obtuvieron cristales para su estudio por difracción de rayos X de mono cristal mediante una evaporación lenta de benceno. Sin embargo, la estructura no se pudo resolver en su totalidad debido a un problema de desorden y

que se tenían cristales gemelos, por lo que no fueron adecuados para la refinación completa de la estructura del compuesto, pero brindan información importante y suficiente para corroborar la conectividad en el compuesto. El complejo muestra una estructura molecular análoga a la del complejo de partida **2b**, que se describe como un compuesto dimérico heterometálico, donde cada monómero se forma por dos unidades del ligante coordinadas a un átomo de Cu(I) que a su vez presenta una interacción Cu–Ag con el anión  $[AgCl_2]^-$ , figura V.16. Es decir, sólo la unidad organometálica tiene Cu y el fragmento central aniónico sigue siendo de plata.

### V.3.5 Caracterización por RMN de $^1H$ y $^{13}C\{^1H\}$ del complejo de Cu(I) **3c**

En el espectro de RMN de  $^1H$  del compuesto **3c**, figura V.17, se observan dos señales en 5.75 ppm para  $H^5$  y en 5.51 ppm para  $H^4$  que forman un sistema AB ( $J_{AB} = 2.9$  Hz). También se identifica una señal múltiple en 5.14 ppm para  $H^8$ , seguida de una señal doble ( $^3J_{H^7-H^8} = 7.1$  Hz) para  $H^7$  en 4.09 ppm, una señal simple para los protones 6 en 2.79 ppm y a frecuencias bajas dos señales para los protones  $H^{10}$  y  $H^{11}$  en 1.46 y 1.45 ppm respectivamente.

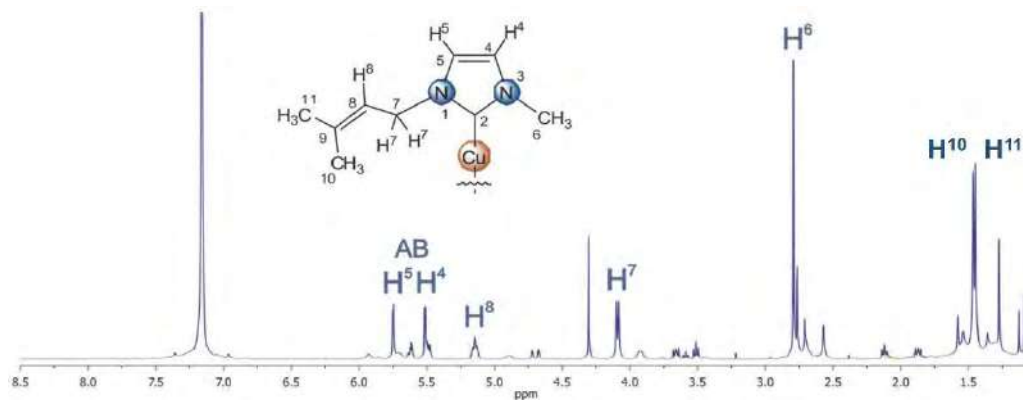


Figura V.17. Espectro de RMN de  $^1H$  del complejo **3c**, obtenido en  $C_6D_6$  a t. a.

Mediante el uso de espectros de dos dimensiones homonucleares se confirmó la asignación del espectro de RMN de  $^1H$ . En el espectro gCOSY (figura V.18) se observa la correlación a tres enlaces del protón  $H^5$  en 5.75 ppm con el protón  $H^4$  en 5.51 ppm, así como la correlación de  $H^8$  con los protones 7 a tres enlaces y con los protones 10 y 11 a cuatro enlaces, estos últimos a su vez tiene una correlación con  $H^7$ . El espectro NOESY permitió la asignación de los protones 10 y 11 ya que presentan correlación con los protones  $H^7$  y  $H^8$  respectivamente.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (figura V.19) muestra una señal en 153.5 ppm que corresponde al carbono carbénico  $\text{C}^2$  unido al átomo de Cu. Se observa también la señal de carbono cuaternario 9 en 136.4 ppm, asimismo la señal de  $\text{C}^8$  en 120.5 ppm, de  $\text{C}^4$  en 110.8 ppm y  $\text{C}^5$  en 109.1 ppm. A frecuencias bajas se identificaron los carbonos  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^{11}$  y  $\text{C}^{10}$  en 41.0, 29.9, 25.5 y 17.7 ppm respectivamente.

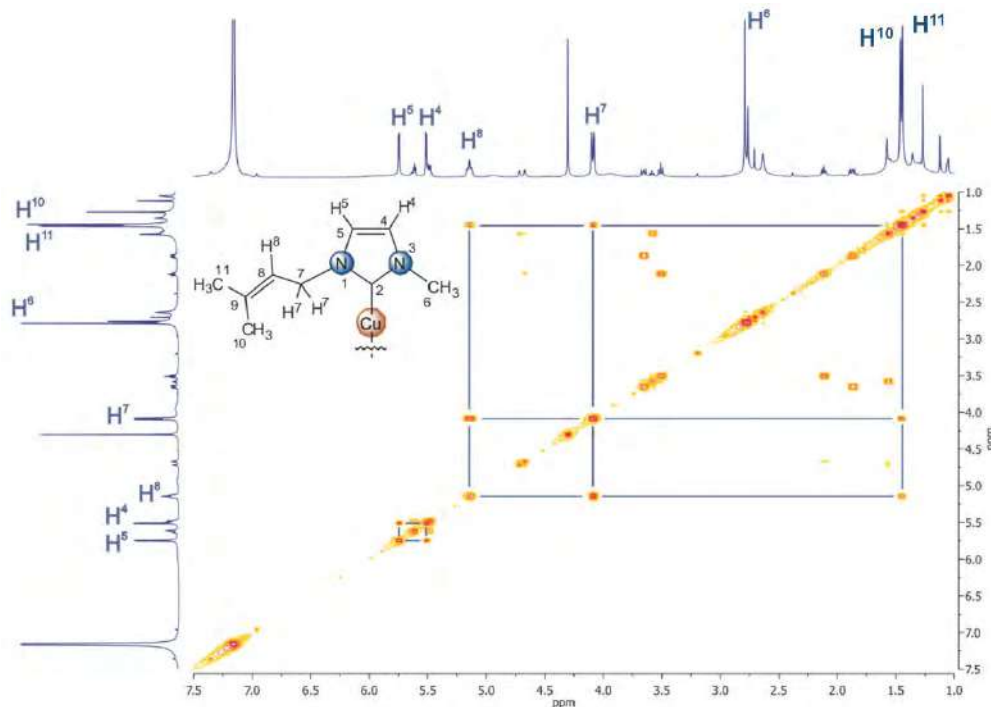


Figura V.18. Espectro gCOSY del complejo **3c**, obtenido en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a t. a.

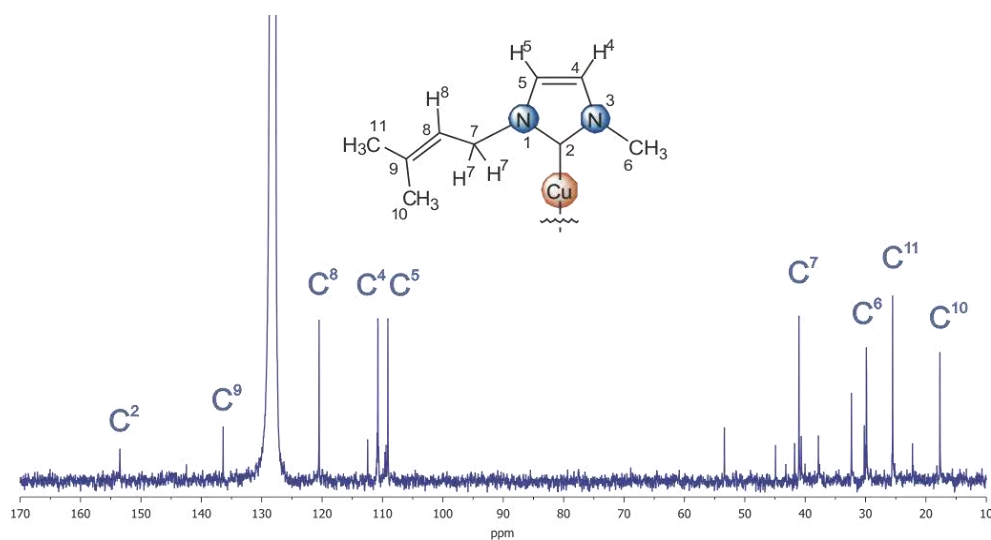


Figura V.19. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **3c**, obtenido en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a t. a.

Con ayuda de espectros de dos dimensiones se confirmó la asignación del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , usando el espectro gHSQC para identificar correlaciones C-H a un enlace y con el espectro gHMBC para identificar los carbonos cuaternarios principalmente.

### V.3.6 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo de Cu(I) **3d**

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **3d** (figura V.20), muestra dos señales dobles para los protones del anillo aromático  $\text{H}^c$  en 7.13 ppm ( $^3J_{\text{H}^c-\text{H}^b} = 8.2$  Hz) y  $\text{H}^b$  en 7.05 ppm ( $^3J_{\text{H}^c-\text{H}^b} = 8.2$  Hz), seguidas de una señal dd para  $\text{H}^8$  en 6.51 ppm ( $^3J_{\text{H}^8-\text{H}^c} = 17.6$  Hz, 10.8 Hz). También se observa un sistema AB ( $J_{\text{AB}} = 3.0$  Hz) formado por las señales de los protones 5 en 5.60 ppm y 4 en 5.44 ppm, al igual que dos señales dd en 5.54 ppm para  $\text{H}^{9a}$  ( $^3J_{\text{H}^{9a}-\text{H}^8} = 17.6$  Hz,  $^2J_{\text{H}^{9a}-\text{H}^4} = 0.9$  Hz) y 5.27 ppm en  $\text{H}^{9b}$  ( $^3J_{\text{H}^{9b}-\text{H}^8} = 10.8$  Hz,  $^2J_{\text{H}^{9b}-\text{H}^4} = 0.9$  Hz). Finalmente, se observan dos señales simples en 4.52 ppm para  $\text{H}^7$  y en 2.77 ppm para  $\text{H}^6$ .

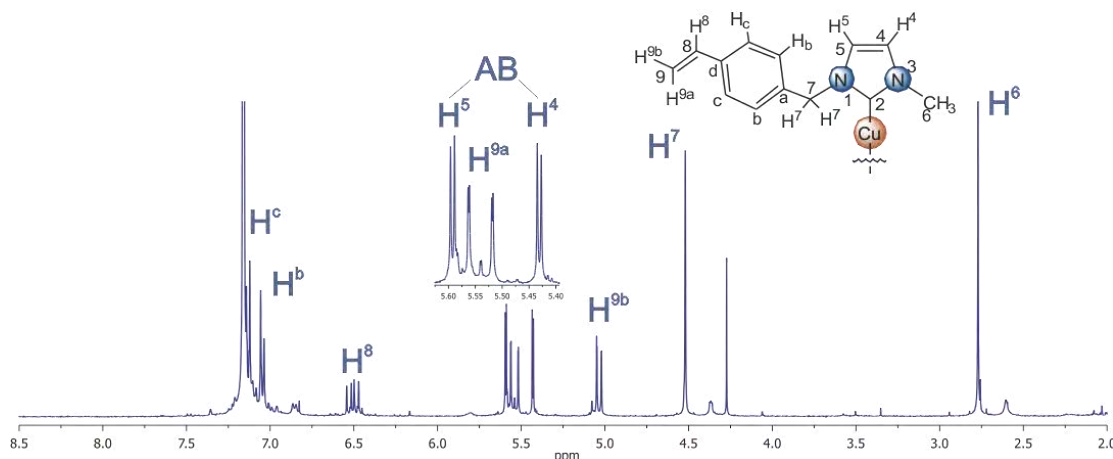


Figura V.20. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **3d**, obtenido en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a t. a.

Con el uso de espectros gCOSY y NOESY se corroboró la asignación del espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , encontrando las correlaciones de los protones 4 y 5 del anillo de imidazol, de los protones del anillo aromático y del fragmento alqueno contenido en la estructura del complejo.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , figura V.21, se observa una señal de baja intensidad que corresponde a  $\text{C}^2$  en 153.7 ppm, seguido de las señales de los carbonos del anillo aromático  $\text{C}^a$  en 137.8 ppm,  $\text{C}^d$  en 137.3 ppm,  $\text{C}^c$  127.0 ppm y  $\text{C}^b$  en 126.8 ppm. De igual forma se muestra la señal en 136.8 ppm para el carbono 8, la

señal en 113.8 para C<sup>9</sup>, en 111.1 ppm para C<sup>4</sup> y en 113.8 para C<sup>5</sup>. Por último, se observan las señales de C<sup>7</sup> en 46.9 ppm y C<sup>6</sup> en 29.9 ppm.

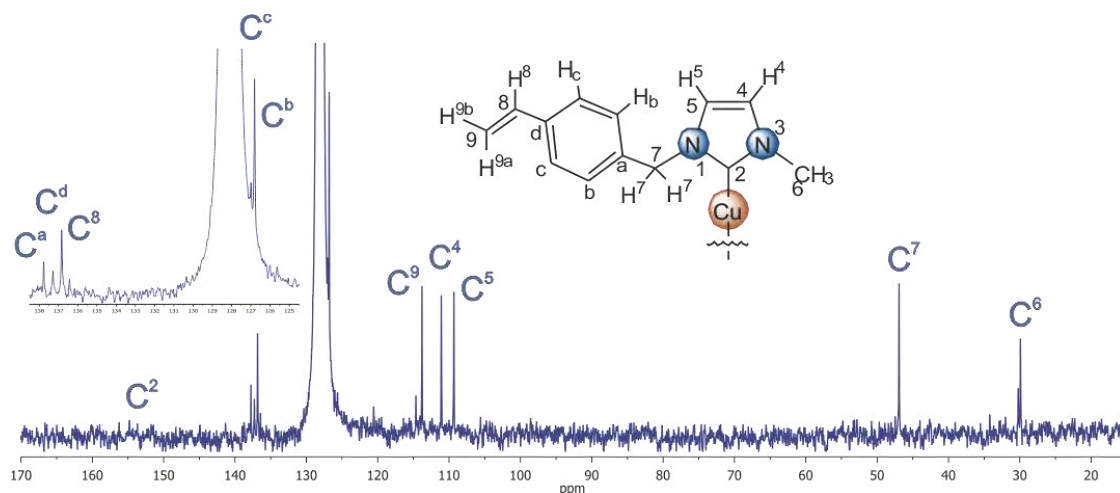


Figura V.21. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **3d**, obtenido en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a t. a.

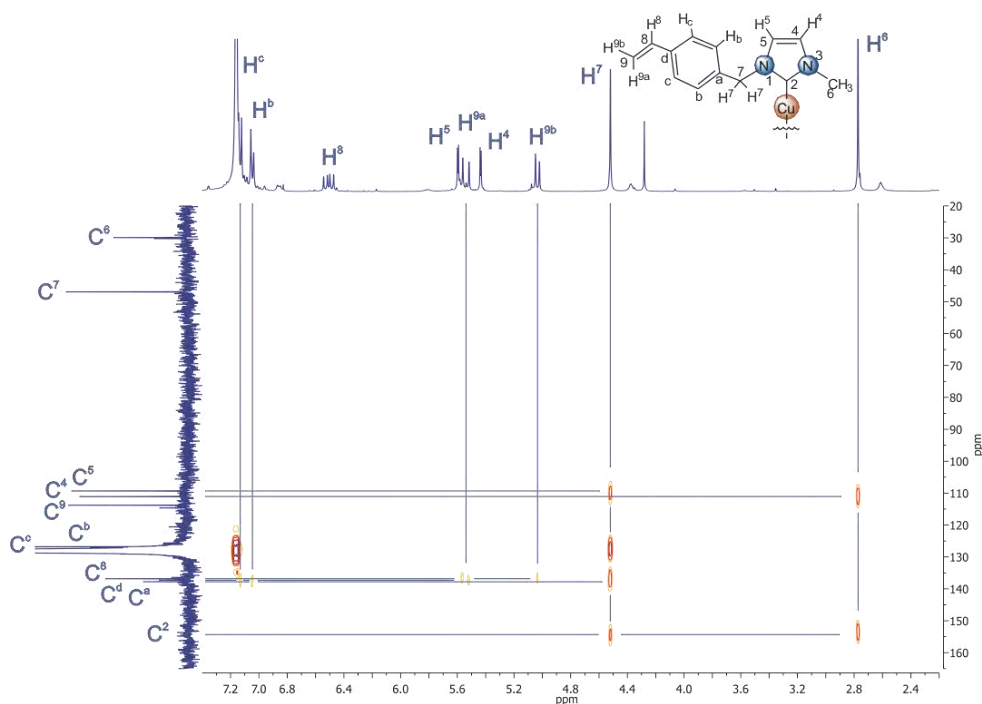


Figura V.22. Espectro gHMBC del complejo **3d**, obtenido en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a t. a.

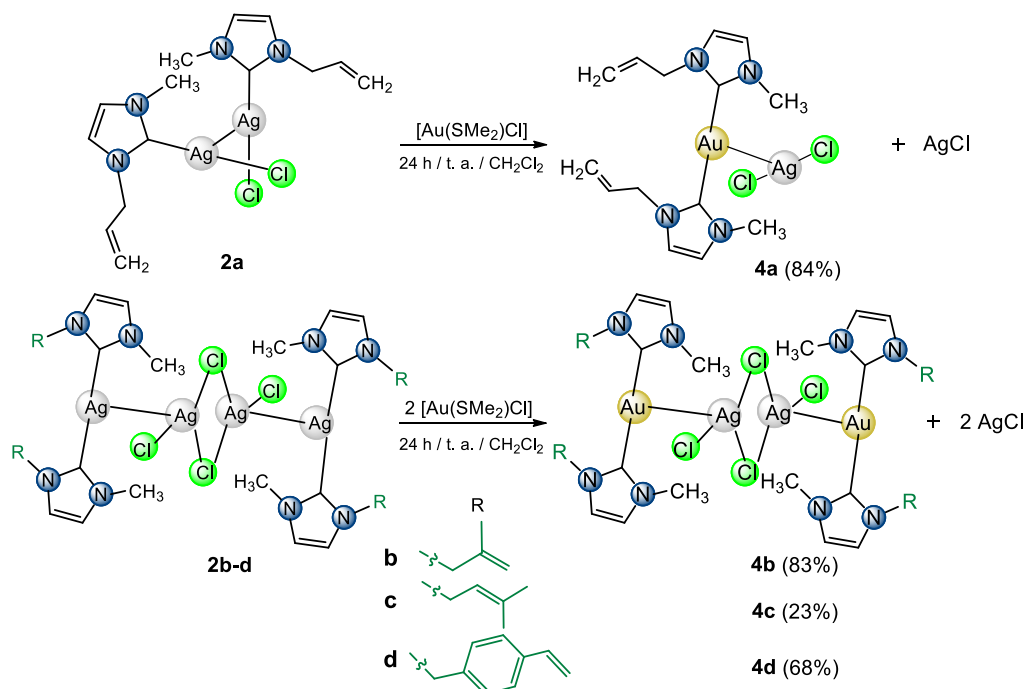
Se usaron espectros de dos dimensiones para confirmar la asignación de los carbonos del complejo **3d**. El espectro gHMBC (figura V.22) fue de gran utilidad ya que con él se confirmó la asignación de la señal del carbono en la posición dos del anillo de imidazol en 153.7 ppm, al observar la correlación de esta señal con los protones H<sup>5</sup>,

H<sup>4</sup>, H<sup>7</sup> y H<sup>6</sup>. Además, permitió identificar los demás carbonos cuaternarios presentes en la estructura del compuesto.

#### V.4 Síntesis de complejos NHC-Au(I)

El método de síntesis seguido para la formación de los complejos carbénicos de Au(I) consiste en reacciones de transmetalación, partiendo de los complejos de plata obtenidos previamente.<sup>[25,26]</sup> En este caso se usan los complejos **2a**, **2b** y **2c**, previamente descritos, y el compuesto **2d** que se sintetizó y caracterizó en este trabajo.

En primer lugar, se usa como fuente de Au(I) el compuesto [Au(SMe<sub>2</sub>)Cl], que se hace reaccionar con el correspondiente complejo NHC-Ag(I) bajo las condiciones descritas en el esquema V.5. En todas las reacciones se observa la formación de un sólido blanco en el medio de reacción, que corresponde al AgCl formado como subproducto, por lo cual, al término de la reacción la mezcla se filtra a través de una columna con celita, obteniendo una solución incolora en cada caso. Se retira el disolvente a presión reducida obteniendo en todas las reacciones sólidos blancos, que corresponden a los complejos **4a-4d**. Los productos presentan en su estructura fragmentos bis-NHC de Au(I) estabilizados por aniones cloro argentados.



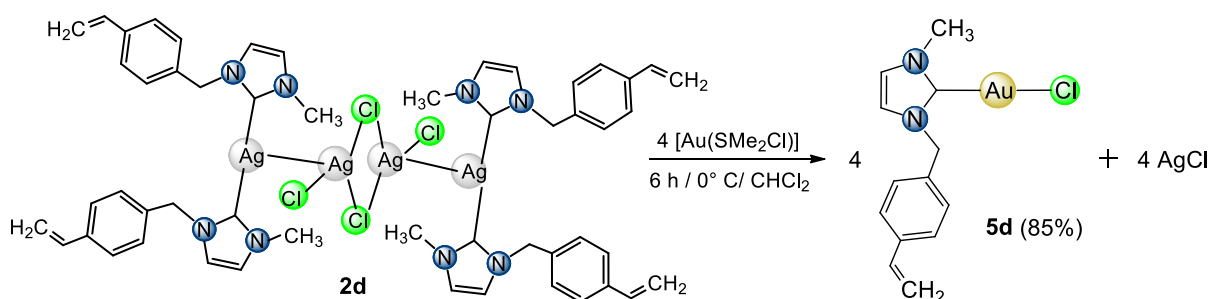
Esquema V.5. Síntesis de los complejos [(NHC)<sub>2</sub>Au-AgCl<sub>2</sub>] **4a** y [(NHC)<sub>2</sub>Au-AgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **4b-4d**.



Por la naturaleza dinuclear del complejo **2a**, pero con un solo ligante carbénico (mono-NHC), se propone que el compuesto **4a** mantenga una estructura dinuclear heterometálica, [(bis-NHC)Au–AgCl<sub>2</sub>], pero en este caso con el fragmento bis-carbeno de oro, ya que al ser estudiado por espectrometría de masas se identificó únicamente la presencia del fragmento NHC–Au<sup>+</sup>–NHC.

Sin embargo, en el resto de complejos de oro (**4b-4d**), de acuerdo a su caracterización, se proponen estructuras diméricas heterometálicas (tetranucleares) con fragmentos [(bis-NHC)-Au(I)]<sup>+</sup> y con aniones [AgCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, manteniendo las estructuras de las materias primas de Ag usadas para su formación. Por lo que en cada compuesto se tienen estructuras análogas, lo cual se propone debido a los fragmentos observados en los espectros de masas, en donde los picos de los iones moleculares corresponden a fragmentos NHC–Au<sup>+</sup>–NHC y por el estudio de difracción de rayos X del compuesto **4b** en donde, como se discutirá en el apartado V.4.4, muestra dos fragmentos (bis–NHC)-Au<sup>+</sup> estabilizados por dos aniones [AgCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

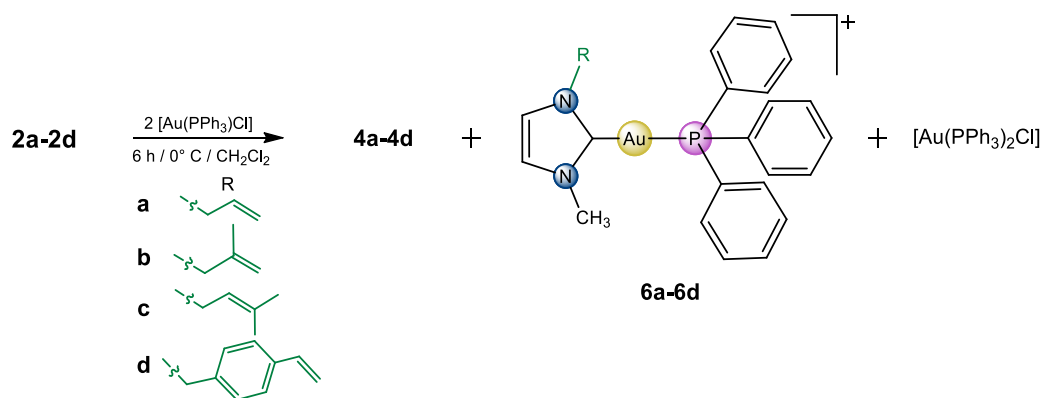
También fue posible la obtención de un complejo de Au(I) mono-carbénico, partiendo del complejo **2d** que se hace reaccionar con cuatro equivalentes del compuesto [Au(SMe<sub>2</sub>)Cl], en las condiciones de reacción descritas en el esquema V.6. Después de filtrar la mezcla de reacción en celita y retirar el disolvente, se obtuvo un sólido blanco, el cual, a partir de su caracterización espectroscópica se identificó como el compuesto [(MVIm)AuCl] (**5d**), con un rendimiento del 85%.



Esquema V.6. Síntesis del complejo **5d**.

Por otro lado, se estudió la reactividad de los complejos NHC-Ag(I) **2a-2d** con el complejo [Au(PPh<sub>3</sub>)Cl] bajo las condiciones que se indican en el esquema V.7. A partir

de esta reacción se obtuvieron tres productos. Como productos mayoritarios se identificaron los complejos  $[(\text{NHC})_2\text{Au}-\text{AgCl}_2]$  **4a-4d**, mismos productos obtenidos en las reacciones anteriores; pero también fue posible identificar complejos mixtos  $[\text{NHC}-\text{Au}-\text{PPh}_3]^+$ , que contienen en su estructura al ligante  $\text{PPh}_3$ , etiquetados como **6a-6d**, pero con rendimientos bajos que no permitieron caracterizarlos, y además el compuesto  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ , observado en RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y en espectrometría de masas.



Esquema V.7. Reacción de compuestos NHC-Ag(I) con  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ .

#### V.4.1 Caracterización por IR de los complejos de Au(I) **4a-4d** y **5d**

En la tabla V.2 se muestran las principales bandas de vibración para los complejos NHC-Au(I), se puede observar que son similares en los cinco compuestos. Es posible identificar las bandas de vibración de enlaces C-H aromáticos y alifáticos a frecuencias altas, así como las bandas para enlaces C=C y C=N presentes en todos los compuestos. También se observa la banda de vibración del fragmento terminal CH=CH<sub>2</sub> para los compuestos **4a**, **4b**, **4d** y **5d** en 927, 908, 915 y 913 cm<sup>-1</sup> respectivamente, que no se observa en el compuesto **4c** debido a que no contiene el grupo alqueno terminal.<sup>[94]</sup>

Al comparar las bandas de vibración de compuesto **4d** (bis-NHC) y **5d** (mono-NHC), se puede notar que el cambio estructural de los complejos no refleja un cambio significativo en las frecuencias de vibración de la molécula del ligante.

Tabla V.2. Bandas de vibración de IR de los compuestos NHC-Au(I).

Compuesto	IR $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>4a</b>	3146-3085 (f, st, C-H <sub>ar</sub> ), 3023-2850 (f, st, C-H), 1872 (bd, =CH <sub>2</sub> ), 1645 (bd, C=C), 1566 (m, C=N), 1465-1407 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1245 (f, C-N) 1203 (f, C-N), 990 (f, C=CH <sub>2</sub> ) 927 (f, C=CH <sub>2</sub> ), 778-699 (f, $\delta$ ( $\gamma$ ), C=C y C=N).
<b>4b</b>	3149-3094 (f, st, C-H <sub>ar</sub> ), 3022-2850 (f, st, C-H), 1845 (bd, =CH <sub>2</sub> ), 1657 (m, C=C), 1566 (m, C=N), 1467-1407 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1238 (f, C-N) 1199 (f, C-N), 908 (m, C=CH <sub>2</sub> ), 827-692 (m, $\delta$ ( $\gamma$ ), C=C y C=N).
<b>4c</b>	3137-3086 (f, C-H <sub>ar</sub> ), 3013-2854 (f, C-H), 1672 (bd, C=C), 1563 (m, C=N), 1465-1374 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1252 (m, C-N), 1208 (m, C-N), 847 (m, C=CH), 802-722(m, $\delta$ ( $\gamma$ ), C=C y C=N).
<b>4d</b>	3150-3051 (m, st, C-H <sub>ar</sub> ), 2992-2850 (m, st, C-H), 1831 (bd, =CH <sub>2</sub> ), 1628 (bd, C=C), 1566 (m, C=N), 1512 (m, C=C <sub>ar</sub> ), 1467-1406 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1237 (f, C-N), 992 (m, C=CH <sub>2</sub> ), 915 (m, C=CH <sub>2</sub> ), 845-690 (f, $\delta$ ( $\gamma$ ), C=C y C=N).
<b>5d</b>	3164-3068 (bd, C-H <sub>ar</sub> ), 2955-2853 (f, C-H), 1845 (bd, =CH <sub>2</sub> ) 1627 (m, C=C), 1571 (bd, C=N), 1510 (bd, C=C <sub>ar</sub> ), 1466-1406 (f, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1234 (f, C-N), 992 (f, C=CH <sub>2</sub> ), 913 (f, C=CH <sub>2</sub> ), 779-706 (m, $\delta$ ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

ar, aromático; st, estiramiento;  $\delta$ , deformación;  $\gamma$ , esqueleto del anillo; bd, banda débil; m, media; f, fuerte.

#### V.4.2 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo de Au(I) **4a**

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **4a** (figura V.23) se observa un sistema AB ( $J_{AB}= 1.9$  Hz) formado por las señales de los protones 4 en 7.13 ppm y 5 en 7.07 ppm del anillo de imidazol; se asignó también la señal ddt ( $^3J_{\text{H}-^1\text{H}}= 17.0$  Hz, 10.3 Hz, 5.8 Hz) del protón H<sup>8</sup> en 6.05 ppm, la señal dtd ( $^3J_{\text{H}-^1\text{H}}= 10.3$  Hz,  $^4J_{\text{H}-^1\text{H}}= 1.9$  Hz,  $^2J_{\text{H}-^1\text{H}}= 1.2$  Hz) para H<sup>9b</sup> en 5.33 ppm y la señal dtd ( $^3J_{\text{H}-^1\text{H}}= 17.0$  Hz,  $^4J_{\text{H}-^1\text{H}}= 1.9$  Hz,  $^2J_{\text{H}-^1\text{H}}= 1.2$  Hz) para H<sup>9a</sup> en 5.25 ppm. De igual forma, se pueden identificar las señales de los protones H<sup>7</sup> (dt,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}}= 5.8$  Hz,  $^4J_{\text{H}-^1\text{H}}= 1.9$  Hz) y H<sup>6</sup> (simple) en 4.93 y 4.00 ppm respectivamente.

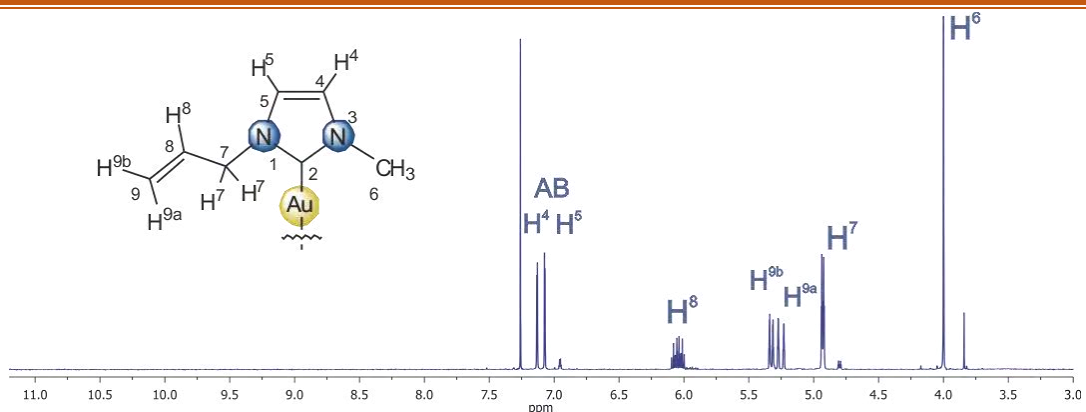


Figura V.23. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **4a**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t. a.

Se obtuvieron también espectros de dos dimensiones homonucleares para corroborar la asignación del espectro de protón. En el espectro de gCOSY, mostrado en la figura V.24, se identifican las correlaciones entre los protones del fragmento alifático ( $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), así como la correlación entre la señal de los protones 6 con la señal en 7.13 ppm correspondiente a  $\text{H}^4$ . En el espectro NOESY se observan las correlaciones a través del espacio entre los protones del fragmento alifático y confirmó la asignación de los protones del anillo de imidazol por correlación entre el protón 4 en 7.13 ppm con la señal en 4.00 ppm de  $\text{H}^6$  y del protón 5 en 7.07 ppm con la señal de  $\text{H}^7$  en 4.93 ppm.

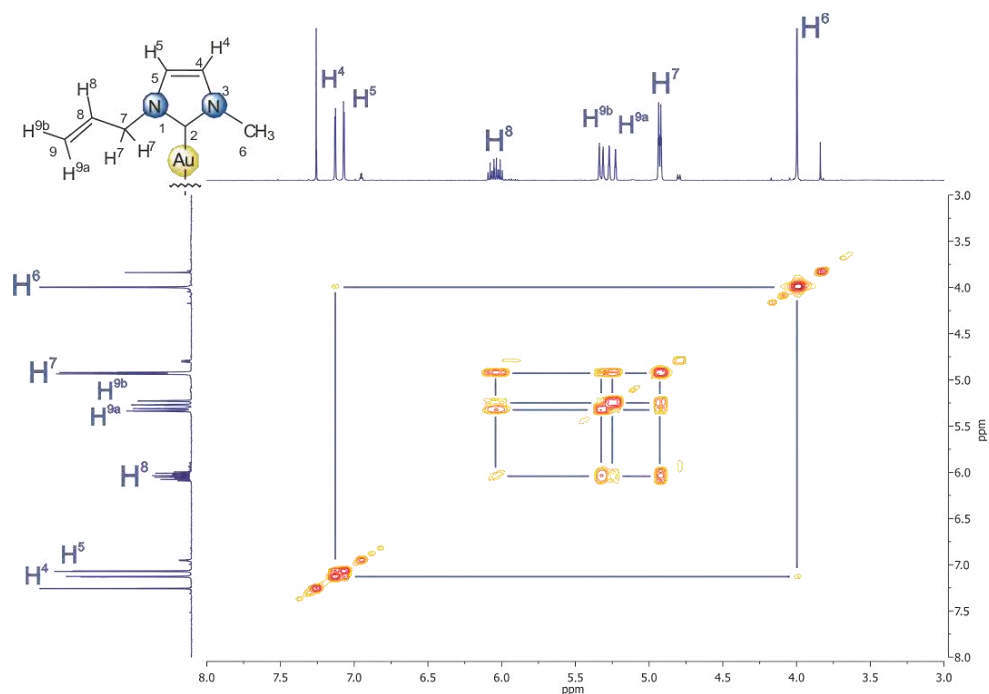


Figura V.24. Espectro gCOSY del complejo **4a**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t. a.

En la figura V.25 se observa el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , en donde a frecuencias altas se encuentra la señal del carbono en la posición dos, con un  $\delta$  de 184.0 ppm debido a que se une directamente al átomo de Au. También se identificaron las señales para los carbonos  $\text{C}^8$  en 132.7 ppm,  $\text{C}^4$  en 122.9 ppm,  $\text{C}^5$  en 121.4 ppm y  $\text{C}^9$  en 119.4 ppm; así mismo las señales de los carbonos 7 y 6 en 53.6 y 38.5 ppm respectivamente.

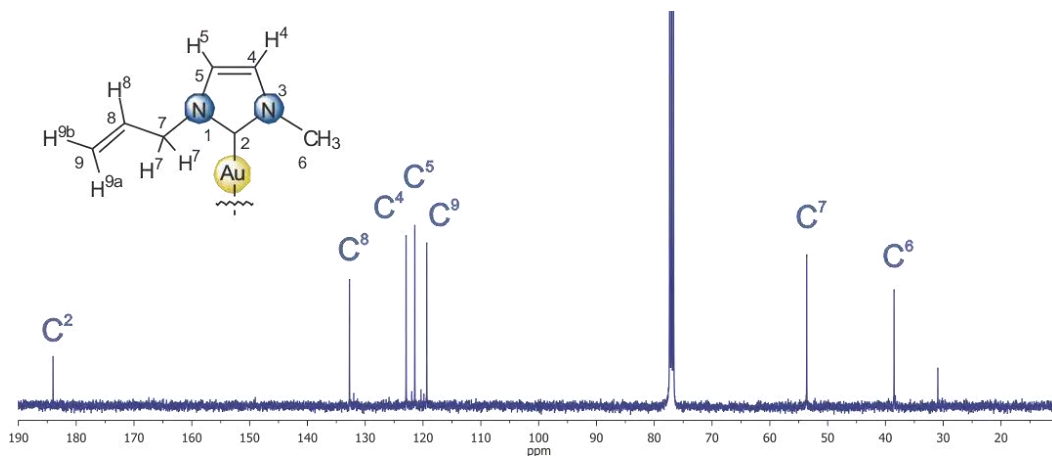


Figura V.25. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **4a**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t. a.

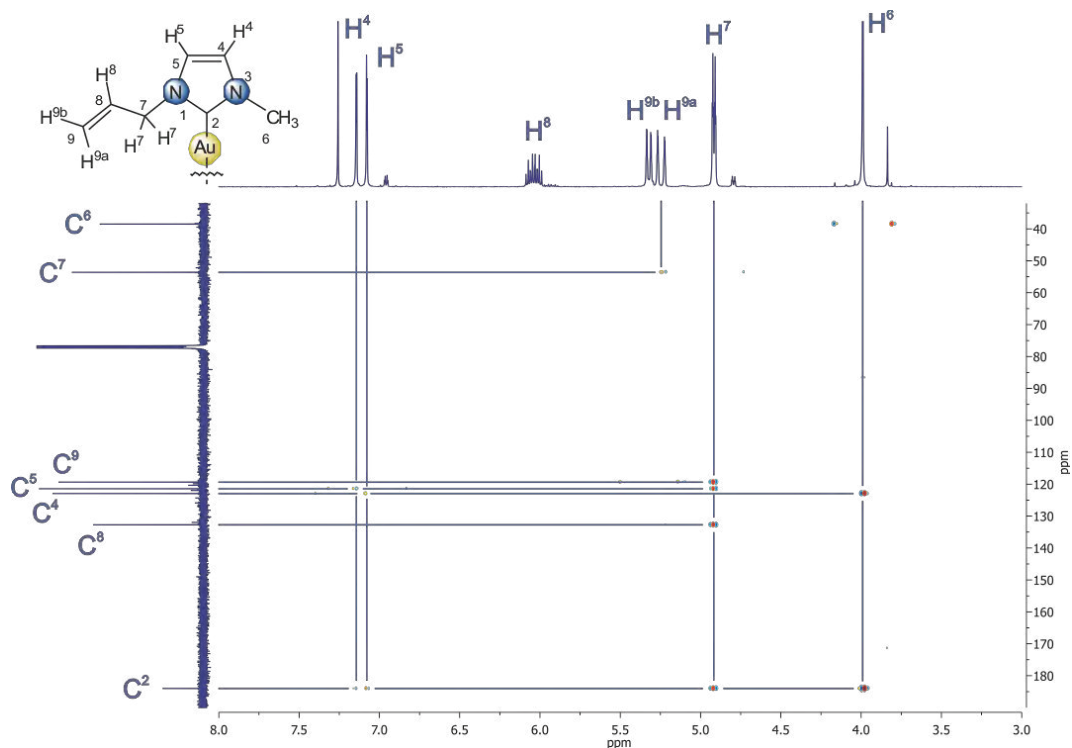


Figura V.26. Espectro de gHMBC del complejo **4a**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t. a.

Los desplazamientos químicos antes descritos se confirmaron con ayuda de los espectros bidimensionales gHSQC y gHMBC. En el caso del espectro gHSQC, se observaron las correlaciones de las señales de los protones H<sup>4</sup>, H<sup>6</sup> y H<sup>7</sup> con las señales de sus respectivos carbonos C<sup>4</sup> en 122.9 ppm, C<sup>6</sup> en 38.5 ppm y C<sup>7</sup> en 53.6 ppm. El espectro gHMBC permitió confirmar la asignación de C<sup>2</sup> en 184.0 ppm por la correlación a tres enlaces que presenta con las señales de los protones 4, 5, 6 y 7, el espectro se muestra en la figura V.26.

#### V.4.3 Caracterización por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del complejo de Au(I) 4b

En el espectro de RMN de <sup>1</sup>H (figura V.27) se observa un sistema AB ( $J_{AB}= 1.9$  Hz) entre las señales de los protones H<sup>4</sup> en 7.18 ppm y H<sup>5</sup> en 7.06 ppm; así como dos señales múltiples para los protones H<sup>9a</sup> y H<sup>9b</sup> en 5.01 y 4.85 ppm respectivamente, seguidas de las señales simples de los protones H<sup>7</sup> en 4.82 ppm y H<sup>6</sup> en 4.00 ppm. Finalmente, a frecuencias bajas se observa una señal múltiple en 1.75 ppm para los protones H<sup>10</sup> del grupo metilo. Cabe señalar que se observan señales de baja intensidad que corresponden a la materia prima de plata.

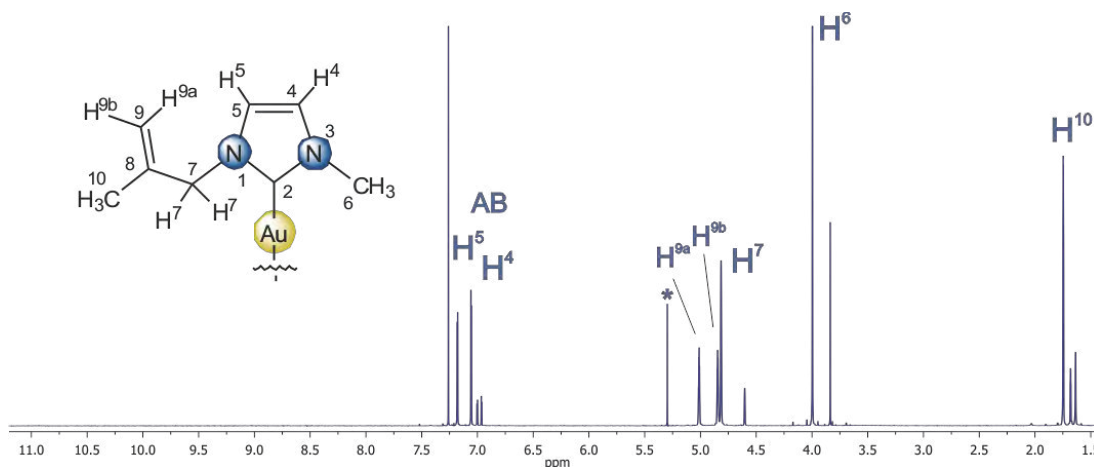


Figura V.27. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del complejo 4b, obtenido en CDCl<sub>3</sub> a t. a.

Las señales asignadas en el espectro de <sup>1</sup>H se corroboraron con espectros de dos dimensiones homonucler. El espectro gCOSY, mostrado en la figura V.28, permite identificar las señales de los protones H<sup>4</sup> y H<sup>5</sup> debido a que presentan correlación a tres enlaces entre ellos y a cuatro enlaces con los protones H<sup>6</sup> y H<sup>7</sup> respectivamente; también se observa la correlación de los protones H<sup>10</sup> con los protones H<sup>9</sup>. En el

espectro NOESY fue posible identificar las correlaciones antes mencionadas, pero ahora a través del espacio.

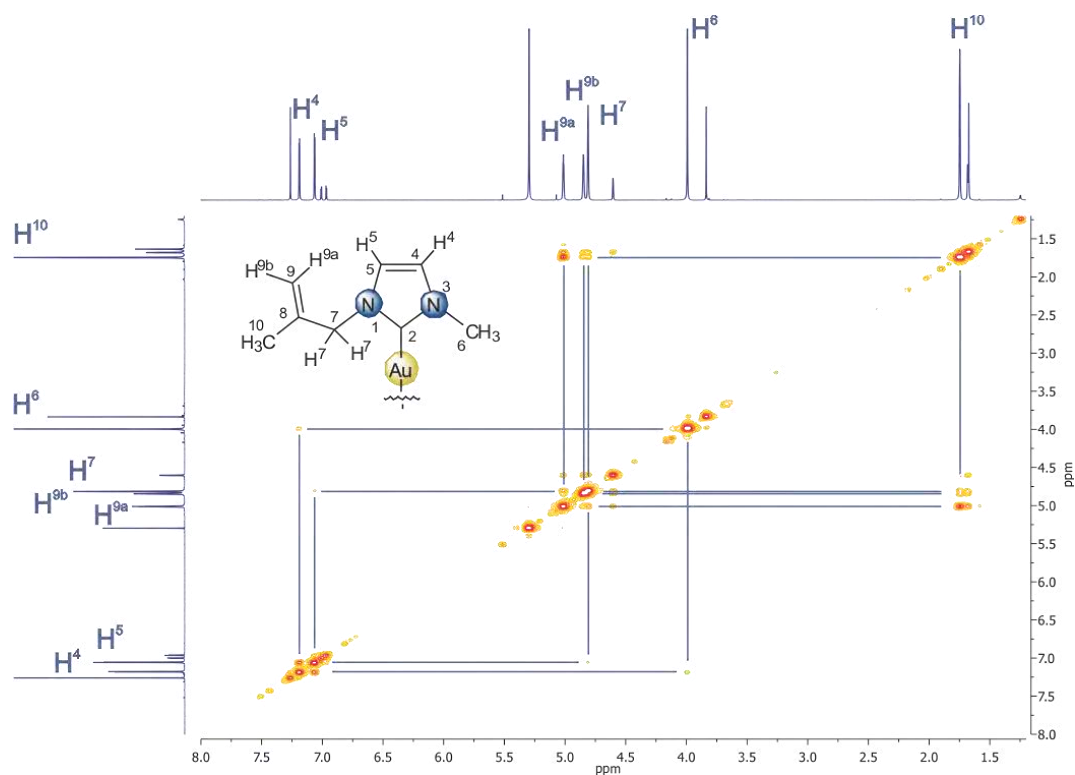


Figura V.28. Espectro gCOSY del complejo **4b**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t. a.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , figura V.29, muestra una señal en 184.6 ppm asignada a  $\text{C}^2$ , la señal del carbono cuaternario  $\text{C}^8$  en 140.4 ppm, dos señales en 123.2 y 121.8 ppm para los carbonos 4 y 5 respectivamente y una señal para  $\text{C}^9$  en 114.9 ppm. A frecuencias menores, se observan las señales para  $\text{C}^7$  en 57.2 ppm,  $\text{C}^6$  en 38.6 ppm y  $\text{C}^{10}$  en 20.1 ppm. El desplazamiento del  $\text{C}^2$  a frecuencias altas es consistente con lo reportado en la literatura para carbenos  $\text{NHC-Au(I)}$ ,<sup>[30]</sup> por otra parte, si es comparado con el  $\delta$  del carbono carbénico de la materia prima (**2b**) de 180.3 ppm,<sup>[26]</sup> se observa un corrimiento a frecuencias mayores, lo que permite confirmar la sustitución del átomo de plata por el átomo de oro.

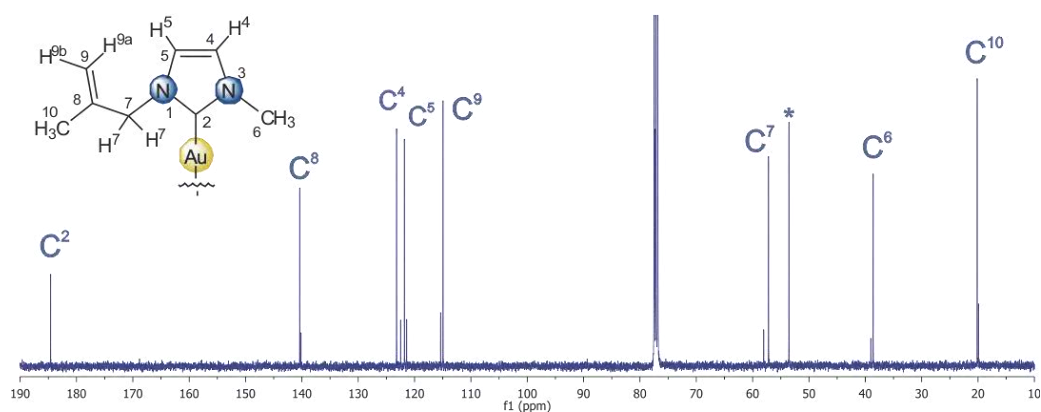


Figura V.29. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **4b**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t. a.

La asignación del espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se corroboró con espectros de dos dimensiones heteronucleares, gHSQC y gHMBC. El espectro gHSQC permitió identificar los carbonos unidos directamente a los protones, pero el espectro gHMBC es de gran utilidad debido a que ayudó a corroborar la asignación del carbono  $\text{C}^2$  en 184.6 ppm, ya que presenta correlaciones a tres enlaces con las señales de los protones 4, 5, 6 y 7. Además, se identificó la señal del carbono cuaternario  $\text{C}^8$  por su correlación a dos enlaces con  $\text{H}^7$  y  $\text{H}^{10}$ , figura V.30.

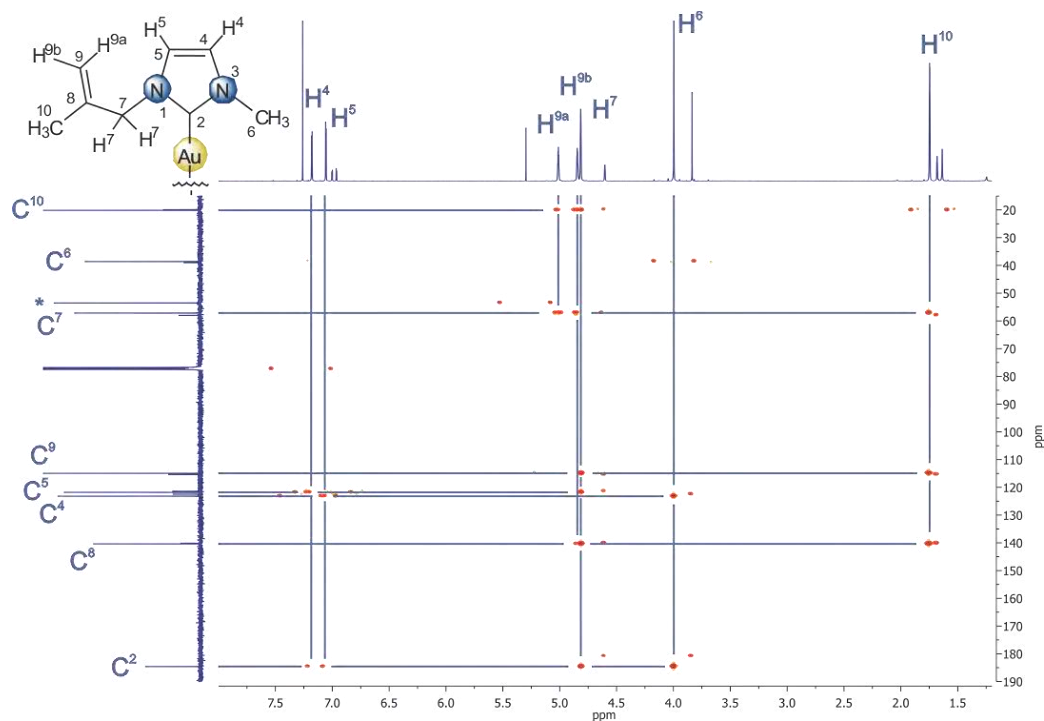


Figura V.30. Espectro de gHMBC del complejo **4b**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t. a.



#### V.4.4 Análisis estructural del complejo de Au(I) **4b**

La estructura molecular en estado sólido del compuesto **4b** fue determinada mediante un estudio de difracción de rayos X de monocristal, gracias a la obtención de cristales del compuesto por evaporación lenta a baja temperatura de una disolución de diclorometano. Como se observa en la figura V.31, el complejo presenta una estructura tetranuclear dimérica, en donde el monómero tiene un átomo de oro que mantiene dos unidades de carbeno coordinadas  $[(\text{PMLm})_2\text{Au}]^+$ , que a su vez se encuentra unido mediante una interacción directa Au–Ag (con una distancia de 2.906 (2) Å) a un anión formado por el fragmento  $[\text{AgCl}_2]^-$ . La distancia metal-metal es corta; parecida a la suma de radios covalentes para estos metales (2.81 Å)<sup>[99]</sup> y significativamente menor que la suma de los radios de Van der Waals (3.38 Å).<sup>[100]</sup>

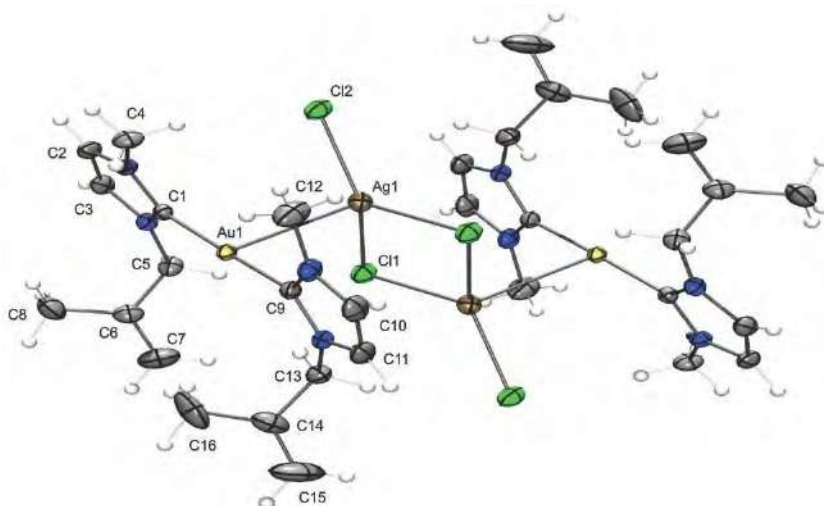


Figura V.31. Estructura molecular del compuesto **4b**.

En la tabla V.3 se enlistan las distancias y los ángulos de enlace más importantes de la molécula; empezando por enlace antes mencionado Au1–Ag1 de 2.906 (2) Å, también las distancias Au1–C1 y Au1–C9 de 2.016 (2) Å, valor que concuerda con distancias reportadas en la literatura para complejos bis-carbénicos de Au(I) (2.023 Å),<sup>[54]</sup> aunque existe una pequeña variación debido al uso de distintos ligandos NHC. Las distancias de enlace C1–N y C9–N de 1.35 Å se encuentran en un punto intermedio entre distancias de enlaces simples (1.47 Å) y enlaces dobles (1.29 Å) C–N, lo que comprueba que existe una deslocalización electrónica principalmente en esos tres átomos del anillo, pero que se extiende al resto de átomos del imidazol que igualmente

tienen distancias de enlace menores que las descritas para enlaces simples. El resto de distancias mostradas concuerdan con las distancias reportadas para compuestos orgánicos.

Tabla V.3. Distancias y ángulos de enlace compuesto **4b**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°) seleccionados	
<b>Ag1-Ag1<sup>1</sup></b>	3.326 (4)	<b>Au1-Ag1-Ag1<sup>1</sup></b>	102.6 (8)
<b>Au1-Ag1</b>	2.906 (2)	<b>C1-Au1-Ag1</b>	82.8 (6)
<b>Ag1-Cl1</b>	2.558 (6)	<b>C9-Au1-Ag1</b>	98.0 (6)
<b>Ag1-Cl1<sup>1</sup></b>	2.599 (6)	<b>C9-Au1-C1</b>	175.5 (8)
<b>Ag1-Cl2</b>	2.460 (6)	<b>Cl1-Ag1-Au1</b>	85.4 (15)
<b>Au1-C1</b>	2.016 (2)	<b>Cl1-Ag1-Cl1<sup>1</sup></b>	99.7 (18)
<b>Au1-C9</b>	2.015 (2)	<b>Cl1-Ag1-Cl2</b>	131.7 (2)
<b>N1-C1, N3-C9</b>	1.350 (3), 1.353 (3)	<b>Cl2-Ag1-Au1</b>	98.1 (17)
<b>N2-C1, N4-C9</b>	1.348 (3), 1.353 (3)	<b>Cl2-Ag1-Cl1<sup>1</sup></b>	122.8 (2)
<b>N1-C2, N3-C10</b>	1.380 (3), 1.382 (3)	<b>Cl1<sup>1</sup>-Ag1-Au1</b>	111.1 (16)
<b>N2-C3, N4-C11</b>	1.383 (3), 1.384 (3)		
<b>C2-C3, C10-C11</b>	1.344 (4), 1.349 (3)		
<b>N1-C4, N3-C12</b>	1.460 (4), 1.459 (3)		
<b>N2-C5, N4-C13</b>	1.462 (3), 1.463 (3)		
<b>C5-C6, C13-C14</b>	1.505 (4), 1.504 (4)		
<b>C6-C8, C14-C16</b>	1.498 (5), 1.502 (4)		
<b>C6-C7, C14-C15</b>	1.318 (5), 1.321 (4)		

El análisis de los ángulos de enlace C1-Au1-Ag1 de 82.8° (6), C9-Au1-Ag1 de 98.0° (6) y C9-Au1-C1 de 175.5° (8), indica que la geometría para el átomo de Au1 es “T” distorsionada, debido a que los valores se asemejan a los ángulos ideales de este arreglo espacial. La geometría sobre el átomo de Ag1 tetracoordinado es tetraédrica distorsionada, ya que los ángulos de enlace se desvían de los valores ideales para esta geometría.

#### V.4.5 Caracterización por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del complejo de Au(I) **4c**

El espectro de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto **4c**, figura V.32, muestra un sistema AB ( $J_{AB}=1.9$  Hz) entre las señales de H<sup>4</sup> en 7.14 ppm y H<sup>5</sup> en 7.03 ppm; asimismo, se observa una señal tcc ( ${}^3J_{H-^1H}=7.0$  Hz,  ${}^4J_{H-^1H}=1.1$  Hz) que corresponde al protón 8 en 5.41 ppm, seguida de una señal doble ( ${}^3J_{H-^1H}=7.0$  Hz) en 4.86 ppm para los protones H<sup>7</sup> y una señal simple en 3.98 ppm para los protones H<sup>6</sup>. A frecuencias bajas, se observaron dos señales dobles en 1.80 y 1.79 ppm asignadas a los protones 10 y 11 de los grupos

metilo y que presentan esta multiplicidad por su acoplamiento con H<sup>8</sup> a cuatro enlaces con una constante de acoplamiento de 1.1 Hz.

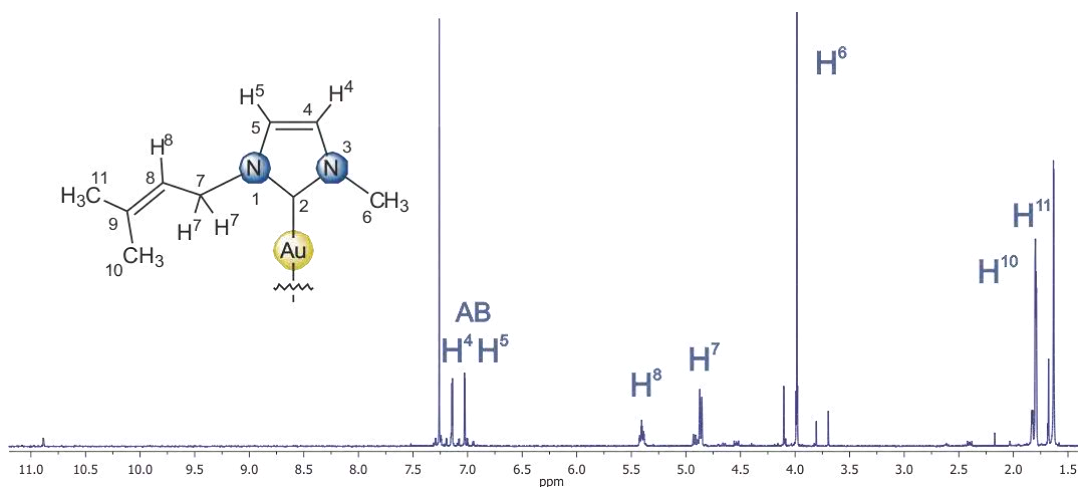


Figura V.32. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del complejo **4c**, obtenido en CDCl<sub>3</sub> a t. a.

De igual forma se obtuvieron los espectros de dos dimensiones gCOSY y NOESY que permitieron corroborar la asignación del espectro de RMN de <sup>1</sup>H. El espectro gCOSY mostró las correlaciones de H<sup>4</sup> en 7.14 ppm con los protones H<sup>5</sup> a tres enlaces y H<sup>6</sup> a cuatro enlaces; así como las correlaciones a cuatro y cinco enlaces de las señales de H<sup>10</sup> y H<sup>11</sup> con las señales de H<sup>8</sup> en 5.41 ppm y H<sup>7</sup> en 4.86 ppm. El espectro NOESY, figura V.33, fue de utilidad para confirmar la asignación de los protones del anillo de imidazol por correlaciones a través del espacio, debido a que la señal de H<sup>4</sup> correlaciona la señal de H<sup>6</sup> y H<sup>5</sup> a su vez correlaciona con la señal de H<sup>7</sup>; también se observan las correlaciones entre los protones del fragmento alifático.

También se asignaron las señales en el espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (figura V.34), en donde a frecuencias altas se observa la señal del carbono carbénico (C<sup>2</sup>) en 183.6 ppm, que al compararse con el desplazamiento químico de este carbono en la materia prima (179.6 ppm)<sup>[26]</sup> se observa un corrimiento a frecuencias mayores provocado por el cambio de átomo metálico al que se une. Se asignaron también las señales de los carbonos C<sup>9</sup> en 139.3 ppm, C<sup>4</sup> en 123.1 ppm, C<sup>5</sup> en 121.0 ppm y C<sup>8</sup> en 118.8 ppm, así como las señales en frecuencias menores para C<sup>7</sup>, C<sup>6</sup>, C<sup>11</sup> y C<sup>10</sup> en 49.2, 38.6, 25.9 y 18.5 ppm respectivamente.

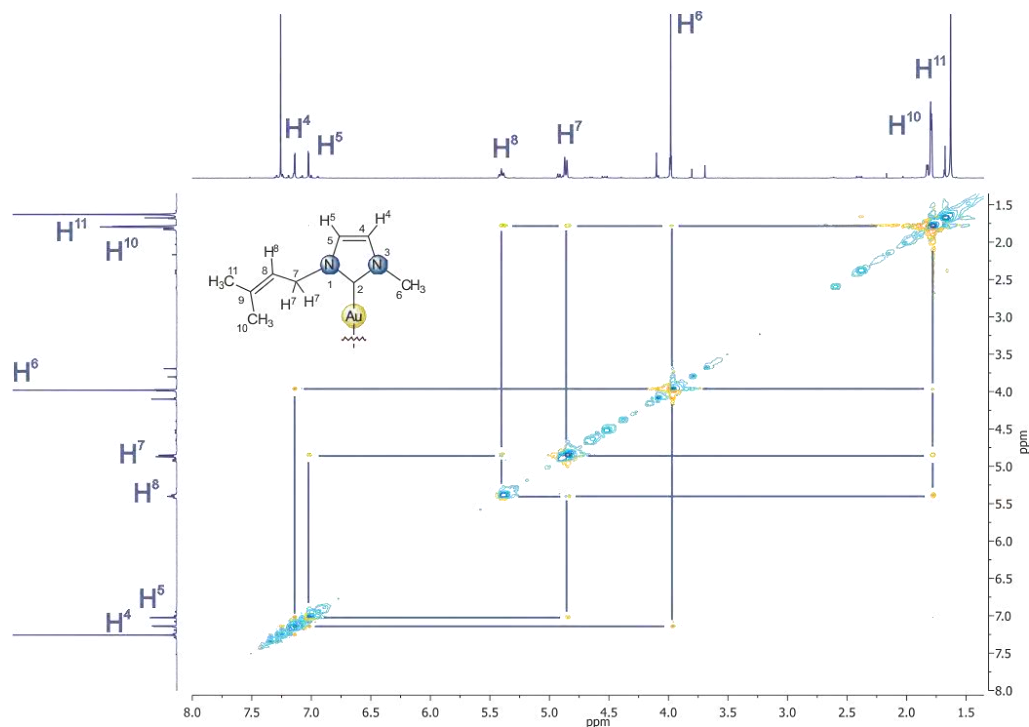


Figura V.33. Espectro NOESY del complejo **4c**, obtenido en CDCl<sub>3</sub> a t. a.

Los desplazamientos antes mencionados del espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} se confirmaron con ayuda de espectros de dos dimensiones gHSQC y gHMBC. Con el espectro gHMBC (figura V.35), se confirmó la asignación de la señal de C<sup>2</sup> que presenta correlación a tres enlaces con los protones H<sup>7</sup> en 4.86 ppm y H<sup>6</sup> en 3.98 ppm y permitió asignar el carbono cuaternario C<sup>9</sup> en 139.3 ppm por su correlación con las señales de los protones H<sup>7</sup> y H<sup>11</sup>.

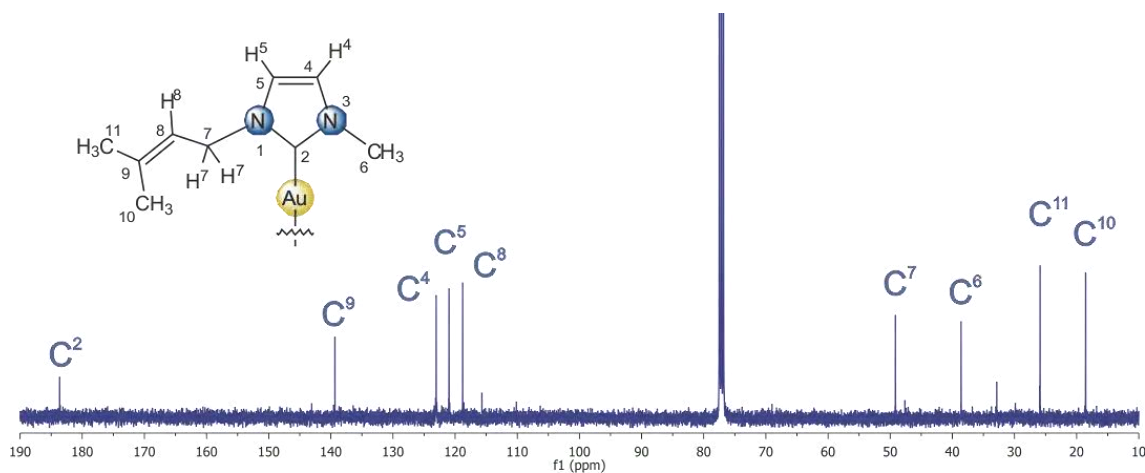


Figura V.34. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del complejo **4c**, obtenido en CDCl<sub>3</sub> a t. a.

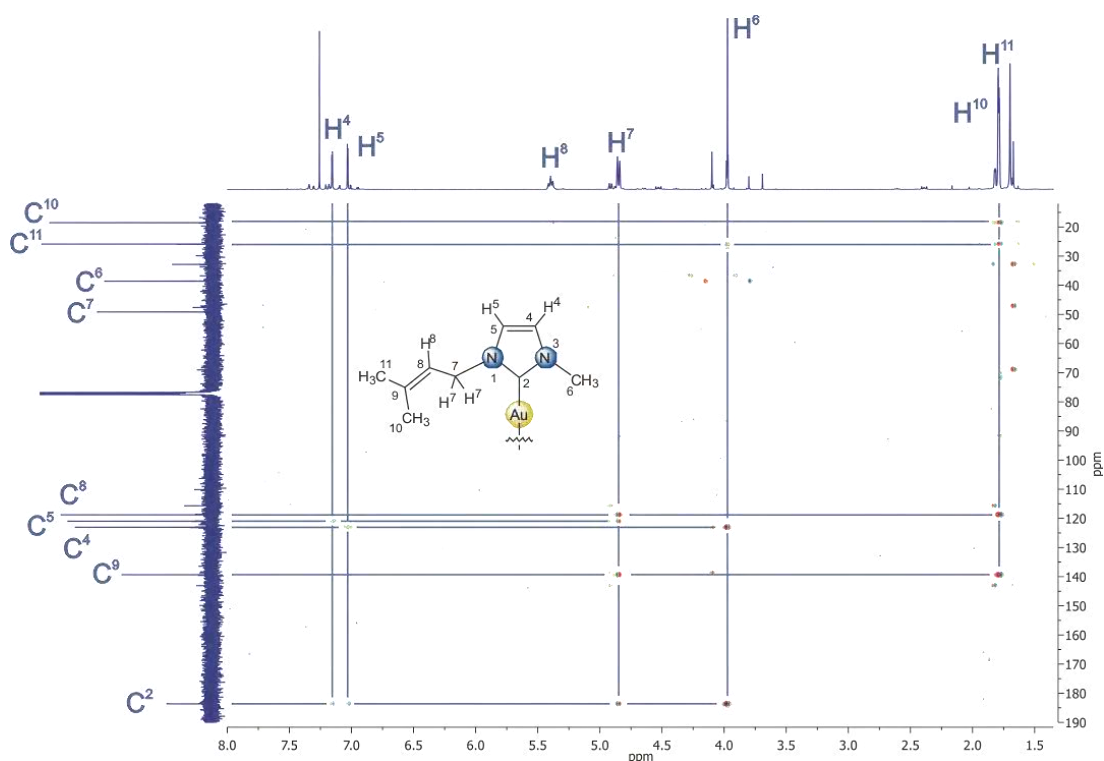


Figura V.35. Espectro de gHMBC del complejo **4c**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t. a.

#### V.4.6 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo de Au(I) **4d**

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **4d** (figura V.36) permite identificar las señales dobles ( $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 8.1$  Hz) para los protones del anillo de benceno  $\text{H}^{\text{c}}$  en 7.32 ppm y  $\text{H}^{\text{b}}$  en 7.19 ppm, así como un sistema AB ( $J_{\text{AB}} = 1.9$  Hz) formado por las señales de los protones  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^5$  en 7.07 y 7.00 ppm respectivamente. También se muestran las señales para los protones del fragmento alqueno terminal  $\text{H}^8$  en 6.65 ppm (dd,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 17.6$  Hz, 10.9 Hz),  $\text{H}^{9\text{a}}$  en 5.71 ppm (dd,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 17.6$  Hz,  $^2J_{\text{H}-^1\text{H}} = 0.8$  Hz) y  $\text{H}^{9\text{b}}$  en 5.26 ppm (dd,  $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 10.9$  Hz,  $^2J_{\text{H}-^1\text{H}} = 0.8$  Hz). Asimismo, se observan las señales simples para los protones  $\text{H}^7$  en 5.43 ppm y  $\text{H}^6$  en 3.96 ppm.

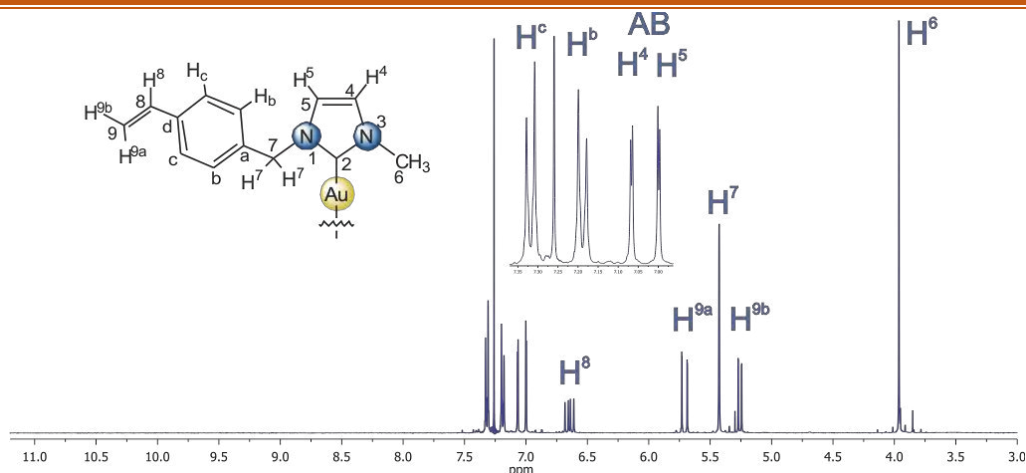


Figura V.36. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **4d**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t. a.

En el espectro de dos dimensiones gCOSY se observaron las correlaciones de los protones  $\text{H}^b$  con  $\text{H}^c$  del anillo aromático y  $\text{H}^7$ , de  $\text{H}^4$  con  $\text{H}^5$  del anillo de imidazol y  $\text{H}^8$  con los protones 9 y viceversa; corroborando la asignación antes descrita. En el espectro NOESY, figura V.37, se observaron las correlaciones entre los protones del anillo aromático, los protones del anillo de imidazol y los protones del fragmento alqueno y demás permitió confirmar la asignación inequívoca de las señales de los protones  $\text{H}^4$ , por su correlación con  $\text{H}^6$  y  $\text{H}^5$  por su correlación con  $\text{H}^7$ .

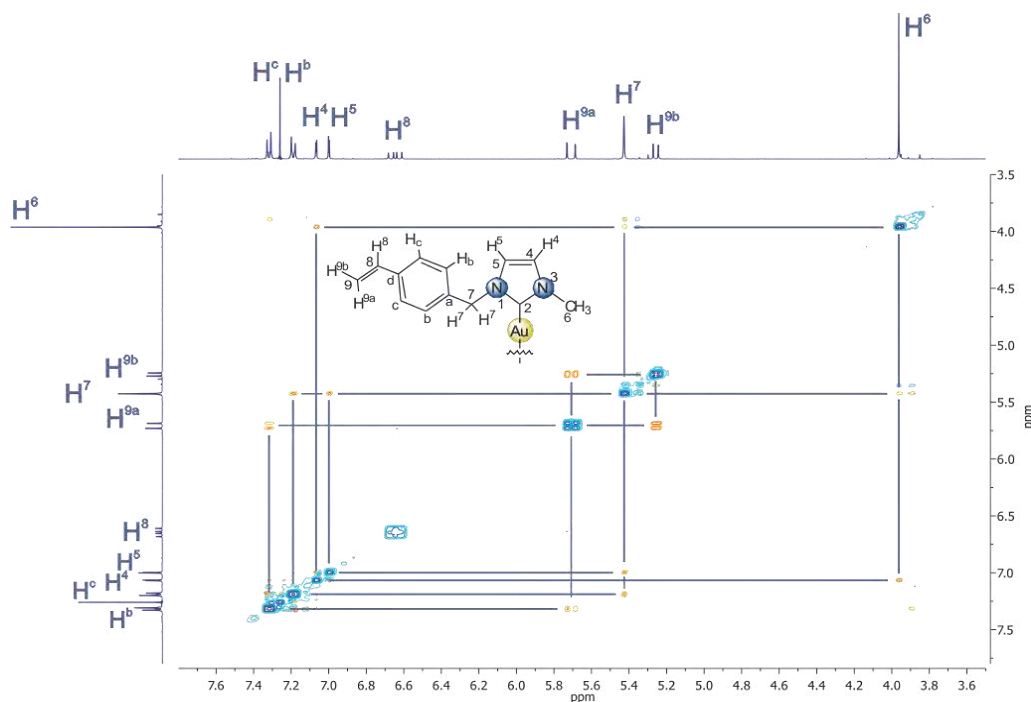


Figura V.37. Espectro NOESY del complejo **4d**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t. a.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , figura V.38, se observa a frecuencias altas la señal para  $\text{C}^2$  en 184.3 ppm, que se observa desplazado a frecuencias altas por estar unido directamente al átomo de oro. También es posible observar la señal para el carbono cuaternario  $\text{C}^8$  en 136.1 ppm y las señales para los carbonos del anillo aromático  $\text{C}^d$  en 137.9 ppm,  $\text{C}^a$  en 135.4 ppm,  $\text{C}^b$  en 128.0 ppm y  $\text{C}^c$  en 126.9 ppm. Se muestran dos señales para los carbonos  $\text{C}^4$  y  $\text{C}^5$  en 123.1 ppm y 121.8 ppm respectivamente y una señal en 114.9 ppm para  $\text{C}^9$ . Por último, se identifican las señales de  $\text{C}^7$  en 54.7 ppm y  $\text{C}^6$  en 38.7 ppm.

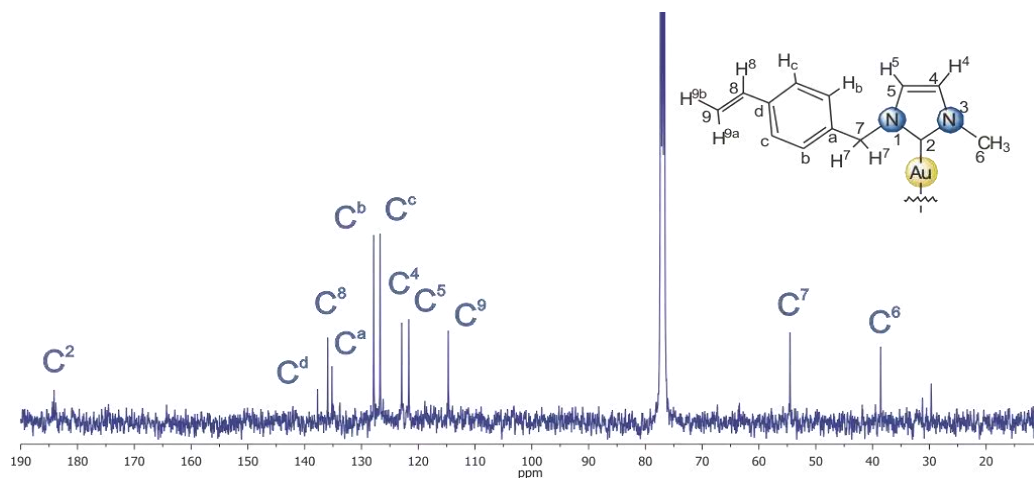


Figura V.38. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **4d**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t. a.

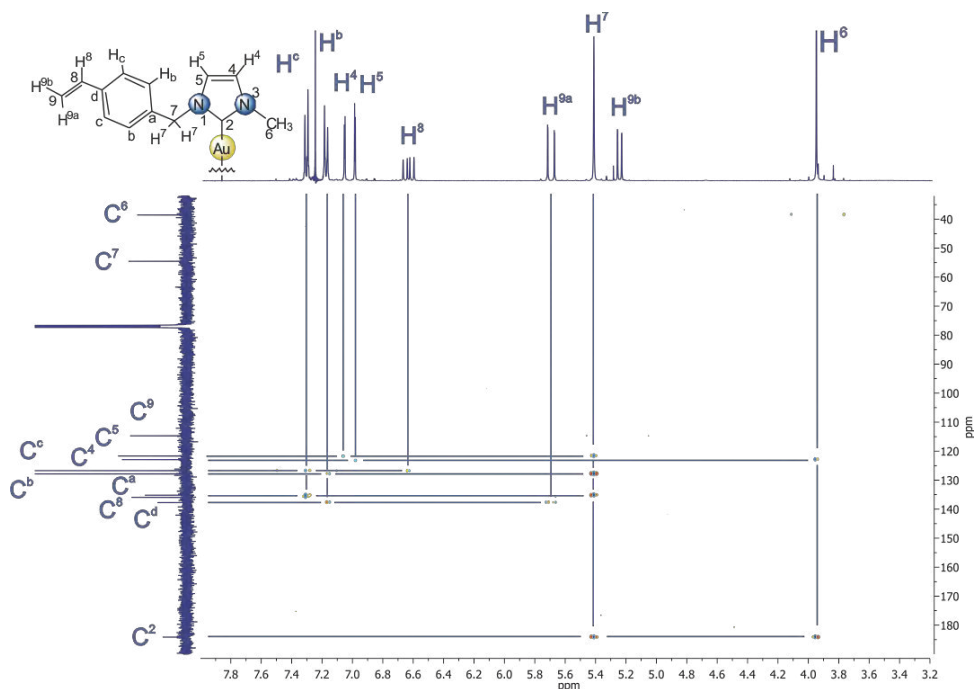


Figura V.39. Espectro de gHMBC del complejo **4d**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t. a.

La asignación de las señales del espectro de carbono se corroboró usando espectros gHSQC y gHMBC. En la figura V.39 se muestra el espectro gHMBC del compuesto **4d**, que permitió la correcta asignación de los carbonos cuaternarios C<sup>8</sup>, C<sup>a</sup> y C<sup>d</sup> por sus correspondientes correlaciones, al igual que el carbono carbénico C<sup>2</sup> que se correlaciona a tres enlaces con los protones H<sup>7</sup> en 5.43 ppm y H<sup>6</sup> en 3.96 ppm.

#### V.4.6 Caracterización por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del complejo de Au(I) **5d**

El espectro de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto **5d** se muestra en la figura V.40 y en él se pueden observar dos señales dobles (<sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 8.2 Hz) para los protones H<sup>c</sup> en 7.39 ppm y H<sup>b</sup> en 7.28 ppm. También se observa un sistema AB (*J*<sub>AB</sub> = 1.9 Hz) integrado por las señales de los protones 4 en 6.92 ppm y 5 en 6.87 ppm, asimismo se identifican las señales para H<sup>8</sup> en 6.68 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 17.7 Hz, 11.0 Hz), H<sup>9a</sup> en 5.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 17.7 Hz), H<sup>7</sup> en 5.34 ppm (simple), H<sup>9b</sup> en 5.27 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 11.0 Hz) y H<sup>6</sup> en 3.84 ppm (simple).

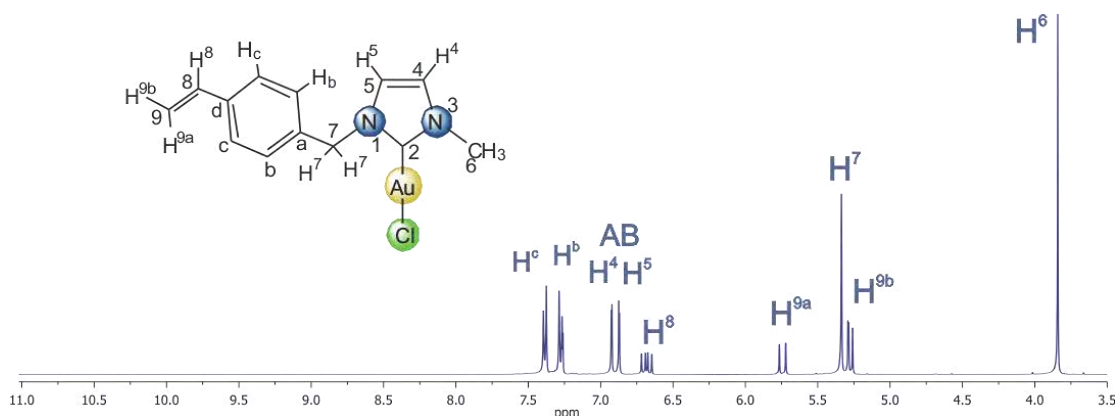


Figura V.40. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del complejo **5d**, obtenido en CDCl<sub>3</sub> a t. a.

La asignación del espectro de protón se realizó con ayuda de los espectros de dos dimensiones gCOSY y NOESY. En la figura V.41 se muestra el espectro NOESY, donde se observan las correlaciones entre los protones del fragmento alqueno y además permitió la correcta asignación de los protones H<sup>b</sup> y H<sup>5</sup> por su correlación a través del espacio con los protones H<sup>7</sup>, H<sup>c</sup> que se correlaciona con H<sup>9a</sup> y H<sup>4</sup> con los protones H<sup>6</sup>.



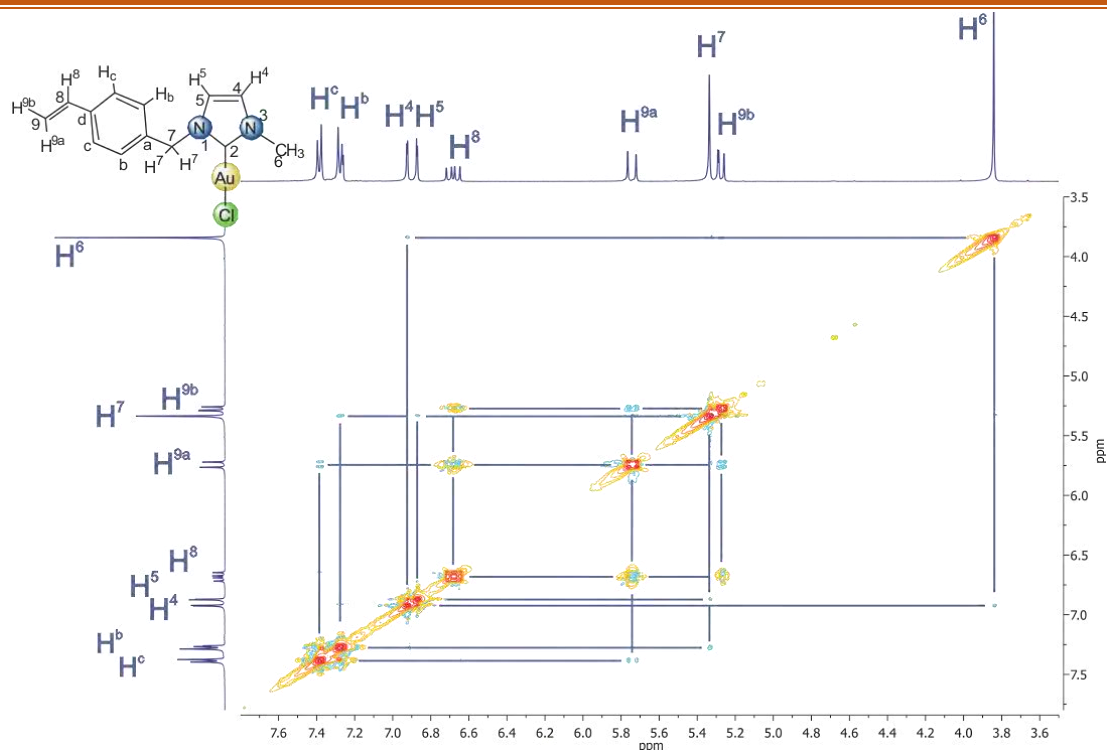


Figura V.41. Espectro NOESY del complejo **5d**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t. a.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **5d**, se observan las señales para  $\text{C}^2$  en 171.6 ppm,  $\text{C}^d$  en 138.2 ppm,  $\text{C}^8$  en 136.1 ppm,  $\text{C}^a$  134.5 ppm,  $\text{C}^b$  en 128.5 ppm y  $\text{C}^c$  en 127.0 ppm; así como las señales para los carbonos 4 y 5 del anillo de imidazol en 122.4 ppm y 120.5 ppm respectivamente, y  $\text{C}^9$  en 115.1 ppm. A frecuencias menores se encuentran dos señales simples en 54.9 ppm para  $\text{C}^7$  y en 38.5 ppm para  $\text{C}^6$ , figura V.42.

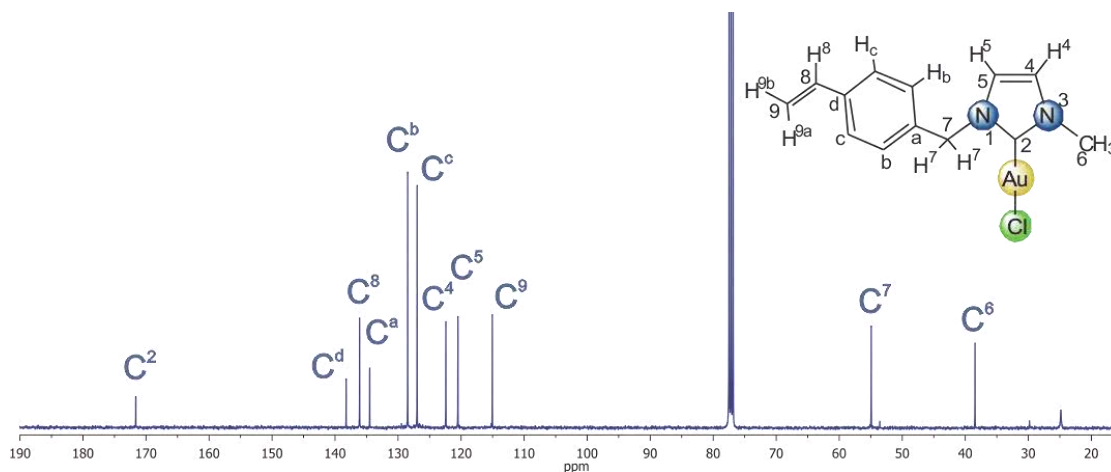


Figura V.42. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **5d**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t. a.

La obtención de los espectros de 2D heteronucleares gHSQC y gHMBC confirmó la asignación del espectro de carbono. El espectro gHMBC (figura V.43) permitió la identificación de carbonos cuaternarios C<sup>d</sup>, por su correlación con los protones H<sup>8</sup>, H<sup>9a</sup> y H<sup>9b</sup>, y C<sup>a</sup>, por su correlación con H<sup>7</sup>; de igual forma se confirma que la señal en 171.6 ppm pertenece al carbono carbénico C<sup>2</sup> ya que tiene correlación con los protones H<sup>4</sup>, H<sup>5</sup>, H<sup>7</sup> y H<sup>6</sup>.

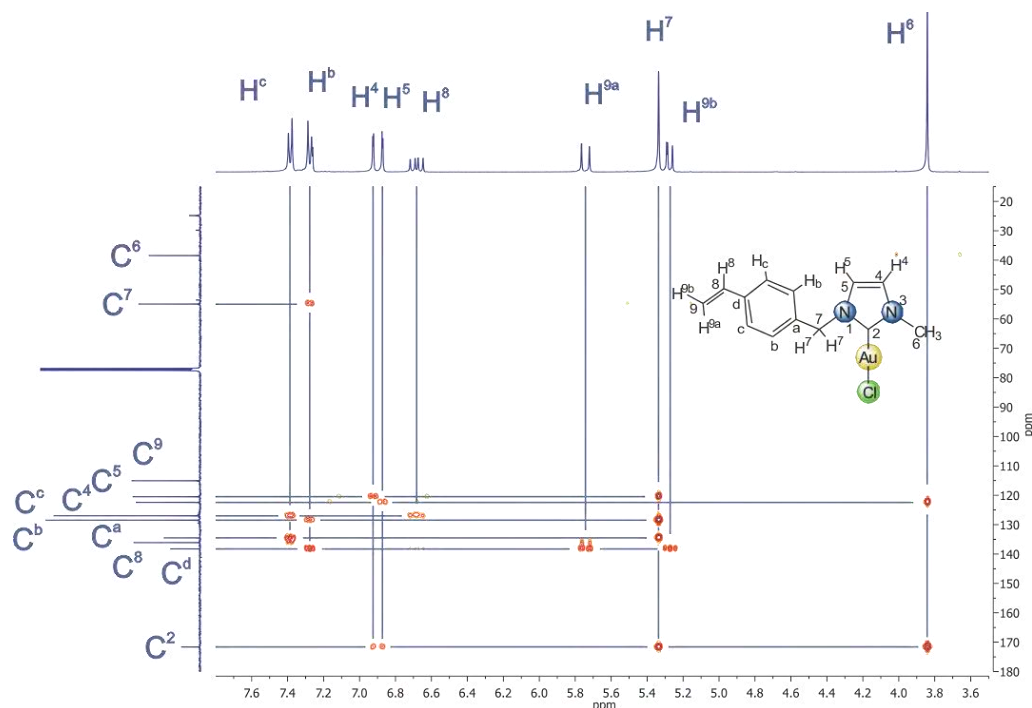


Figura V.43. Espectro de gHMBC del complejo **5d**, obtenido en CDCl<sub>3</sub> a t. a.

### V.5 Reactividad de complejos NHC-M(I) (M= Ag, Au) frente a PPh<sub>3</sub>

Como se mencionó anteriormente, cuando se hacen reaccionar los compuestos **2a-2d** con el complejo [Au(PPh<sub>3</sub>)Cl] se observó la formación en bajos rendimientos de los compuestos **6a-6d**, en donde se propone que al átomo de Au se coordine un ligante NHC y un ligante PPh<sub>3</sub>, por lo que se buscó una ruta de síntesis alterna para ver si se podía favorecer la formación de estos compuestos.

Para ello, el compuesto **4a** se hizo reaccionar con PPh<sub>3</sub>. La reacción se llevó a cabo en un tubo de RMN con un equivalente del complejo de oro y un aumento consecutivo de los equivalentes de trifenilfosfina, comenzando con 0.2 hasta llegar a 3.6 eq., con una agitación constante a temperatura ambiente en CDCl<sub>3</sub>. En la figura V.44 se

observa el seguimiento de la reacción a través de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ . En el espectro A se observa el compuesto **4a** antes de la adición de la fosfina, en el espectro B con la adición de 0.2 eq. de  $\text{PPh}_3$ , ya se observan los protones de los anillos aromáticos del ligante fosfina y un ligero desplazamiento de las señales de los protones del ligante a frecuencias mayores.

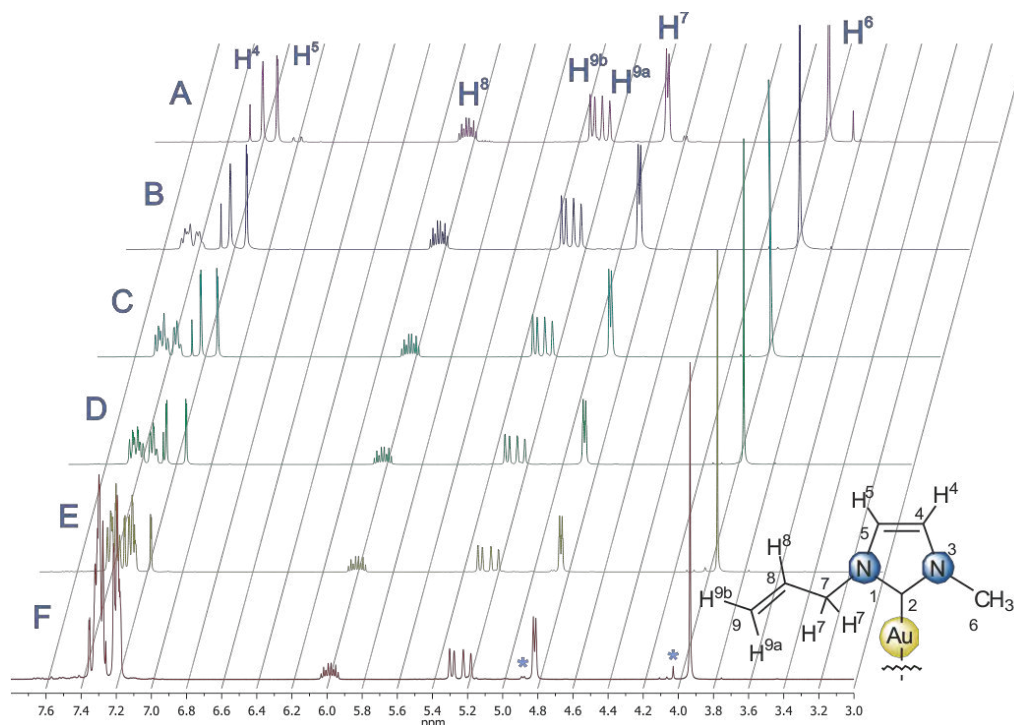


Figura V.44. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **4a**, A) Sin  $\text{PPh}_3$  B) 0.2 eq. de  $\text{PPh}_3$  C) 0.4 eq. de  $\text{PPh}_3$  D) 0.6 eq. de  $\text{PPh}_3$  E) 1.2 eq. de  $\text{PPh}_3$  F) 3.6 eq. de  $\text{PPh}_3$ . Obtenidos en  $\text{CDCl}_3$  a t. a.

En los siguientes 3 espectros se observa el mayor cambio en los protones de la fosfina en donde sus  $\delta$  se corren a frecuencias menores, mientras que los protones  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^5$  se desplazan a frecuencias mayores, pero el resto de señales del ligante no cambian su desplazamiento, por lo que se propone que no se forma ninguna otra especie química y los cambios ligeros se deben a efectos de concentración. Finalmente, en el espectro F las señales de la trifenilfosfina y los protones 4 y 5 del NHC se traslapan, y es posible observar señales de poca intensidad en 4.88 ppm y 4.02 ppm que corresponden a los protones 7 y 6 del compuesto **6a**.

Los desplazamientos químicos de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se resumen en la tabla V.7. Se propone que con la adición de 1.2 equivalentes de fosfina se logra la formación de la especie  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  que se ve como una señal ancha y con una variación de los

desplazamientos químicos debida a que el compuesto se encuentra en equilibrio con complejos con más de una molécula de fosfina. Una vez que se agregan 2.4 eq. se observa una señal en 5.1 ppm que se propone corresponde al compuesto de plata con dos PPh<sub>3</sub> coordinadas. Finalmente, al agregar 3.6 equivalentes de fosfina se observa una señal en 2.0 ppm que pertenece a la especie [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl].

El experimento muestra que la PPh<sub>3</sub> prefiere la coordinación a los átomos de plata provenientes del anión cloroargentato del complejo **4a** y solo se observa la sustitución de ligantes NHC en baja proporción y con un exceso muy grande de la fosfina. Esto último se debe a que el fragmento bis-NHC-Au<sup>+</sup> es estable y no se favorece la formación del compuesto mixto **6a**.

Tabla V.7. Comparación de  $\delta$  de <sup>31</sup>P en reacciones de complejos NHC-M y PPh<sub>3</sub>.

Reacción	Eq. PPh <sub>3</sub>	Compuesto	$\delta$ <sup>31</sup> P de PPh <sub>3</sub> coordinada
<b>4a</b> + PPh <sub>3</sub>	0	–	–
	0.2	–	–
	0.4	[Ag(PPh <sub>3</sub> )Cl]	13.8
	0.6	[Ag(PPh <sub>3</sub> )Cl]	12.2
	1.2	[Ag(PPh <sub>3</sub> )Cl]	9.7
	2.4	[Ag(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	5.1
	3.6	[Ag(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl]	2.0
<b>2a</b> + PPh <sub>3</sub>	0	–	–
	1	–	–
	2	[Ag(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	3.7
	3	[Ag(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl]	2.0
AgCl + PPh <sub>3</sub>		–	–
		[Ag(PPh <sub>3</sub> )Cl]	6.7
		[Ag(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	5.4
[Au(PPh <sub>3</sub> )Cl] + PPh <sub>3</sub>	0	[Au(PPh <sub>3</sub> )Cl]	33.1
	1	[Au(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	27.1
	2	[Au(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	23.6
	3	[Au(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl]	20.8

Para llevar a cabo un análisis comparativo, se hizo reaccionar el compuesto NHC-Ag **2a** con PPh<sub>3</sub> bajo la misma metodología de la reacción anterior y apoyado en lo descrito en la literatura,<sup>[101]</sup> que permitiera corroborar la hipótesis de que la reactividad observada se debe a los aniones de plata con la fosfina y no al fragmento

organometálico. Como se muestra en la figura V.45, con la primera adición de fosfina no se observan cambios significativos en los  $\delta$  de  $^1\text{H}$ ; lo que si se observa incluso desde la primera adición, es un aumento en el  $\Delta\delta$  entre las señales de  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^5$ , lo que nos permite proponer que se está formando la especie bis-NHC-Ag con la adición de fosfina y que nuevamente los cambios a frecuencias más altas de estos hidrógenos, se deben al cambio de concentración y no a la formación de una nueva especie química.

En la tabla V.7 también se muestra los  $\delta$  de  $^{31}\text{P}$  de la reacción de **2c** con  $\text{PPh}_3$ , donde las señales presentan un comportamiento similar al de la reacción anterior. Cuando se agrega un equivalente de fosfina en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se logra ver una señal ancha de poca intensidad en -7.0 ppm para la  $\text{PPh}_3$  libre que se encuentra en equilibrio para la formación de la especie  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ . Con el aumento de la concentración de fosfina se logra la coordinación hacia un átomo de plata del compuesto **2a**, obteniendo en primer lugar el compuesto  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$  con una señal en 3.7 ppm. Finalmente, al agregar 3 equivalentes de la fosfina se llega a la formación del compuesto  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  con una señal en 2.0 ppm.

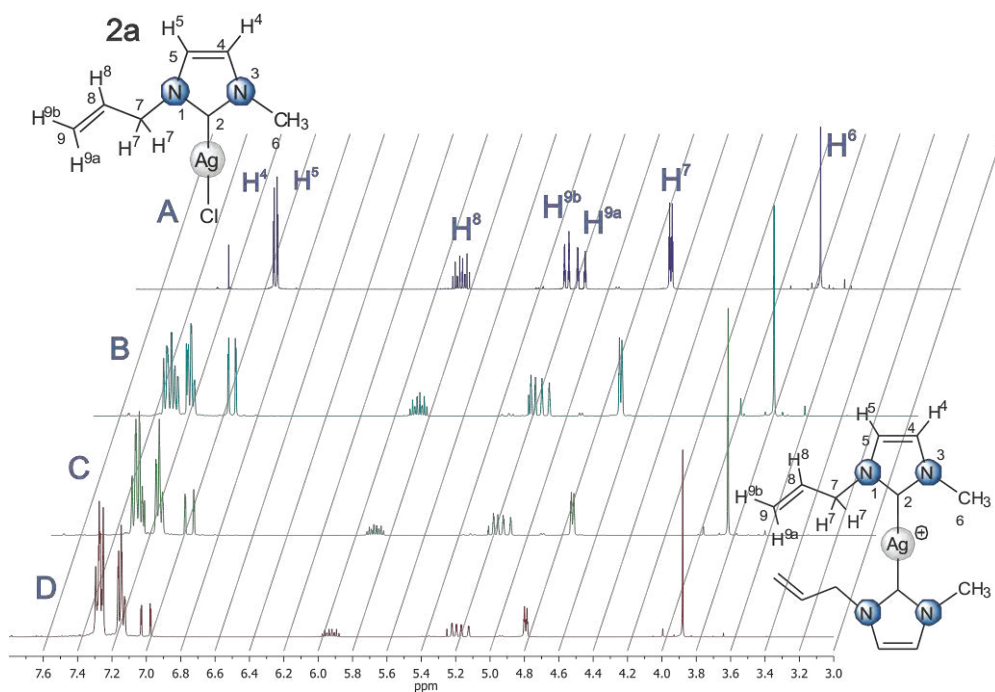
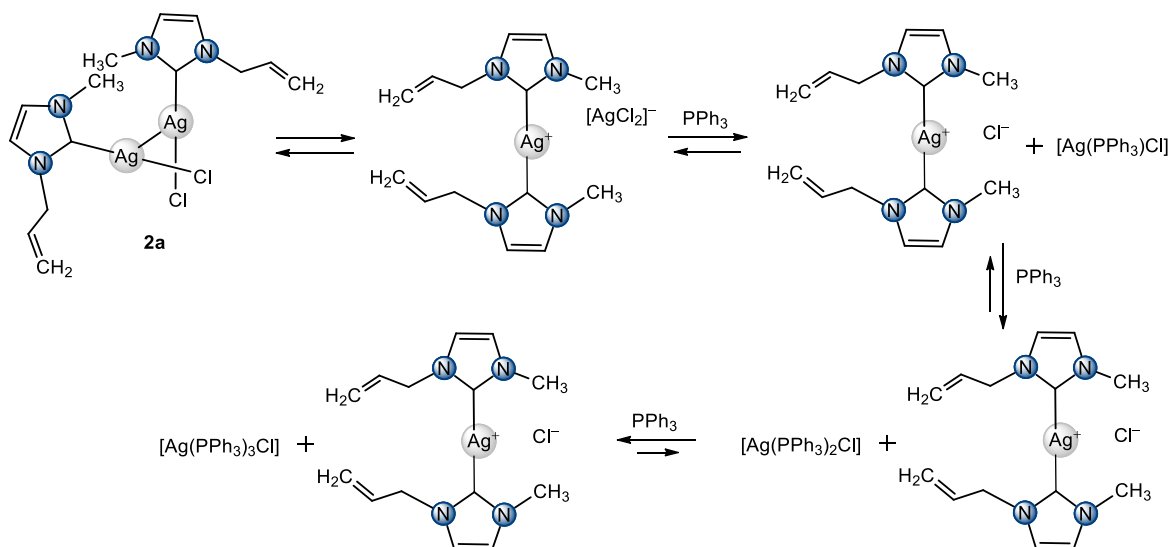


Figura V.45. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **2a**, A) Sin  $\text{PPh}_3$  B) 1 eq. de  $\text{PPh}_3$  C) 2 eq. de  $\text{PPh}_3$  D) 3 eq. de  $\text{PPh}_3$ . Obtenidos en  $\text{CDCl}_3$  a t. a.

El comportamiento observado en la reacción del NHC-Ag(I) y PPh<sub>3</sub> concuerda con lo antes reportado,<sup>[101]</sup> y se ilustra de mejor forma en el esquema V.8, donde se propone que la especie mono-carbénica se mantiene en equilibrio con el bis-carbena y al agregar la PPh<sub>3</sub> esta reacciona con los aniones argentato, desplazando el equilibrio hacia el fragmento bis-NHC y permitiendo la formación de los complejos con varias fosfinas hasta llegar al compuesto [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl].



Esquema V.8. Formación del complejo bisNHC-Ag(I) por la reacción de **2a** con PPh<sub>3</sub>.

Para complementar el estudio, se siguió la misma metodología para llevar a cabo la reacción entre AgCl y PPh<sub>3</sub>, con la finalidad de corroborar la formación del complejo [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl] en las reacciones anteriores. En la tabla V.7 se muestran los  $\delta$  de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}; en la primera adición de PPh<sub>3</sub> se observa una señal en 6.7 ppm para [Ag(PPh<sub>3</sub>)Cl], al adicionar el segundo equivalente de fosfina la señal cambia su desplazamiento a 5.4 ppm y se propone que se debe a la especie [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] y finalmente la señal se encuentra en 3.0 ppm debida a [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]. Ya que los valores de  $\delta$  son parecidos permiten corroborar que la fosfina está reaccionando con Ag en las tres reacciones y las diferencias en los  $\delta$  observados en cada reacción son debidos a los equilibrios que existen en cada reacción.

Finalmente se llevó a cabo la reacción del compuesto [Au(PPh<sub>3</sub>)Cl] con PPh<sub>3</sub>, utilizando una metodología similar. En los espectros de RMN de <sup>1</sup>H mostrados en la figura V.46, se observa un comportamiento similar que en las reacciones anteriores,

las señales de los protones del anillo aromático se corren a frecuencias menores. En el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  la señal para el complejo de partida se observó en 33.1 ppm y con el aumento de la fosfina se observó un corrimiento de su  $\delta$  hasta quedar finalmente en 20.8 ppm. Los cambios de desplazamiento químico se deben al aumento de  $\text{PPh}_3$  coordinadas al Au, formando el complejo  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ .

En base a lo anterior y considerando los  $\delta$  significativamente distintos de esta reacción en comparación con las anteriores, se confirma que en las reacciones de **4a** o **2a** con trifenilfosfina los fragmentos que reaccionan son los aniones cloroargentato y no los átomos de oro o plata del fragmento bis-NHC-M, lo que también comprueba la alta estabilidad de los cationes organometálicos de Ag y Au en estas reacciones. Esto se debe a que los ligantes carbénicos protegen muy bien al centro metálico impidiendo que reaccionen con otros ligantes, en cambio el átomo metálico en el anión  $[\text{AgCl}_2]^-$  se encuentra más disponible para interactuar con varias moléculas de  $\text{PPh}_3$  hasta formar al final el complejo de  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ .

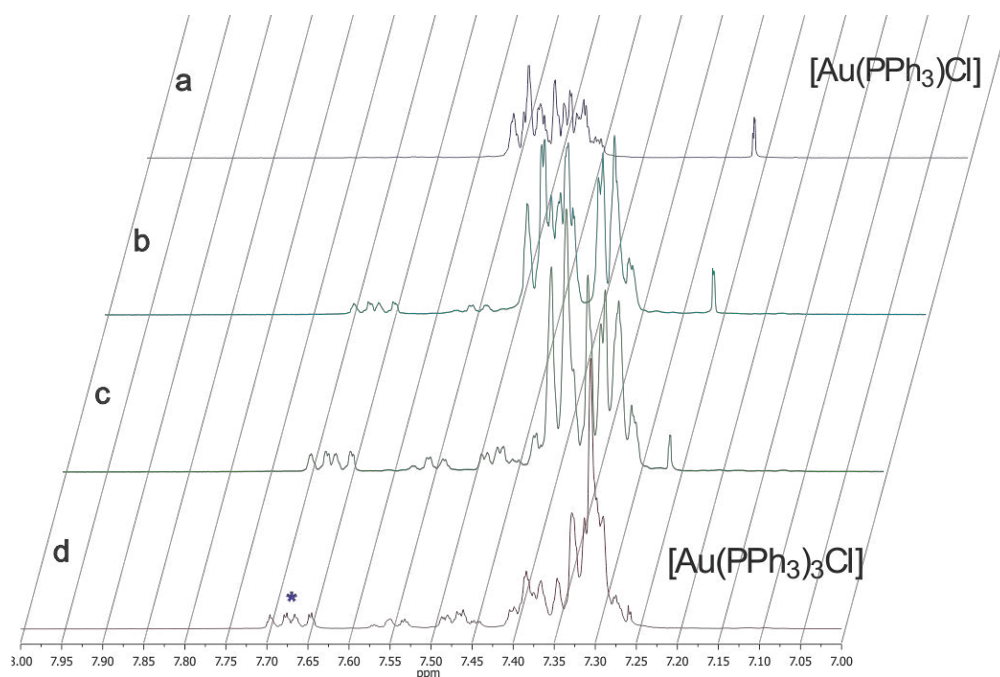


Figura V.46. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ , A) Sin  $\text{PPh}_3$  B) 1 eq. de  $\text{PPh}_3$  C) 2 eq. de  $\text{PPh}_3$  D) 3 eq. de  $\text{PPh}_3$ . Obtenido en  $\text{CDCl}_3$  a t. a.



## V.6 Análisis comparativo de datos espectroscópicos y cristalográficos de las series de compuestos a–d

### V.6.1 Comparación de bandas de vibración de IR

Los espectros de IR permiten observar las vibraciones existentes en los átomos de una molécula, por lo tanto, si se cambia la naturaleza y el ambiente químico de la misma, se ve reflejado en los movimientos de los átomos que las forman. Lo anterior se comprueba al comparar las bandas de IR entre 1800 y 500  $\text{cm}^{-1}$  como se observa en las siguientes figuras. En la tabla V.8, se resumen las frecuencias de vibración de bandas de IR seleccionadas, que permiten identificar las diferencias en las vibraciones moleculares de los compuestos, desde los líquidos iónicos usados como ligantes (**1a**, **1b**, **1c** y **1d**) hasta los complejos de Ag(I), Cu(I) y Au(I).

Tabla V.8. Comparación de bandas de IR seleccionadas para las series de compuestos a-b.

Compuesto	Frecuencias de vibración ( $\text{cm}^{-1}$ ) e intensidad				
	C=C	-C=N <sup>+</sup>	-C-N-	C=CH <sub>2</sub>	-C=CH-
<b>1a</b>	1645 (bd)	1167 (f)	–	950 (m)	–
<b>1b</b>	1659 (bd)	1164 (f)	–	920 (m)	–
<b>1c</b>	1634 (bd)	1163 (f)	–	–	874 (m)
<b>1d</b>	1628 (bd)	1160 (f)	–	920 (m)	–
<b>2a</b>	1645 (m)	–	1238 (f), 1200 (f)	934 (f)	–
<b>2b</b>	1658 (m)	–	1235 (f), 1193 (f)	907 (f)	–
<b>2c</b>	1630 (m)	–	1238 (f), 1210 (f)	–	850 (m)
<b>2d</b>	1673 (m)	–	1233 (f), 1187 (f)	914 (f)	–
<b>3a</b>	1642 (f)	–	1241 (m), 1194 (bd)	932 (m)	–
<b>3b</b>	1656 (f)	–	1235 (f), 1191 (f)	901 (m)	–
<b>3c</b>	1649 (f)	–	1239 (f)	–	853 (bd)
<b>3d</b>	1630 (f)	–	1238 (f)	912 (m)	–
<b>4a</b>	1645 (bd)	–	1245 (f), 1203 (f)	927 (f)	–
<b>4b</b>	1657 (m)	–	1238 (f), 1199 (f)	908 (m)	–
<b>4c</b>	1672 (bd)	–	1252 (m), 1208 (m)	–	847 (m)
<b>4d</b>	1628 (bd)	–	1237 (f),	915 (m)	–
<b>5d</b>	1627 (m)	–	1234 (f)	913 (f)	–



En la figura V.47 se muestran los espectros de infrarrojo de la serie de compuestos **a** (**1a**, **2a**, **3a** y **4a**), donde se pueden observar cambios en las frecuencias de vibración, principalmente en las que corresponden a las vibraciones del anillo de imidazol. En el espectro de **1a** (negro) se observan dos bandas para el anillo de imidazol una intensa en  $1167\text{ cm}^{-1}$  que pertenece al movimiento del enlace  $\text{C}=\text{N}^+$  y una banda en  $1645\text{ cm}^{-1}$  para el enlace  $\text{C}=\text{C}$ , pero cuando la sal de imidazolío se hace reaccionar con los diferentes metales la banda del enlace  $\text{C}=\text{N}^+$  ya no se observa, y en su lugar se observan dos bandas a frecuencias mayores que corresponden a la vibración de enlaces  $-\text{C}-\text{N}-$ , sus frecuencias se indican en la tabla V.8.

Los cambios anteriormente descritos se deben a que el imidazol está donando densidad electrónica hacia el centro metálico, lo que cambia su simetría y por ende el movimiento de sus átomos. De igual forma la banda del enlace  $\text{C}=\text{C}$  cambia su intensidad, siendo de mayor intensidad para los complejos **2a** y **3a** y de menor intensidad para **4a**.

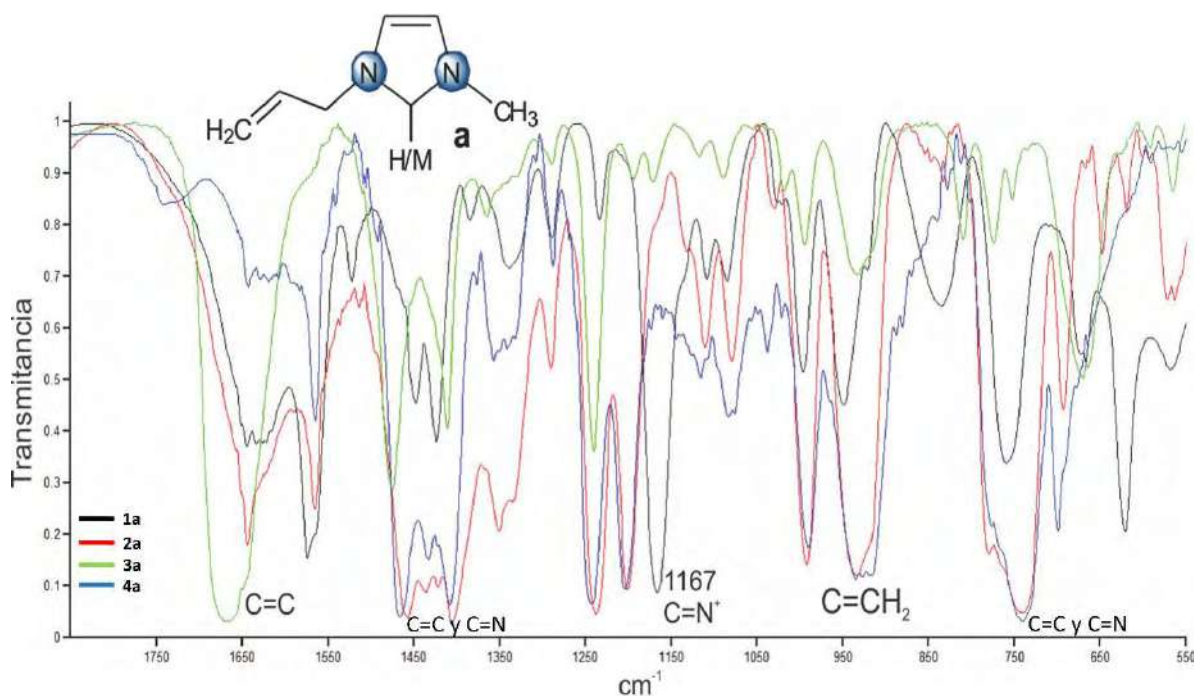


Figura V.47. Comparación de espectros de IR de los compuestos **1a** (negro), **2a** (rojo), **3a** (verde) y **4a** (azul).

En el caso de los compuestos de la serie **b** (**1b**, **2b**, **3b** y **4b**) se observa un comportamiento similar, la banda para el compuesto **1b** (figura V.48, espectro negro)

en  $1163\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}^+$ ) no se observa en los demás espectros por el cambio en la densidad electrónica del anillo, así mismo la banda  $\text{C}=\text{C}$  en  $1659\text{ cm}^{-1}$  aumenta de intensidad cuando se forman los complejos metálicos.

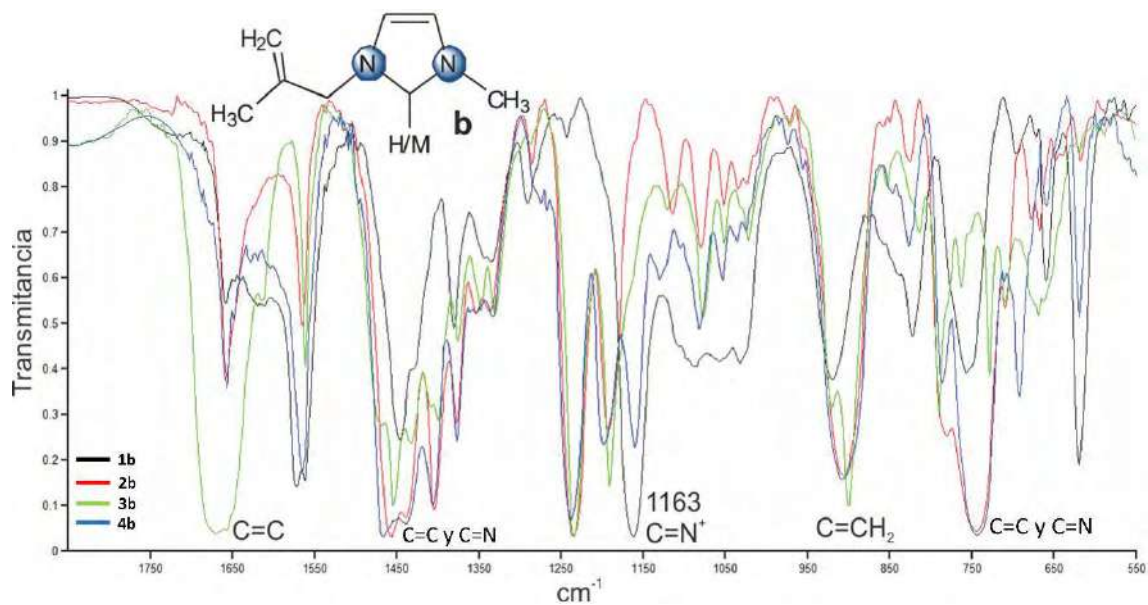


Figura V.48. Comparación de espectros de IR de los compuestos **1b** (negro), **2b** (rojo), **3b** (verde) y **4b** (azul).

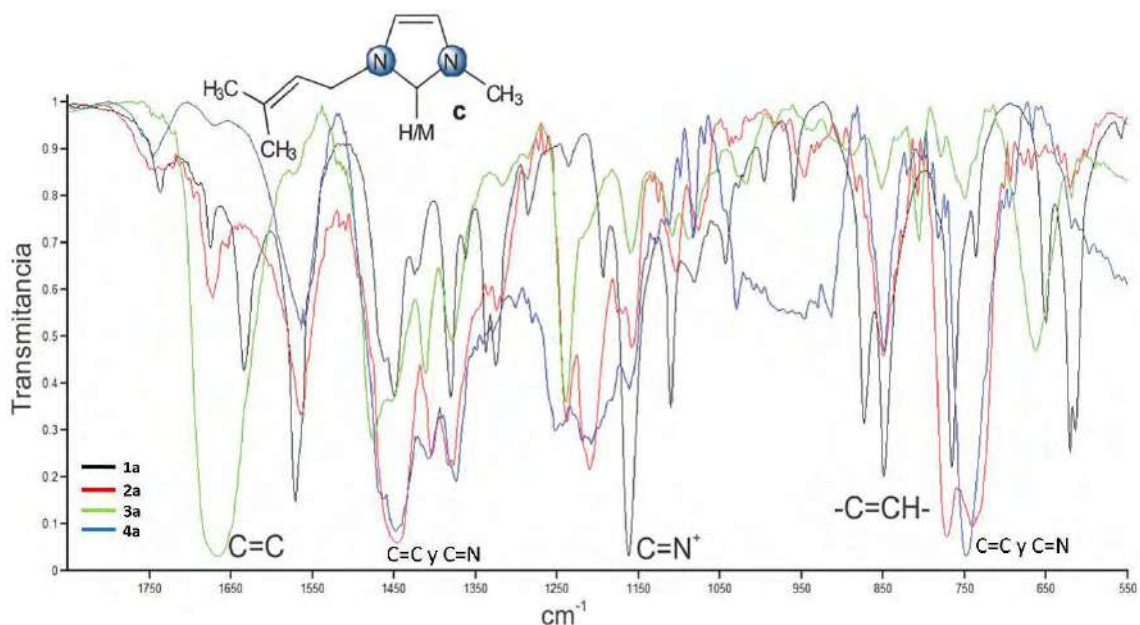


Figura V.49. Comparación de espectros de IR de los compuestos **1c** (negro), **2c** (rojo), **3c** (verde) y **4c** (azul).

De igual forma las bandas de los líquidos iónicos **1c** y **1d** de la vibración del anillo identificadas en  $1162\text{ cm}^{-1}$  (figura V.49, negro) y  $1660\text{ cm}^{-1}$  (figura V.50, negro) desaparecen al formar los complejos metálicos y se producen cambios en la intensidad de la banda de la vibración del enlace C=C del imidazol, que para los complejos **2c-4c**, **2d** y **3d** aumenta su intensidad, pero en los compuestos **4d** y **5d** ocurre lo contrario.

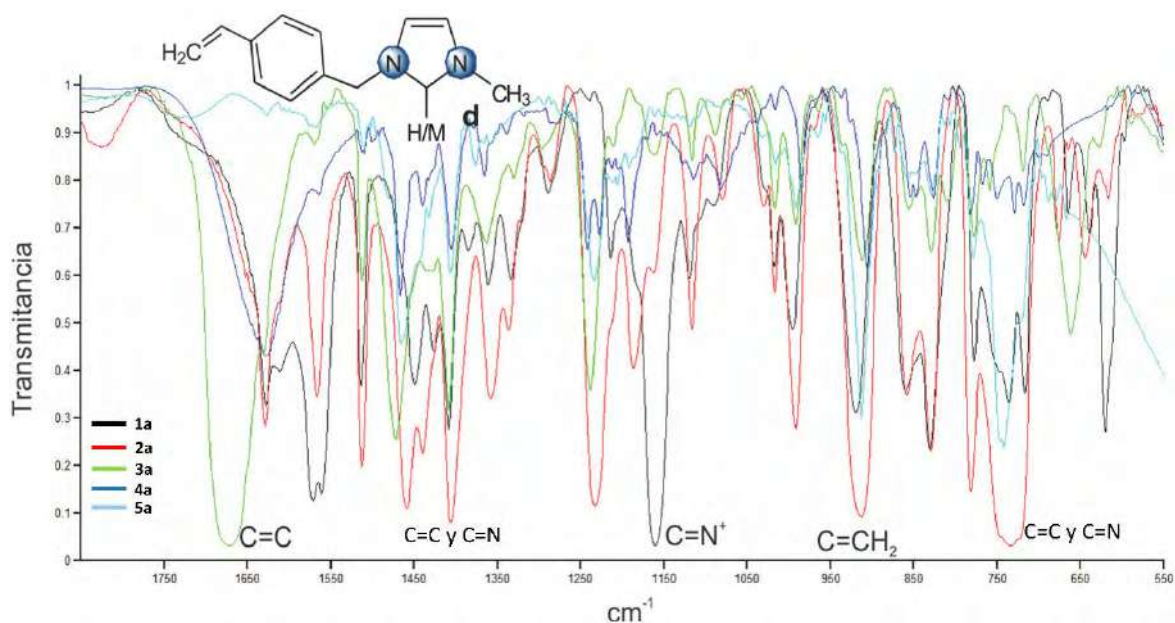


Figura V.50. Comparación de espectros de IR de los compuestos **1d** (negro), **2d** (rojo), **3d** (verde), **4d** (azul) y **5d** (azul claro).

En los espectros de todos los compuestos también es posible observar las bandas que corresponden a las vibraciones de estiramiento del anillo de imidazol entre  $1500\text{ cm}^{-1}$  y  $1350\text{ cm}^{-1}$ , y vibraciones fuera del plano por debajo de  $800\text{ cm}^{-1}$ . En las cuales se identifican cambios en la intensidad al formarse los complejos carbénicos.

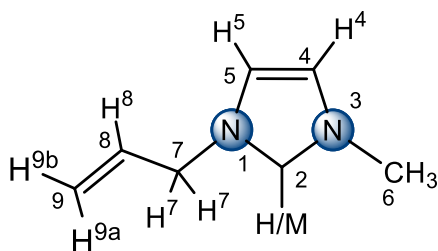
El comportamiento antes discutido se ha descrito con anterioridad durante la síntesis del líquido iónico **1d**, donde identifican la banda del nitrógeno cuaternario del imidazol en  $1157\text{ cm}^{-1}$  y del enlace alqueno en  $1665\text{ cm}^{-1}$ , que al formar el complejo la primera banda desaparece y la segunda aumenta su intensidad.<sup>[87]</sup>

### V.6.2 Comparación de $\delta$ de RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ de los compuestos a–d

De los datos obtenidos de la caracterización por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$  y J), es posible observar el cambio en la naturaleza química de los compuestos estudiados a través de esta información, cuando se encuentran como sales de imidazolio y cuando se coordinan como ligantes a diferentes centros metálicos formando complejos de tipo NHC-M.

Los desplazamientos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para la serie de compuestos “a” se muestran en la tabla V.9. En primer lugar se muestran los  $\delta$  del ligante [AMIm][Cl] donde se observa una señal a frecuencias altas para  $\text{H}^2$  en 10.78 ppm, esta señal ya no se observa en el resto de compuestos porque esta posición del imidazol se desprotona y genera la formación del carbeno metálico *N*-heterocíclico. Una vez formados los complejos carbénicos los cambios más notables de  $\delta$  se observan en los protones y carbonos del anillo de imidazol, observando sus señales a frecuencias menores, en comparación con la sal de imidazolio, por una protección paramagnética ejercida por los centros metálicos, este comportamiento se ha descrito en trabajos anteriores.<sup>[102]</sup>

Tabla V.9. Comparación de  $\delta$  de los compuestos sintetizados de la serie a.



	$\delta$ de RMN de $^1\text{H}$ (ppm)					$\delta$ de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ppm)			
	1a <sup>a</sup> CDCl <sub>3</sub>	2a <sup>a</sup> CDCl <sub>3</sub>	3a C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	4a CDCl <sub>3</sub>		1a <sup>a</sup> CDCl <sub>3</sub>	2a <sup>a</sup> CDCl <sub>3</sub>	3a C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	4a CDCl <sub>3</sub>
H <sup>2</sup>	10.78	–	–	–	C <sup>2</sup>	139.1	180.4	153.4	184.0
H <sup>4</sup>	7.48	7.02	5.48	7.13	C <sup>8</sup>	130.5	132.5	134.1	132.7
H <sup>5</sup>	7.33	6.96	5.65	7.07	C <sup>4</sup>	124.3	122.4	110.9	122.9
H <sup>8</sup>	6.00	5.89	5.58	6.05	C <sup>5</sup>	123.3	121.1	109.3	121.4
H <sup>9a</sup>	5.45	5.19	4.89	5.25	C <sup>9</sup>	122.2	119.7	117.0	119.4
H <sup>9b</sup>	5.44	5.27	4.87	5.33	C <sup>7</sup>	52.4	54.3	45.7	53.6
H <sup>7</sup>	5.00	4.67	3.95	4.93	C <sup>6</sup>	36.9	38.9	29.9	38.5
H <sup>6</sup>	4.11	3.80	2.76	4.00					

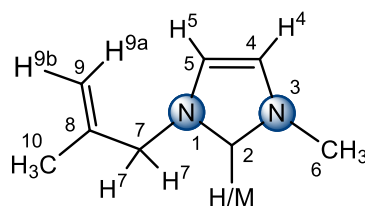
<sup>a</sup> Compuestos descritos anteriormente<sup>[25]</sup>

Es importante mencionar que los desplazamientos químicos de los complejos de cobre no se pueden comparar con los de Ag y Au debido a que se obtuvieron en un disolvente diferente, en este caso se usó C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ya que los disolventes clorados descomponen los compuestos de Cu.

En la literatura se pueden encontrar reportes que describen que los desplazamientos químicos del carbono carbénico (C<sup>2</sup>) de los complejos de cobre se ven afectados por el cambio de disolvente y las diferentes estructuras que el compuesto puede tener. Por ejemplo, se han descrito complejos mono-carbénicos de tipo [(NHC)CuX] (X= Cl, Br) con  $\delta$  de C<sup>2</sup> en 174.2 ppm, 178.7 ppm<sup>[30]</sup> y 172.1 ppm<sup>[81]</sup> obtenidos en CDCl<sub>3</sub>, también complejos de tipo [(NHC)Cu(aril)] en 176.9 ppm y 164.0 ppm<sup>[107]</sup> (en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) o complejos carbénicos con interacciones Cu-Cu y puentes de halógenos con un desplazamiento químico de 157.6 ppm<sup>[30]</sup> (en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

El  $\delta$  del carbono 2 del ligante cambia su desplazamiento considerablemente al unirse a los centros metálicos, cambia de 139.1 ppm en **1a**, aumentando a 180.4 ppm al coordinarse a Ag y a 184.0 ppm cuando forma el complejo de Au.

Tabla V.10. Comparación de  $\delta$  de los compuestos sintetizados de la serie **b**.



	$\delta$ de RMN de <sup>1</sup> H (ppm)						$\delta$ de RMN de <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} (ppm)				
	<b>1b<sup>a</sup></b> CDCl <sub>3</sub>	<b>2b<sup>a</sup></b> CDCl <sub>3</sub>	<b>3b</b> C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<b>4b</b> CDCl <sub>3</sub>	<b>10<sup>*</sup></b> C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>		<b>1b<sup>a</sup></b> CDCl <sub>3</sub>	<b>2b<sup>a</sup></b> CDCl <sub>3</sub>	<b>3b</b> C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<b>4b</b> CDCl <sub>3</sub>	<b>10<sup>*</sup></b> C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
H <sup>2</sup>	10.23	–	–	–	–	C <sup>2</sup>	137.6	180.3	153.6	184.6	185.9
H <sup>4</sup>	7.66	7.00	5.50	7.18	5.82	C <sup>8</sup>	137.6	140.1	140.8	140.4	142.1
H <sup>5</sup>	7.22	6.93	5.68	7.06	6.07	C <sup>4</sup>	123.9	122.4	111.0	123.2	120.5
H <sup>9a</sup>	4.86	4.90	4.66	5.01	4.68	C <sup>5</sup>	121.7	121.4	109.4	121.8	119.2
H <sup>9b</sup>	4.77	4.75	4.70	4.85	4.56	C <sup>9</sup>	116.7	115.0	112.5	114.9	123.8
H <sup>7</sup>	4.71	4.35	3.95	4.82	4.27	C <sup>7</sup>	55.0	57.7	49.0	57.2	56.2
H <sup>6</sup>	3.91	3.76	2.77	3.99	2.79	C <sup>6</sup>	36.3	38.8	29.9	38.6	36.6
H <sup>10</sup>	1.51	1.58	1.49	1.75	1.49	C <sup>10</sup>	19.4	19.8	19.8	20.1	22.8

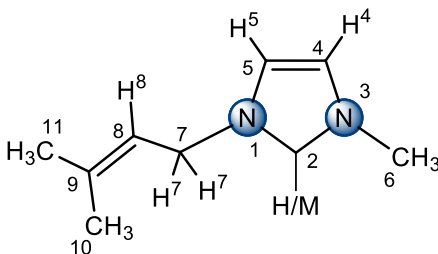
<sup>a</sup>Compuestos descritos anteriormente.<sup>[26]</sup>

\*Complejo SacNac-Cu-NHC (**10**), su síntesis y caracterización se describe en el apartado V.9

En la tabla V.10 se observan los desplazamientos químicos para la serie de compuestos “b”. El comportamiento concuerda con lo observado para los compuestos a, esta vez la señal del protón H<sup>2</sup> de la sal de imidazolio se observa en 10.23 ppm y el C<sup>2</sup> en 137.6 ppm, una vez formados los complejos metálicos no se observa la señal del protón dos y los C<sup>2</sup> aumentan su desplazamiento químico encontrándose ahora en 180.3 ppm para Ag, 153.6 ppm para Cu y 184.6 ppm para Au.

Las señales de los protones 4, 5, 6 y 7 que se encuentran cerca del átomo metálico también cambian su desplazamiento de acuerdo a la naturaleza del compuesto. Inicialmente en la sal de imidazolio se observan desplazados a frecuencias mayores por la desprotección que genera el anión cloro sobre el anillo de imidazol, al formarse el complejo **2b** las señales para estos compuestos disminuyen sus  $\delta$  por la protección que el metal da al ligante y finalmente en el compuesto **4b** las señales se observan a mayores frecuencias que en el complejo de plata pero menor que en **1b**, esto último se puede explicar porque el Au al verse afectado por el efecto relativista es un átomo de menor tamaño que el de plata y por lo tanto protege en menor medida al ligante.

Tabla V.11. Comparación de  $\delta$  de los compuestos sintetizados de la serie c.



	$\delta$ de RMN de <sup>1</sup> H (ppm)					$\delta$ de RMN de <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} (ppm)			
	<b>1c<sup>a</sup></b> CDCl <sub>3</sub>	<b>2c<sup>a</sup></b> CDCl <sub>3</sub>	<b>3c</b> C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<b>4c</b> CDCl <sub>3</sub>		<b>1c<sup>a</sup></b> CDCl <sub>3</sub>	<b>2c<sup>a</sup></b> CDCl <sub>3</sub>	<b>3c</b> C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<b>4c</b> CDCl <sub>3</sub>
H <sup>2</sup>	9.71	–	–	–	C <sup>2</sup>	136.3	179.6	153.5	183.6
H <sup>4</sup>	7.35	6.96	5.51	7.14	C <sup>9</sup>	141.8	139.4	136.4	139.3
H <sup>5</sup>	7.02	6.94	5.75	7.03	C <sup>4</sup>	123.5	122.3	110.8	123.1
H <sup>8</sup>	4.92	5.29	5.14	5.41	C <sup>5</sup>	121.1	120.9	109.1	121.0
H <sup>7</sup>	4.43	4.64	4.09	4.86	C <sup>8</sup>	115.3	118.7	120.5	118.8
H <sup>6</sup>	3.62	3.79	2.79	3.98	C <sup>7</sup>	46.7	49.7	41.0	49.2
H <sup>10</sup>	1.32	1.77	1.45	1.80	C <sup>6</sup>	36.0	39.0	29.9	38.6
H <sup>11</sup>	1.30		1.46	1.79	C <sup>11</sup>	25.2	25.9	25.5	25.9
					C <sup>10</sup>	17.8	18.5	17.7	18.5

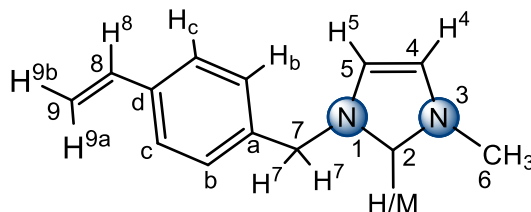
<sup>a</sup> Compuestos descritos anteriormente<sup>[26]</sup>



Por otra parte, en la tabla V.10 también se muestran los  $\delta$  para el compuesto **10**, el cual puede ser comparado con el complejo **3b** ya que ambos se obtuvieron en  $C_6D_6$ . Se puede ver que los desplazamientos químicos del complejo **10** son mayores, ya que el compuesto se forma por la coordinación de un ligante N,S- donador SacNac y un NHC, lo que afecta la naturaleza del ligante carbénico (ver sección V.9). En cambio, el compuesto **3b** tiene dos ligantes NHC unidos al centro metálico. Cabe mencionar que ambos compuestos son poco estables en solución.

En la serie de compuestos “c”, a pesar de tener un ligante aparentemente más voluminoso (ver sección V.7), el comportamiento en resonancia magnética nuclear es igual que en los compuestos anteriores, como se observa en la tabla V.11.

Tabla V.12. Comparación de  $\delta$  de los compuestos sintetizados de la serie d.



	$\delta$ de RMN de $^1H$ (ppm)						$\delta$ de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (ppm)				
	1d CDCl <sub>3</sub>	2d CDCl <sub>3</sub>	3d C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	4d CDCl <sub>3</sub>	5d CDCl <sub>3</sub>		1d CDCl <sub>3</sub>	2d CDCl <sub>3</sub>	3d C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	4d CDCl <sub>3</sub>	5d CDCl <sub>3</sub>
H <sup>2</sup>	11.06	–	–	–	–	C <sup>2</sup>	139.1	180.6	153.7	184.3	171.6
H <sup>c</sup>	7.42	7.39	7.13	7.32	7.39	C <sup>d</sup>	138.9	138.3	137.3	137.9	138.2
H <sup>b</sup>		7.20	7.05	7.19	7.28	C <sup>8</sup>	135.9	136.1	136.8	136.1	136.1
H <sup>4</sup>	7.23	6.97	5.44	7.07	6.92	C <sup>a</sup>	132.3	134.8	137.8	135.4	134.5
H <sup>5</sup>	7.17	6.92	5.60	7.00	6.87	C <sup>b</sup>	129.4	128.3	126.8	128.0	128.5
H <sup>8</sup>	6.68	6.69	6.51	6.65	6.68	C <sup>c</sup>	127.3	127.1	127.0	126.9	127.0
H <sup>9a</sup>	5.76	5.75	5.54	5.71	5.74	C <sup>4</sup>	123.1	122.4	111.1	123.1	122.4
H <sup>7</sup>	5.56	5.25	4.52	5.43	5.34	C <sup>5</sup>	121.5	121.2	109.3	121.8	120.5
H <sup>9b</sup>	5.30	5.28	5.27	5.26	5.27	C <sup>9</sup>	115.7	115.1	113.8	114.9	115.1
H <sup>6</sup>	4.07	3.84	2.77	3.96	3.84	C <sup>7</sup>	53.4	55.7	46.9	54.7	54.9
						C <sup>6</sup>	36.8	39.0	29.9	38.7	38.5

Un comportamiento similar en los  $\delta$  de RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$  es observado en la serie de compuestos “d”, tabla V.12. Pero en este caso es importante discutir las diferencias entre los compuestos **4d** y **5d**, ya que a pesar de que ambos contienen Au(I), sus desplazamientos químicos si se ven afectados, observando las señales de los protones 4, 5, 6 y 7 del compuesto **4d** a mayores frecuencias que las señales del

complejo **5d**. Lo que se explica gracias a la estructura de los compuestos, en el primer caso el compuesto contiene dos ligantes NHC unidos al metal, por lo que la densidad electrónica alrededor del metal se divide entre los dos ligantes orgánicos, teniendo un efecto de retrodonación menor.

En cambio en el compuesto **5d** que contiene un sólo ligante NHC y un ligante Cl, que es un átomo electronegativo y tiene la característica de ser un ligante donador  $\sigma$  y donador  $\pi$ , el átomo de oro tiene mayor densidad electrónica para donar hacia el ligante NHC, por lo que los protones se protegen más, observándose a frecuencias menores. De igual forma se observa un cambio en los desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$ , identificando el cambio principalmente en el carbono 2, que se observa en 184.3 ppm para compuestos [bis-NHC-Au] $^+$  y en 171.6 ppm para el complejo NHC-Au-Cl.

La señal del  $\text{C}^2$  en complejos carbénicos es de gran importancia ya que proporciona información acerca de la naturaleza de los compuestos e incluso permite identificar el metal en el compuesto, por ejemplo, en las sales de imidazolio este carbono se encuentra entre 139.0 y 136.0 ppm, pero al formarse los complejos de plata la señal se observa en 180.0 ppm en todos los compuestos, en 184.0 ppm para los complejos de oro y en 153.0 ppm en los complejos de cobre (no se debe olvidar el cambio de disolvente en estos compuestos), siempre y cuando sean compuestos con bis-NHC, ya que en especies mono-NHC los  $\delta$  se observan a menores frecuencias.

Es importante resaltar que en los complejos no se observa un acoplamiento del carbono 2 con el átomo metálico como se ha descrito en la literatura,<sup>[101]</sup> es decir, que la señal de  $\text{C}^2$  se observa como una señal simple (un poco ancha) en todos los casos, debido a que los ligantes NHC utilizados son poco voluminosos y con sustituyentes flexibles que no impiden el movimiento libre alrededor del enlace C–M.

### V.6.3 Comparación de datos cristalográficos de la serie de compuestos b

Los datos cristalográficos son de gran importancia ya que a partir de ellos se obtienen los modelos de las estructuras moleculares de los compuestos, por esta razón es importante identificar las diferencias en distancias y ángulos de enlaces provocados



por la coordinación de los ligantes a metales del grupo 11. En la figura V.51, se muestra la numeración de los átomos en las estructuras moleculares para facilitar el análisis de los datos. Cabe aclarar que solo fue posible obtener cristales para su estudio por difracción de rayos X para los compuestos  $[\text{PMIm}][\text{PF}_6]$  **1b'**,  $[(\text{PMIm})_2\text{Ag}-\text{AgCl}_2]_2$  **2b**<sup>[26]</sup> y  $[(\text{PMIm})_2\text{Au}-\text{AgCl}_2]_2$  **4b**, los compuestos cristalizaron en una celda triclínica con un grupo espacial P-1.

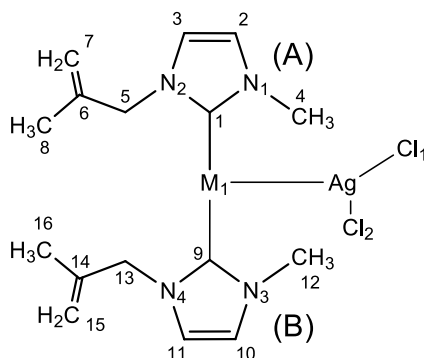


Figura V.51. Numeración del monómero en las estructuras de rayos X, se etiquetan los anillos para identificar sus datos correspondientes en la tabla V.13.

En primer lugar, se pueden comparar las distancias de enlace del anillo de imidazol, observando que existe un alargamiento de los enlaces C1-N de 1.33 Å y 1.31 Å en **1b'** a 1.35 Å aproximadamente en los complejos, esto es provocado por la compartición de electrones hacia el metal lo que provoca una deslocalización electrónica de la densidad de los átomos de nitrógeno.

Una vez formados los complejos carbénicos se observa que tienen estructuras diméricas análogas, donde dos ligantes NHC se coordinan a un átomo metálico y este a su vez forma un enlace con el anión  $[\text{AgCl}_2]^-$ . En el caso del compuesto **2b** se observan las distancias Ag–Ag de 2.957 (14) Å, C1–Ag1 2.096 (10) Å y C9–Ag1 2.080 (11) Å, las cuales disminuyen en **4b**, como se observa en la tabla V.13. Esto es provocado porque el átomo de oro presenta el efecto relativista que provoca que sea de menor tamaño que el átomo de plata. Además los átomos de plata no favorecen la donación de electrones  $\pi$  hacia el ligante, por lo que el enlace Ag–C se alarga, lo que los hace más reactivos y permite que sean usados como agentes de transmetalación, como se comprobó en esta tesis.

Tabla V.13. Comparación de distancias ( ) y ángulos (°) de enlace de los compuestos **1b'**, **2b** y **4b**.

Comp.	1b'		2b <sup>a</sup>		4b	
M-M	-		Ag2-Ag1	2.941 (16)	Au1-Ag1	2.906 (2)
C-M (A)	-		C1-Ag2	2.044 (5)	C1-Au1)	2.016 (2)
C-M (B)	-		C9-Ag2	2.042 (5)	C9-Au1	2.015 (2)
C-N (A)	C1-N1	1.33 (4)	C1-N1	1.35 (6)	C1-N1	1.35 (3)
	C1-N2	1.31 (4)	C1-N2	1.36 (6)	C1-N2	1.35 (3)
	C2-N1	1.36 (4)	C2-N1	1.37 (7)	C2-N1	1.38 (3)
	C3-N2	1.38 (4)	C3-N2	1.37 (7)	C3-N2	1.38 (3)
C-N (B)	-		C9-N3	1.35 (7)	C9-N3	1.35 (3)
	-		C9-N4	1.35 (7)	C9-N4	1.35 (3)
	-		C10-N3	1.38 (8)	C10-N3	1.38 (3)
	-		C11-N4	1.36 (8)	C11-N4	1.38 (3)
C=C (A)	1.35 (4)		1.34 (8)		1.34 (4)	
C=C (B)	-		1.33 (10)		1.35 (3)	
C-M-C	-		170.9 (19)		175.5 (8)	
N-C-N (A)	109.0 (3)		103.6 (4)		104.9 (19)	
N-C-N (B)	-		103.8 (5)		104.5 (18)	

<sup>a</sup>Compuesto [(PMLm)Ag-AgCl<sub>2</sub>] descrito anteriormente.<sup>[26]</sup>

En base a lo anterior se esperaría que la distancia del compuesto de cobre **3b** análogo a los aquí descritos tuviera distancias menores ya que el Cu favorece la retrodonación de electrones, siguiendo la tendencia en distancias de enlace Cu < Au < Ag, esto en base a lo ya reportado en la literatura.<sup>[33]</sup>

También es posible hacer un análisis de los ángulos de enlace; en primer lugar, se observa el ángulo formado por N-C-N que en el caso de la sal de imidazolio se observa de 109.0°, pero en los complejos se tiene un ángulo menor, 105° aproximadamente. Esto provocado por la unión del carbono 2 del imidazol al metal, lo que alarga los enlaces del carbono con los nitrógenos para disminuir los efectos estéricos al estar más lejos del metal.

Por otra parte, en la tabla V.12 se muestra el ángulo C-Ag1-C de 171.7° y C-Au1-C de 175.8°, el ángulo es mayor en el complejo **4b** porque el enlace Au1-Ag1 es más corto y ambos anillos se alejan del anión cloroargentato por efectos estéricos. Por ende, los ángulos en complejos bis-NHC-M del grupo 11 siguen la tendencia de Cu > Au > Ag, regida por el tamaño de los átomos.

### V.7 Cálculo de %V<sub>bur</sub> de los ligantes carbénicos

Se ha descrito que una forma de estudiar la estabilidad de los complejos carbénicos sintetizados es mediante el cálculo de %V<sub>bur</sub> (buried volume) o porcentaje de volumen de enterramiento, que nos da información del impedimento estérico que ejerce el carbeno *N*-heterocíclico al centro metálico.<sup>[20]</sup>

La metodología utilizada se siguió de acuerdo a lo reportado en la literatura,<sup>[22]</sup> y consiste en usar los datos cristalográficos de los complejos NHC-Ag **2a** y **2b** para generar las matrices de los ligantes estudiados, con lo que se llevaron a cabo cálculos de tipo DFT para obtener las optimizaciones de geometría de los cuatro carbenos metálicos. Para fines del cálculo teórico se utilizan las estructuras de las especies mono-carbénicas (NHC-Ag-Cl) mostradas en la figura V.52, utilizando el programa gaussian 09 y el funcional BP86 con una base TZVP. Con las geometrías obtenidas se usó el programa SambVca<sup>[22]</sup> para hacer el cálculo y obtener el porcentaje de volumen que el carbeno ocupa dentro de la esfera del posible complejo.

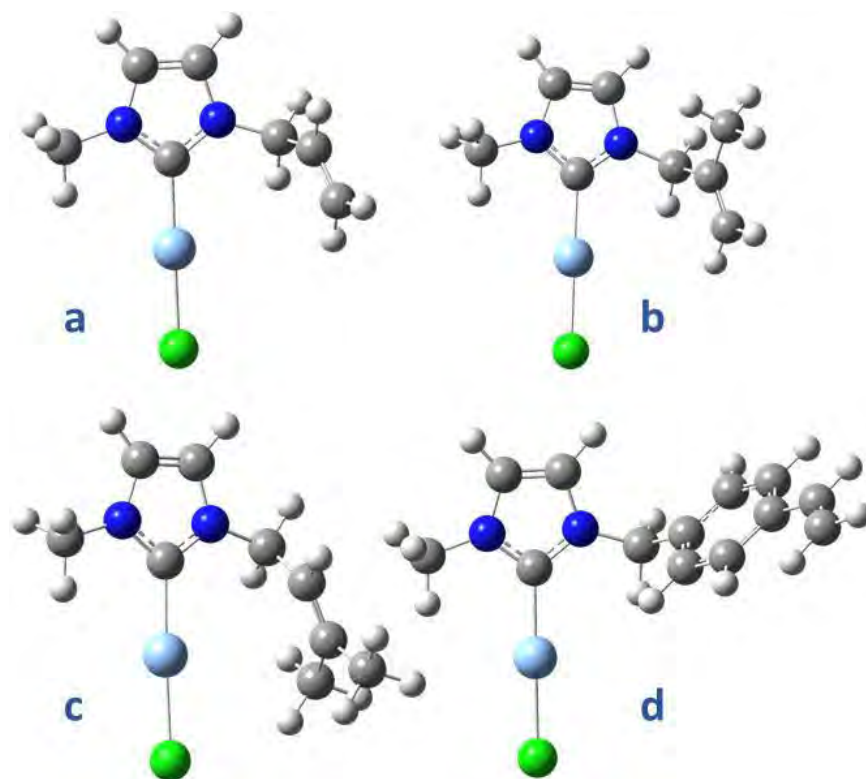
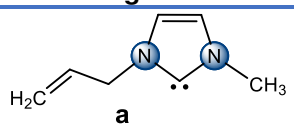
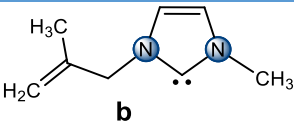
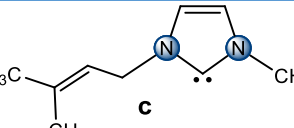
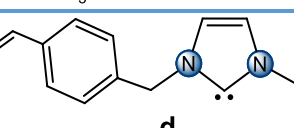


Figura V.52. Geometría optimizada de los carbenos metálicos **a**, **b**, **c** y **d**.

En la tabla V.14 se indican los porcentajes de enterramiento obtenidos. Es importante resaltar que a mayor  $\%V_{bur}$ , el impedimento estérico del carbeno es mayor y por lo tanto aumenta la estabilidad del complejo metálico. Esto se ve reflejado en la reactividad de los compuestos, por lo que carbenos NHC con porcentajes menores son más reactivos y sus productos se obtienen en rendimientos mayores, ejemplo de ello es que los compuestos obtenidos con rendimientos mayoritarios contienen en su estructura los carbenos **a** y **d**, a diferencia del carbeno **c** a partir del cual se obtienen compuestos en menor rendimiento.

Tabla V.14.  $\%V_{bur}$  calculado para los carbenos **a**, **b**, **c** y **d**.

Ligante	$\%V_{bur}$
 <p><b>a</b></p>	27.7
 <p><b>b</b></p>	29.0
 <p><b>c</b></p>	33.7
 <p><b>d</b></p>	26.4

El cálculo de  $\%V_{bur}$  del carbeno **a** mostró un valor de 27.2, generado principalmente por los sustituyentes en los átomos de nitrógeno orientados hacia el átomo metálico, como se observa en la figura V.53. Además, se muestra el gráfico con código de color del mapeo del impedimento estérico, donde el punto mayor es ocupado por el metileno del grupo alqueno.

El carbeno **b** que contiene un grupo metilo en la posición dos del sustituyente, como se observa en la figura V.53, provoca un aumento del impedimento estérico ejercido al centro metálico y por ende tiene un mayor valor de  $\%V_{bur}$ . En la parte derecha de la figura V.53 se muestra el mapeo del impedimento estérico observado a través del eje z, observando de color amarillo el punto más cercano al átomo metálico y que se observa mayor que en **a**.

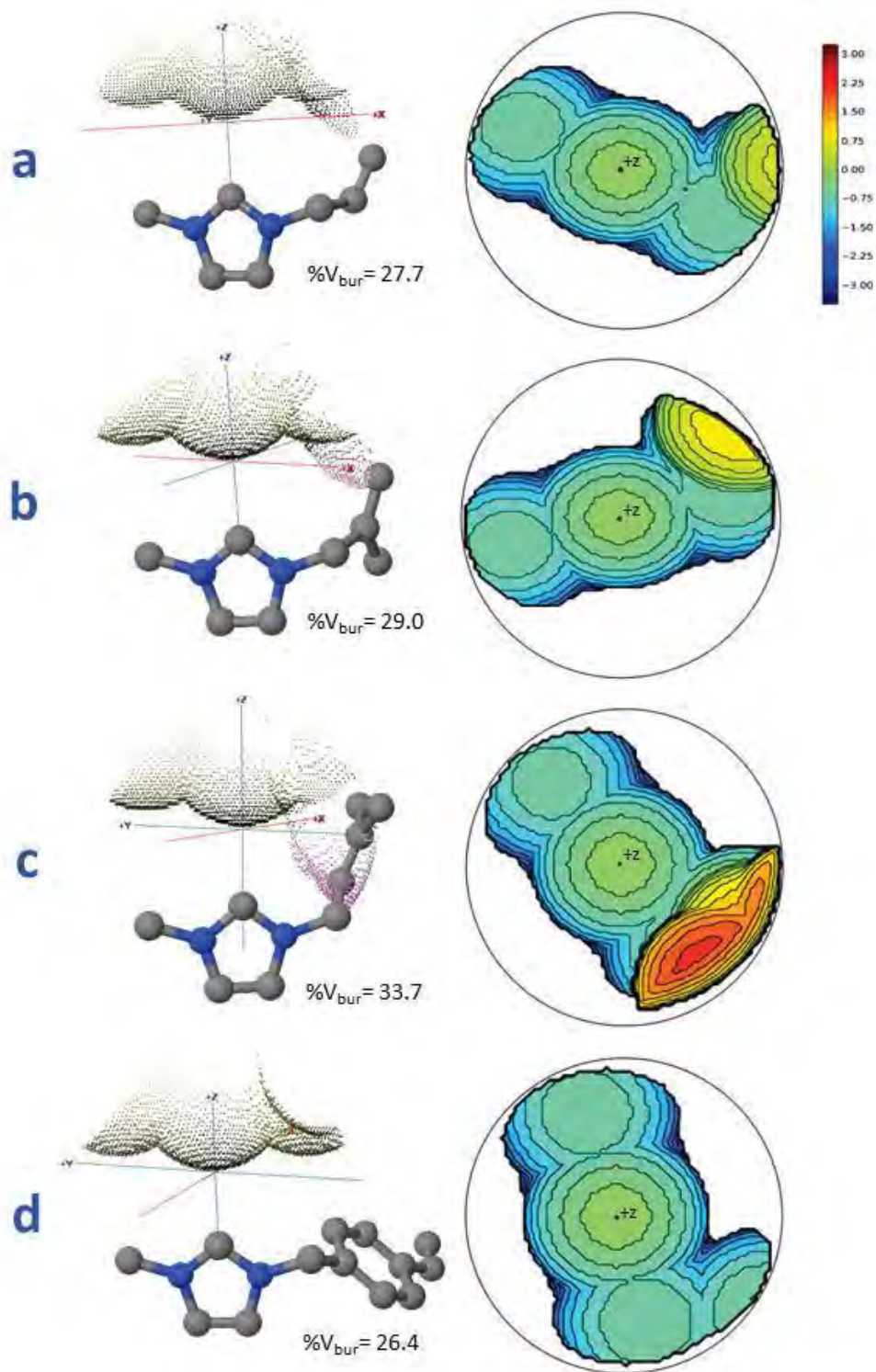


Figura V.53. Mapeo del impedimento estérico de los carbenos metálicos **a**, **b**, **c** y **d** para el cálculo del  $\%V_{bur}$ .

En el caso del carbeno **c**, que contiene un grupo  $-\text{CH}_3$  más, se observa un aumento del  $\%V_{\text{bur}}$  provocado por un mayor número de átomos en el sustituyente, que al tener mayor número de átomos puede ocupar un mayor volumen de la esfera, figura V.53. El gráfico del mapeo estérico muestra ahora un área color rojo, lo que confirma que el impedimento ejercido por los sustituyentes es mayor que en los carbenos **a** y **b**.

Por último, en la figura V.53 se muestra el comportamiento del carbeno **d**, el cual a pesar de tener un sustituyente de mayor tamaño que los compuestos anteriores tiene un  $\%V_{\text{bur}}$  de 26.4, ya que en la conformación más estable del compuesto el sustituyente se dirige al lado contrario del átomo metálico y por lo tanto la ocupación dentro de la esfera es menor. Lo anterior se confirma observando el gráfico del mapeo de impedimento estérico observado en la figura V.53, en donde el punto más cercano al átomo de plata es el carbono 2 del imidazol y no los átomos del sustituyente vinilbencilo.

## V.8 Síntesis de compuestos poliméricos

Ya que uno de los objetivos iniciales de este proyecto era probar el potencial uso de estos complejos organometálicos del grupo 11 con ligantes NHC insaturados como materias primas para la formación de compuestos macromoleculares, es que se llevaron a cabo pruebas de reactividad con los compuestos que contienen alquenos terminales en su estructura (**1a**, **1b**, **1d**, **2b**, **2d** y **4d**), para la polimerización de éstos. Sin embargo, solo se obtuvieron resultados favorables en el caso de la serie de compuestos **d** (el complejo **3d** no se estudió debido a su baja estabilidad).

Así, la síntesis de los compuestos poliméricos se realizó vía radicales libres mediante un mecanismo de adición en cadena, usando como iniciador azobisisobutironitrilo (AIBN), con una activación térmica en microondas, basando la metodología en reportes previos.<sup>[103]</sup>

Por lo tanto, los compuestos **1d**, **2d** y **4d** se hicieron reaccionar con AIBN bajo las condiciones que se indican en la tabla V.15. Como producto en las tres reacciones se obtuvieron sólidos de baja solubilidad en disolventes orgánicos (diclorometano, cloroformo y acetona), que corresponden a los compuestos macromoleculares

etiquetados como **7** (derivado de la sal de imidazolio), **8** (derivado del complejo de Ag) y **9** (derivado del complejo Au-Ag), que fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas, análisis térmicos (DSC y TGA) y por técnicas de rayos X (WAXS y SEM-EDX).

Tabla V.15. Condiciones usadas para las reacciones de polimerización.

Monómero	Activación	Iniciador	Temperatura (°C)	Estequiometría (Inic.-Reactivo)	Disolvente
<b>1d</b>	Térmica, Microondas	AIBN	65-70	1:100	1,2-dicloroetano
<b>2d</b>	Térmica, Microondas	AIBN	65-70	1:22	1,2-dicloroetano
<b>4d</b>	Térmica, Microondas	AIBN	65-70	1:28	1,2-dicloroetano

### V.8.1 Caracterización por IR de los compuestos **7**, **8** y **9**

Los espectros de IR para los compuestos poliméricos mostraron las bandas de vibración de enlaces C-H de fragmentos aromáticos y alifáticos en frecuencias altas, como se observa en la tabla V.16. También se identifican las bandas vibracionales de enlaces C=C y C=N, así como la banda de vibración de estiramiento de los protones del anillo de imidazol en  $1160\text{ cm}^{-1}$  en el compuesto **7**, pero esta banda en los compuestos **8** y **9** cambia su forma y frecuencia; lo que nos da evidencia de que el anillo de imidazol se mantiene desprotonado en la posición dos manteniendo la coordinación del carbeno al fragmento metálico.

Haciendo una comparación con las bandas de vibración de los compuestos de partida **1d**, **2d** y **4d**, en este caso no se observan las bandas características para los enlaces  $\text{-C=CH}_2$ , que se observan alrededor de  $900\text{ cm}^{-1}$  en los carbenos metálicos. Lo que confirma que el alqueno reaccionó formando los compuestos macromoleculares mediante una reacción radicalaria en cadena.

En la figura V.54 se muestra una comparación del espectro de IR de **1d** y de los polímeros. En el espectro de **1d** (negro) es posible identificar la banda intensa en  $1160\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración del enlace  $\text{C=N}^+-$  con nitrógeno cuaternario y que es posible observarla en el compuesto **7** debido a que contiene la sal de imidazolio en su estructura. En el caso del polímero **8** no es posible identificar la banda de vibración,



lo que permite proponer que se mantiene la coordinación del carbeno a hacia Ag y no existe ninguna molécula de **1d** formando el copolímero. En el espectro de **9** si es posible identificar esa banda de vibración, pero con una intensidad menor, por lo que uno de los componentes del copolímero puede tener enlaces de esa naturaleza (C=N-).

Tabla V.16. Bandas de vibración de los compuestos **7**, **8** y **9**.

Compuesto	IR $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
<b>7</b>	3148-3020 (m, st, C-H <sub>ar</sub> ), 2946-2850 (m, st, C-H), 1642 (m, C=C), 1560 (m, st, C=N), 1515 (m, C=C <sub>ar</sub> ) 1452-1421 (m, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1208 (bd, C-N), 1160 (f, C-N), 858-663 (f, $\delta$ ( $\gamma$ ), C=C y C=N).
<b>8</b>	3150-3020 (bd, st, C-H <sub>ar</sub> ), 2942-2850 (bd, st, C-H), 1618 (bd, C=C), 1560 (bd, st, C=N), 1517 (bd, C=C <sub>ar</sub> ) 1456-1403 (m, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1225 (m, C-N), 1184 (m, C-N), 860-740 (f, $\delta$ ( $\gamma$ ), C=C y C=N).
<b>9</b>	3150-3020 (bd, st, C-H <sub>ar</sub> ), 2940-2852 (bd, st, C-H), 1618 (bd, C=C), 1562 (bd, st, C=N), 1517 (bd, C=C <sub>ar</sub> ) 1480-1418 (m, st ( $\gamma$ ), C=C y C=N), 1241 (m, C-N), 1160 (m, C-N), 850-695 (f, $\delta$ ( $\gamma$ ), C=C y C=N).

ar, aromático; st, estiramiento;  $\delta$ , deformación;  $\gamma$ , esqueleto del anillo; bd, banda débil; m, medio; f, fuerte.

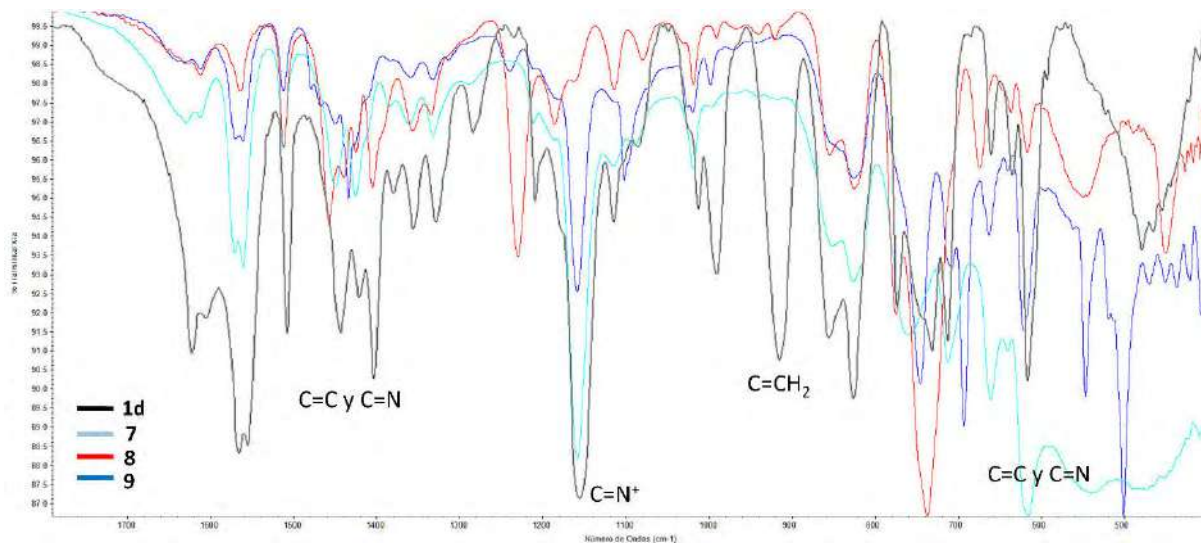


Figura V.54. Comparación de espectros de IR entre 1700 cm<sup>-1</sup> y 400 cm<sup>-1</sup> de los compuestos poliméricos **7** (azul claro), **8** (rojo) y **9** (azul), y de la sal de imidazolio **1d** (negro).



### V.8.2 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **7**, mostrado en la figura V.55, se observan la señal para  $\text{H}^2$  en 10.08 ppm, la señal de los protones del anillo aromático en 7.59 ppm, una señal en 6.38 ppm para los protones  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^5$ , así como las señales de  $\text{H}^7$  en 5.58 ppm y  $\text{H}^6$  en 3.86 ppm. A frecuencias bajas se asigna una señal ancha para los protones  $\text{H}^8$  y  $\text{H}^9$  en 1.40 ppm, que en comparación con el compuesto de partida **1d** ( $\delta \text{H}^9 = 5.76$  y  $5.30$  ppm) tiene un desplazamiento menor, ya que a partir de ese carbono se forma la cadena polimérica y ya no presenta un enlace doble. El espectro muestra señales anchas provocadas por la naturaleza polimérica del compuesto, pero también es posible identificar señales de materia prima que no reaccionó y que no se pudo retirar con lavados de distintos disolventes.

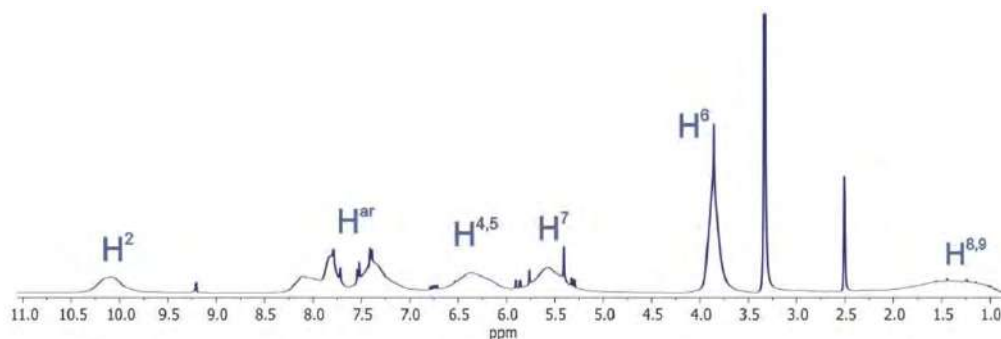


Figura V.55. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **7**, obtenido en  $\text{DMSO-d}_6$  a t. a.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **8**, figura V.56, al igual que en el espectro antes descrito, muestra un conjunto de señales anchas que se asignaron para los protones del anillo aromático en 7.43 ppm, los protones del imidazol 4 y 5 en 7.01 ppm,  $\text{H}^7$  en 5.33 ppm y  $\text{H}^6$  en 3.82 ppm; finalmente se asignó una señal en 1.24 ppm para los protones  $\text{H}^8$  y  $\text{H}^9$ .

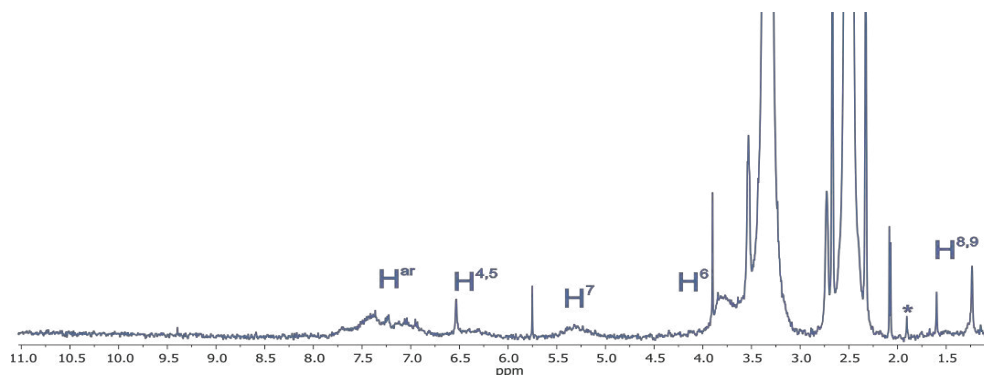


Figura V.56. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **8**, obtenido en  $\text{DMSO-d}_6$  a t. a.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **9**, figura V.57, se asignaron las señales para los protones del anillo aromático en 7.39 ppm, los protones del imidazol 4 y 5 en 6.99 ppm,  $\text{H}^8$  en 6.37 ppm,  $\text{H}^7$  en 5.27 ppm y  $\text{H}^6$  en 3.73 ppm; finalmente se asignó una señal en 1.30 ppm para los protones  $\text{H}^8$  y  $\text{H}^9$ .

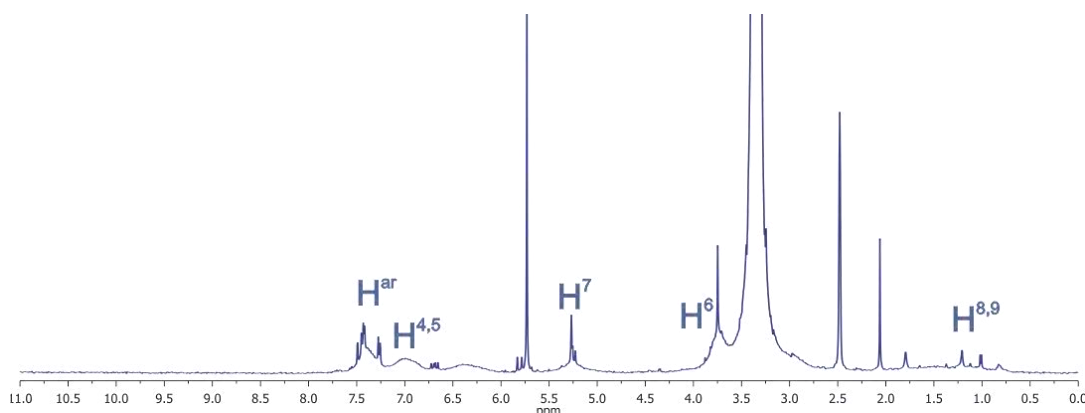


Figura V.57. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **9**, obtenido en  $\text{DMSO-d}_6$  a t. a.

En los espectros de los compuestos poliméricos **8** y **9** se pueden observar señales a frecuencias bajas entre 1-2 ppm, que podrían ser relacionadas a fragmentos orgánicos derivados de la pérdida de fragmentos imidazólicos y por lo tanto también de la pérdida de fragmentos metálicos a lo largo de la cadena del polímero, lo que permitiría pensar en un material polimérico heterogéneo con cadenas que pueden tener la presencia o no de los metales empleados.

### V.8.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

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

En la figura V.58 se muestra la gráfica de DSC del compuesto **7**, donde fue posible identificar una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en  $163.8\text{ }^\circ\text{C}$ , no se observa la exoterma de la temperatura de cristalización lo que indica que se trata de un material amorfo. El valor alto de  $T_g$  hace referencia de que se tiene un material con peso molecular grande o un compuesto con muchas ramificaciones.

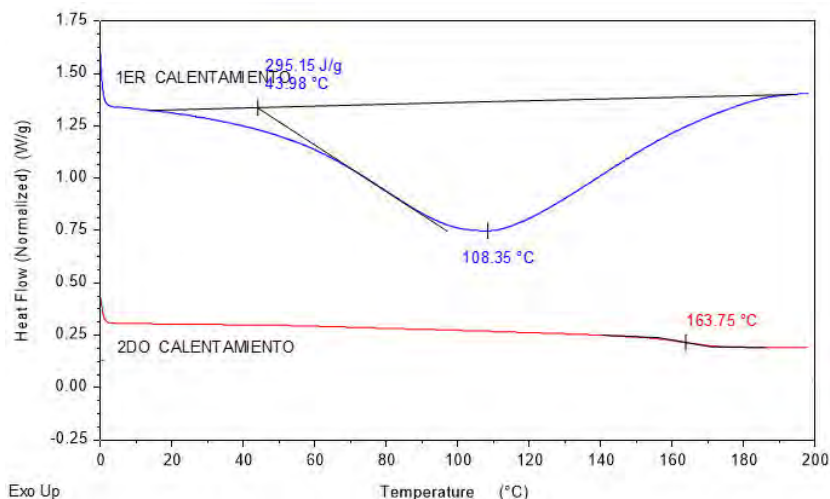


Figura V.58. Determinación de  $T_g$  del compuesto **7**.

La DSC del compuesto **8** se observa en la figura V.59, donde es posible identificar solo una  $T_g$  en 162.6 °C y nuevamente no se observa la temperatura de cristalización ( $T_c$ ). En comparación con el polímero orgánico **7**, la temperatura de transición vítrea disminuye aproximadamente 1 °C, debido probablemente a que en este caso se tienen la presencia de fragmentos metálicos coordinados a la cadena del polímero.

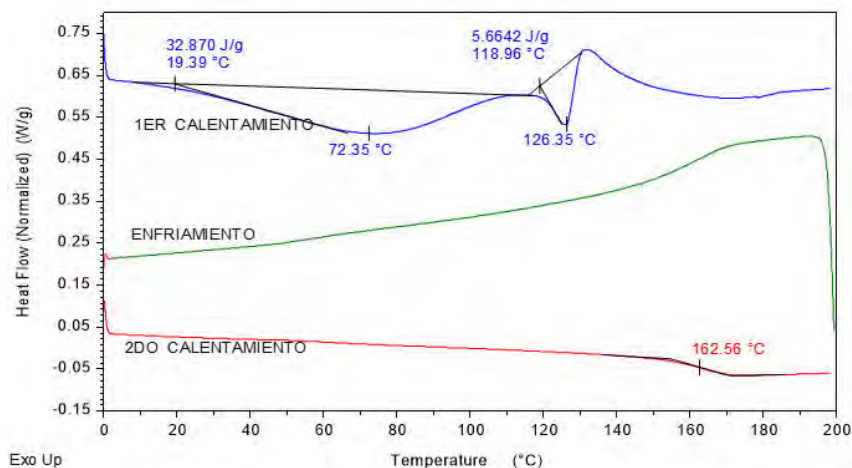


Figura V.59. Determinación de  $T_g$  del compuesto **8**.

En la figura V.60 se observa la DSC para el compuesto **9**, donde se pueden observar dos distintas  $T_g$ , lo que sugiere que se tiene una mezcla de compuestos poliméricos, uno que es orgánico y con pesos moleculares bajos que corresponde a la  $T_g$  en 60.6 °C y el otro con una  $T_g$  en 137.5 °C para un material con peso molecular bajo, pero

con átomos metálicos en su estructura. El valor significativamente menor de temperatura de transición vítrea, en comparación con los compuestos **7** y **8**, se debe a que el material probablemente presenta cadenas poliméricas de menor tamaño.

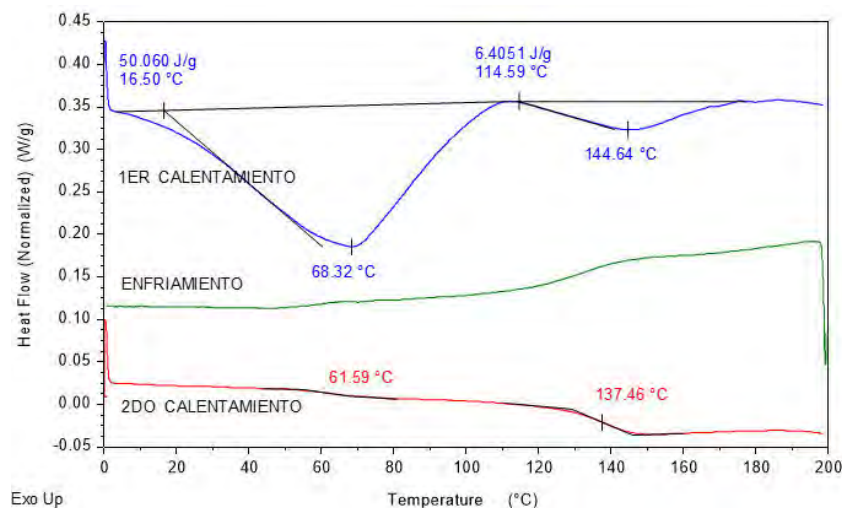


Figura V.60. Determinación de  $T_g$  del compuesto **9**.

#### V.8.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Con la finalidad de completar la caracterización térmica de los compuestos poliméricos se realizó un análisis termogravimétrico, que consiste en monitorear la variación de masa de la muestra en función de la temperatura que se le aplica bajo una atmósfera inerte.<sup>[104]</sup> Este estudio se realizó en los compuestos **7**, **8** y **9** utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C por min hasta alcanzar 800 °C bajo una atmósfera de nitrógeno.

En el caso del polímero orgánico **7** se usó una muestra de 3.84 mg y se observan cinco etapas en el estudio gravimétrico (figura V.61). En la primera etapa se observa la pérdida de agua y los restos de disolventes orgánicos que pueda contener la muestra, que equivalen a un porcentaje de masa de 9.46%. En la segunda fase se logra la pérdida de algunos grupos estructurales, CO y CO<sub>2</sub> (16.31%). También se observa el desprendimiento de fragmentos orgánicos pequeños y anillos aromáticos en la etapa tres (15.34%), con una temperatura de 337.6 °C. En la etapa cuatro la muestra alcanza alrededor de 450 °C, en donde se observa la degradación de las cadenas largas del polímero (40.22%); temperatura similar a la del poliestireno puro, que tiene una

temperatura de degradación entre 350 °C y 400 °C, con lo que se puede afirmar que el compuesto **7** tiene mayor estabilidad térmica en comparación con el poliestireno.<sup>[86]</sup> Finalmente, en la última etapa se logra la degradación del material remanente, sin observar residuos de carbono o materiales inorgánicos.

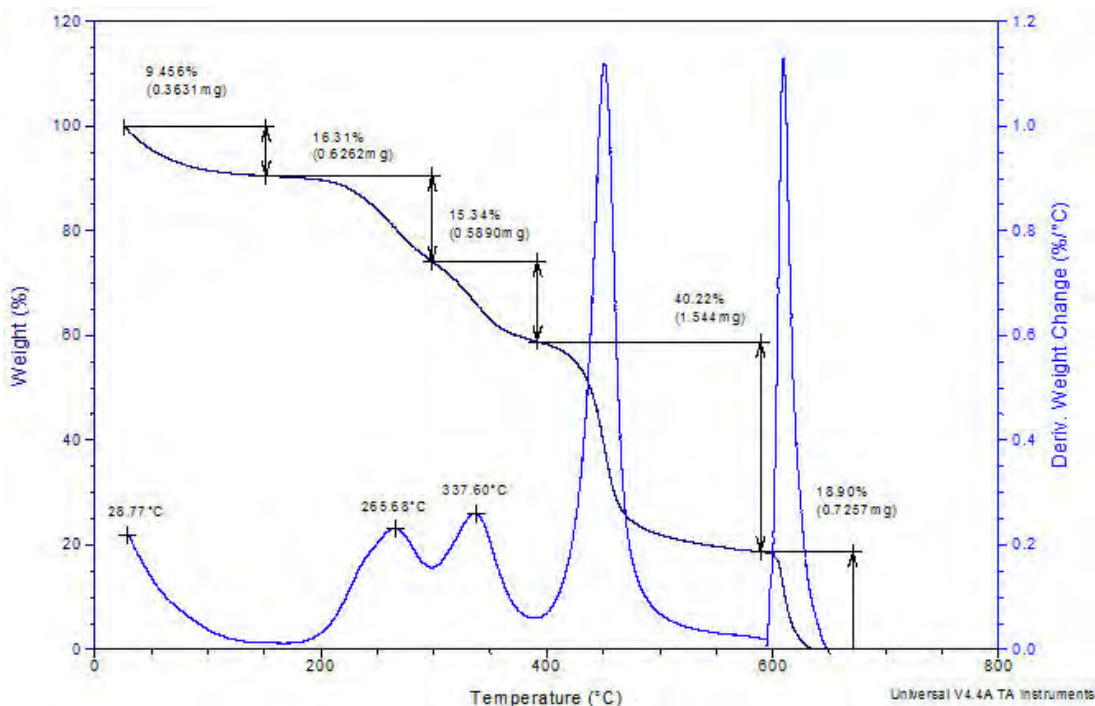


Figura V.61. Análisis termogravimétrico del compuesto **7**.

El estudio del compuesto **8** procede de igual forma en cinco etapas, colocando una muestra de 5.60 mg, figura V.62. En la primera y segunda etapa se observa la pérdida de agua y compuestos volátiles (2.45%), pero en menor medida que en el compuesto **7**. En la tercera y cuarta etapa se determina la temperatura de degradación del compuesto en 448.7 °C, lo que sugiere que la presencia del metal en la estructura del polímero aumenta la estabilidad térmica del mismo (34.43%). La degradación de los residuos se observa en la etapa cinco en aproximadamente 600 °C (34.63%).

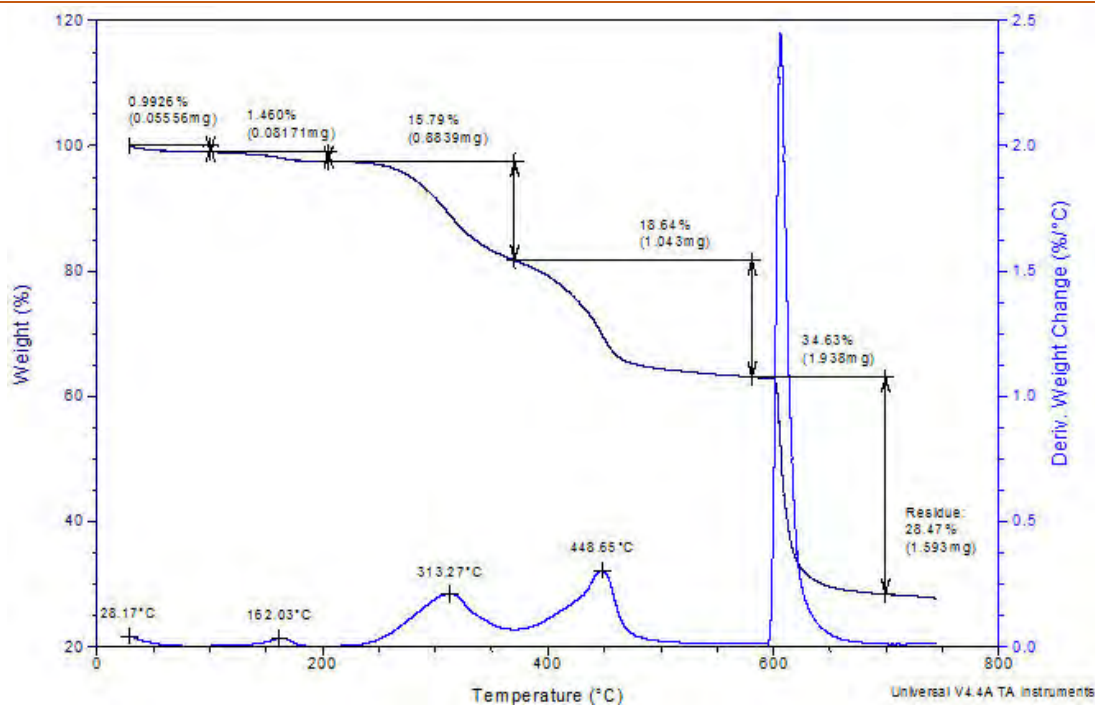


Figura V.62. Análisis termogravimétrico del compuesto 8.

Sin embargo, al término del estudio se observa un 28.5% de residuos inorgánicos debido a que el material contiene una gran cantidad de plata, lo que permite proponer que el aumento considerable de la estabilidad térmica se debe a la presencia de átomos metálicos en la cadena polimérica.

Para el estudio TGA del compuesto 9 se usaron 1.80 mg de muestra y procedió en cinco etapas, figura V.63. En las primeras dos etapas ocurre lo mismo que en los compuestos antes descritos, se observa una pérdida de compuestos orgánicos volátiles y agua (15.5%), seguida de la pérdida de fragmentos orgánicos en la etapa tres y cuatro a una temperatura de 421.4 °C, que es menor que en los polímeros 7 y 8 porque ahora se tienen cadenas de menor tamaño. La degradación completa del material se observó en 459.1 °C.

En el caso de este compuesto se observa un mayor porcentaje de residuos inorgánicos (52.2%), pero como es un porcentaje de masa el aumento se puede adjudicar a que contiene átomos de mayor peso como lo es el oro.

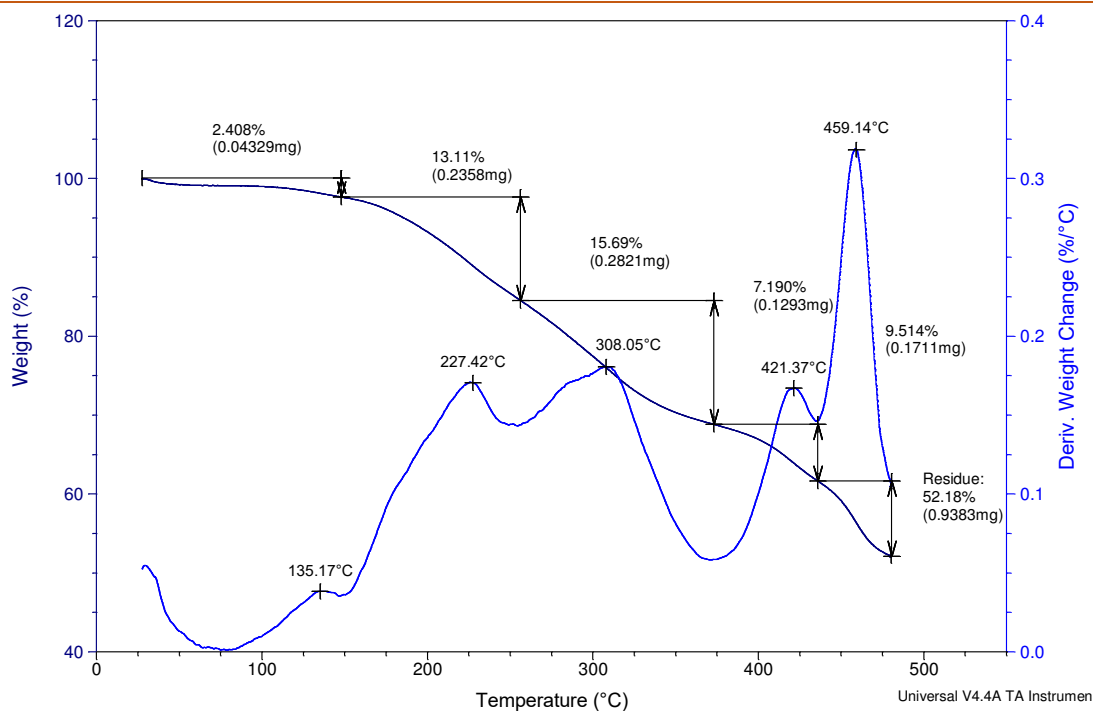


Figura V.63. Análisis termogravimétrico del compuesto 9.

### V.8.5 Estudio de difracción de rayos X de polvos

Con la finalidad de completar la caracterización de los compuestos macromoleculares se realizaron experimentos por difracción de rayos X de polvos. El patrón de difracción de la especie 7, se observa en color verde en el difractograma de la figura V.64, y muestra una curva muy ancha centrada en un ángulo de 22° aproximadamente, lo cual demuestra que el polímero es un material amorfo con cierto grado de orden (baja cristalinidad). Sin embargo, el estudio de rayos X de los compuestos 8 y 9, no muestra ningún patrón de difracción debido a que son materiales completamente amorfos, demostrando así que los átomos metálicos están formando parte integral de la cadena del polímero y no se ha degradado la coordinación de los fragmentos NHC-M para formar posibles agregados metálicos mezclados o dispersos en las cadenas poliméricas.

La anterior posibilidad podría ser factible, ya que en los estudios termogravimétricos se observó una cantidad considerable de residuos inorgánicos al término del calentamiento, lo que hizo pensar la posibilidad de que los átomos de plata y oro podrían estar formando aglomerados o nanopartículas rodeando a las cadenas



poliméricas, pero si este fuera el caso se observaría un patrón de difracción con líneas definidas debidas a la cristalinidad de los agregados metálicos. Por lo que se puede afirmar que en los compuestos **8** y **9** los metales se mantienen coordinados a los fragmentos orgánicos, evitando la aglomeración de los metales y permitiendo la formación del polímero inorgánico.

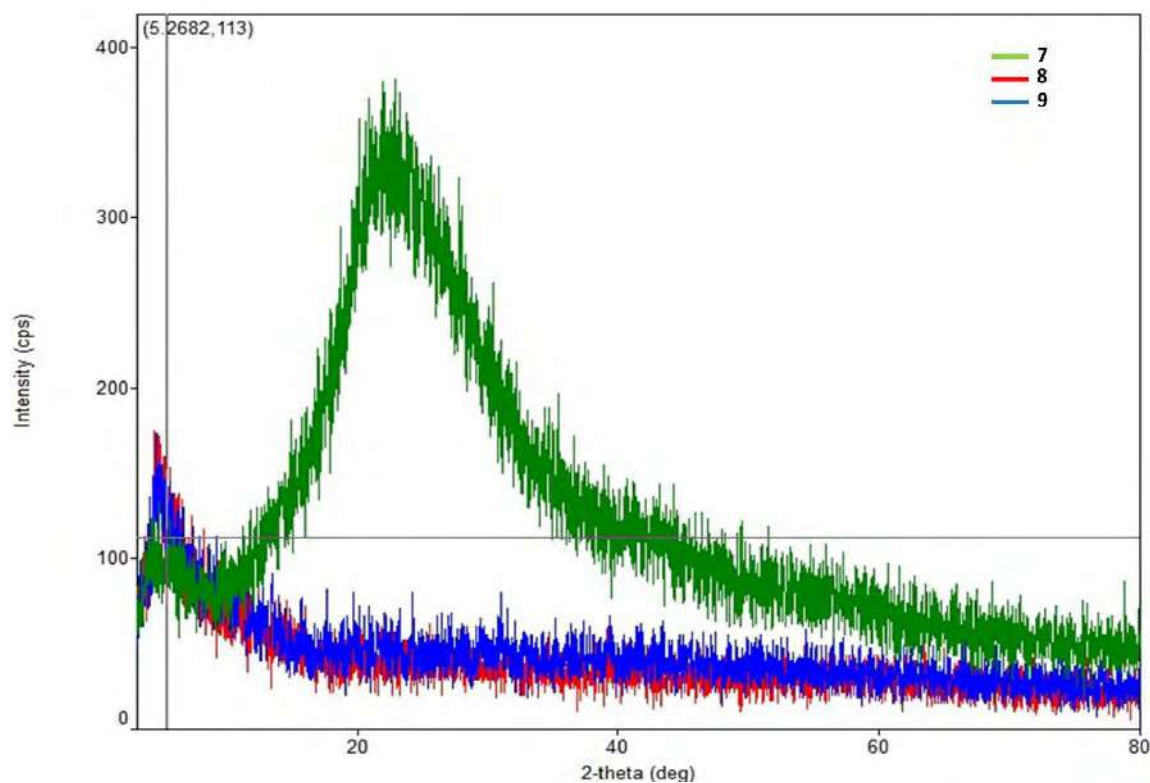


Figura V.64. Espectro de difracción de rayos X de los compuestos poliméricos **7** (verde), **8** (rojo) y **9** (azul).

#### V.8.6 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX)

Los compuestos **7** – **9** también fueron caracterizados por microanálisis de sonda electrónica, lo que permitió obtener los espectros de Energía dispersiva de rayos X, EDX-ZAF, que se usan para una estimación semi-cuantitativa sin estándar de la composición elemental de un material (mostrados en la figura V.65). Los resultados obtenidos para las tres muestras poliméricas muestran la alta heterogeneidad que tiene cada compuesto polimérico, ya que al tomar tres alícuotas de cada polímero para llevar a cabo su caracterización por triplicado, se observan diferencias significativas y



no repetibles como se observa en la tabla V.17. Lo anterior es debido a la presencia de moléculas de agua y disolvente que fueron identificadas en los experimentos de termogravimetría y que se deben encontrar en diferentes proporciones a lo largo de las muestras, además de la presencia de varias unidades repetitivas distintas en la estructura de cada polímero.

Tabla V.17. Composiciones molares encontradas para el compuesto 7-9.

Compuesto	No. experimento	% C	% N	% O	% Cl	% Ag	% Au
7	1	74.12	20.79	5.08	–	–	–
	2	87.83	8.62	1.53	–	–	–
	3	78.86	16.75	3.21	–	–	–
	Promedio	80.27	15.391	3.27	–	–	–
	Teórico*	81.25	12.50	-	6.25		
8	1	82.09	6.08	0.7	5.4	5.45	–
	2	81.5	7.21	1.4	4.64	5.17	–
	3	80.76	6.67	1.19	5.56	5.74	–
	Promedio	81.45	6.65	1.10	5.20	5.45	–
	Teórico*	76.47	11.76	--	5.88	5.88	
9	1	85.16	5.13	3.77	2.19	2.48	1.02
	2	83.33	5.53	1.1	3.21	2.73	1.98
	3	84.02	6.52	.4	3.82	2.95	0.9
	Promedio	87.17	5.73	2.09	3.07	2.72	1.30
	Teórico*	76.47	11.76	-	5.88	2.94	2.94

\*El cálculo de los porcentajes teóricos se obtuvo considerando una sola unidad repetitiva en cada polímero,  $C_{13}H_{15}N_2Cl$ ,  $C_{52}H_{56}N_8Cl_4Ag_4$  y  $C_{52}H_{56}N_8Cl_4Ag_2Au_2$  respectivamente.

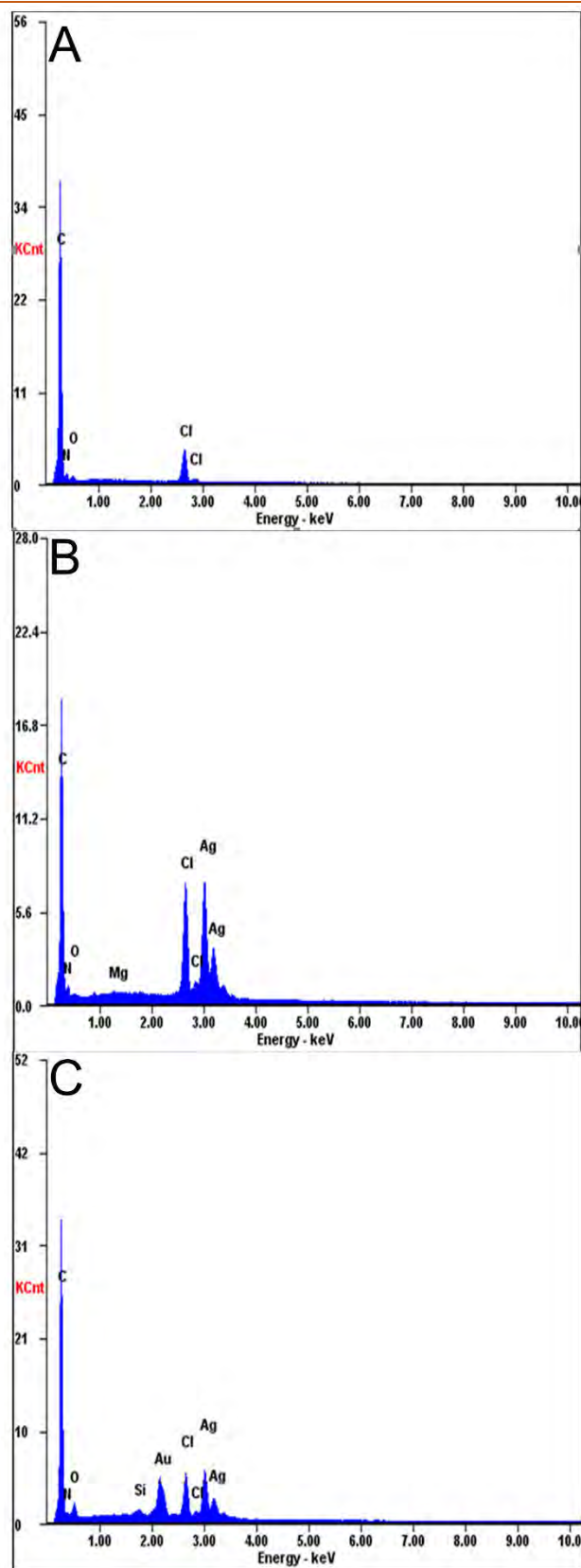


Figura V.65. Espectros de EDX-ZAF de los polímeros 7 (A), 8 (B) y 9 (C).

Al comparar los resultados experimentales promedio con los valores teóricos esperados en el compuesto **7**, se observa que la proporción de carbono y nitrógeno son más grandes experimentalmente, pero lo más importante es que de acuerdo al análisis, prácticamente no hay presencia de cloro en el polímero y la proporción de oxígeno detectada es muy grande como para ser parte solo del disolvente que se encuentre ocluido entre las cadenas poliméricas. Lo cual sugiere que el compuesto **1-d** al polimerizar, muchas de sus unidades repetitivas pierden su naturaleza iónica y de acuerdo a los patrones de reactividad discutidos en los antecedentes para líquidos iónicos imidazólicos de este tipo; se propone la oxidación del anillo imidazólico, por una parte, mientras que para alcanzar las proporciones elementales encontradas deben estar presentes también fragmentos de imidazol *N*-sustituido como se observa en la figura V.66. Por lo anterior el polímero podría ser mejor descrito como un copolímero de tres componentes en proporciones aproximadas 1:3:3 respectivamente.

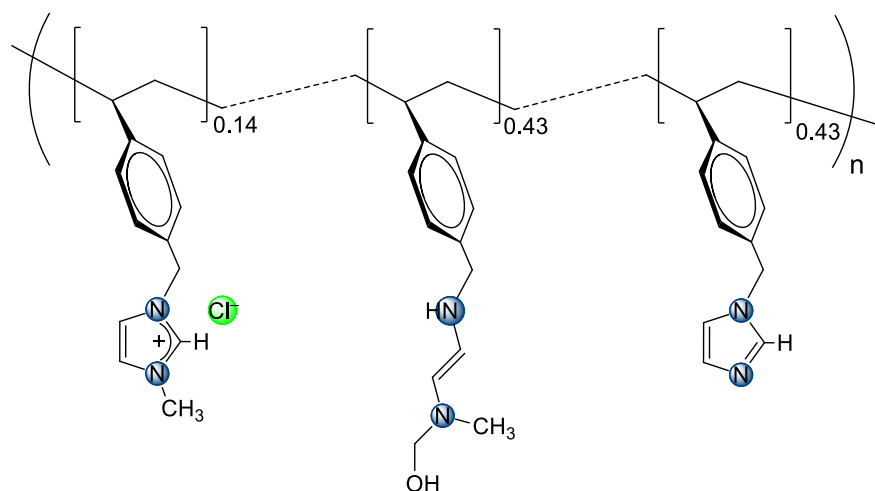


Figura V.66. Componentes del copolímero **7**.

En el caso del compuesto **8** se puede observar sobre todo la proporción significativamente alta que tiene el carbono encontrado, casi el doble del esperado experimentalmente si se considera que el compuesto **2d** tiene las proporciones mostradas en la tabla V.16, lo cual permite proponer que el polímero sintetizado no puede estar formado únicamente por unidades repetitivas en donde todas ellas tengan la presencia de los fragmentos tetranucleares de plata. Por lo que un análisis similar de las proporciones elementales encontradas experimentalmente nos permitió obtener una fórmula empírica para los elementos presentes, de esta información también se

propone que el polímero este formado por tres distintas unidades repetitivas, como se muestra en la figura V.67, formadas por la transformación o la pérdida de la cadena de imidazolio, en proporciones 2:2:6 respectivamente.

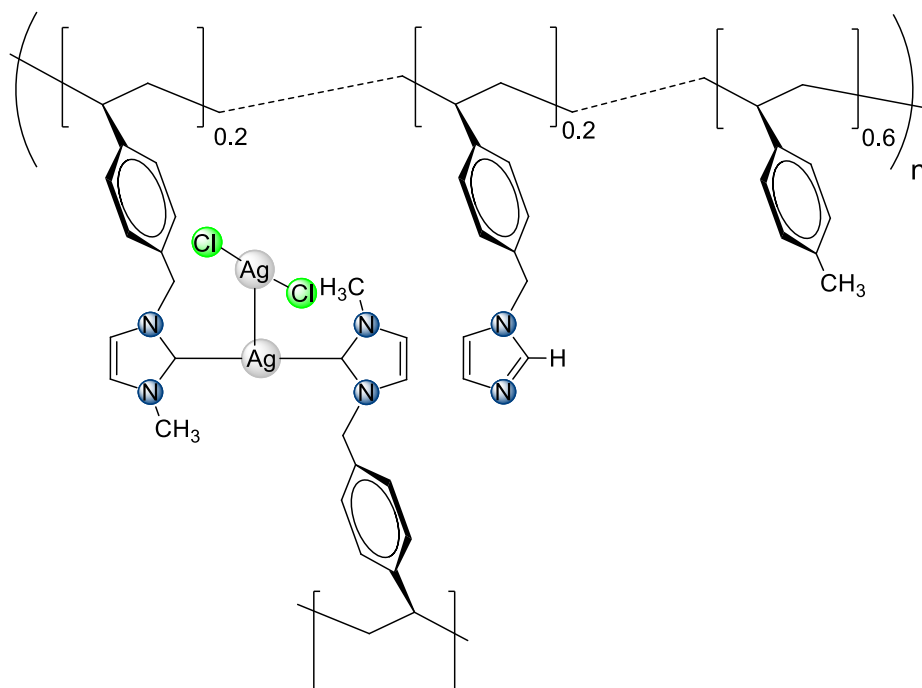
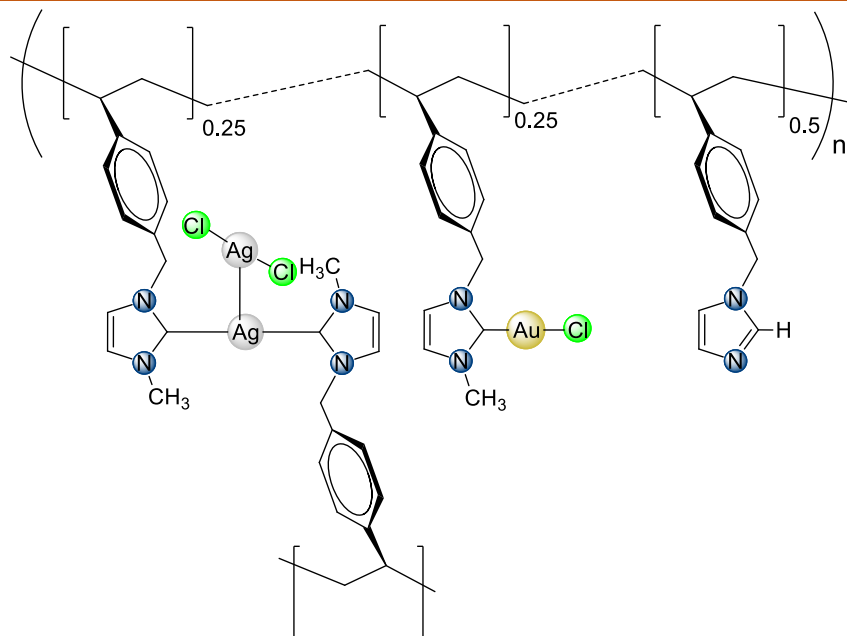


Figura V.67. Componentes del copolímero **8**.

Finalmente, para el compuesto **9**, las proporciones de los metales indican que la unidad de fragmentos de oro bis carbeno y de los contraiones de plata presentes en el compuesto **4d**, no permanecen como la única unidad repetitiva en el polímero, la proporción tan baja de oro, nos permite proponer que además de la presencia de fragmentos metálicos con NHC-Au, también exista la presencia de fragmentos repetitivos de plata como en el polímero **8**, debidas a la sustitución de Ag por Au. El incremento significativo en la cantidad de carbono encontrada experimentalmente, así como la proporción de metales, nuevamente nos permite obtener la fórmula empírica para los elementos presentes en el compuesto, por lo que se propone que el polímero este formado por tres distintas unidades repetitivas con monocarbenos de Au, dicarbenos de plata y fragmentos de tipo poliestirénico, como se muestra en la figura V.68, formadas por la transformación o la pérdida de la cadena de imidazolio, en proporciones 1:1:2 respectivamente.


 Figura V.68. Componentes del copolímero **9**.

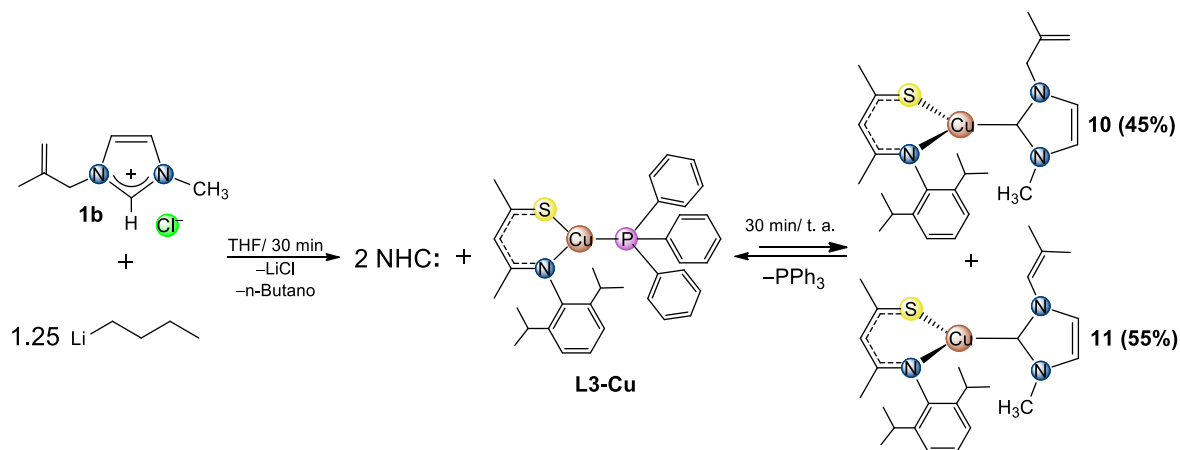
### V.9 Síntesis de complejos SacNac-Cu(I)-NHC

Como parte de la maestría en química fue posible realizar una estancia en la Universidad de Guanajuato, en el grupo de investigación del Dr. Jorge Albino López Jiménez. Lo que permitió estudiar la reactividad del ligante [PmIm][Cl] (**1b**) frente a complejos de Cu(I) con ligantes N,S-donadores de tipo SacNac y trifenilfosfina.

En el apéndice I se describe la síntesis de los ligantes tipo SacNac derivados de acetilacetonato etiquetados como **L3** y **L4**. Que se hicieron reaccionar con el correspondiente complejo de cobre para la formación de los complejos heterolépticos **L3-Cu** y **L4-Cu**,

Una vez sintetizado y caracterizado el complejo **L3-Cu** se estudió su reactividad en presencia del ligante **1b**, el cual se hizo reaccionar con BuLi a  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  para desprotonar la posición dos del anillo de imidazol y formar el carbeno libre, que a su vez se agregó a una solución de THF del complejo **L3-Cu**, la reacción procede muy rápido y tras 20 min en agitación constante, la solución se filtra con cánula y se lleva a sequedad. Como producto se observa una mezcla de compuestos, como se muestra en el esquema V.9, los cuales se identificaron como los complejos **10** y **11**, con un porcentaje de

conversión de 85%, calculado por la relación de las integrales de RMN de  $^1\text{H}$  de los productos y el reactivo.



Esquema V.9. Síntesis de complejos los SacNac-Cu-NHC **10** y **11**.

El complejo etiquetado como **10** es el producto inicialmente esperado, formado por el carbeno *N*-heterocíclico derivado del líquido iónico **1b** y el ligante SacNac **L3**, que se obtiene con un rendimiento espectroscópico de 45%. Pero el uso de una base fuerte para la desprotonación de ligante, como lo es el BuLi, logró la desprotonación de la posición siete del ligante, lo que provocó una isomerización del fragmento orgánico y la generación del complejo **11** con un rendimiento espectroscópico de 55%.

No fue posible purificar los compuestos debido a que en la mezcla de reacción se cuenta con la PPh<sub>3</sub> que se sustituyó por los ligantes NHC y si la mezcla se mantiene en solución el equilibrio se desplaza a reactivos regresando a la formación del complejo **L3-Cu**. Se exploraron distintas metodologías para tratar de separar los compuestos, como separación en sílica gel, observando que los complejos no son estables en el soporte; o la inclusión de un compuesto de boro que permitiera retirarla PPh<sub>3</sub> del medio, pero no se logró el cometido. Finalmente, al no ver resultados favorables los compuestos se caracterizaron en mezcla por resonancia magnética nuclear.

### V.9.1 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **10** y **11**

En la figura V.69 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  con la asignación de las señales del complejo **10** únicamente. Se observa una señal múltiple para los protones H<sup>c</sup> y H<sup>d</sup>

en 7.04 ppm, seguida de la señal de del protón CH en 6.42 ppm, y un sistema AB ( $J_{AB}=1.4$  Hz) formado por  $H^5$  en 6.07 ppm y  $H^4$  en 5.82 ppm. De igual forma se observan las señales para los protones  $H^{9a}$  en 4.68 ppm,  $H^{9b}$  en 4.56 ppm y  $H^7$  en 4.27 ppm. A frecuencias menores se identifica una señal séptuple que corresponde al CH del grupo isopropilo (Dipp) en 3.26 ppm ( $^3J_{H-^1H}=6.9$  Hz), al igual que las señales simples para los metilos 6 en 2.79 ppm, (SC)CH<sub>3</sub> en 2.76 ppm, (NC)CH<sub>3</sub> en 1.71 ppm y  $H^{10}$  en 1.49 ppm. Finalmente se observan dos señales dobles asignadas a los metilos del isopropilo en 1.12 ppm ( $^3J_{H-^1H}=6.9$  Hz) y 1.00 ppm ( $^3J_{H-^1H}=6.9$  Hz) respectivamente.

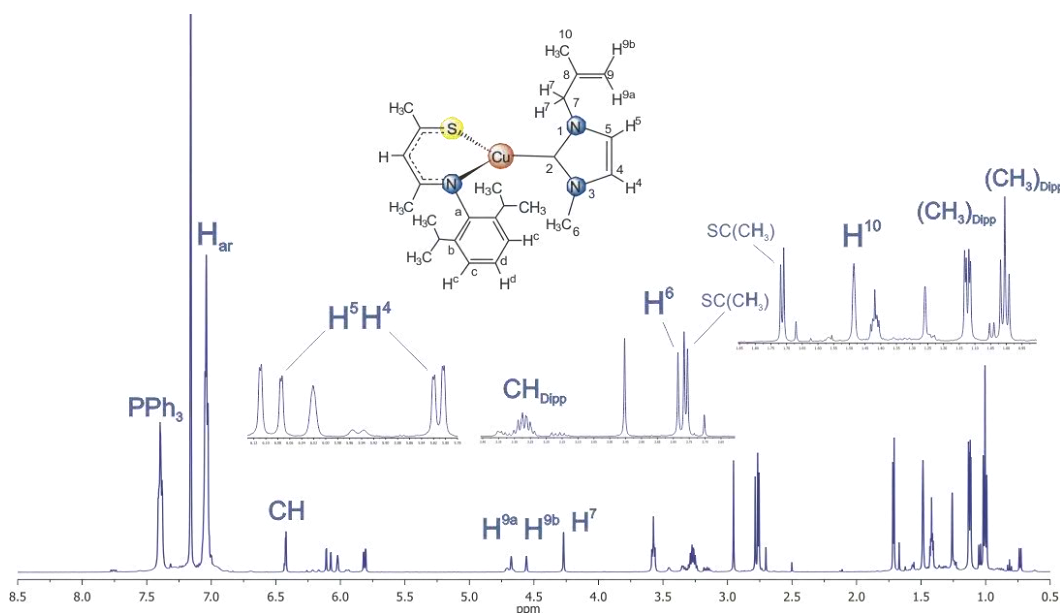


Figura V.69. Asignación del espectro de RMN de  $^1H$  para el complejo **10**, obtenido en  $C_6D_6$  a t. a.

En el mismo espectro de RMN de  $^1H$  descrito anteriormente se asignaron las señales para la especie **11**, que se muestran en la figura V.70, donde se observan en los mismos  $\delta$  que para el compuesto **10**, una señal múltiple en 7.04 ppm para los protones del anillo aromático y en 6.42 ppm la señal simple del CH del ligante SacNac. Se identifica también el sistema AB ( $J_{AB}=1.4$ ) integrado por las señales de los protones 5 y 4 en 6.11 ppm y 5.80 ppm respectivamente, así como una señal múltiple para el protón  $H^7$  en 6.02 ppm, que aumentó su desplazamiento químico en comparación con el complejo **10**, donde se observa en 4.27 ppm, debido a que ahora se encuentra unido a un carbono  $sp^2$  por la isomerización del ligante. También se observa la señal séptuple del grupo  $CH(CH_3)_2$  en 3.26 ppm ( $^3J_{H-^1H}=6.9$  Hz), mismo desplazamiento que en el compuesto antes descrito, seguida de los protones de los metilos  $H^6$  en 2.95 ppm,

(SC)CH<sub>3</sub> en 2.77 ppm, (NC)CH<sub>3</sub> en 1.72 ppm, H<sup>10</sup> en 1.49 y H<sup>9</sup> en 1.26 ppm. Finalmente se encuentran dos señales dobles los metilos de isopropilo en 1.13 ppm (<sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 6.9 Hz) y 1.01 ppm (<sup>3</sup>J<sub>H-<sup>1</sup>H</sub> = 6.9 Hz).

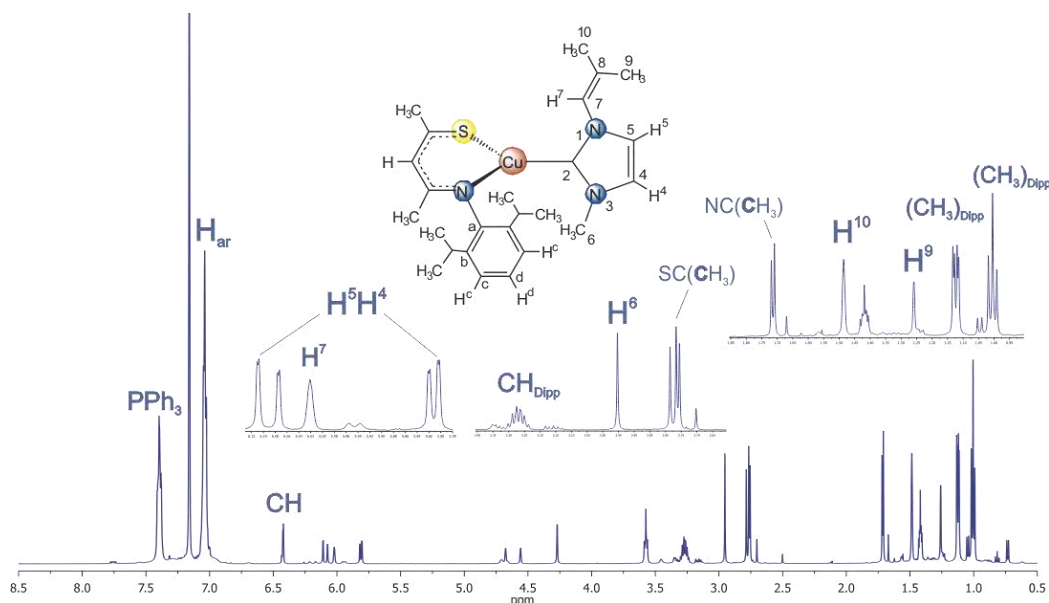


Figura V.70. Asignación del espectro de RMN de <sup>1</sup>H para el complejo **11**, obtenido en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> a t. a.

La asignación del espectro de RMN de <sup>1</sup>H de los isómeros se corroboró mediante la obtención de espectros de dos dimensiones COSY y NOESY, donde fue posible observarlas correlaciones entre las señales de cada complejo.

En las figuras V.71 y V.72 se muestran los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de los complejos **10** y **11**, al igual que en el espectro de protón se asignó por separado cada uno de los complejos para facilitar su visualización.

En el caso del compuesto **10** se identificó en 185.9 ppm la señal correspondiente a C<sup>2</sup>, seguida de las señales para los carbonos SC en 174.9 ppm y NC en 166.9 ppm, C<sup>8</sup> en 142.1 ppm y las señales de los anillos aromáticos. También se identificaron las señales para C<sup>9</sup> 123.8 ppm, C<sup>4</sup> en 120.5 ppm, C<sup>5</sup> en 119.2 ppm y el metino (CH) de ligante SacNac en 117.6 ppm. A frecuencias menores se observan las señales de C<sup>7</sup> en 56.2 ppm, C<sup>6</sup> en 36.6 ppm, (SC)CH<sub>3</sub> en 36.2 ppm, los metinos del isopropilo CH(CH<sub>3</sub>) en 28.2 ppm, (NC)CH<sub>3</sub> 24.9 ppm, ambos metilos del grupo isopropilo en 23.8 ppm y 23.7 ppm y C<sup>10</sup> en 22.8 ppm. En la figura V.71 se etiquetaron señales importantes del compuesto **10**.



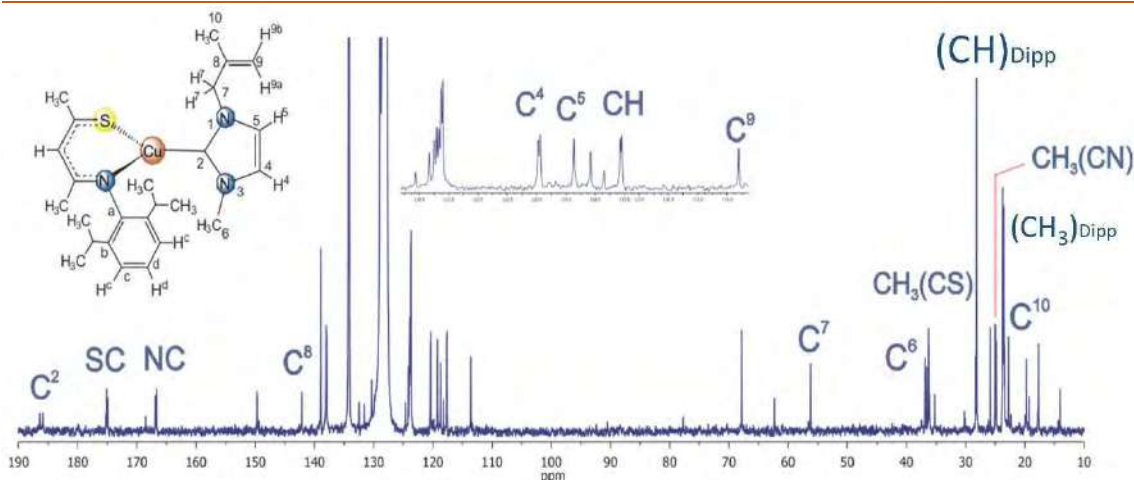


Figura V.71. Asignación del espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para el complejo **10**, obtenido en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a t. a.

De igual forma se identifican las señales para el compuesto **11** con  $\delta$  parecidos a los del compuesto anterior pero con algunos cambios en las señales producidos por la isomerización del ligante NHC. En primer lugar, se observa la señal del carbono 2 en 186.4 ppm, seguida de las señales para los carbonos SC en 175.1 ppm y NC en 166.7 ppm, C8 en 142.1 ppm, al igual que en el compuesto **10**, y las señales de los anillos aromáticos incluidos los carbonos cuaternarios. También se identificaron las señales para C<sup>7</sup> 123.9 ppm, que en comparación con el compuesto anterior se corrió a frecuencias mayores debido a que ahora forma parte del enlace doble, C<sup>4</sup> en 120.4 ppm, C<sup>5</sup> en 118.7 ppm y el metino (CH) de ligante SacNac en 117.6 ppm. A frecuencias menores se observan las señales de C<sup>6</sup> en 36.9 ppm, (SC)CH<sub>3</sub> en 36.3 ppm, los metinos del isopropilo CH(CH<sub>3</sub>) en 28.2 ppm, (NC)CH<sub>3</sub> 25.8 ppm, ambos metilos del grupo isopropilo en 23.8 ppm y 23.6 ppm, en 22.8 ppm el C<sup>10</sup> y finalmente C<sup>9</sup> en 17.7 ppm, que disminuye su  $\delta$  porque ahora forma un grupo metilo. En la figura V.72 se etiquetaron señales importantes del compuesto **11**.

La asignación del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se confirmó mediante el uso de espectros de dos dimensiones heteronucleares como gHSQC y gHMBC.

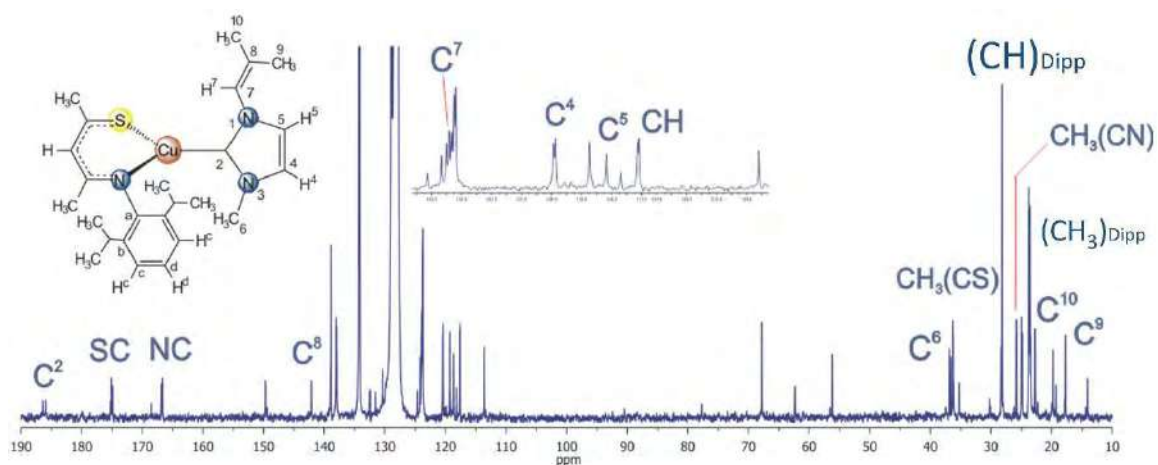


Figura V.72. Asignación del espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para el complejo **11**, obtenido en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a t. a.

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (figura V.73) se observa solo una señal en -5.4 ppm que corresponde a la trifenilfosfina libre que se obtiene cuando se sustituye por el carbeno *N*-heterocíclico.

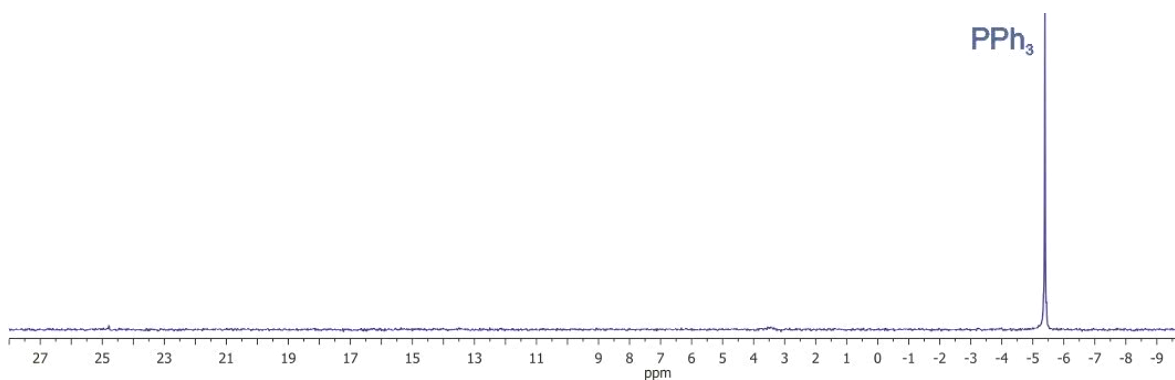


Figura V.73. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **10** y **11**, obtenido en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a t. a.

---

## VI. CONCLUSIONES

Se sintetizó y caracterizó el líquido iónico cloruro de 1-(4-vinilbencil)-3-metilimidazolio [VMIm][Cl] (**1d**), bajo condiciones suaves de reacción y con un rendimiento del 90%.

La reacción del compuesto **1d** con Ag<sub>2</sub>O permitió la obtención del complejo carbénico [(VMIm)<sub>2</sub>Ag–AgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**2d**) con buenos rendimientos, se propone que el compuesto tiene una estructura dimérica tetranuclear, donde el monómero se forma por la coordinación de dos carbenos a un átomo de plata y se estabiliza por la unión con el anión [AgCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> mediante una interacción directa metal–metal.

Se llevó a cabo la obtención de los complejos carbénicos de cobre [(AMIm)<sub>2</sub>Cu–AgCl<sub>2</sub>] (**3a**), [(PMIm)<sub>2</sub>Cu–AgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3b**), [(BeMIm)<sub>2</sub>Cu–AgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3c**) y [(MVIm)<sub>2</sub>Cu–AgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3d**) vía reacciones de transmetalación, partiendo de los carbenos de plata **2a-2c**, descritos en trabajos anteriores, y **2d** en este trabajo. En el caso de **3a** se obtiene un complejo monomérico heterometálico y para **3b-3d** compuestos diméricos heterometálicos, todos tienen enlaces Cu–Ag con el anión [AgCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Los compuestos son inestables en solución y en presencia de oxígeno se oxida el anillo de imidazol.

Los complejos de plata **2a-2d** también se estudiaron como agentes de transferencia de carbenos hacia Au(I), usando como fuente del metal el compuesto [Au(SMe<sub>2</sub>)Cl], aislando de esta forma a las especies [(AMIm)<sub>2</sub>Au–AgCl<sub>2</sub>] (**4a**), [(PMIm)<sub>2</sub>Au–AgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**4b**), [(BeMIm)<sub>2</sub>Au–AgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**4c**) y [(MVIm)<sub>2</sub>Au–AgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**4d**), los cuales se propone que tienen estructuras análogas a las de los complejos NHC-Cu(I), con fragmentos bis-NHC-Au(I) e interacciones Au-Ag.

A partir del compuesto **2d** también se sintetizó el complejo [(MVIm)AuCl] (**5d**) con un rendimiento bueno (85%), obtenido por un cambio en la estequiometría de la reacción que favoreció la formación de un complejo mono-carbénico de Au.

Se estudió la reacción de los compuestos **2a-2d** ahora con el complejo [Au(PPh<sub>3</sub>)Cl] como fuente de oro, obteniendo nuevamente a los complejos **4a-4d**. En estas reacciones también se observó la formación de los subproductos identificados como

---

NHC-Au<sup>+</sup>-PPh<sub>3</sub> **6a-6d**, con bajos rendimientos pero que no pudieron ser purificados lo que no permitió su caracterización.

El estudio de la reactividad de los complejos **2a** y **4a** con PPh<sub>3</sub>, demostró que el fragmento NHC-M<sup>+</sup>-NHC es estable gracias a la unión de dos ligantes carbenos *N*-heterocíclicos al átomo metálico, ya que estos protegen el centro metálico impidiendo la sustitución de los ligantes NHC, provocando que la fosfina únicamente reaccionara con el anión cloroargentato, llegando hasta la formación de la especie [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl].

Todos los complejos carbénicos fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas convencionales, el estudio por resonancia magnética nuclear permite identificar que los carbonos carbénicos tienen un desplazamiento químico característico dependiendo del metal al que se encuentre unido, sin importar el cambio del ligante. El carbeno de los complejos NHC-Cu(I) se observó en 153.0 ppm aproximadamente y en 184.0 ppm aproximadamente se identificaron los complejos NHC-Au(I).

De los compuestos **3b** y **4b** se obtuvieron cristales para su estudio por difracción de rayos X de mono cristal, sin embargo, solo **4b** se refinó en su totalidad obteniendo su estructura molecular, pues el cristal de **3b** presentó problemas de desorden y cristales gemelos lo que permitió obtener sólo un modelo con la conectividad del compuesto.

El cálculo del %V<sub>bur</sub> permite establecer que los ligantes utilizados para el desarrollo de este trabajo siguen la siguiente tendencia de impedimento estérico **d** < **a** < **b** < **c**, este comportamiento era esperado para los carbenos **a**, **b** y **c**, ya que se diferencian por el aumento de grupos metilo, sin embargo, se esperaba que el compuesto **d** ejerciera mayor impedimento estérico, pero al tener grupos flexibles que afectan y cambian su conformación, ocurre lo contrario.

Partiendo de los compuestos **1d**, **2d** y **4d** derivados de estireno se sintetizaron los copolímeros amorfos **7**, **8** y **9** respectivamente, por reacciones radicalarias de crecimiento en cadena asistidas por microondas.

Los compuestos poliméricos se caracterizaron por técnicas espectroscópicas, por análisis térmicos (DSC y TGA), y por técnicas de dispersión de rayos X (difracción de rayos X de polvos y SEM-EDAX). A partir de lo cual se propone que el compuesto **7**

---

se forma de tres distintas unidades repetitivas, uno es la sal de imidazolio con anión  $\text{Cl}^-$ , otro contiene al imidazol neutro por la pérdida del metilo de la posición 3 y el tercero donde se une un grupo OH en la posición dos y el anillo imidazólico se abre. El compuesto **8** contiene también tres fragmentos repetitivos, el primero se propone que se conforma de dos carbenos unidos a un átomo de Ag con una interacción metal-metal con el anión  $[\text{AgCl}_2]^-$ , el segundo que es un fragmento imidazol neutro y el tercero es sólo el *p*-viniltolueno formado por la pérdida del imidazol. En el caso del polímero **9** se propone se tengan los fragmentos dinuclear de plata y el *p*-viniltolueno y además un fragmento mono-NHC-Au-Cl.

También se estudió la reactivada de la sal de imidazolio **1b** con complejos de Cu(I) con ligantes N,S-donadores tipo SacNac y  $\text{PPh}_3$ , con la finalidad de estabilizar los complejos formados de cobre. Se forma el carbeno *N*-heterocíclico *in situ* por reacción de **1b** con BuLi logrando la sustitución de le ligante fosfina y obteniendo el complejo heteroléptico NHC-Cu-SacNac **10**, no obstante, la utilización de una base fuerte con el ligante NHC provocó un rearrreglo en la estructura del fragmento insaturado, por lo que además se obtuvo el complejo isomérico **11**. Los compuestos presentaron baja estabilidad, lo que impidió la separación de la mezcla.

---

## VII. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S.P.; *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862-892.
- (2) Montgomery, C. D. *J. Chem. Educ.* **2015**, *92* (10), 1653–1660.
- (3) Herrmann, W. A.; Köcher, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36* (20), 2162–2187.
- (4) Glorius, F.; N-Heterocyclic Carbenes in Catalysis-An Introduction. En F. Glorius, *N-Heterocyclic Carbenes in Catalysis*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2007**, 1-20.
- (5) Khramov, D. M.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W., *Organomet.* **2007**, *26* (24), 6042-6049.
- (6) Muskawar, P. N.; Karthikeyan, P.; Aswar, S. A.; Bhagat, P. R.; Senthil Kumar, S. *Arab. J. Chem.* **2016**, *9*, 1765–S1778.
- (7) Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (8), 3612–3676.
- (8) Levin, E.; Ivry, E.; Diesendruck, C. E.; Lemcoff, N. G. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (11), 4607–4692.
- (9) Romanenko, I.; Gajan, D.; Sayah, R.; Crozet, D.; Jeanneau, E.; Lucas, C.; Leroux, L.; Veyre, L.; Lesage, A.; Emsley, L.; Lacôte, E.; Thieuleux, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54* (44), 12937–12941.
- (10) Bellemin-Laponnaz, S.; Dagonne, S. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (18), 8747–8774.
- (11) Strassner, T. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49* (12), 2680–2689.
- (12) Ernst, J. B.; Muratsugu, S.; Wang, F.; Tada, M.; Glorius, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (34), 10718–10721.
- (13) Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (12), 5606–5655.
- (14) Flanigan, D. M.; Romanov-Michailidis, F.; White, N. A.; Rovis, T. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (17), 9307–9387.
- (15) Lara, P.; Martínez-Prieto, L. M.; Roselló-Merino, M.; Richter, C.; Glorius, F.; Conejero, S.; Philippot, K.; Chaudret, B. *Nano-Structures & Nano-Objects* **2016**, *6*, 39–45.
- (16) Zhong, R.; Lindhorst, A. C.; Groche, F. J.; Kühn, F. E. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (3), 1970–2058.
- (17) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, *510* (7506), 485–496.
- (18) Garrison, J. C.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (11), 3978–4008.
- (19) Diebolt, O.; Jurčík, V.; Correa da Costa, R.; Braunstein, P.; Cavallo, L.; Nolan, S. P.; Slawin, A. M. Z.; Cazin, C. S. J. *Organomet.* **2010**, *29* (6), 1443–1450.
- (20) Poater, A.; Cosenza, B.; Correa, A.; Giudice, S.; Ragone, F.; Scarano, V.; Cavallo, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *13*, 1759–1766.
- (21) Poater, A.; Ragone, F.; Giudice, S.; Costabile, C.; Dorta, R.; Nolan, S. P.; Cavallo, L. *Organomet.* **2008**, *27* (12), 2679–2681.
- (22) Falivene, L.; Credendino, R.; Poater, A.; Petta, A.; Serra, L.; Oliva, R.; Scarano, V.; Cavallo, L. *Organomet.s* **2016**, *35* (13), 2286–2293.
- (23) Levens, A.; An, F.; Breugst, M.; Mayr, H.; Lupton, D. W. *Org. Lett.* **2016**, *18* (15), 3566–3569.
- (24) Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (8), 2071–2084.
- (25) Carpio-Granillo, M.; Tesis de maestría, "Líquidos iónicos como precursores de carbenos

- 
- metálicos y su uso como medios de reacción", Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, México, **2016**.
- (26) González-Abrego, D. O.; Tesis de licenciatura, "Reactividad de líquidos iónicos de tipo carbénico *N*-heterocíclicos hacia cúmulos trinucleares de rutenio", Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, México, **2014**.
- (27) Hallett, J. P.; Welton, T. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (5), 3508–3576.
- (28) Smiglak, M.; Pringle, J. M.; Lu, X.; Han, L.; Zhang, S.; Gao, H.; MacFarlane, D. R.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (66), 9228–9250.
- (29) Egorova, K. S.; Gordeev, E. G.; Ananikov, V. P. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (10), 7132–7189.
- (30) Lin, J. C. Y.; Huang, R. T. W.; Lee, C. S.; Bhattacharyya, A.; Hwang, W. S.; Lin, I. J. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (8), 3561–3598.
- (31) Batiste, L.; Chen, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9296–9307.
- (32) Marchione, D.; Belpassi, L.; Bistoni, G.; Macchioni, A.; Tarantelli, F.; Zuccaccia, D. *Organomet.* **2014**, *33* (16), 4200–4208.
- (33) Kim, Y.; Kim, Y.; Hur, M. Y.; Lee, E. *J. Organomet. Chem.* **2016**, *820*, 1–7.
- (34) Hayes, J. M.; Viciano, M.; Peris, E.; Ujaque, G.; Lledós, A. *Organomet.* **2007**, *26* (25), 6170–6183.
- (35) Lu, X.-Y.; Chen, F.; Xu, W.-F.; Chen, X.-T. *Inorganica Chim. Acta* **2009**, *362* (14), 5113–5116.
- (36) Caytan, E.; Roland, S. *Organomet.* **2014**, *33*, 2115–2118.
- (37) Baquero, E. A.; Silbestri, G. F.; Gómez-Sal, P.; Flores, J. C.; de Jesús, E. *Organomet.* **2013**, *32* (9), 2814–2826.
- (38) Ling, X.; Schaeffer, N.; Roland, S.; Pileni, M.-P. *Langmuir* **2013**, *29* (41), 12647–12656.
- (39) Eloy, L.; Jarrousse, A.-S.; Teyssot, M.-L.; Gautier, A.; Morel, L.; Jolival, C.; Cresteil, T.; Roland, S. *ChemMedChem* **2012**, *7* (5), 805–814.
- (40) Iqbal, M. A.; Umar, M. I.; Haque, R. A.; Khadeer Ahamed, M. B.; Asmawi, M. Z. Bin; Majid, A. M. S. A. *J. Inorg. Biochem.* **2015**, *146*, 1–13.
- (41) Liu, Y.-F.; Wang, Z.; Shi, J.-W.; Chen, B.-L.; Zhao, Z.-G.; Chen, Z. *J. Org. Chem.* **2015**, *80* (24), 12733–12739.
- (42) Leitner, S.; List, M.; Monkowius, U. *Z. Naturforsch.* **2011**, *66* (12), 1255–1260.
- (43) Kishore, R.; Das, S. K. *J. Mol. Struct.* **2013**, *1053*, 38–47.
- (44) Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (5–6), 642–670.
- (45) Ray, S.; Mohan, R.; Singh, J. K.; Samantaray, M. K.; Shaikh, M. M.; Panda, D.; Ghosh, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (48), 15042–15053.
- (46) Santoro, O.; Collado, A.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P.; Cazin, C. S. J. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (89), 10483.
- (47) Lake, B. R. M.; Willans, C. E. *Organomet.* **2014**, *33* (8), 2027–2038.
- (48) Díez-González, S.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Petersen, J. L.; Nolan, S. P. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14* (1), 158–168.
- (49) Egbert, J. D.; Cazin, C. S. J.; Nolan, S. P. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (4), 912.
-



- 
- (50) Zhan, L.; Han, L.; Xing, P.; Jiang, B. *Org. Lett.* **2015**, *17* (24), 5990–5993.
- (51) Visbal, R.; Ospino, I.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Laguna, A.; Gimeno, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (12), 4712–4715.
- (52) de Frémont, P.; Scott, N. M.; Stevens, E. D.; Ramnial, T.; Lightbody, O. C.; Macdonald, C. L. B.; Clyburne, J. A. C.; Abernethy, C. D.; Nolan, S. P. *Organomet.* **2005**, *24* (26), 6301–6309.
- (53) Pažický, M.; Loos, A.; Ferreira, M. J.; Serra, D.; Vinokurov, N.; Rominger, F.; Jäkel, C.; Hashmi, A. S. K.; Limbach, M. *Organomet.* **2010**, *29* (20), 4448–4458.
- (54) Xu, X.; Kim, S. H.; Zhang, X.; Das, A. K.; Hirao, H.; Hong, S. H. *Organomet.* **2013**, *32* (1), 164–171.
- (55) Banerjee, D.; Buzas, A. K.; Besnard, C.; Kündig, E. P. *Organomet.* **2012**, *31* (23), 8348–8354.
- (56) Michalska, M.; Grela, K. *Synlett.* **2015**, *27* (4), 599–603.
- (57) Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44* (2), 91–100.
- (58) Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (9), 1776–1782.
- (59) Crespo, J.; Guari, Y.; Ibarra, A.; Larionova, J.; Lasanta, T.; Laurencin, D.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Richeter, S. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (42), 15713–15718.
- (60) Rodríguez-Castillo, M.; Laurencin, D.; Tielens, F.; Van der Lee, A.; Clément, S.; Guari, Y.; Richeter, S. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (16), 5978.
- (61) MacLeod, M. J.; Johnson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (25), 7974–7977.
- (62) Ferry, A.; Schaepe, K.; Tegeder, P.; Richter, C.; Chepiga, K. M.; Ravoo, B. J.; Glorius, F. *ACS Catal.* **2015**, *5* (9), 5414–5420.
- (63) Frémont, P.; Stevens, M. E.; Fogg, D.; Nolan, S. P. *Organomet.* **2006**, *25* (24), 5824–5828.
- (64) Strasser, C. E.; Catalano, V. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (29), 10009–10011.
- (65) Chen, K.; Nenzel, M. M.; Brown, T. M.; Catalano, V. J. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (14), 6900–6909.
- (66) Vreshch, V. D.; Yang, J.; Zhang, H.; Filatov, A. S.; Dikarev, E. V. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (18), 8430–8434.
- (67) Vierkotter, S. A.; Barnes, C. E.; Garner, G. L.; Butler, L. G. **1994**, *14*, 7445–7446.
- (68) Allefeld, N.; Bader, J.; Neumann, B.; Stammler, H.; Ignat'ev, N.; Hoge, B. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (16), 7945–7952.
- (69) Mandal, A.; Schwederski, B.; Fiedler, J.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (16), 8126–8135.
- (70) Moniz, S. J. A.; Pugh, D.; Blackman, C. S.; Tang, J.; Carmalt, C. J. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16* (7), 3818–3825.
- (71) Kitano, T.; Zhu, L.; Liu, C.; Xu, P.; Kobayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (49), 15422–15425.
- (72) Zhang, H.; Lee, J.; Lammer, A. D.; Chi, X.; Brewster, J. T.; Lynch, V. M.; Li, H.; Zhang, Z.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (13), 4573–4579.
- (73) Bourget-merle, L.; Lappert, M. F.; Severn, J. R. *Chem Rev.* **2002**, *102*, 3031–3065.
- (74) Mindiola, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (34), 6198–6200.
- (75) Cramer, C. J.; Tolman, W. B. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40* (7), 601–608.
-



- 
- (76) Esqueda, C.; Alvarado-Monzón, J. C.; Andreu-de-Riquer, G.; Alfredo Gutiérrez, J.; De León-Rodríguez, L. M.; Serrano, O.; Alvarado-Rodríguez, J. G.; López, J. A. *Polyhedron* **2012**, *40* (1), 11–18.
- (77) Bu, C. H.; Schnaars, D. D.; Gaunt, A. J.; Hayton, T. W.; Jones, M. B.; Kirker, I.; Kaltsoyannis, N.; May, I.; Reilly, S. D.; Scott, B. L.; Wu, G. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8557–8566.
- (78) Minkin, V. I.; Starikova, A. A. *Mendeleev Commun.* **2015**, *25*, 83–92.
- (79) Ruiz Plaza, D.; Alvarado-Monzón, J. C.; Andreu de Riquer, G. A.; González-García, G.; Höpfl, H.; de León-Rodríguez, L. M.; López, J. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *6*, 874–879.
- (80) Chung, M. C. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, *23*, 921.
- (81) Welle, A.; Di, S.; Tinant, B.; Nolan, S. P.; Riant, O. *Org. Lett.* **2006**, *8* (3), 6059–6062.
- (82) Xu, Q.; Appella, D. H. *Org. Lett.* **2008**, *10* (7), 1497–1500.
- (83) Hsu, S.; Li, C.; Chiu, Y.; Chiu, M.; Lien, Y. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5421–5428.
- (84) Archer, R. D. *Inorganic and Organometallic Polymers*, Wiley-VCH, **2001**, 4-40.
- (85) Huang, X.; Wang, Y.; Hong, Q.; Liu, Y.; Yuan, D. *J. Chromatogr. A* **2013**, *1314*, 7–14.
- (86) Lin, B.; Dong, H.; Li, Y.; Si, Z.; Gu, F.; Yan, F. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (9), 1858–1867.
- (87) Kim, J.-H.; Kim, J.; Shokouhimehr, M.; Lee, Y. *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (17), 6714–6720.
- (88) Karthikeyan, S.; Potisek, S. L.; Piermattei, A.; Sijbesma, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (45), 14968–14969.
- (89) Hayes, B. L.; *Microwave Synthesis*, CEM Publishing, USA, **2002**, 11-35.
- (90) McBurney, R. T.; Portela-Cubillo, F.; Walton, J. C. *RSC Adv.* **2012**, *2* (4), 1264–1274.
- (91) Mallakpour, S.; Rafiee, Z. *Iranian Polymer Journal*, **2008**, *17* (12), 907-935.
- (92) Perrin, D. D., Armarengo, L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, 3 ed., Pergamon, **1988**.
- (93) Jardine, F. H.; Vohra, A. G.; Young, F. J. *J. Inorg. Chem.* **1971**, *33*, 2941-2945.
- (94) Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M., *Structure Determination of Organic Compounds*, 4th ed., Ed. Springer, **2009**.
- (95) Furst, M. R. L.; Cazin, C. S. J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6924-6925.
- (96) Chun, J.; Lee, H. S.; Jung, I. G.; Lee, S. W.; Kim, H. J.; Son, S. U. *Organomet.* **2010**, *29* (7), 1518–1521.
- (97) Lee, K.; Brown, M. K.; Hird, A. W.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (22), 7182–7184.
- (98) Champan, M. R.; Shafi, Y. M.; Kapur, N.; Nguyen, B. N.; Willans, C. E. *Chem. Commun.* **2014**.
- (99) Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S. *Dalt. Trans.* **2008**, *21*, 2832.
- (100) Alvarez, S. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617.
- (101) Su, H.-L.; Pérez, L. M.; Lee, S.-J.; Reibenspies, J. H.; Bazzi, H. S.; Bergbreiter, D. E. *Organomet.* **2012**, *31* (10), 4063–4071.
- (102) Hu, X.; Castro-Rodríguez, I.; Olsen, K.; Meyer, K. *Organomet.* **2004**, *23* (4), 755–764.
-

- (103) Brown, S. L.; Rayner, C. M.; Perrier, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28* (4), 478–483.
- (104) Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., *Principios de Análisis Instrumental*, 5° ed., Ed. McGraw Hill, **1992**, 864-867.
- (105) Hernández Velázquez, E.D., Tesis de licenciatura, "Estudio sobre la potencial aplicación de ligantes SacNac en la estabilización de metales en bajos estados de oxidación", Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México, **2017**.
- (106) Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. *Organomet.* **1998**, *17*, 972.
- (107) Niemeyer, M. Z. *Anorg. Chem.* **2003**, *629*, 1535-1540.

## VIII. ANEXOS

## VIII.1. Datos cristalográficos

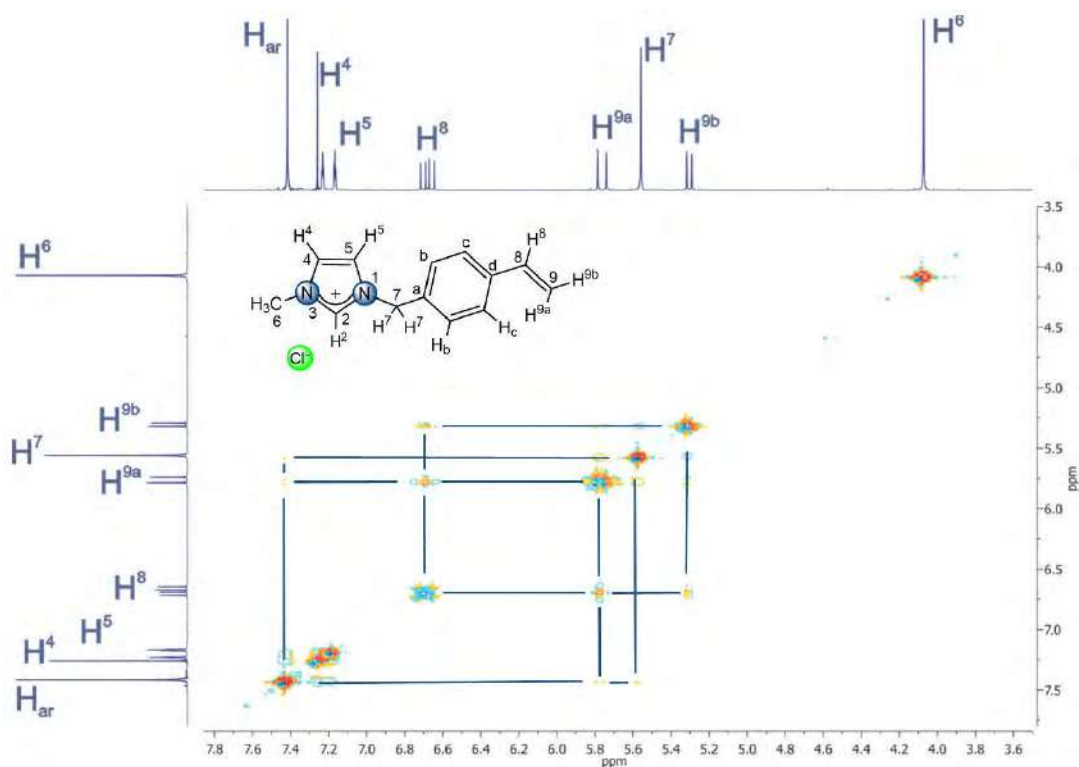
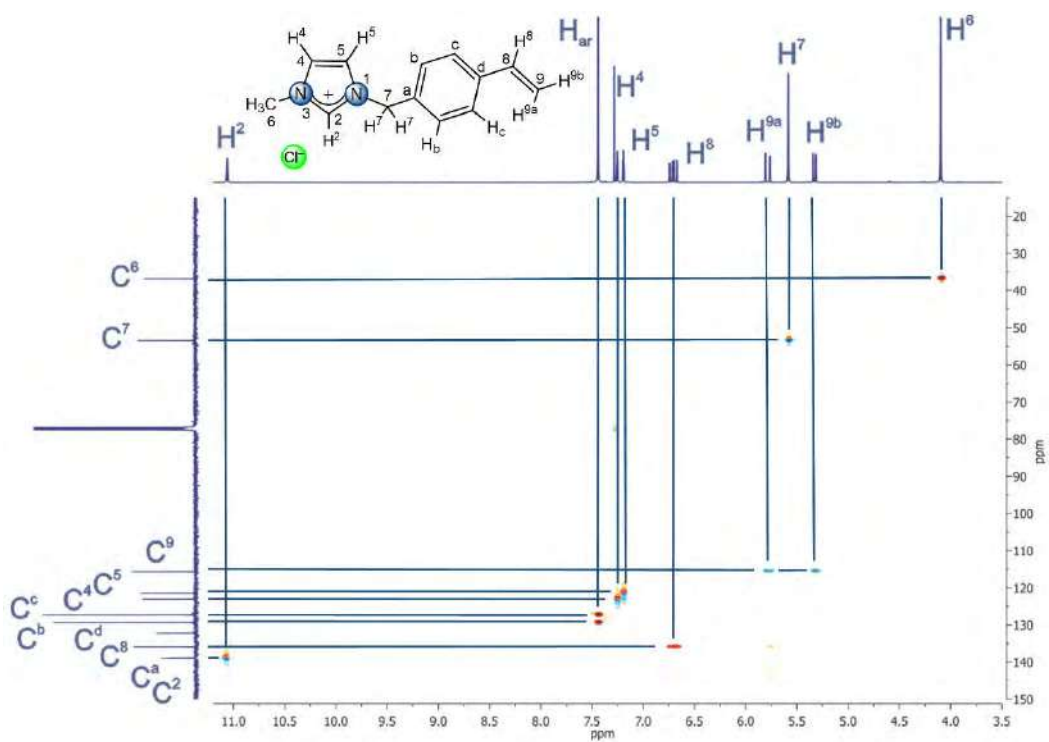
Tabla VIII.1. Datos del cristal y parámetros de colección del compuesto **1b'**.

Compuesto	<b>1b'</b>
Fórmula química	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>
Peso molecular	282.17
Tamaño del cristal [mm]	0.16 x 0.10 x 0.05
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a, [Å]	9.728 (5)
b, [Å]	9.729 (5)
c, [Å]	12.983 (6)
α, [°]	96.454 (2)
β, [°]	96.452 (2)
γ, [°]	94.017 (2)
V, [Å <sup>3</sup> ]	1208.88 (10)
Z	4
ρ (calculada), [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.550
Eficiencia absorción, [mm <sup>-1</sup> ]	0.284
F(000)	576
Intervalo de índices	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, 0 ≤ l ≤ 16
Intervalo 2θ [°]	6.50 a 55.46
Temp, [K]	293 (2)
Radiación MoK <sub>α</sub>	(λ=0.71073 Å)
Reflecciones colectadas	14336
Reflecciones independientes	5458 (R <sub>int</sub> = 0.013)
Datos/restricciones/parámetros	5458 / 0 / 312
GOOF en F <sup>2</sup>	1.058
Indice R final	0.0797
wR2 final	0.2362
Pico residual más largo[e/Å <sup>3</sup> ]	0.632

Tabla VIII.2. Datos del cristal y parámetros de colección del compuesto **4b**.

Compuesto	<b>4b</b>
Fórmula química	$C_{32}H_{48}N_8Au_2Ag_2Cl_4$
Peso molecular	1296.27
Tamaño del cristal [mm]	0.19 × 0.1 × 0.06
Sistema cristalino	triclinico
Grupo espacial	P-1
a, [Å]	8.3651(4)
b, [Å]	10.9141(6)
c, [Å]	12.6380(7)
$\alpha$ , [°]	64.613(2)
$\beta$ , [°]	78.251(2)
$\gamma$ , [°]	87.263(2)
V, [Å <sup>3</sup> ]	1019.54(10)
Z	1
$\rho$ (calculada), [Mg/m <sup>3</sup> ]	2.1111
Eficiencia absorción, [mm <sup>-1</sup> ]	8.414
F(000)	611.5
Intervalo de índices	$-11 \leq h \leq 11, -15 \leq k \leq 15, -18 \leq l \leq 18$
Intervalo 2 $\theta$ [°]	5.54 to 61.18
Temp, [K]	150.15
Radiación MoK $\alpha$	$\lambda = 0.71073$
Reflecciones colectadas	173681
Reflecciones independientes	6230 ( $R_{int} = 0.0498$ )
Datos/restricciones/parámetros	6230/0/222
GOOF en F <sup>2</sup>	1.058
Indice R final	0.0158
wR2 final	0.0434
Pico residual más largo[e/Å <sup>3</sup> ]	1.27

## VIII.2. Espectros de Resonancia magnética nuclear

Figura VIII.1. Espectro NOESY del compuesto **1d**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$ .Figura VIII.2. Espectro gHSQC del compuesto **1d**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$ .

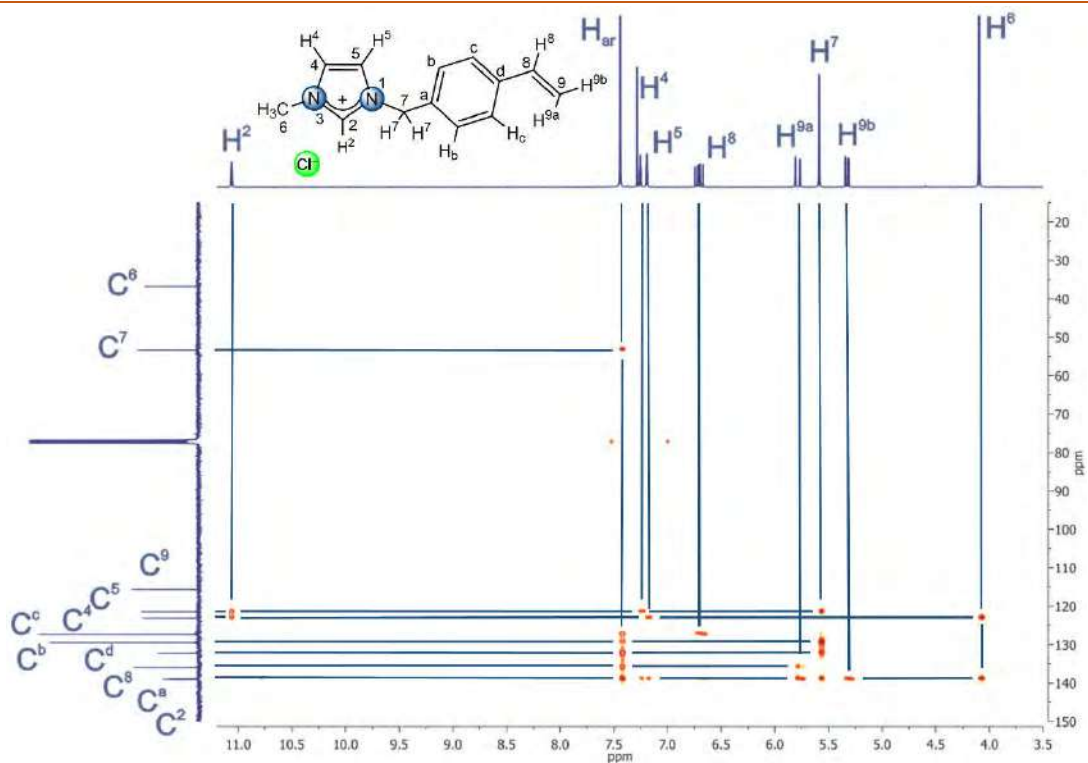


Figura VIII.3. Espectro gHMBC del compuesto **1d**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$ .

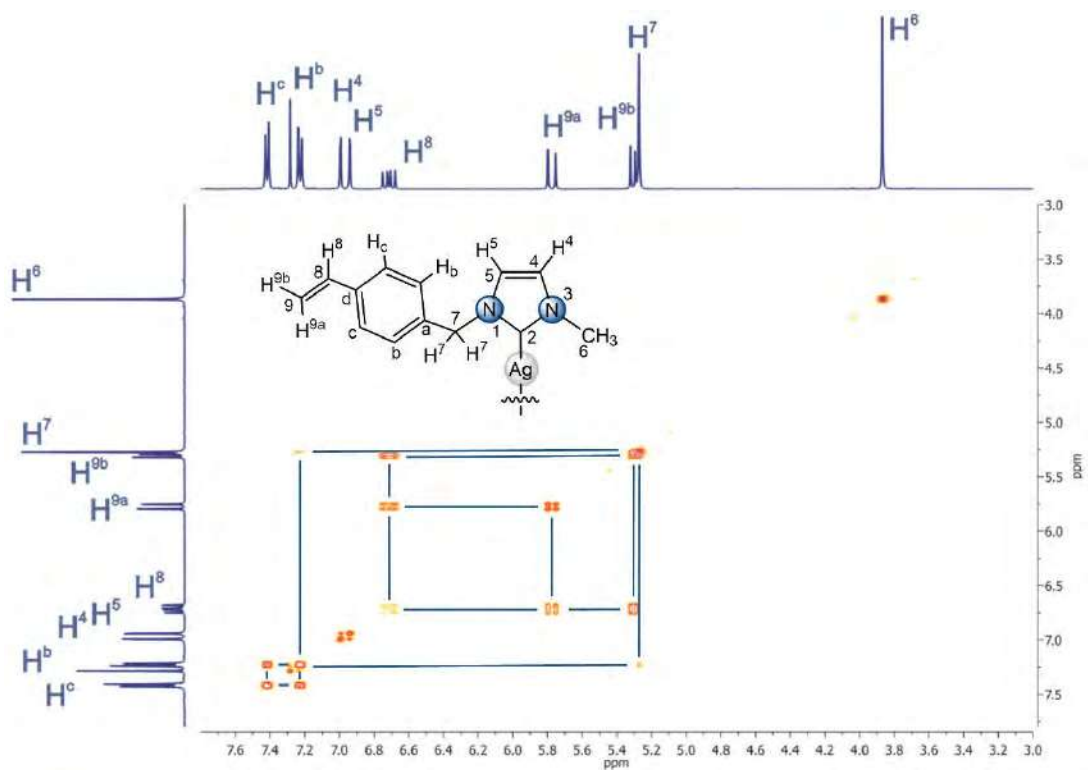


Figura VIII.4. Espectro gCOSY del compuesto **2d**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$ .

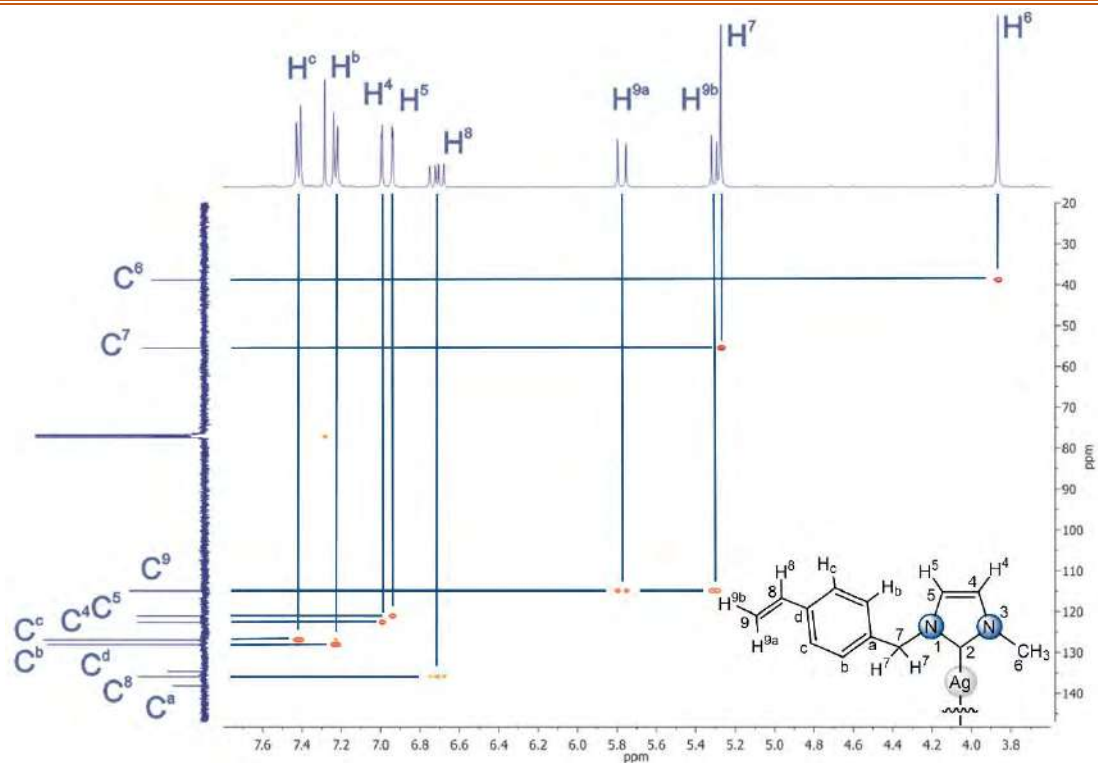


Figura VIII.5. Espectro gHSQC del compuesto **2d**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$ .

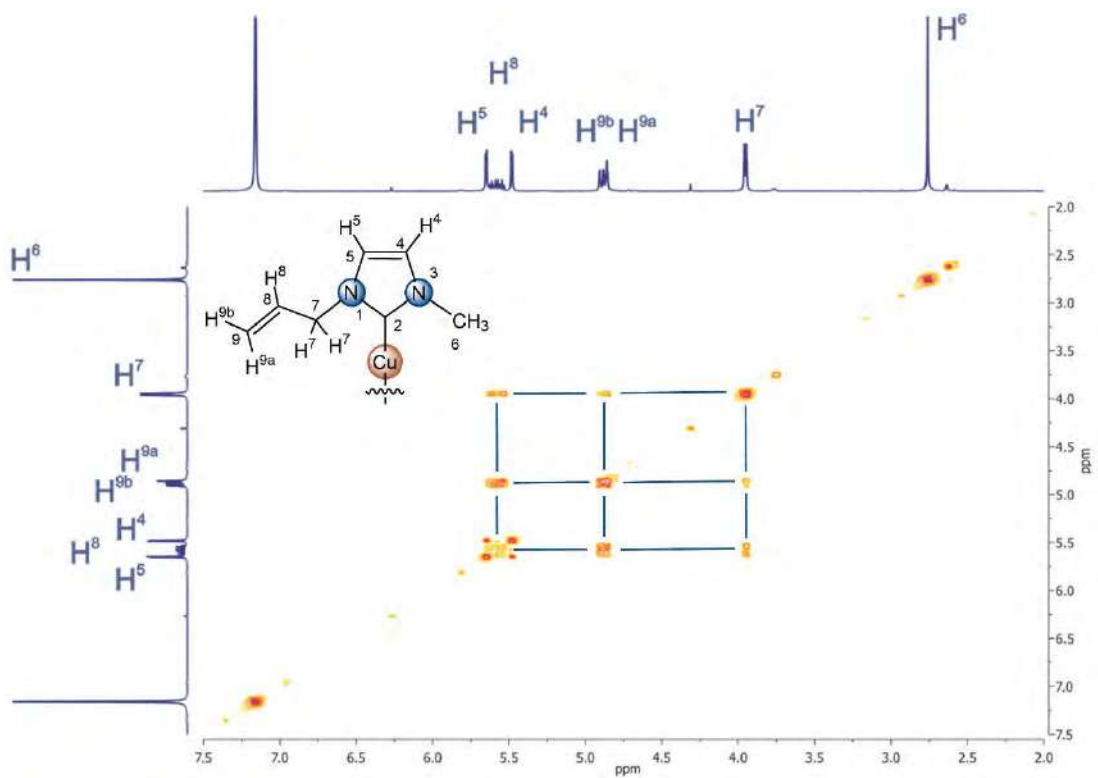
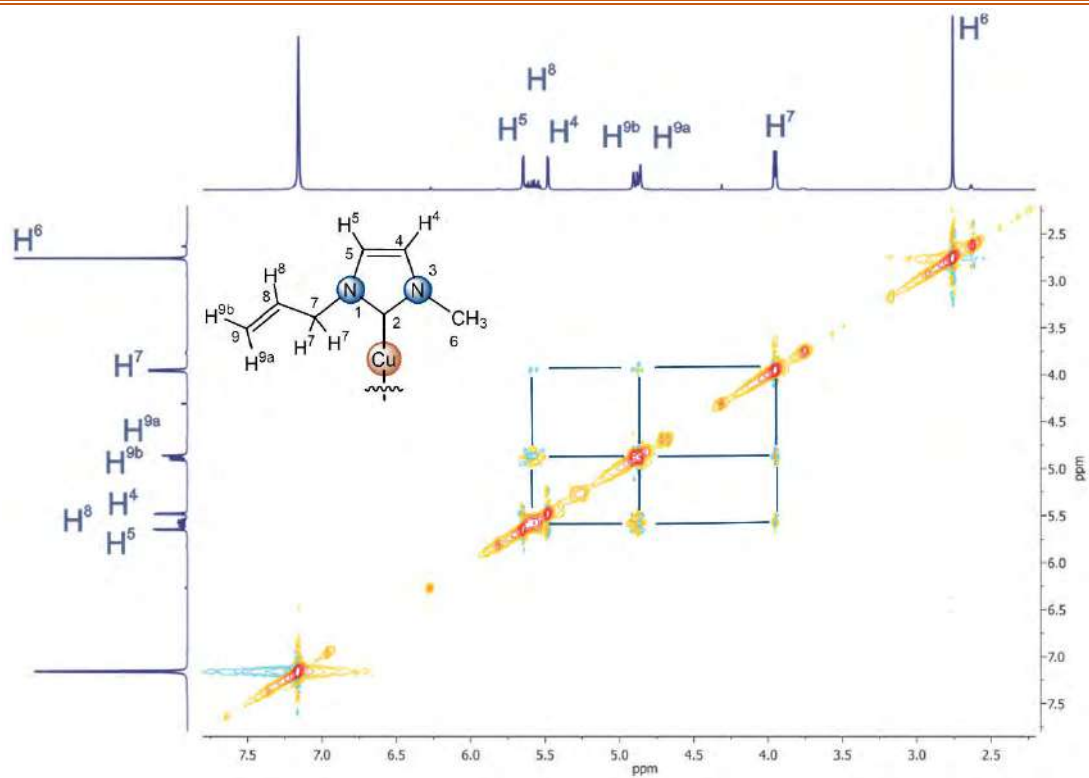
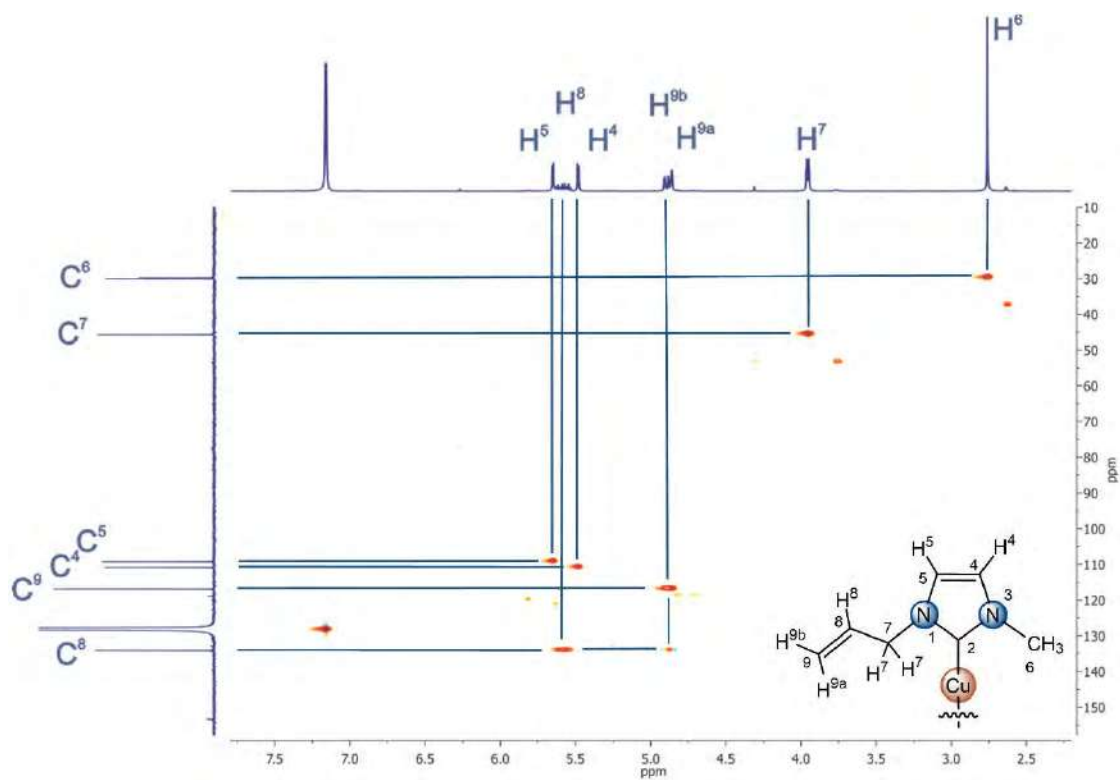
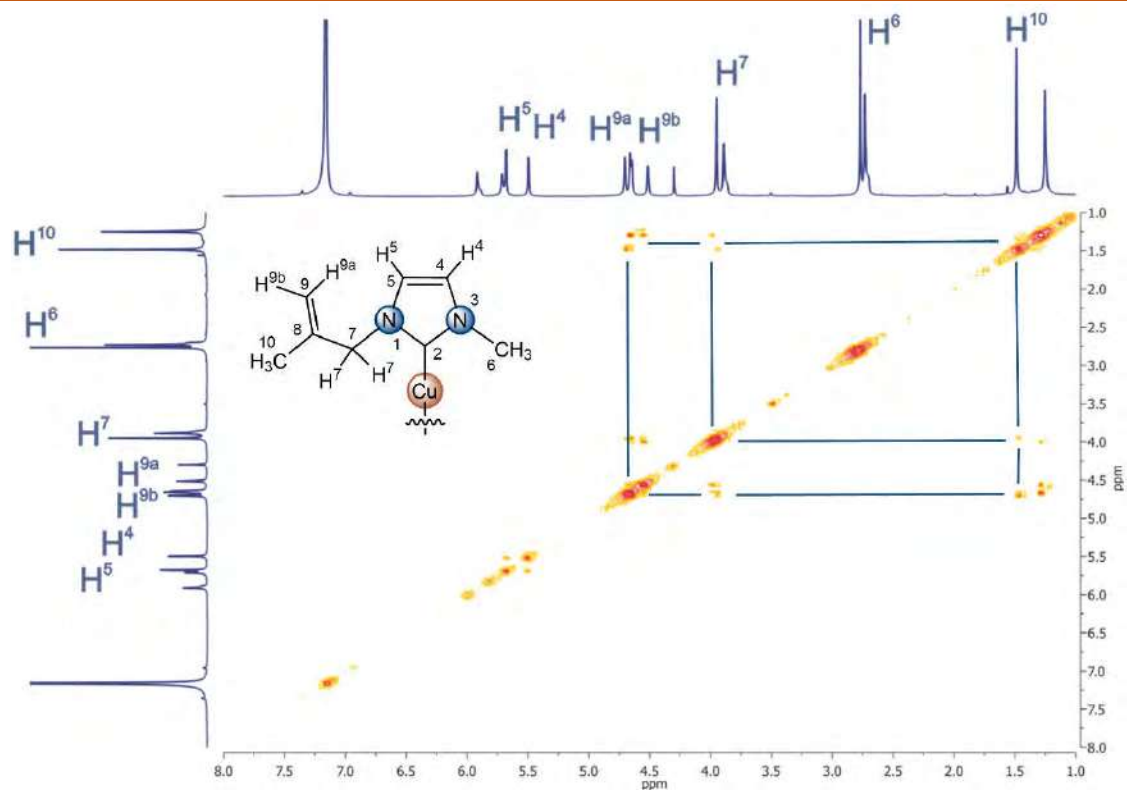
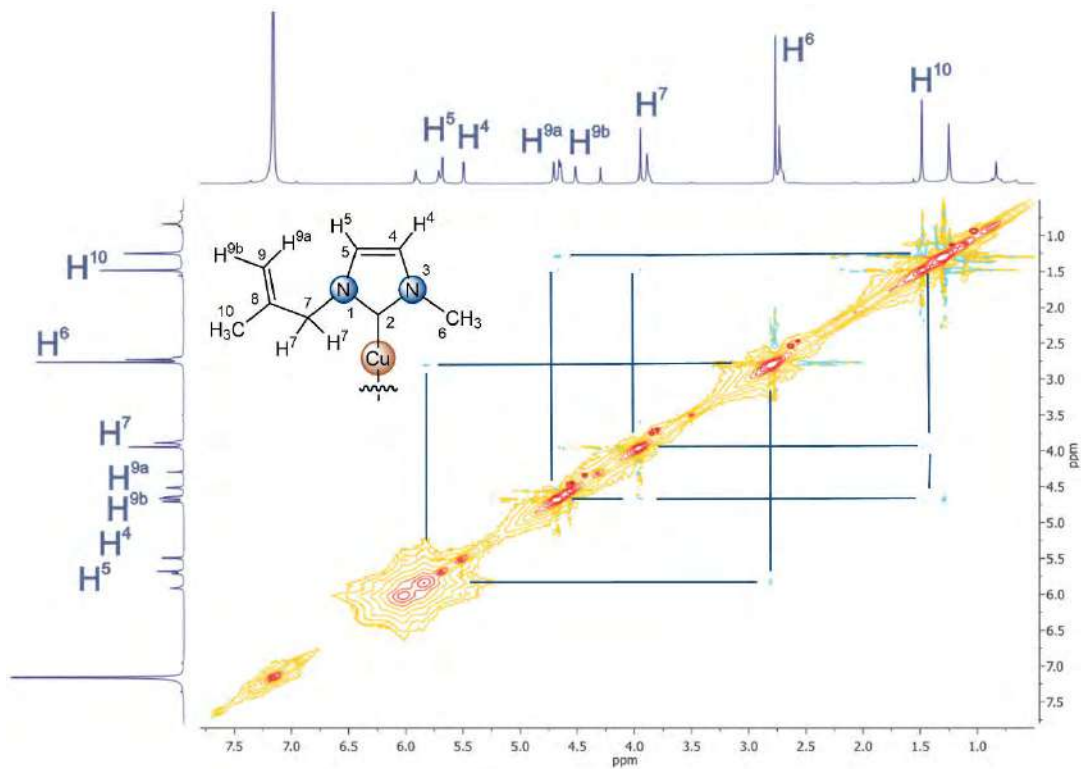
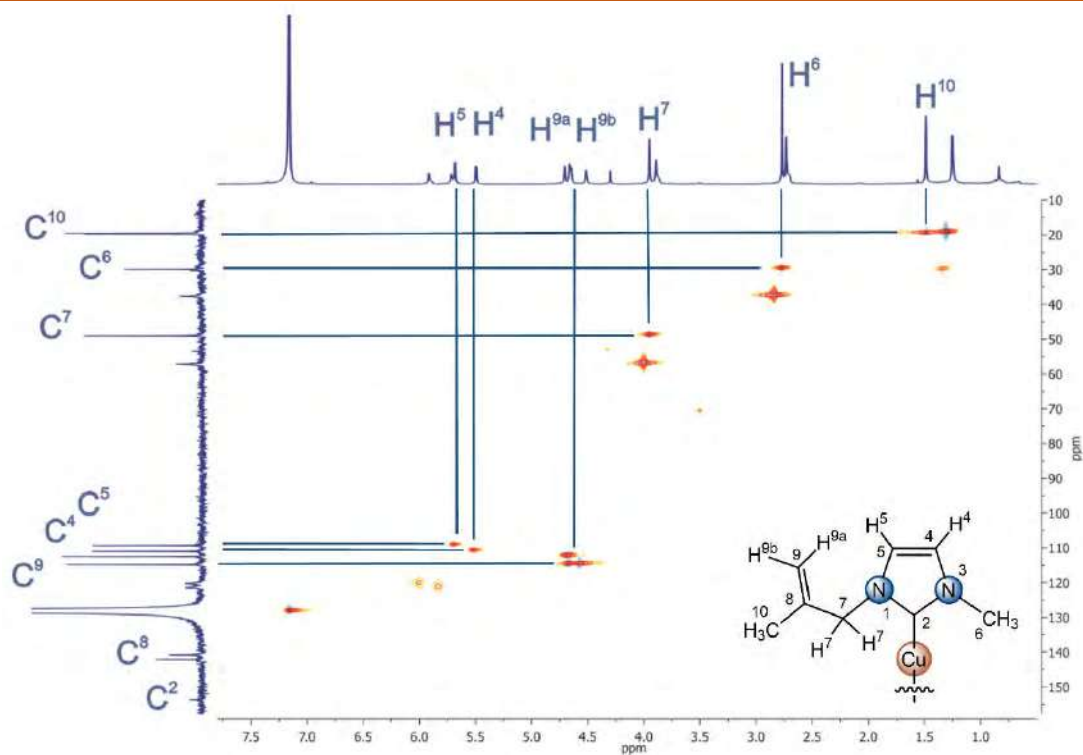
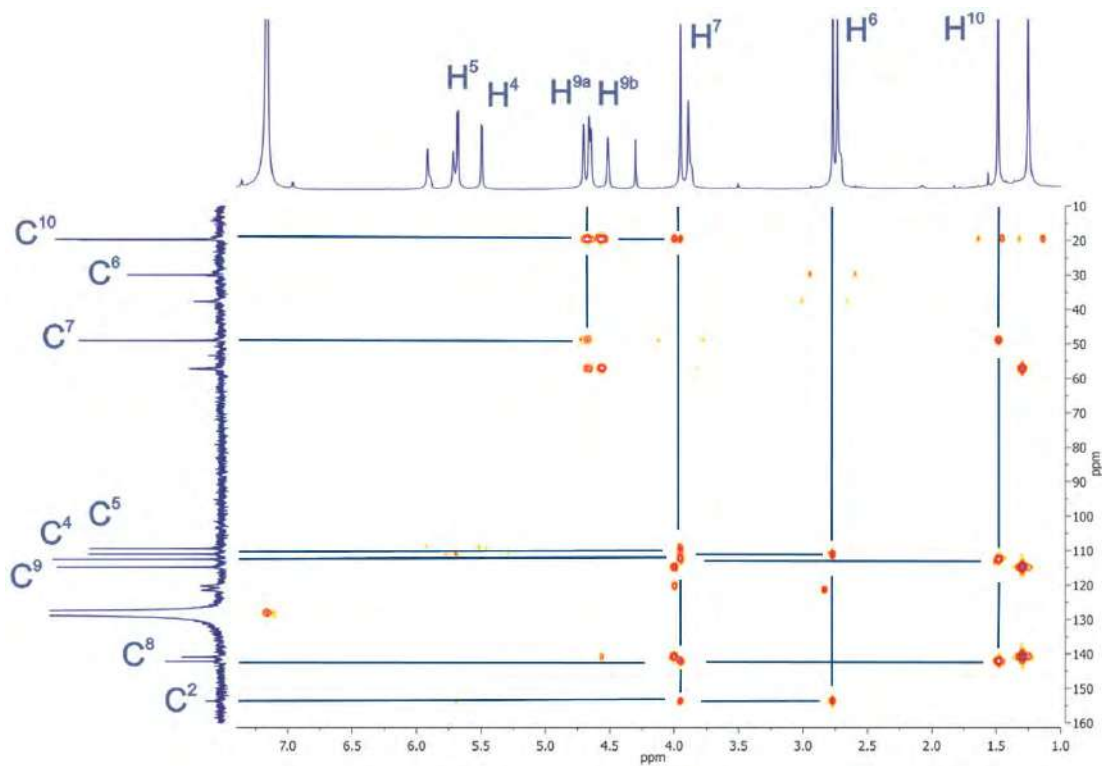


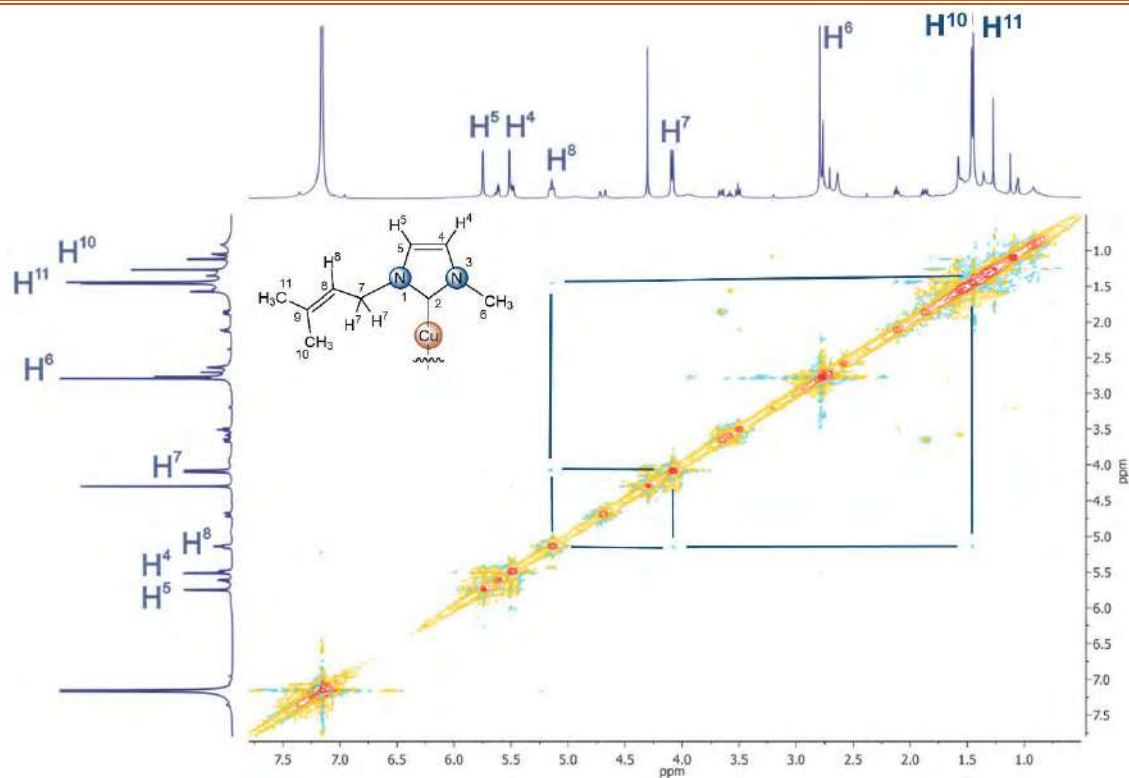
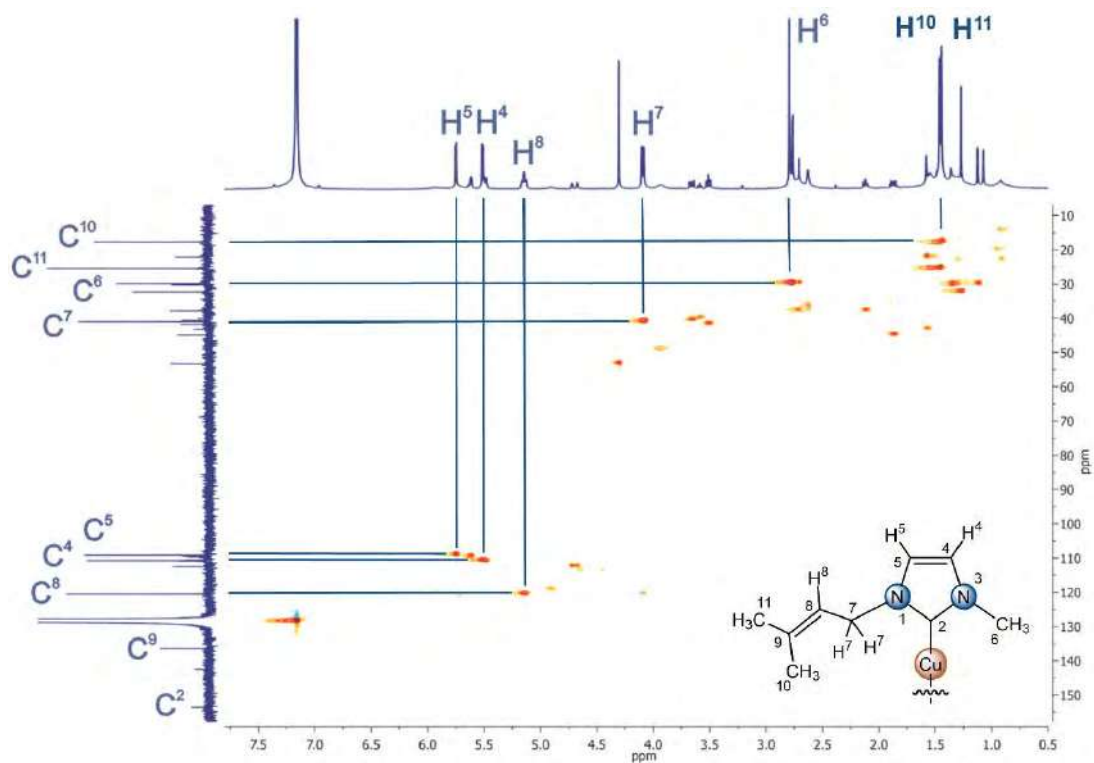
Figura VIII.6. Espectro gCOSY del compuesto **3a**, obtenido en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Figura VIII.7. Espectro NOESY del compuesto **3a**, obtenido en  $C_6D_6$ .Figura VIII.8. Espectro gHSQC del compuesto **3a**, obtenido en  $C_6D_6$ .



Figura VIII.9. Espectro gCOSY del compuesto **3b**, obtenido en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.Figura VIII.10. Espectro NOESY del compuesto **3b**, obtenido en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Figura VIII.11. Espectro gHSQC del compuesto **3b**, obtenido en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.Figura VIII.12. Espectro gHMBC del compuesto **3b**, obtenido en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Figura VIII.13. Espectro NOESY del compuesto **3c**, obtenido en  $C_6D_6$ .Figura VIII.14. Espectro gHSQC del compuesto **3c**, obtenido en  $C_6D_6$ .

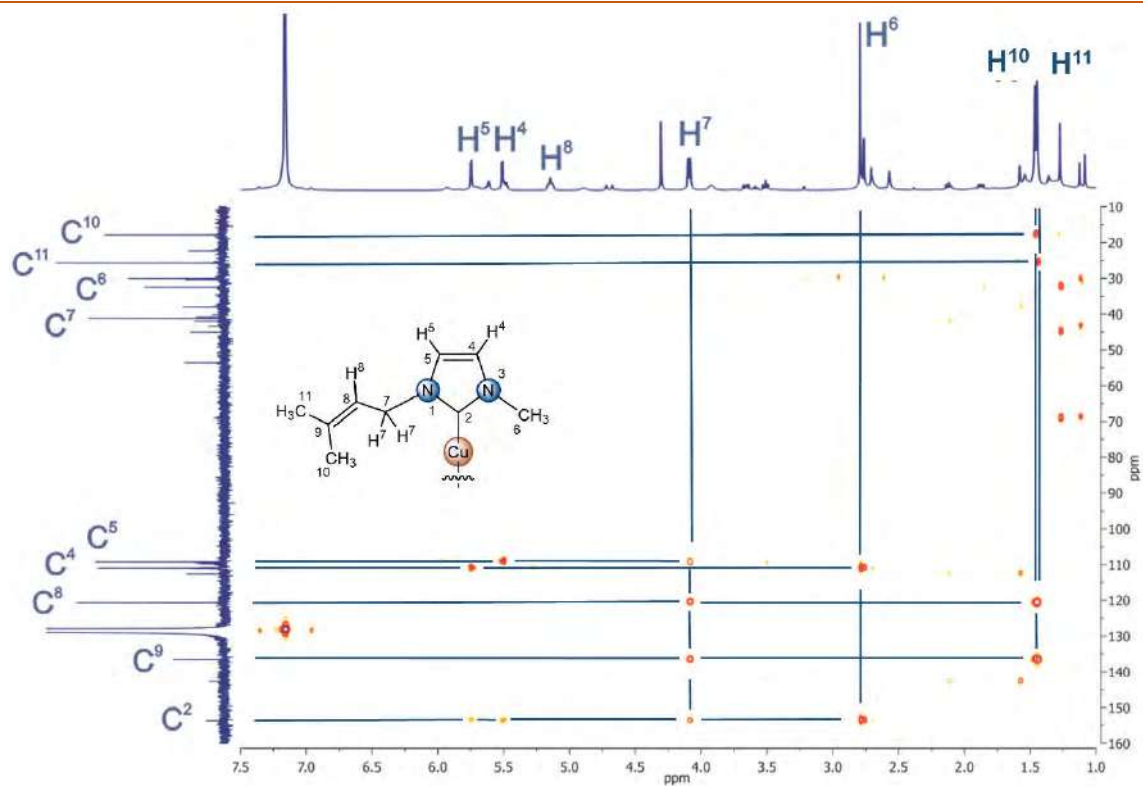


Figura VIII.15. Espectro gHMBC del compuesto **3c**, obtenido en  $C_6D_6$ .

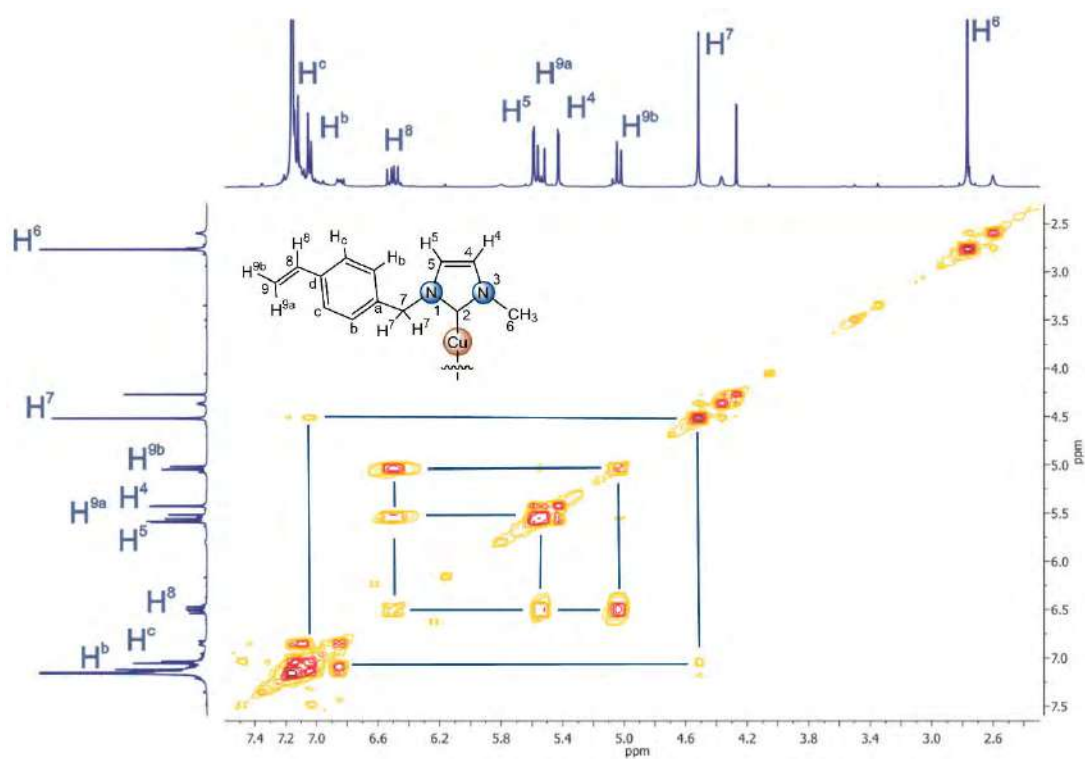
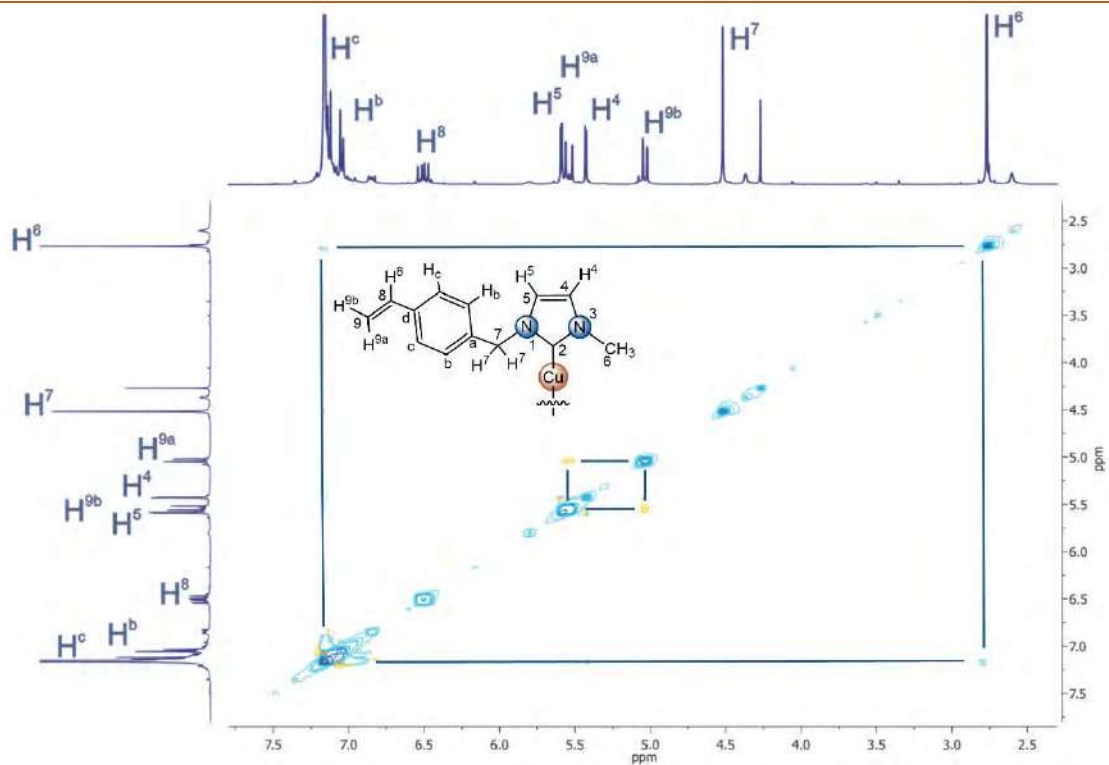
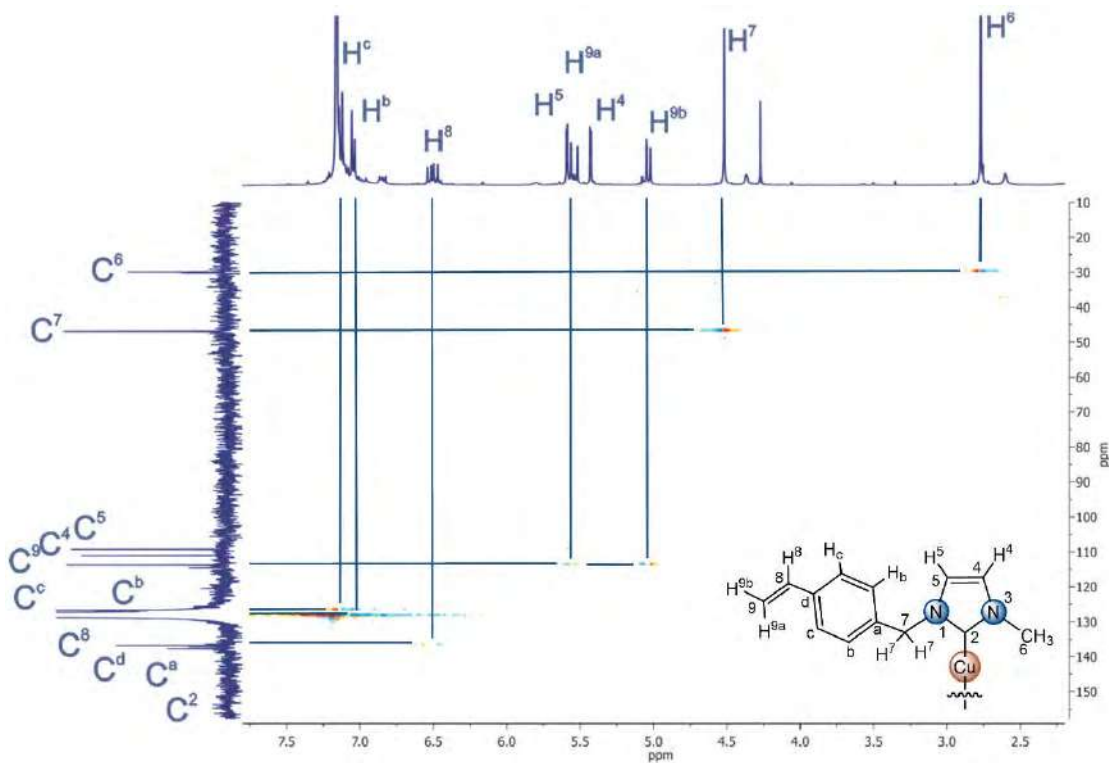
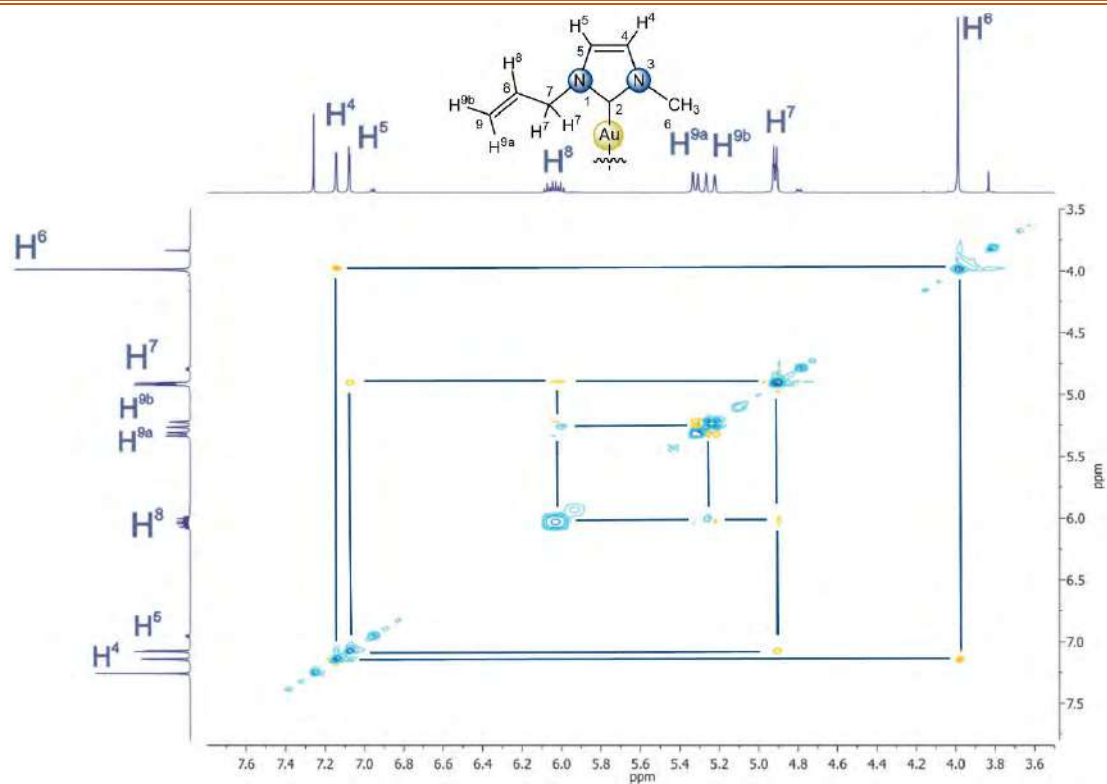
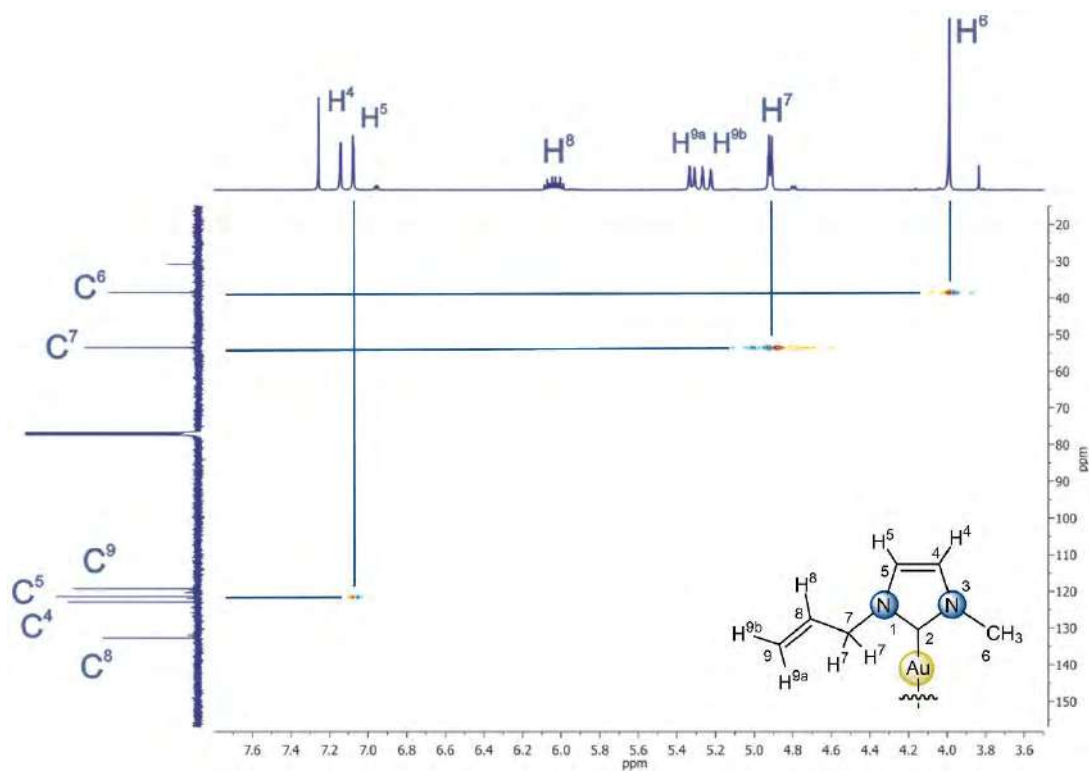
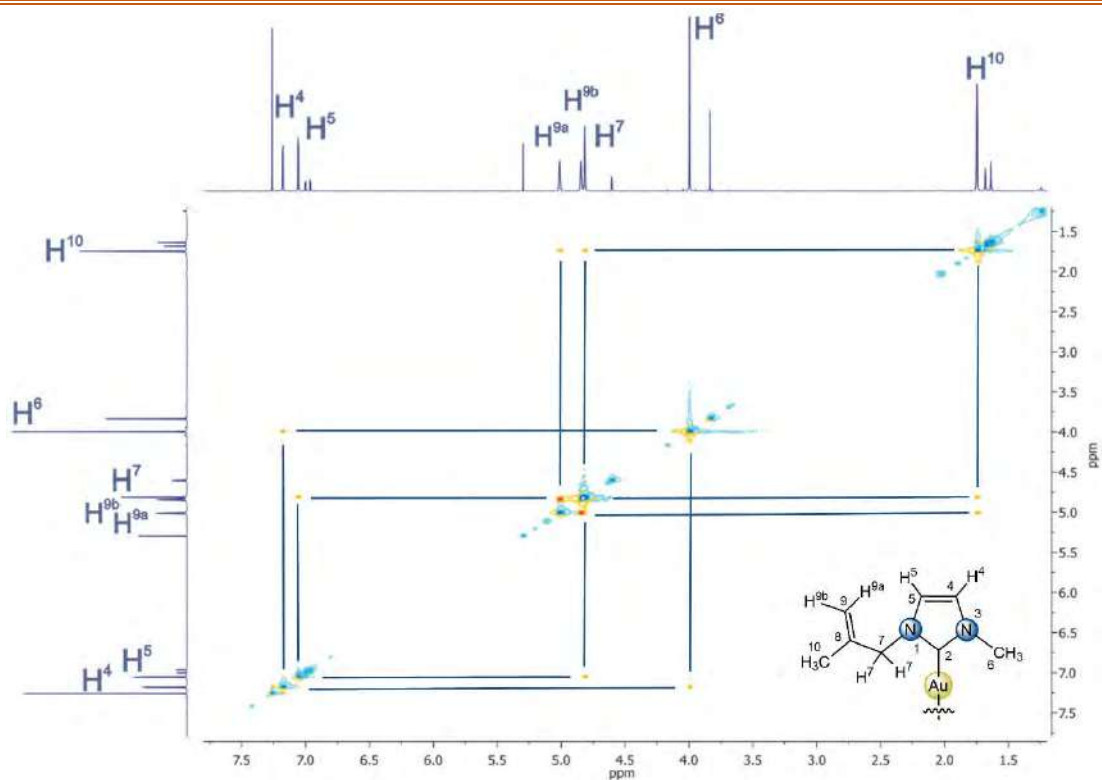
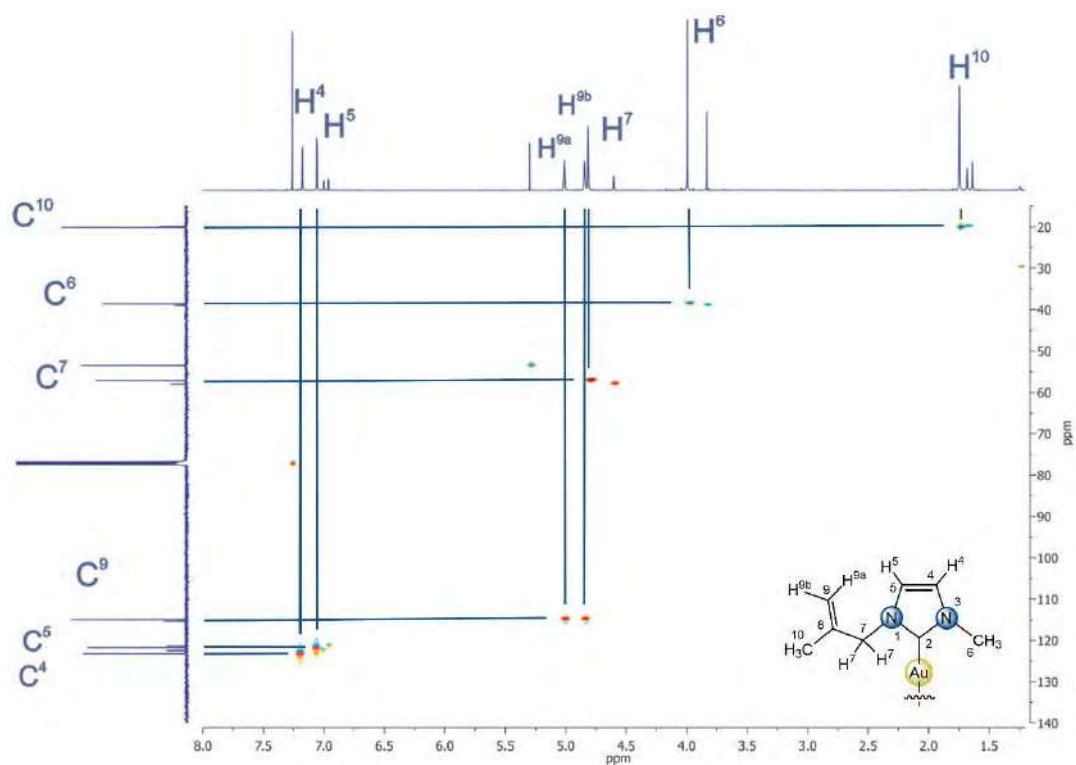


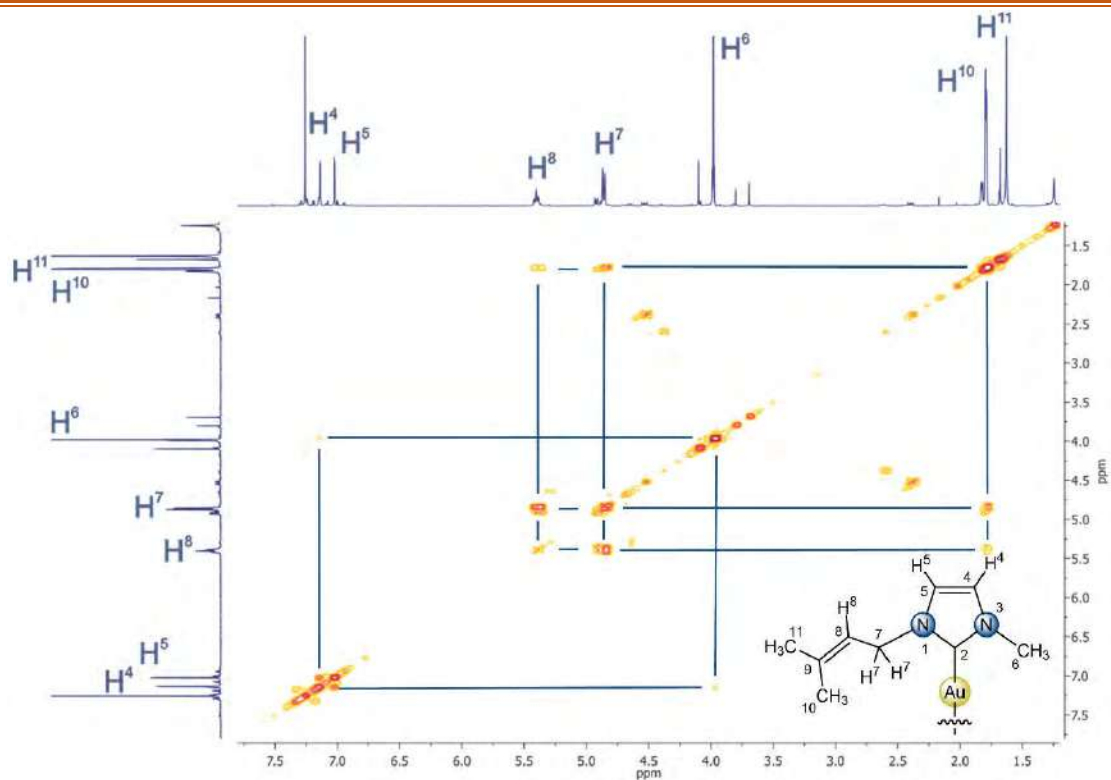
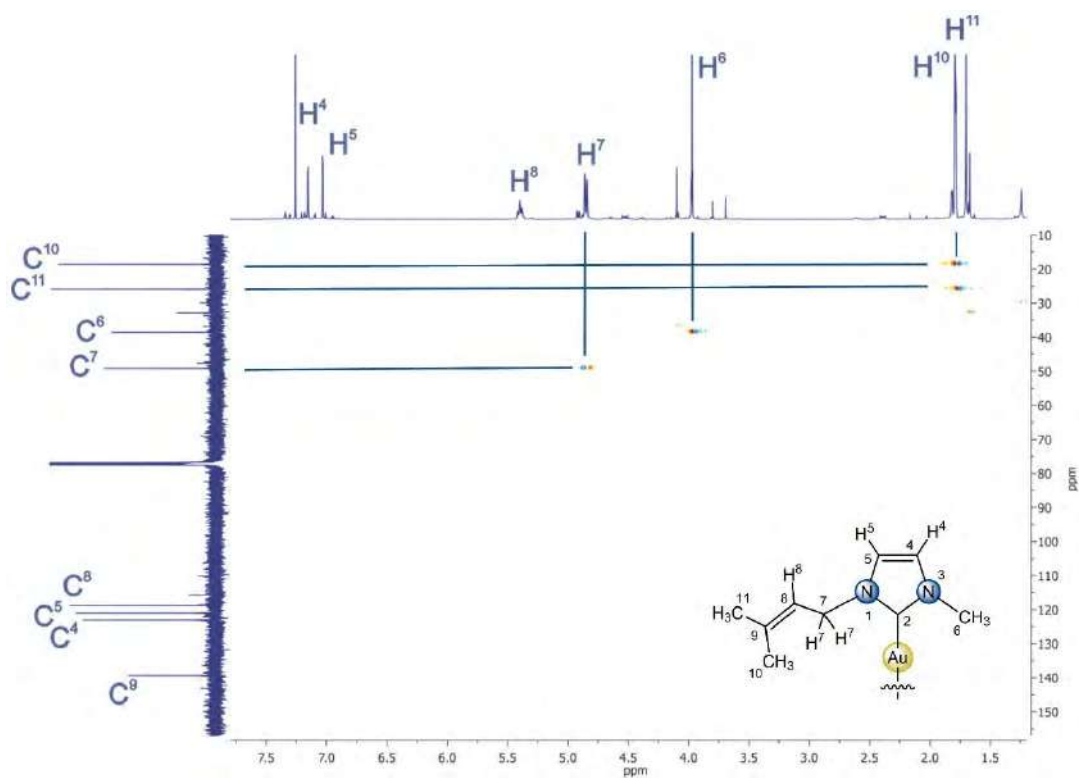
Figura VIII.16. Espectro gCOSY del compuesto **3d**, obtenido en  $C_6D_6$ .

Figura VIII.17. Espectro NOESY del compuesto **3d**, obtenido en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.Figura VIII.18. Espectro gHSQC del compuesto **3d**, obtenido en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

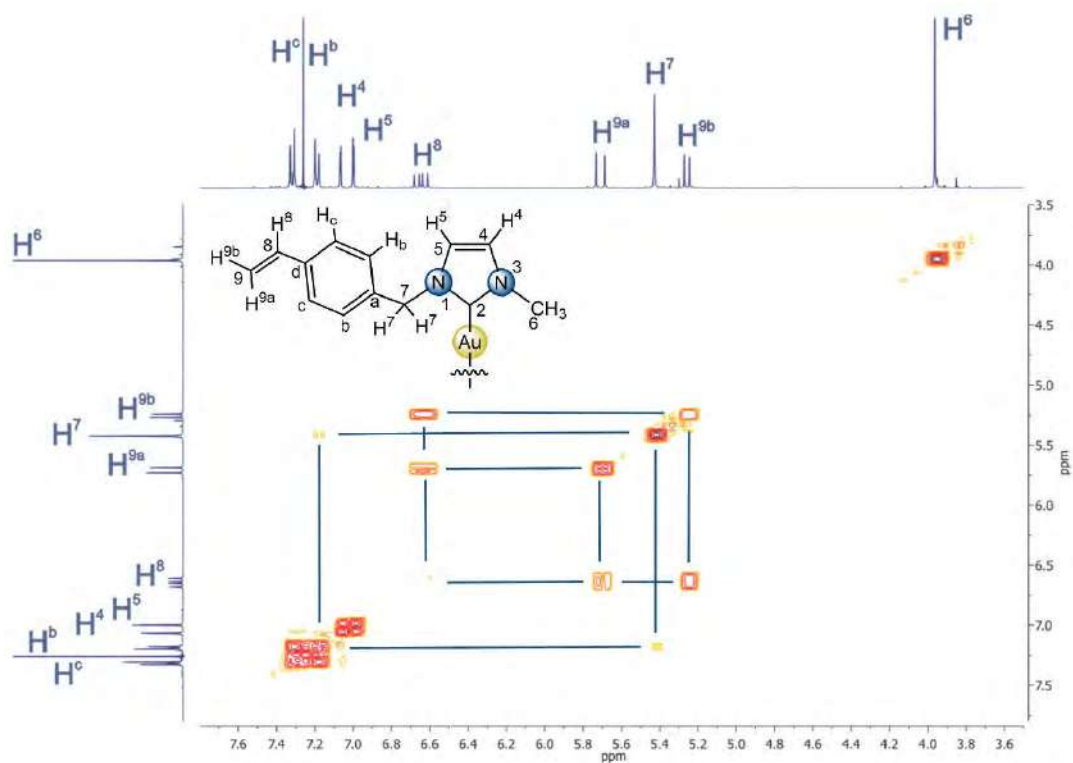
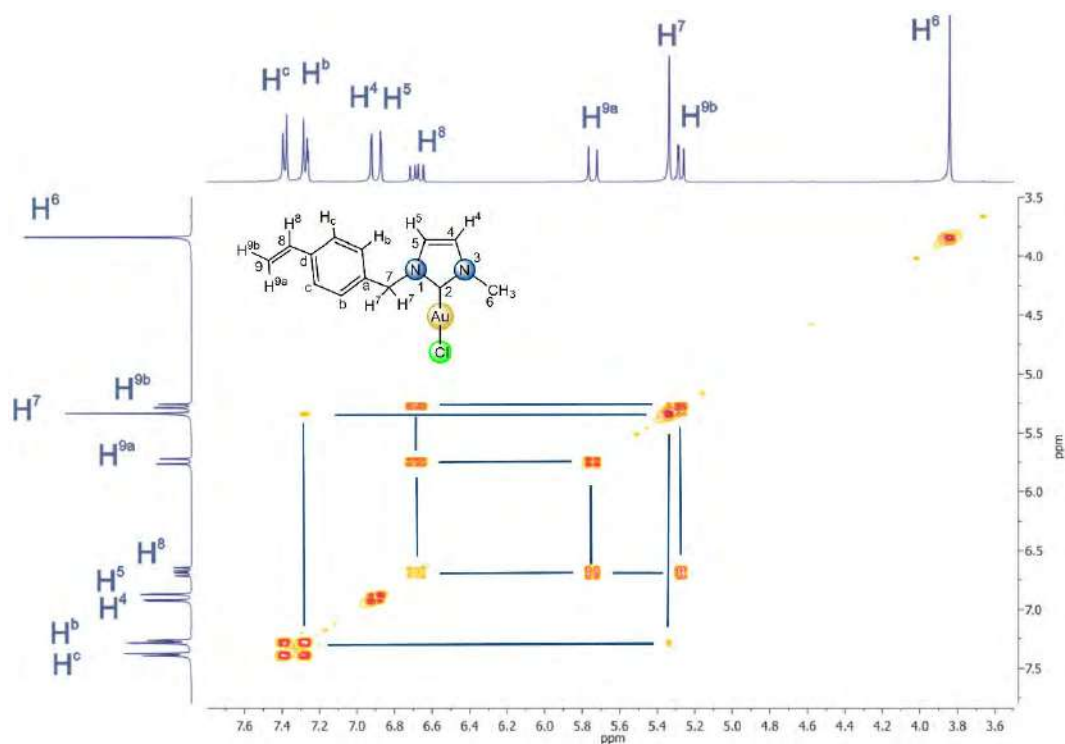
Figura VIII.19. Espectro NOESY del compuesto **4a**, obtenido en CDCl<sub>3</sub>.Figura VIII.20. Espectro gHSQC del compuesto **4a**, obtenido en CDCl<sub>3</sub>.



Figura VIII.21. Espectro NOESY del compuesto **4b**, obtenido en CDCl<sub>3</sub>.Figura VIII.22. Espectro gHSQC del compuesto **4b**, obtenido en CDCl<sub>3</sub>.

Figura VIII.23. Espectro gCOSY del compuesto 4c, obtenido en CDCl<sub>3</sub>.Figura VIII.24. Espectro gHSQC del compuesto 4c, obtenido en CDCl<sub>3</sub>.



Figura VIII.25. Espectro gCOSY del compuesto **4d**, obtenido en CDCl<sub>3</sub>.Figura VIII.27. Espectro gCOSY del compuesto **5d**, obtenido en CDCl<sub>3</sub>.

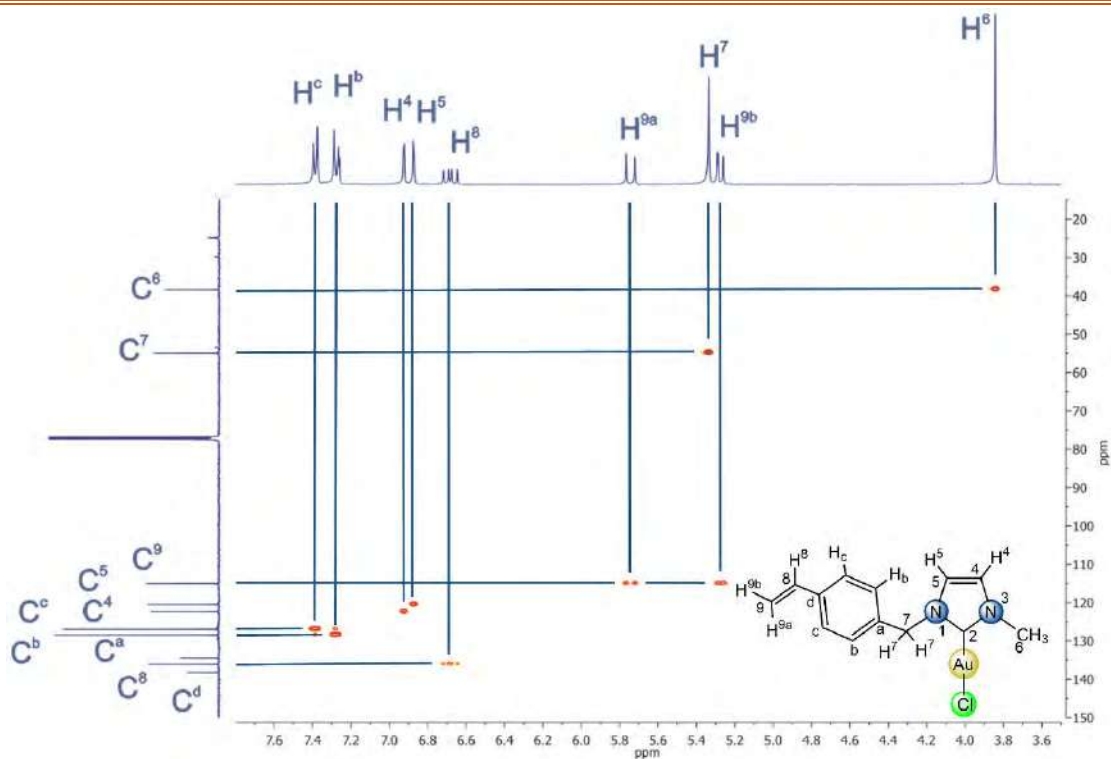


Figura VIII.28. Espectro gHSQC del compuesto **5d**, obtenido en  $CDCl_3$ .

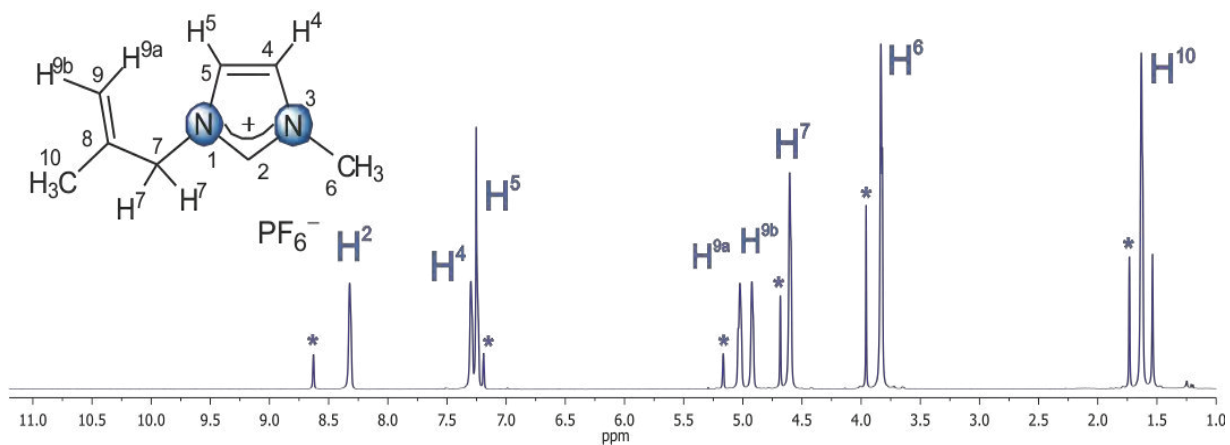
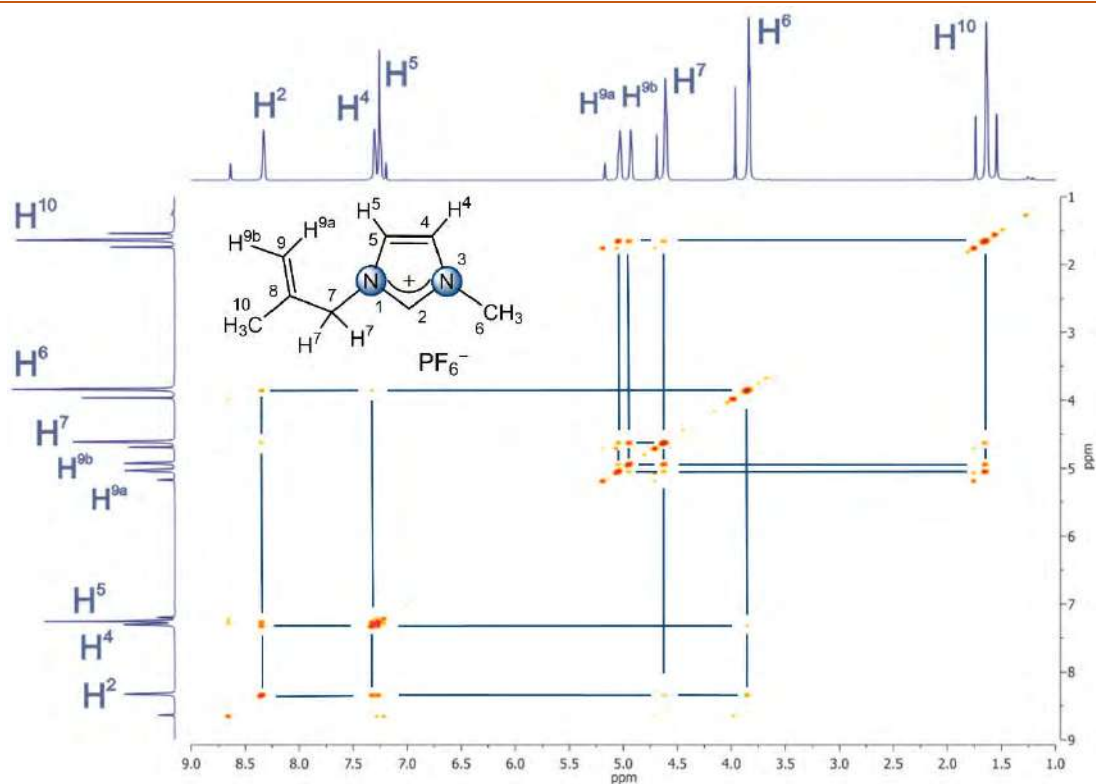
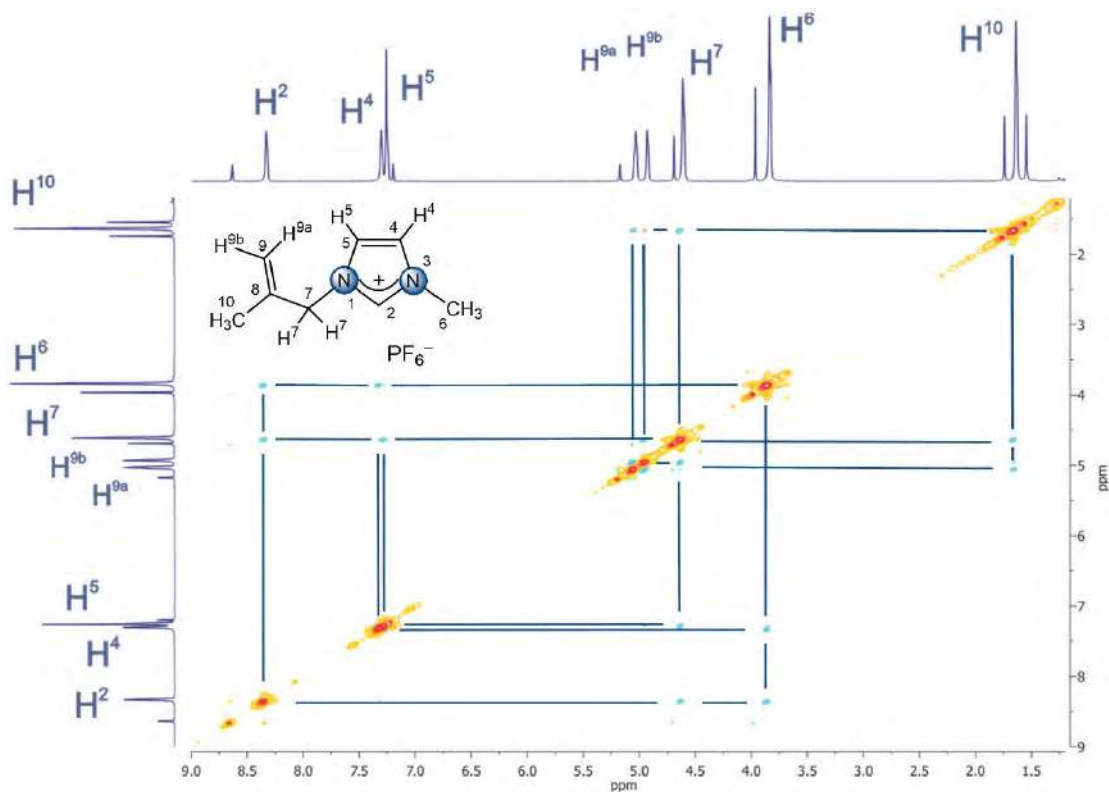
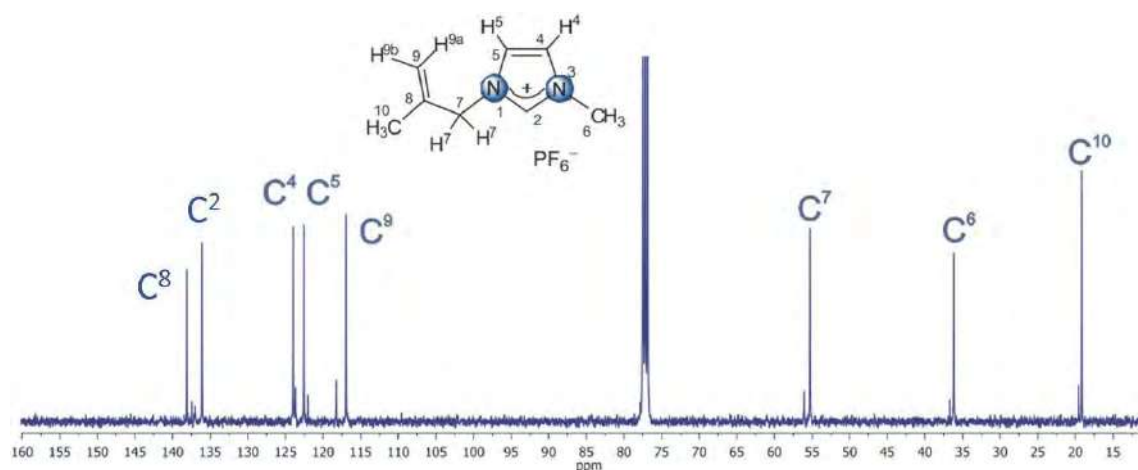
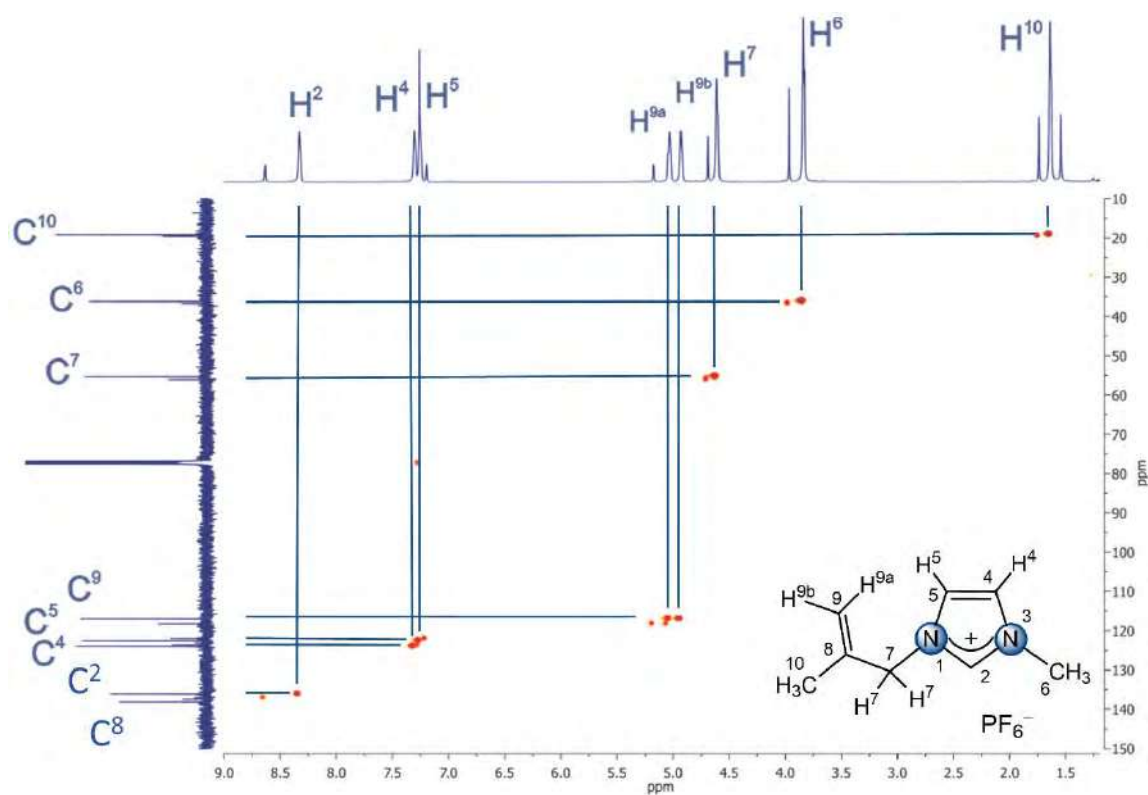


Figura VIII.29. Espectro de RMN de  $^1H$  del compuesto **1b'**, obtenido en  $CDCl_3$ .

Figura VIII.30. Espectro gCOSY del compuesto **1b'**, obtenido en CDCl<sub>3</sub>.Figura VIII.31. Espectro NOESY del compuesto **1b'**, obtenido en CDCl<sub>3</sub>.

Figura VIII.32. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **1b'**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$ .Figura VIII.33. Espectro gHSQC del compuesto **1b'**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$ .

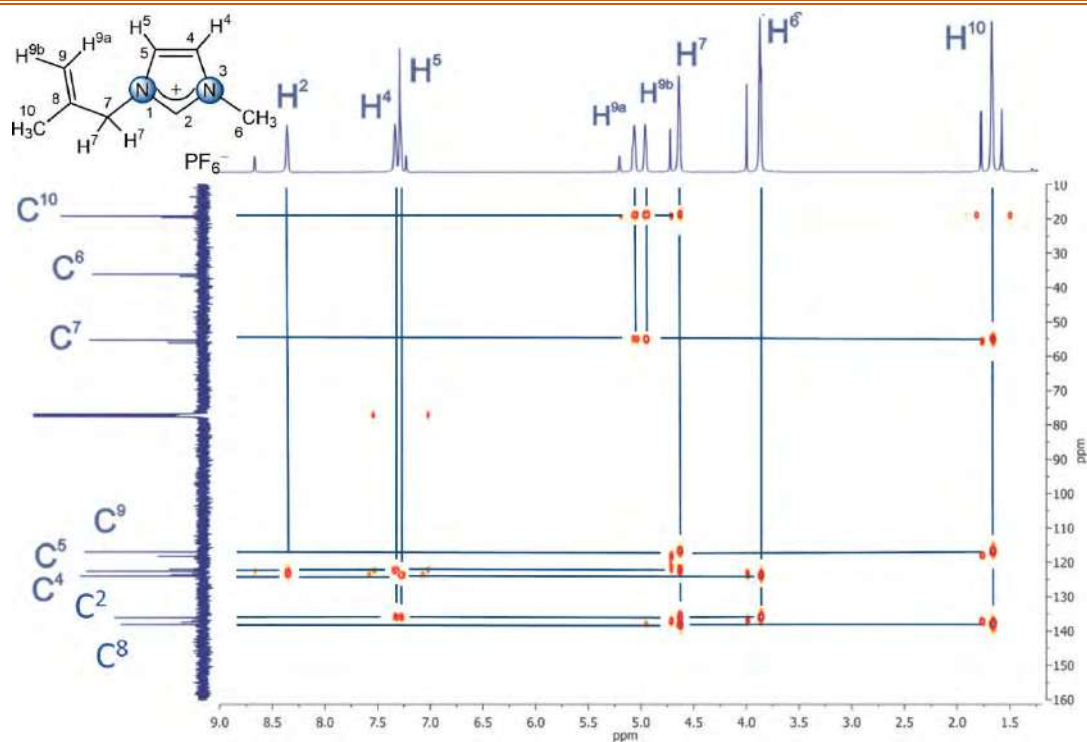


Figura VIII.34. Espectro gHSQC del compuesto **1b'**, obtenido en  $\text{CDCl}_3$ .

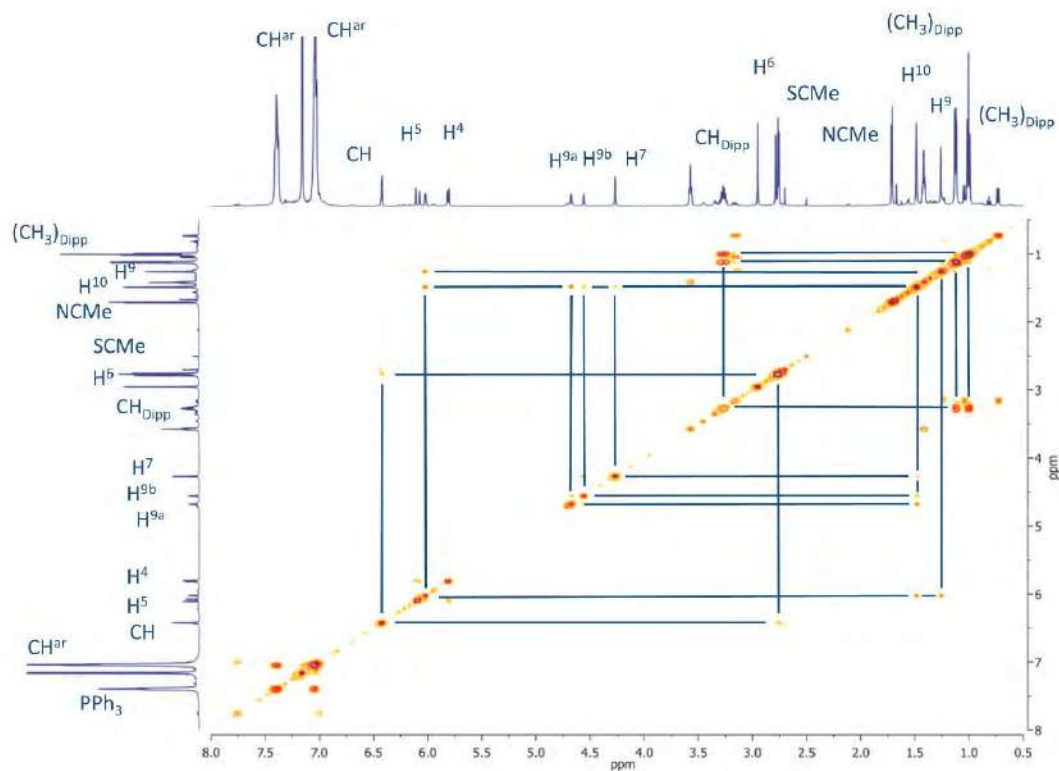


Figura VIII.35. Espectro gCOSY del compuesto **10** y **11**, obtenido en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

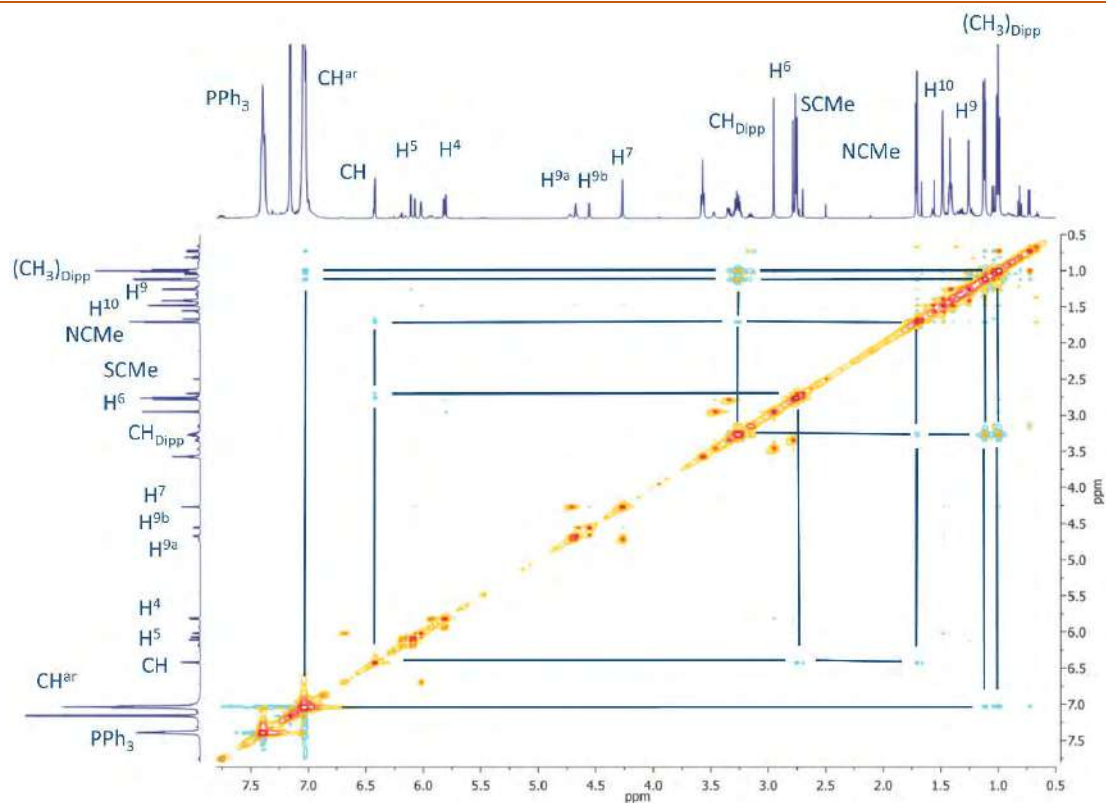


Figura VIII.36. Espectro NOESY del compuesto **10** y **11**, obtenido en  $C_6D_6$ .

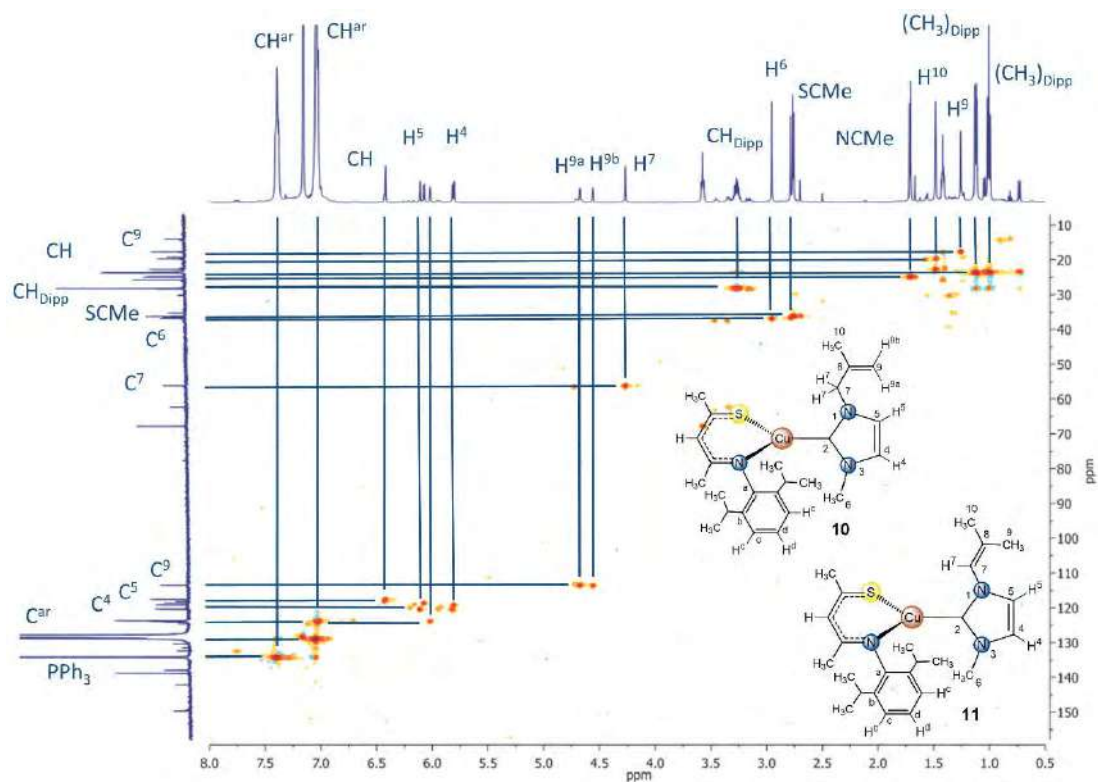


Figura VIII.37. Espectro gHSQC del compuesto **10** y **11**, obtenido en  $C_6D_6$ .



### VIII.3. Espectrometría de masas

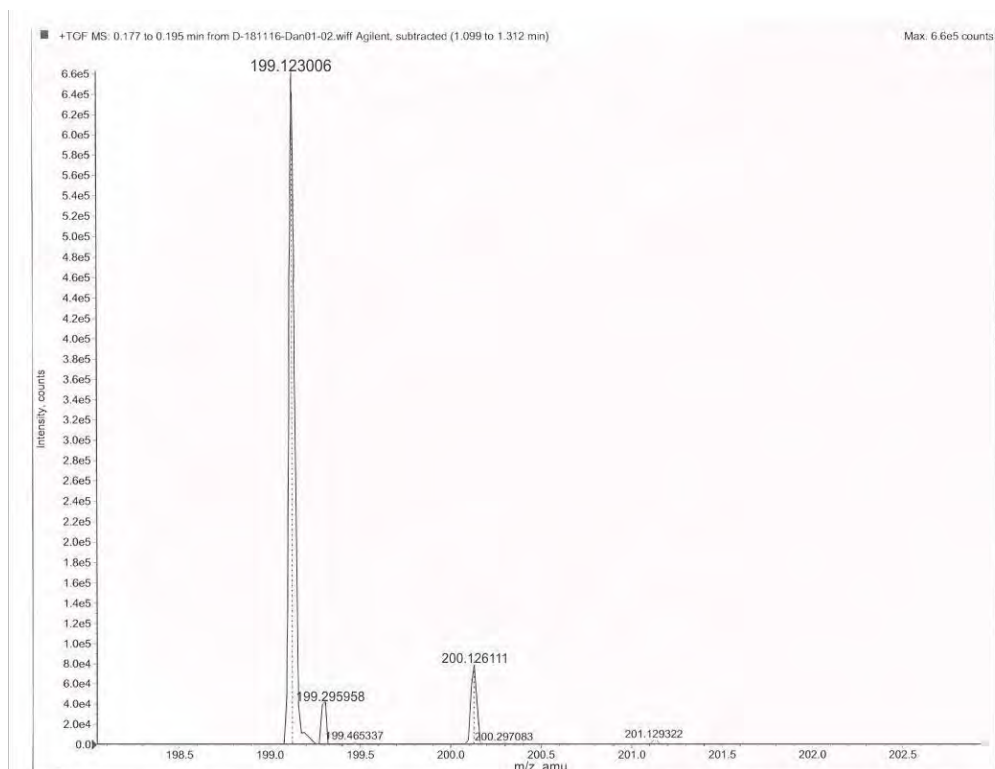


Figura VIII.39. Espectro de masas del compuesto 1d.

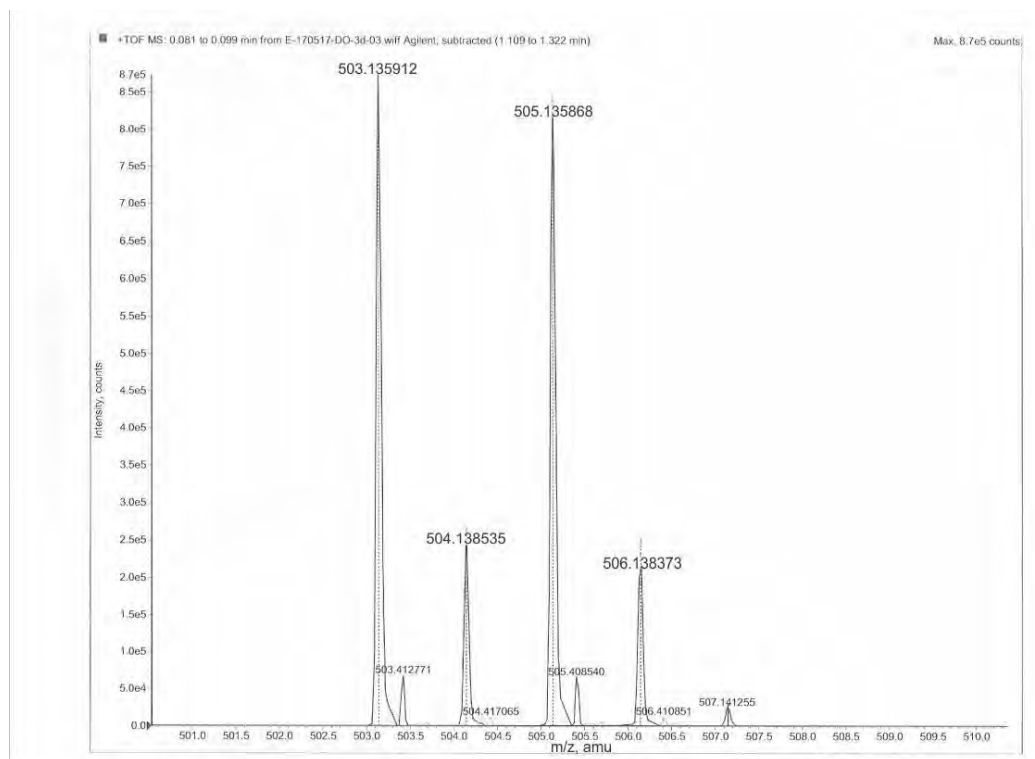
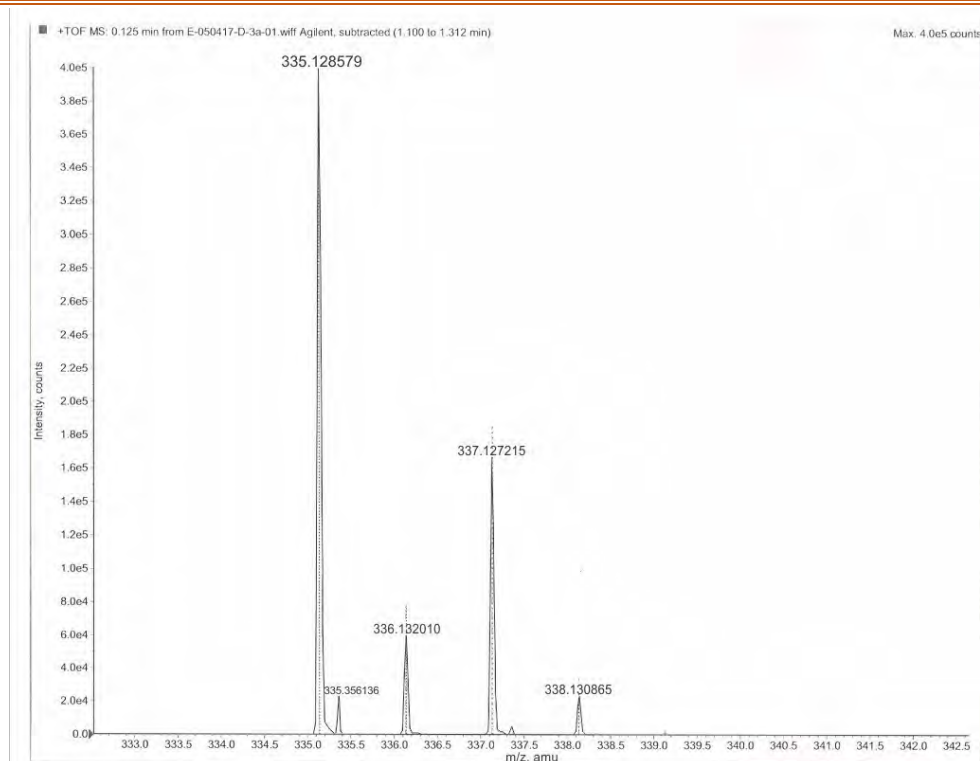
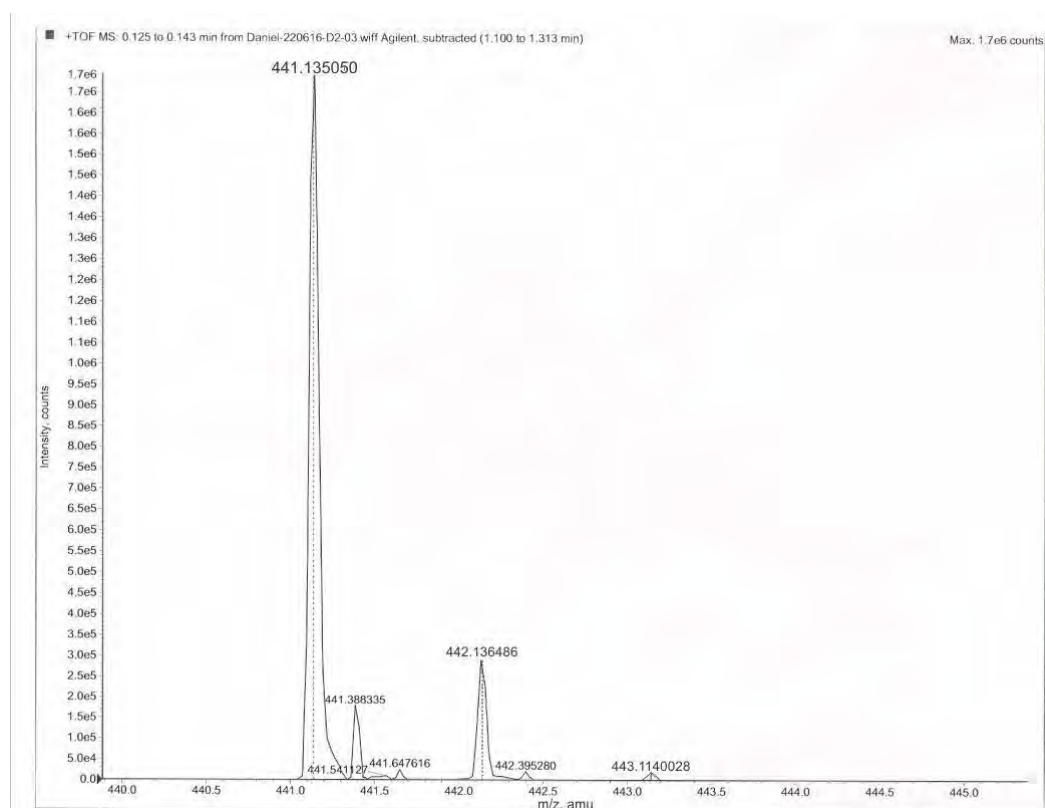


Figura VIII.40. Espectro de masas del compuesto 2d.

Figura VIII.41. Espectro de masas del compuesto **3b**.Figura VIII.42. Espectro de masas del compuesto **4a**.



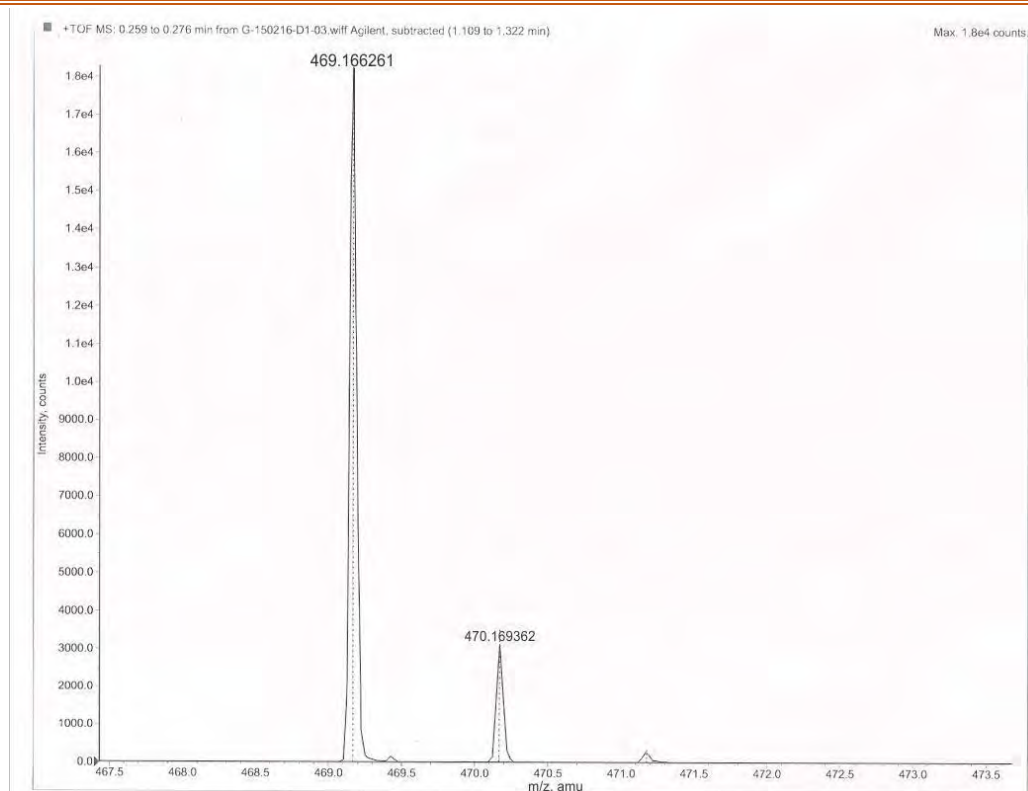


Figura VIII.43. Espectro de masas del compuesto 4b.

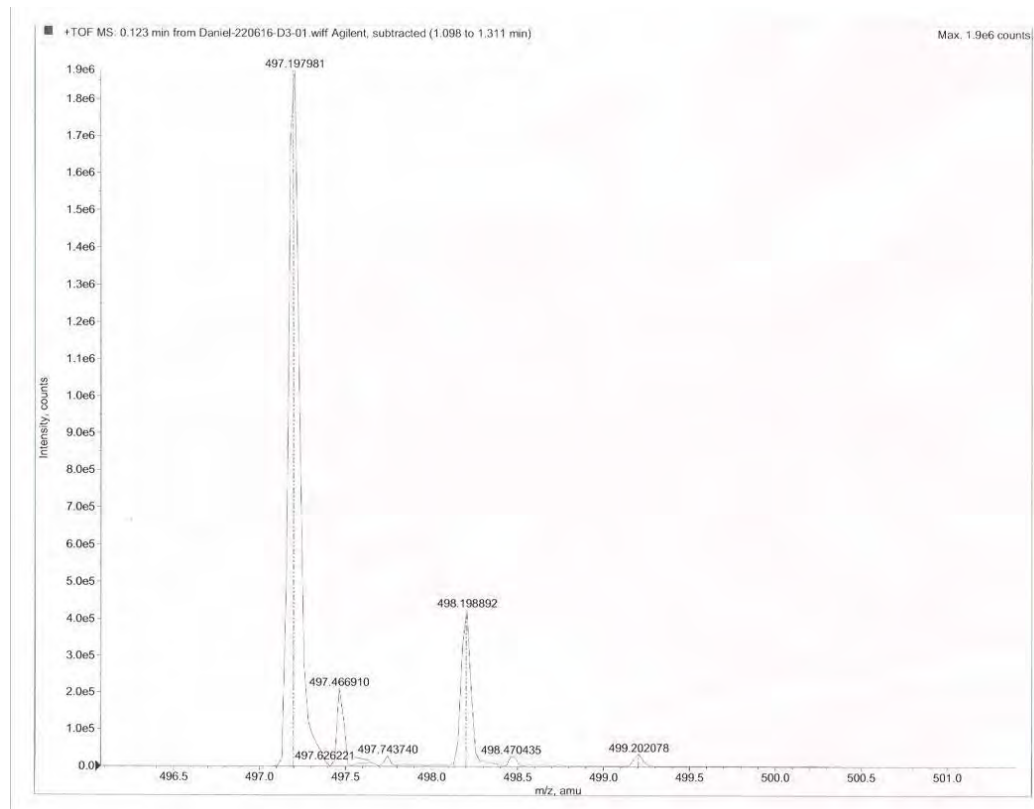


Figura VIII.44. Espectro de masas del compuesto 4c.

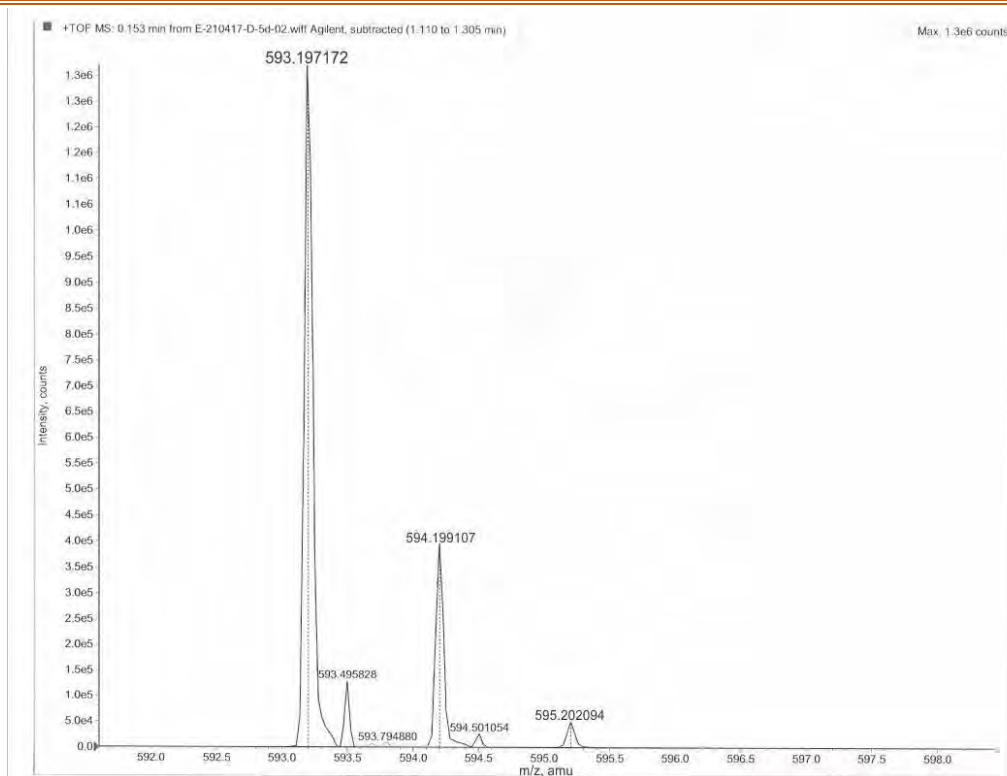


Figura VIII.45. Espectro de masas del compuesto 4d.

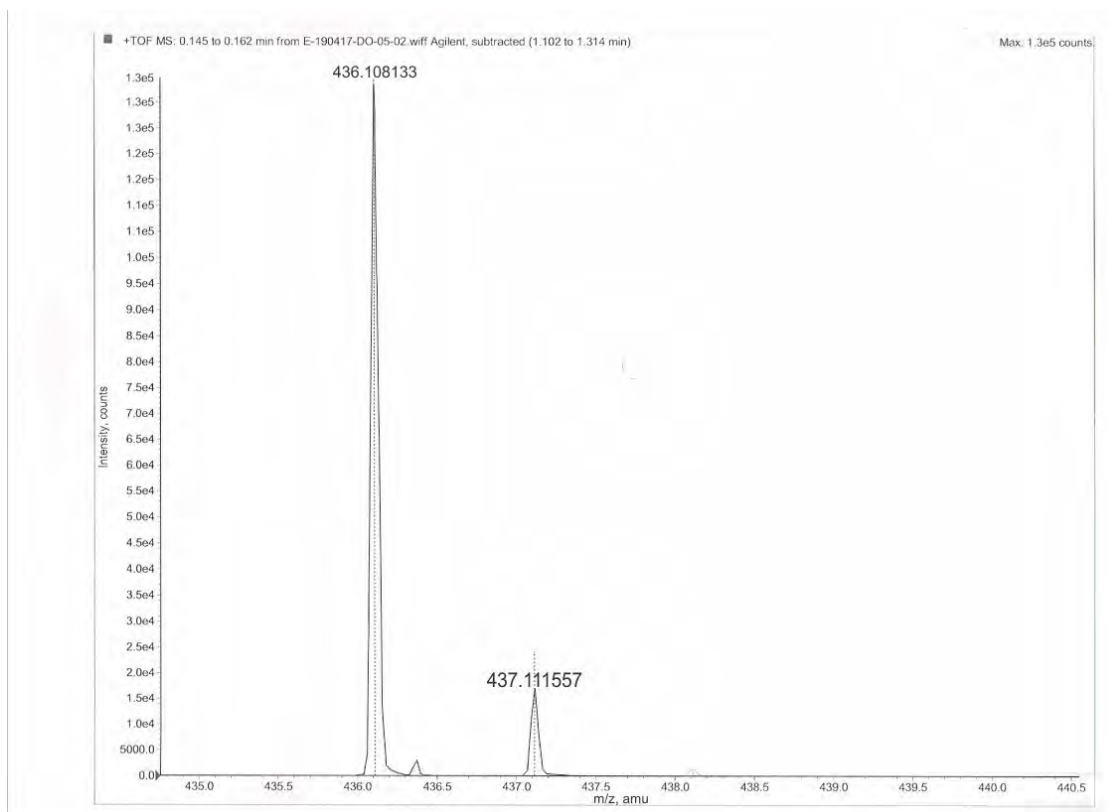


Figura VIII.46. Espectro de masas del compuesto 5d.

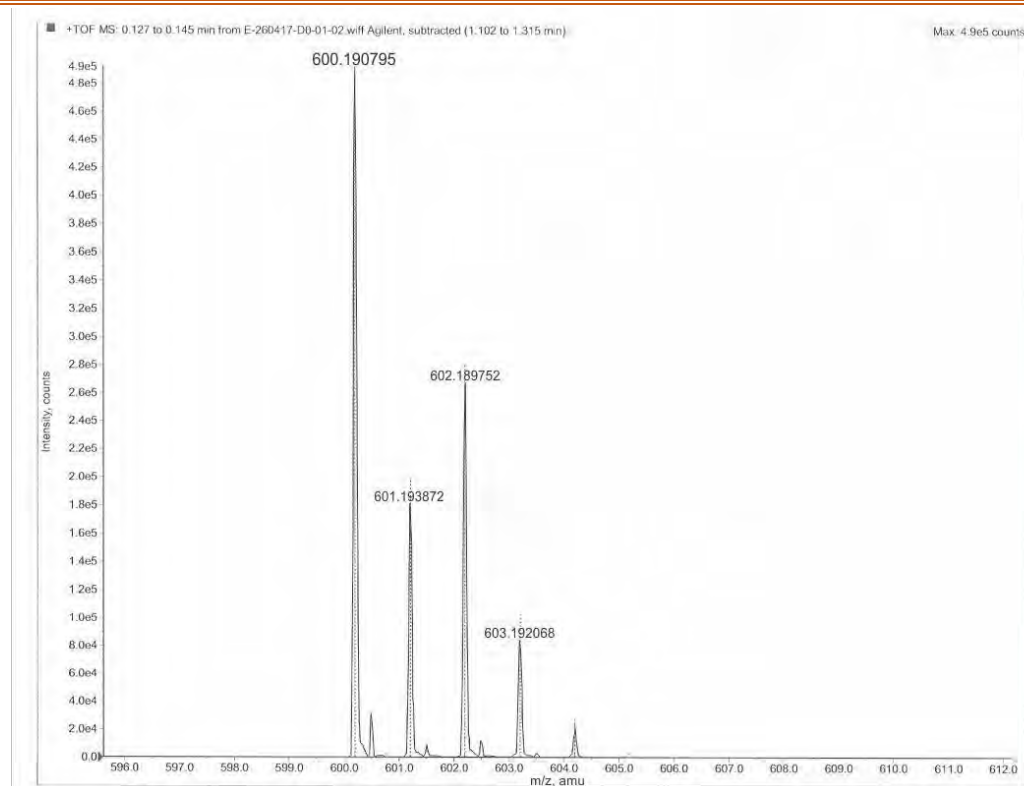
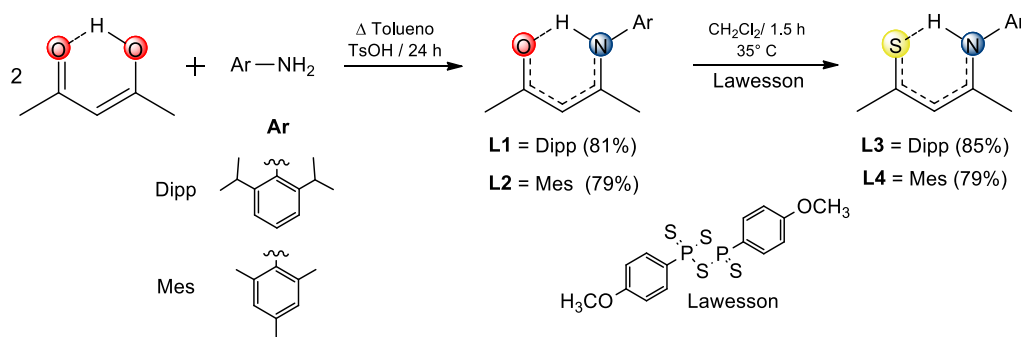


Figura VIII.47. Espectro de masas del compuesto **L3-Cu**.

## IX. APÉNDICE

### IX.1 Síntesis de ligantes tipo SacNac

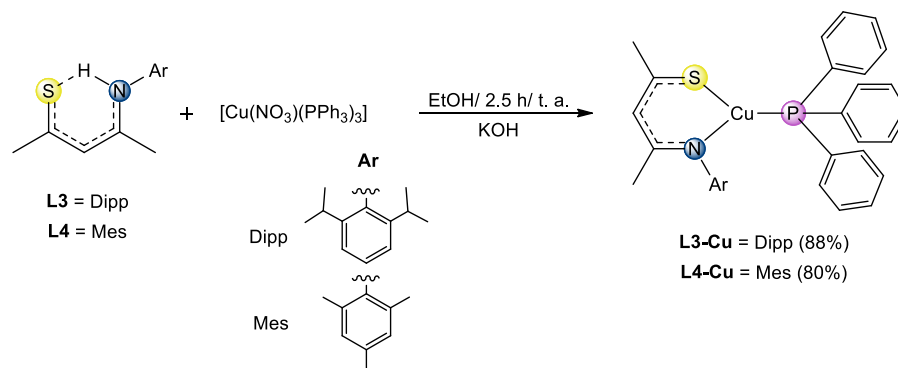
La síntesis de los ligantes  $\beta$ -tioacetoinatos (SacNac) **L3** y **L4** se llevó a cabo utilizando el reactivo de Lawesson a través de la metodología ya descrita en la literatura<sup>[79]</sup>, para lo cual primero se sintetizaron los correspondientes  $\beta$ -cetoiminato (**L1** y **L2**), a partir del AcAc y la anilina adecuada, como se muestra en la esquema A.1.



Esquema A.1. Síntesis de ligantes tipo SacNac.

### IX.2 Síntesis de los complejos L3-Cu y L4-Cu

Posteriormente los ligantes SacNac **L3** y **L4** se hicieron reaccionar con el complejo  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{PPh}_3)_3]$ , sintetizado bajo la metodología descrita en la literatura<sup>[93]</sup>, en una estequiometría 1:1, usando EtOH desoxigenado como disolvente y en presencia de KOH que permite desprotonar el ligante, esquema A.2. Por este método fue posible obtener los complejos heterolépticos **L3-Cu** y **L4-Cu**, los cuales fueron purificados y caracterizados por infrarrojo, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y rayos X en el caso del compuesto **L3-Cu**.<sup>[106]</sup> El compuesto **L3-Cu** además sirvió como materia prima para la formación de los complejos **10** y **11** que se describen en el apartado IV.2.18.



Esquema A.2. Síntesis de complejos de cobre con ligantes SacNac y  $\text{PPh}_3$ .

### IX.2.1 Caracterización por IR y RMN de los compuestos L3-Cu y L4-Cu

Los complejos de cobre se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo, identificando las bandas características para ambos compuestos, entre las que destacan las que corresponden a enlaces C=S y C=N.

De igual forma ambos complejos se caracterizaron por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , los desplazamientos químicos y su multiplicidad se describen con detalle en el apartado IV.2.16 para L3-Cu y IV.2.17 para L4-Cu.

### IX.2.2 Estructura molecular del compuesto L3-Cu

Fue posible la obtención de cristales del complejo **L3-Cu** adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. En la figura A.1 se muestra la estructura del compuesto.

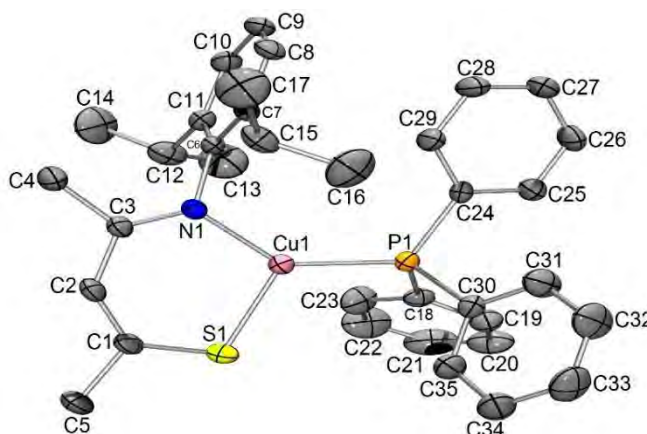


Figura A.1. Estructura molecular del compuesto **L3-Cu**.