



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTAD DE CIENCIAS

MEMORIA DEL TRABAJO DE FIN DE GRADO EN QUÍMICA

Sistemas moleculares de metales de transición: diseños y propiedades.

Sistemas moleculares de metais de transición: deseño e propiedades.

Molecular systems with transition metals: design and properties.

Directores:

Digna Vázquez García

Alberto Fernández López

Nerea Piñeiro Iglesias

A Coruña, Septiembre 2015

**DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA FUNDAMENTAL**

Facultade de Ciencias
Campus da Zapateira, s/n
15071 A Coruña (España)
Teléfono 34–981–16 7000
Fax 34–981–16 7065

Alberto A. Fernández López y **Digna Vázquez García**, profesores del Departamento de Química Fundamental de la Universidade da Coruña,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de Fin de Grado titulado “Sistemas moleculares de metales de transición: diseños y propiedades”, que presenta Dña. Nerea Piñeiro Iglesias, ha sido realizado bajo su dirección en los laboratorios de Química Inorgánica del Departamento de Química Fundamental de la Facultad de Ciencias de la Universidade da Coruña.

Considerando que constituye su trabajo Fin de Grado, autorizan su presentación en la Universidade da Coruña.

Y para que así conste, y surta los efectos oportunos, firman el presente certificado en A Coruña a 11 de septiembre de dos mil quince.

Fdo.: Alberto A. Fernández López.

Fdo.: Digna Vázquez García.

AGRADECIMIENTOS

- A mis tutores Alberto y Dini por la gran ayuda a lo largo de estos meses y por la infinita paciencia, estando siempre disponibles para las mil y una dudas surgidas en el proyecto.
- A toda la pequeña familia de inorgánicos, que hacen que tener que pasar horas y horas en el laboratorio y en la sala de ordenadores no suponga un gran esfuerzo ya que el ambiente que hay allí es más que increíble. A Isma, en especial, por ayudarme día tras día en todo lo necesario y enseñarme técnicas del laboratorio desconocidas hasta el momento.
- A todos los compañeros del Grado durante estos cinco años, los que siguen aquí y los que ya no; porque muchos de los desconocidos hace 5 años se convirtieron en grandes amigos.
- A mi familia, amigos y Ángel, por haber confiado siempre en mí, apoyarme cuando el agobio estaba en la orden del día; pero, sin duda, por estar ahí sobretodo en este año 2015 ya que no ha sido del todo bueno.
- Por último, a ti, abuelo, que sé que desde donde estés me das fuerza día a día para seguir adelante con todo lo que me proponga.

A todos vosotros, muchas gracias.

ABREVIATURAS

δ	desplazamiento químico (en ppm)
Λ	conductividad
d(RMN)	doblete
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DMF	dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
ESI	Electrospray Ionization
FAB	Fast Atom Bombardement
Hz	Hertzio
Im	Imidazol
J	constante de acoplamiento (en Hz)
m (RMN)	multiplete
m/z	masa/carga
Me	metilo
Mmol	milimol
NHC	N-Heterocíclico
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
ppm	partes por millón
q (RMN)	quintuplete
Rto	rendimiento
s (RMN)	singlete
sa (RMN)	singlete ancho
sext (RMN)	sextuplete
t(RMN)	triplete
t.a.	temperatura ambiente
uma	unidades de masa atómica

ÍNDICE

1. Resumen.....	1
Resumo.....	2
Summary.....	3
2. Introducción.....	4
2.1. Carbenos.....	4
2.2. Complejos metálicos derivados de carbenos N-Heterocíclicos.....	8
2.3. Aplicaciones de los carbenos N-Heterocíclicos.....	14
3. Antecedentes y objetivos.....	16
4. Preparación y caracterización de los compuestos.....	18
4.1. Reactivos y disolventes.....	18
4.1.1. Disolventes.....	18
4.1.2. Reactivos.....	18
4.2. Técnicas de caracterización.....	19
4.2.1. Espectroscopía RMN.....	19
4.2.2. Espectrometría de masas.....	19
4.2.3. Medidas de conductividad.....	19
4.3. Síntesis de los compuestos.....	20
4.3.1. Síntesis de los ligandos.....	20
4.3.2. Síntesis de los carbenos de paladio derivados de los lig a y b.....	21
4.3.3. Síntesis de los carbenos de plata derivados de los lig a y b.....	23
4.3.4. Metátesis del compuesto 1b.....	24
5. Discusión de resultados.....	26
5.1. Consideraciones generales.....	26
5.1.1. Espectroscopía de RMN de ^1H	26
5.1.2. Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$	27
5.1.3. Espectrometría de masas.....	27
5.2. Estudio del ligando a y sus compuestos derivados.....	28
5.2.1. Ligando a.....	28
5.2.2. Compuestos derivados del ligando a.....	30
5.3. Estudio del ligando b y sus compuestos derivados.....	35
5.3.1. Ligando b.....	35
5.3.2. Compuestos derivados del ligando b.....	37
6. Conclusiones.....	43
Conclusión.....	44
Conclusions.....	45

1. RESUMEN

El presente trabajo se centra en la síntesis de diferentes carbenos de paladio y plata.

Se escogieron como ligandos de partida dos sales de imidazolio: una con un sustituyente metilo (**a**) y otra con un sustituyente n-butilo (**b**) que se prepararon agitando a 100°C una mezcla de los imidazoles correspondientes con dibromometano en tolueno anhidro. Una vez sintetizados ambos ligandos, se hicieron reaccionar con Pd(OAc)₂ en DMSO anhidro y atmósfera de argón, empleando técnicas Schlenk y línea de vacío convencional, con el fin de obtener los correspondientes carbenos de paladio (**1a** y **1b**). Se estudió también la reactividad del carbeno de paladio **1b** frente a AgNO₃, observando que los ligandos bromuro se intercambiaban por ligandos nitrato (**3b**).

Se utilizaron de nuevo ambos ligandos para hacerlos reaccionar con Ag₂O en ausencia de luz obteniendo los correspondientes carbenos de plata.

Todos los compuestos (excepto el **3b**) han sido caracterizados mediante espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C-{¹H} y espectrometría de masas; a mayores, el compuesto **2b** ha sido caracterizado también mediante medidas de conductividad.

RESUMO

O seguinte traballo céntrase na síntese de varios carbenos de paladio e prata.

Escolléronse coma ligandos de partida dúas sales de imidazolio: unha cun substituínte metilo (**a**) e outra cun substituínte n-butilo (**b**) que foron preparadas axitando a 100°C unha mestura dos correspondentes imidazois e dibromometano en tolueno anhidro. Unha vez obtidos estes ligandos, fixéronse reaccionar con Pd(OAc)₂ en DMSO anhidro e atmosfera de argon, empregando técnicas Schlenk e liña de vacío convencional para obter os carbenos de paladio (**1a** e **1b**). Tamén se estudiou a reactividade do carbeno de paladio **1b** con AgNO₃, producíndose unha reacción de substitución na que os ligandos bromuro e os ligandos nitrato se intercambiaron.

Os ligandos de partida fixéronse reaccionar con Ag₂O en ausencia de luz para obter os correspondentes carbenos de prata.

Tódolos compostos obtidos (a excepción do **3b**) foron caracterizados mediante espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C-{¹H} e espectrometría de masas. O composto **2b** tamén foi caracterizado mediante medidas de condutividade.

SUMMARY

This project focuses on the synthesis of some palladium and silver carbenes.

Two imidazolium salts were chosen as starting ligands: one with methyl substituents (**a**) and the other one with n-butyl (**b**). Those ligands were prepared by stirring a mixture of the corresponding imidazols and dibromomethane at 100°C in anhydrous toluene. Once prepared the ligands, the first step was the synthesis of the palladium carbenes (**1a** and **1b**) by stirring those ligands with Pd(OAc)₂ in anhydrous DMSO; that reactions were carried out by using standard Schlenk techniques under an atmosphere of dry argon. Finally, reaction between the palladium carbene and AgNO₃ gave the complex **3b** after the substitution of the two bromide by nitrate ligands.

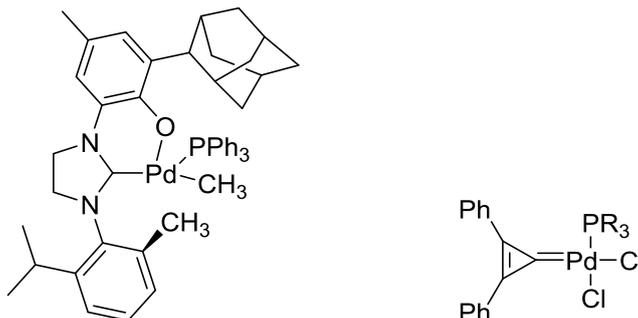
Silver carbenes were also prepared by stirring the starting imidazolium salts with Ag₂O in the dark.

All compounds obtained (except **3b**) were characterized by ¹H, ¹³C-{¹H} and mass spectrometry. The silver carbene **2b** was also characterized by conductivity.

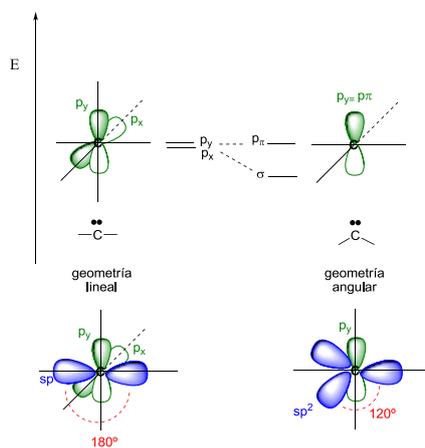
2. INTRODUCCIÓN

2.1. CARBENOS

Los carbenos son especies neutras en las que el átomo de carbono posee dos electrones libres; lo que conlleva a que sean especies muy reactivas, pero a pesar de ello, en los últimos años se ha conseguido sintetizar, aislar y estudiar la reactividad de una amplia variedad de complejos con ligandos carbénicos^{1,2}.



El carbeno puede adoptar dos geometrías que, a su vez influyen en la estructura electrónica: una geometría angular, que se explica mediante la hibridación sp^2 en el átomo de carbono carbénico, o una geometría lineal explicada mediante la hibridación sp , siendo esta última la menos habitual.

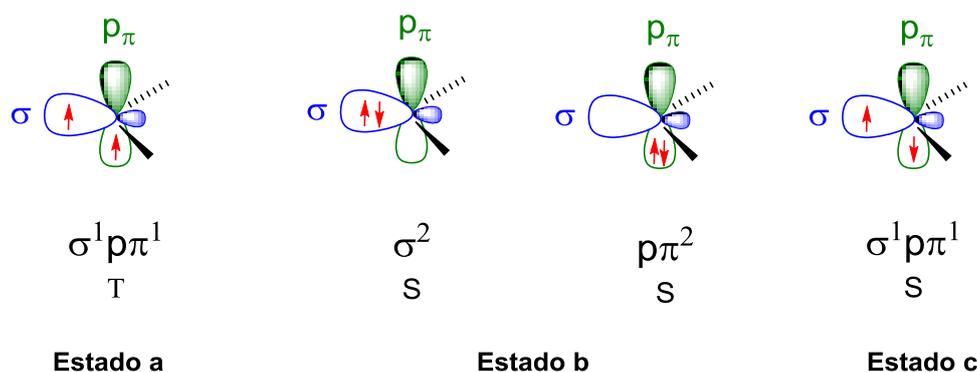


En el caso de los carbenos que presentan geometría lineal los electrones de no enlace se colocan en dos orbitales p degenerados en energía, por lo tanto estarán

¹ Andrew W. Waltman, Robert H. Grubbs, *Organometallics*, **2004**, 23, 3105-3107.

² Duncan F. Wass, Thomas W. Hey, Jorge Rodríguez-Castro, Christopher A. Russell, Igor V. Shishkov, Richard L. Wingard, Michael Green, *Organometallics*, **2007**, 4702-4703.

desapareados. En el caso de los carbenos que poseen geometría angular el par de electrones libre podría alojarse en híbridos sp^2 o en el orbital p que no forma parte de los híbridos que, al no tener la misma energía podría dar lugar a cuatro configuraciones electrónicas diferentes.



Estado a: Los dos electrones de no enlace pueden estar colocados apareados en dos orbitales diferentes con espines paralelos (el estado triplete); en este caso la molécula se puede describir por la configuración de estado $\sigma^1 p\pi^1$.

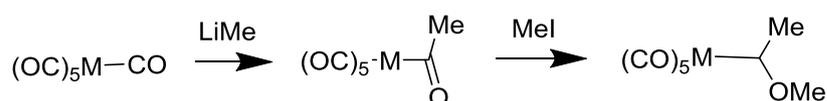
Estado b: En el caso de los carbenos singlete, los dos electrones de no enlace pueden presentarse desapareados en el mismo orbital σ o p_π . De este modo, existen dos estados singletes, en donde el σ^2 resulta ser más estable que el p_π^2 , puesto que el segundo es un estado excitado.

Estado c: Por último, se puede prever la existencia de un tercer estado singlete excitado con los dos electrones desapareados en el orbital σ y p_π .

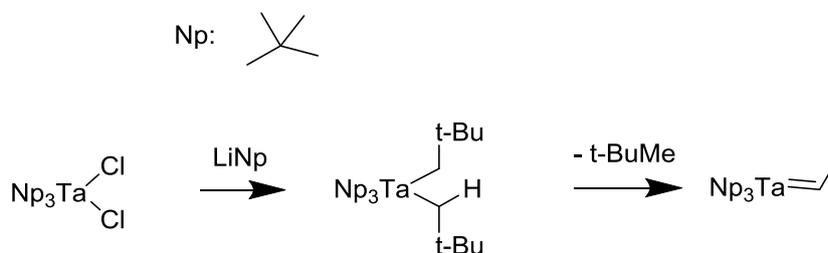
El hecho de que un carbene presente una configuración electrónica u otra vendrá dado por la diferencia entre la energía de los orbitales σ y p_π . Cuanto más estabilizado esté el orbital σ , mayor diferencia de energía habrá entre ambos orbitales, favoreciéndose el estado singlete; mientras que al disminuir esa diferencia de energía, los electrones se podrán colocar uno en cada orbital, generando un estado triplete. Por ejemplo, ambos estados se ven afectados por el sustituyente que tenga el carbene: los sustituyentes aceptores de electrones estabilizan más el orbital σ respecto al p_π , haciendo que la diferencia de energía entre ambos orbitales aumente, por lo que se favorecerá el estado singlete frente al triplete.

La multiplicidad de espín de los carbenos va a ser muy importante a la hora de determinar su reactividad; así por ejemplo, los que presenten estado singlete tendrán un orbital ocupado y otro vacío, por lo que podrán actuar como nucleófilos o como electrófilos, mientras que los que se encuentran en estado triplete tienen ambos orbitales ocupados y se considerarán diradicales.

Las primeras investigaciones que evidencian la existencia de los carbenos datan de 1958³, pero no fue hasta 1964 cuando comenzó el auge de este campo de la química con los trabajos realizados por Fischer y Maasböl⁴ sobre “complejos de metales con carbenos”. Durante muchos años se había intentado profundizar en la investigación de los complejos con carbenos, ya que se quería intentar comprender su reactividad y estructura; pero no fue hasta el 1964 cuando Fischer⁵ consiguió aislar el primer complejo tipo carbeno por ataque de alquil litio sobre un carbonilo metálico con posterior metilación.



Años más tarde, Schrock⁶ aisló el primer complejo tipo carbeno con un metal en alto estado de oxidación, cuando intentaba obtener el derivado TaNp₅.



Podemos hacer una clasificación de los complejos con ligandos carbeno en dos tipos, según sea el enlace que presentan con el metal:

- **Carbenos tipo Fischer:** generalmente presentan uno o dos heteroátomos enlazados al átomo de carbono (X= O, N o S) y se encuentran en estado singlete⁷.

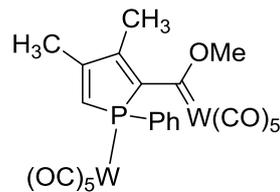
³ P. S. Skell, S. R. Sandler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 2024.

⁴ E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1964**, 3, 580.

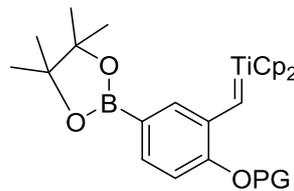
⁵ E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1968**, 7, 141.

⁶ Cabtree, *The Organometallic Chemistry of Transition Elements*, **2005**.

⁷ Kim Hong Ng, Yongxin Li, Rakesh Ganguly, Francois Mathey, *Organometallics*, **2013**, 32, 2287–2290.



- **Carbenos de Schrock:** engloban a aquellos complejos de metales en alto estado de oxidación en los que el carbeno no contiene heteroátomos unidos al carbono carbénico u otros grupos con capacidad para actuar como donadores π , y se encuentra formalmente en estado triplete⁸.



Los carbenos de Fisher son especies más estables que los de Schrock. Ello puede justificarse considerando que, a diferencia de los de Schrock donde el enlace π se restringe al átomo metálico y al C carbénico, en los heterocarbenos este esqueleto π se extiende al heteroátomo, formando un sistema π deslocalizado de 3 átomos que incluye al orbital d lleno del metal, el p vacío del C del carbeno y el p lleno del heteroátomo.

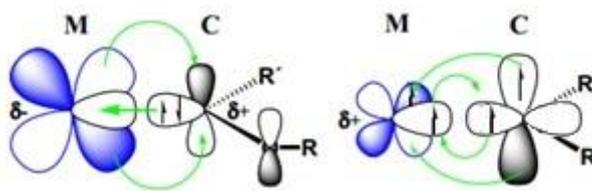


Figura 1

Figura 2

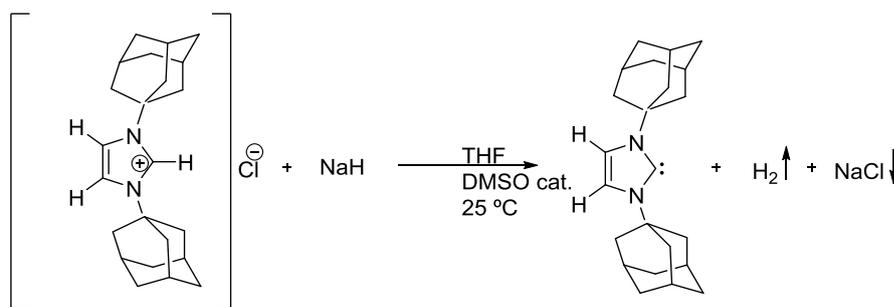
En el primer caso (Figura 1), se observa la interacción entre un carbeno libre en estado singlete y el metal para formar un complejo de carbeno tipo Fischer; formalmente el carbeno libre actúa como un dador σ a los orbitales vacíos p del metal y como un π aceptor por retrodonación desde los orbitales d del metal a los orbitales 2p libres del carbeno libre. La segunda figura muestra la formación de un complejo de carbeno tipo Schröck, en la que un carbeno en estado triplete reacciona con el metal y se forma un doble enlace porque los dos orbitales del carbeno libre y los dos orbitales del metal contienen un electrón cada uno y se forma un enlace σ y otro enlace π .

⁸ Gordon J. McKiernan and Richard C. Hartley, *Organic Letters.*, **2003**, *5*, 4389–4392.

2.2. COMPLEJOS METÁLICOS DERIVADOS DE CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS.

En el presente trabajo nos hemos centrado en la síntesis y reactividad frente a metales de transición (en concreto Pd y Ag), de ligandos carbeno *N*-heterocíclicos (NHC) derivados de imidazoles diferentemente sustituidos.

Los carbenos *N*-heterocíclicos desde cierto punto de vista se pueden incluir en los carbenos de Fischer, ya que se caracterizan por tener el centro carbénico conectado directamente al menos a un átomo de nitrógeno dentro del heterociclo, pero sus propiedades son muy diferentes por lo que es frecuente verlos como un grupo aparte. Los primeros estudios de complejos de metales de transición con ligandos carbeno *N*-heterocíclicos fueron llevados a cabo por Öfele⁹ y Wanzlick¹⁰ en 1968. La idea de Wanzlick de que un centro carbénico en la posición 2 de un anillo de imidazol debería de ser estable como consecuencia de los efectos electrónicos ejercidos por los átomos de nitrógeno adyacentes, estableció el marco conceptual para el desarrollo posterior de la química de estas especies. Así, en 1991 Arduengo y colaboradores lograron aislar y cristalizar el primer NHC libre (1,3-di(adamantil)imidazol-2-ilideno)¹¹ por desprotonación de la sal de partida.

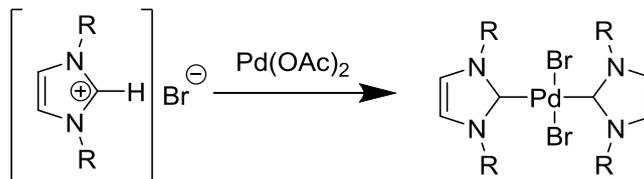


⁹ K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, 12, 42.

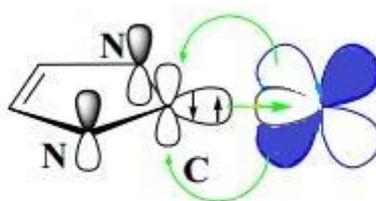
¹⁰ H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1968**, 7, 141.

¹¹ A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 361.

Unos años después, se consiguió preparar un complejo de carbeno derivado del imidazolidin-2-ilideno a pesar de que es más inestable ya que pueden dimerizar¹².



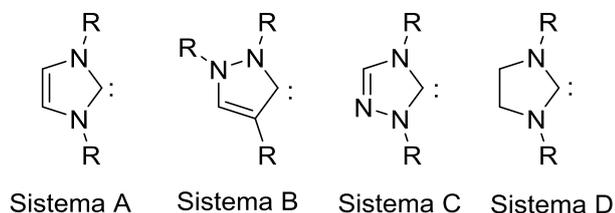
La estabilidad de los carbenos NHC como ligandos depende tanto de factores de tipo electrónico como estérico. Con respecto a los factores de tipo electrónico, los átomos de nitrógeno estabilizan el carbono carbénico¹³ debido a su carácter dador π y aceptor σ .



Carbeno *N*-heterocíclico

En cuanto a los factores estéricos, los sustituyentes más voluminosos hacen el carbeno más estable cinéticamente ya que dificultan la dimerización del mismo, aunque, por esta misma razón, se puede dificultar la coordinación al átomo del metal.

En 1968 se inició la química de los ligandos NHC's con la publicación de los trabajos de Öfele¹⁴ sobre los NHC tipo A (imidazol), B (pirazol) y C (triazol) y Wanzlick¹⁵ sobre los NHC's tipo D.



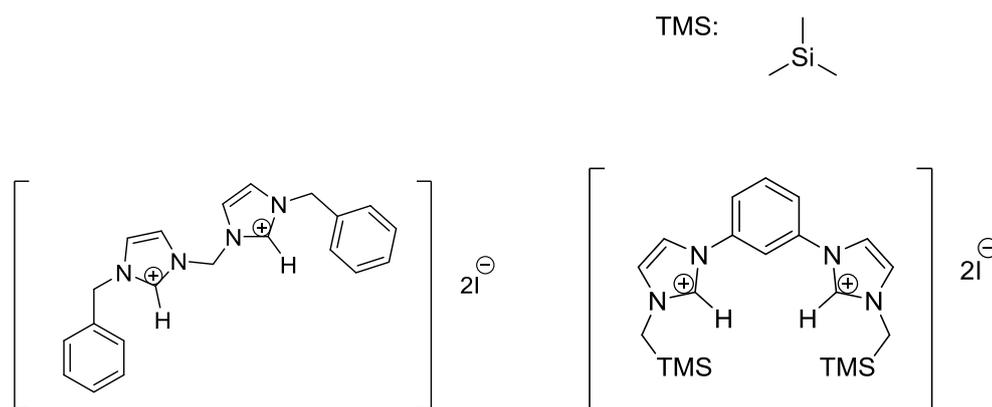
¹² F. Ekkehardt Hahn, Beate Heidrich, Thomas Luggler, Tania Pape, *Naturforsch*, **2004**, 59b, 1519-1523.

¹³ H. W. Wanzlick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1962**, 1, 75.

¹⁴ K. Öfele, *Organometallic Chem*, **1968**, 12, 42.

¹⁵ H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed*, **1968**, 7, 141.

En la bibliografía podemos encontrar también ejemplos de ligandos con dos grupos NHC_s separados por diferentes espaciadores, que pueden sufrir una doble desprotonación en ambos hidrógenos carbénicos, y enlazarse simultáneamente al centro metálico a través de los dos átomos de carbono. La principal característica de estos ligandos es que son más estables que los monodentados, ya que dicha unión al centro metálico da lugar a la formación de un anillo quelato, lo que les aporta una estabilidad adicional.^{16,17}



Debido a la inestabilidad del carbeno libre, a la hora de sintetizar los complejos metálicos con ligandos carbeno, el método de preparación más sencillo es generar el propio carbeno *in situ* por desprotonación de la sal de imidazolio correspondiente con una base adecuada (K_2CO_3 , $\text{NEt}_{3,t}\text{BuK}$, NaOH , Na_2CO_3 etc.)^{18,19}, y seguidamente llevar a cabo la reacción con una sal o complejo del metal, método empleado en la síntesis de los derivados presentados en el siguiente trabajo.²⁰

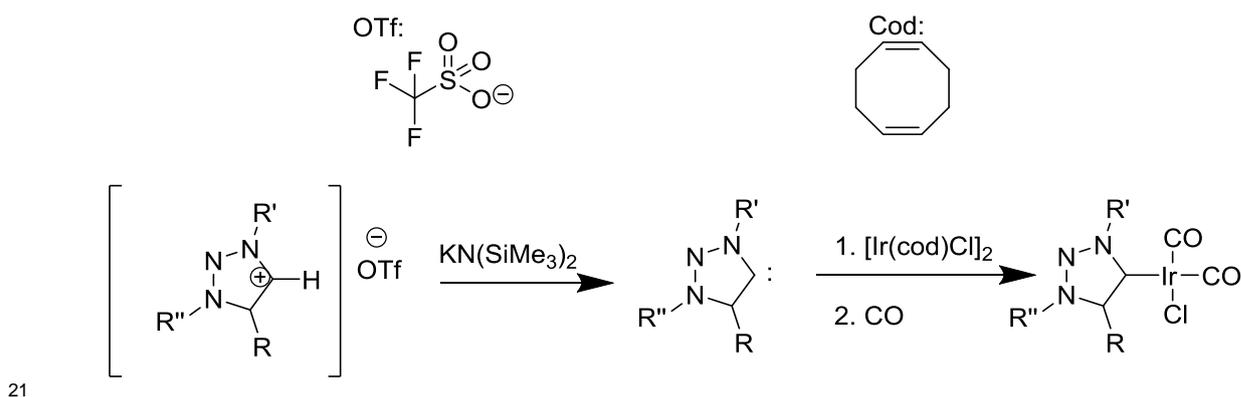
¹⁶ F. Westerhaus, B. Wendt, A. Dumrath, G. Wienhöfer, W. Junge, M. Beller, *ChemSuschem*, **2013**, 6, 1001-1005.

¹⁷ V. Vargas, R. Rubio, T. Keith, M. Salcido, *Organic Letters*, **2003**, 5, 4847-4849.

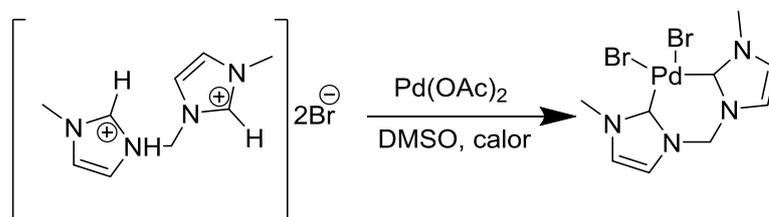
¹⁸ W. P. Fehlhammer, T. Bliss, U. Kernbach, I. Brüdgam, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 490, 149.

¹⁹ A. Caballero, E. Díez-Barra, F. A. Jalón, S. Merino, J. Tejeda, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 617-618, 395.

²⁰ F. Ekkehardt Hahn, Beate Heidrich, Thomas Lugger, Tania Pape, *Naturforsch*, **2004**, 59b, 1519-1523.



Un camino alternativo a este procedimiento sería hacer reaccionar directamente dicha sal con un compuesto básico del metal (acetato, alcóxido, amida, etc.)^{22 23}.



Cuando no es posible la obtención de complejos carbénicos mediante desprotonación directa de la especie catiónica, existen vías de síntesis alternativas como por ejemplo, la reacción de adición oxidante a un enlace C-X (X = Me, halógeno)²⁴, o la reacción de transmetalación, también utilizada en el presente trabajo, en la que se genera el carbeno de plata por reacción de la sal de imidazolio con un compuesto de Ag(I)²⁵, y a continuación se transfiere el complejo NHC de plata a otro centro metálico. Se debe tener en cuenta que los derivados de plata son fotosensibles y en algunos casos la plata puede inducir la degradación de la sal de imidazolio precursora²⁶.

²¹ Kate F. Donnelly, Ana Petronilho, Martin Albrecht, *Chemical Communications*, **2013**, 49, 1145-1159.

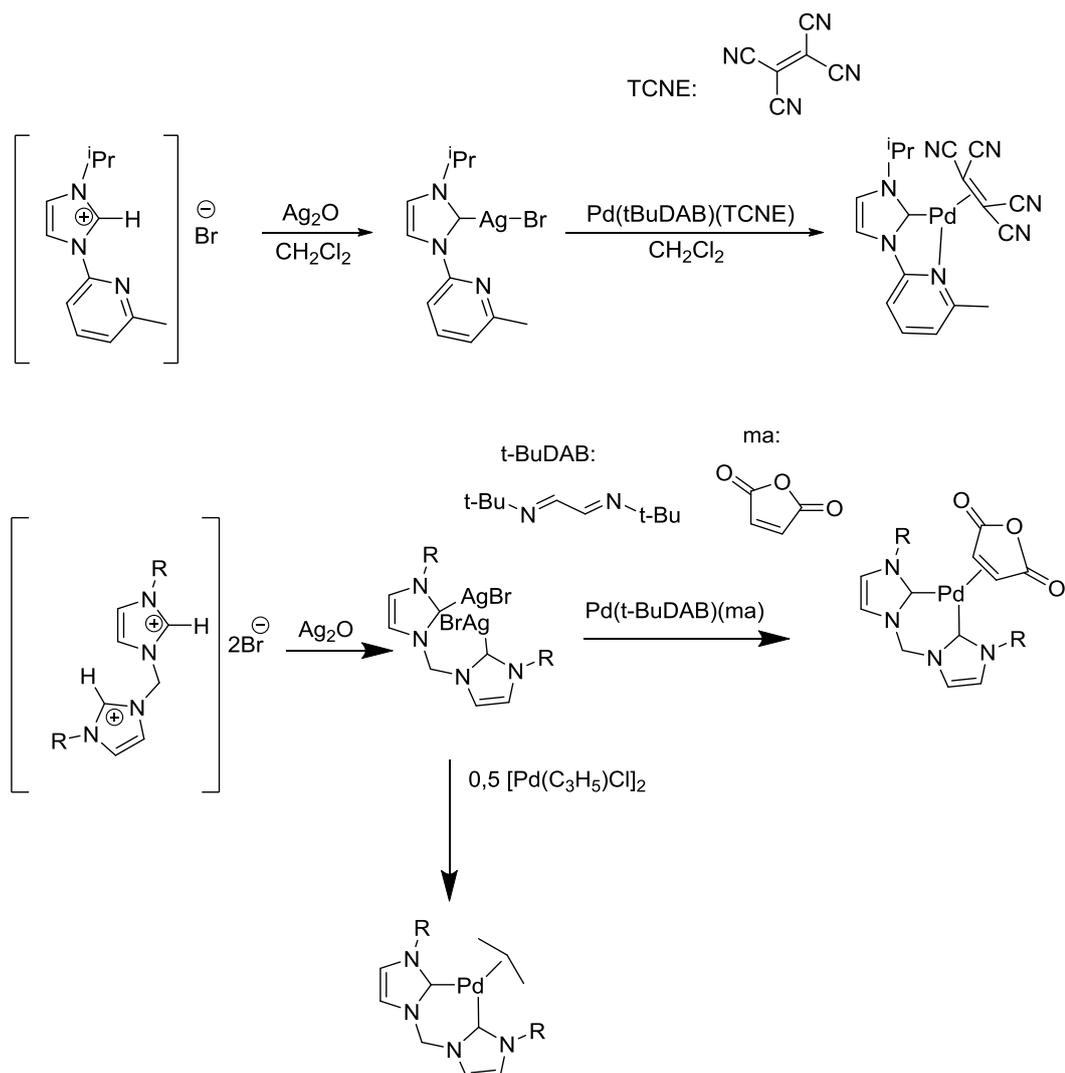
²² A. D. Yeung, P. Shuyi Ng, H. V. Huynh, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 112.

²³ Sloopweg, J. Chris, Peter Chen, *Organometallics*, **2006**, 25, 5863-5869.

²⁴ D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8317.

²⁵ S. Warsink, S. Bosman, J. J. Weigand, C. J. Elsevier, *Appl. Organometal. Chem.*, **2011**, 25, 276.

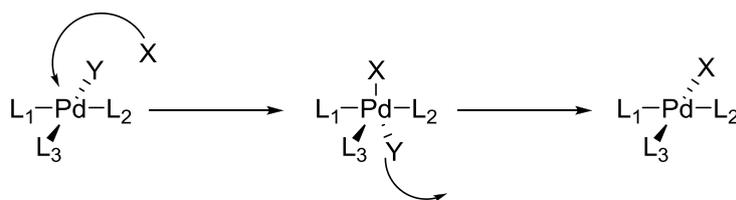
²⁶ Soraya N. Sluijter, a Stefan Warsink, b Martin Lutz, Cornelis J. Elsevier, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 7365.



Dentro del presente trabajo, además de la síntesis de complejos de Pd(II) y Ag(I) con ligandos carbeno, hemos llevado a cabo también un pequeño estudio de la reactividad que afecta al enlace entre el átomo del metal y otros coligandos de su esfera de coordinación.

Como sabemos los derivados de Pd(II) son electrófilos, por lo que pueden reaccionar con especies ricas en electrones, como ligandos neutros (fosfinas, arsinas, carbenos...) o aniónicos (haluros, nitratos), dando lugar a reacciones de intercambio de ligandos que pueden transcurrir a través de diferentes mecanismos.

Los complejos planocuatros de Pd(II) reaccionan mediante un mecanismo asociativo que podemos describir de la siguiente manera:



L_n = ligandos espectadores; Y= ligando saliente; X= ligando entrante

El ligando entrante ataca al paladio perpendicularmente al plano de coordinación, dando lugar a un intermedio pentacoordinado de geometría de bipirámide trigonal, que sitúa al ligando entrante y al saliente en el plano ecuatorial. La rotura del enlace con el ligando saliente origina de nuevo una especie tetracoordinada con estructura planocuadrada.

En el caso de la naturaleza del grupo entrante, todas las reacciones asociativas serán más rápidas cuanto más nucleófilo sea éste. Además, se necesitan grupos salientes pequeños ya que el intermedio de reacción tendrá un ligando más. Por esta misma razón, cuanto más grande sea el ión metálico, mayor facilidad habrá para que se lleve a cabo la reacción.

En cuanto a los ligandos del complejo, se pueden distinguir dos aspectos importantes:

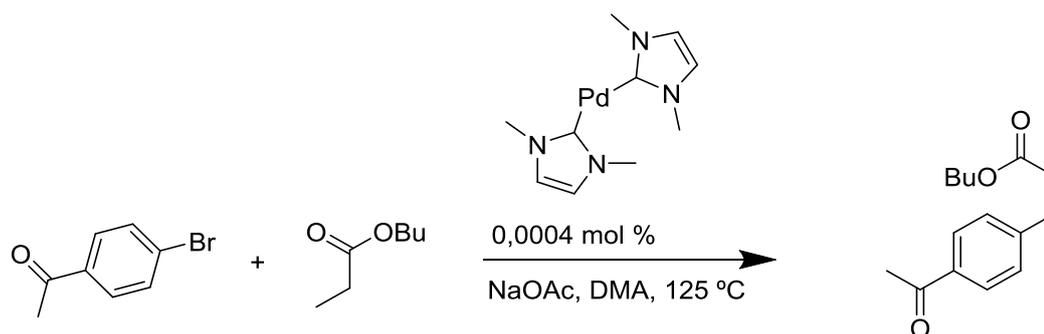
- Efecto *trans* (cinético): Es el efecto que ejerce un grupo coordinado sobre la velocidad de las reacciones de sustitución de los ligandos opuestos a él. Viene dado por la desestabilización del estado fundamental (una fuerte interacción σ con el ligando en *trans* debilita el enlace con el ligando saliente) y por la estabilización del estado de transición (Cuando el ligando en *trans* posee orbitales vacantes capaces de deslocalizar el exceso de densidad electrónica provocada por la coordinación del ligando entrante).
- Efectos estéricos: Los grupos voluminosos pueden bloquear la aproximación de los nucleófilos, por lo tanto, necesitan ligandos pequeños.

En cuanto a la estereoquímica, en la sustitución de complejos planocuatros se mantiene la geometría original: un complejo *cis* dará un producto *cis* y un complejo *trans* dará un complejo *trans*. Sin embargo cuando la barrera de interconversión de las geometrías planocuadrada y tetraédrica es pequeña, cuando el intermedio de reacción tiene un tiempo de vida muy largo que le permite reorganizarse, o si se producen mediante mecanismo disociativo (con ligandos muy voluminosos), la estereoquímica no tiene por qué conservarse.

En algunos casos resulta complicado llevar a cabo la reacción de intercambio ligandos de manera directa, debido a que los ligandos inicialmente unidos al metal son más inertes que los ligandos entrantes; una posible solución es precipitar el ligando saliente como una sal estable para poder retirarlo del medio de reacción y así poder favorecer que el equilibrio se desplace hacia el complejo deseado.

2.3. APLICACIONES DE LOS CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS.

En 1995, Hermann²⁷ demostró por primera vez la actividad catalítica de los complejos de metales de transición con ligandos tipo NHC (las especies Pd-NHC son excelentes catalizadores para reacciones de acoplamiento tipo Heck); lo que ha suscitado gran interés y ha hecho que la cantidad de publicaciones acerca de estos compuestos aumente considerablemente.



Además de esta reacción, se ha estudiado²⁸ que son excelentes catalizadores orgánicos para otras reacciones como la condensación benzoínica, la reacción de Stetter, Umpolung, apertura de anillos, transesterificación, etc.

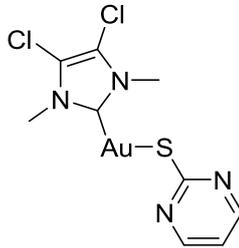
Otra gran aplicación de los NHC's es en el ámbito biológico, ya que son utilizados en quimioterapia. Los primeros compuestos en los que se centró esta investigación fueron en los coordinados con Pt pero, a pesar de su éxito clínico se siguió investigando debido a sus grandes efectos secundarios. La estrategia más utilizada fue la de cambiar el metal y, años más tarde, Berners-Price²⁹ y sus ayudantes

²⁷ W.A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G.R.J. Artus, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2371-2374.

²⁸ Cai Zhengyuan, Cao Changsheng, *Ziran Kexueban*, **2011**, 29, 1-14.

²⁹ Benoît Bertrand, Ewen Bodio, Philippe Richard, Michel Picquet, Pierre Le Gendre, Angela Casini, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2015**, 775, 124-129.

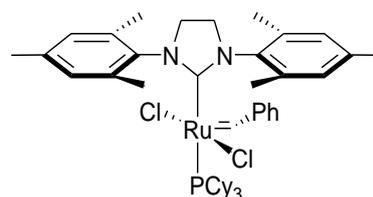
sintetizaron y caracterizaron NHC's con Au (I) que, a diferencia de los compuestos con Pt, se demostró que inducen una apoptosis en las células a través de la orientación de las mitocondrias y, además, interaccionando con enzimas y proteínas.



3. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

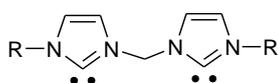
Desde el aislamiento de carbenos N-heterocíclicos libres de Arduengo *et al.*³⁰ en los años noventa, el estudio y las aplicaciones de dichas especies carbenos se ha desarrollado rápidamente³¹, especialmente los carbenos derivados del imidazol, pirazol y triazol, que han sustentado un gran interés, pero también se han abierto nuevas líneas de investigación en las que se han desarrollado estudios relacionados con otros sistemas de carbenos N-heterocíclicos.

Este interés se debe en parte a las aplicaciones que los compuestos derivados de estos ligandos con metales de los grupos 8–11 exhiben en catálisis homogénea³², ya que han resultado tener excelentes propiedades catalíticas para reacciones de metátesis de olefinas y de acoplamiento C–C, entre otras; así por ejemplo destacan los llamados catalizadores de Grubbs³³ para la metátesis de alquenos, en los que el catalizador está formado en parte por un ligando NHC enlazado a un centro metálico de Rutenio.



Teniendo en cuenta que los complejos derivados de carbenos N-heterocíclicos de 5 miembros, especialmente los derivados de imidazol-2-ilideno, son los que han acaparado más atención hasta el momento, y que el grupo de investigación en el cual se desarrolló este trabajo tiene experiencia en dicho campo, en este trabajo se han formulado los siguientes objetivos:

- Síntesis de ligandos carbeno pincer derivados de imidazoles-2-ilidenos diferentemente sustituidos.



R= Me, ⁿBu

- Preparación de complejos metálicos de metales nobles (Pd(II), Ag(I)) derivados de dichos ligandos.

³⁰ A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.

³¹ D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-91.

³² W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363.

³³ a) J. A. Love, M. S. Sanford, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 10103. b) M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 6543.

ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

Con este Trabajo de Fin de Grado se pretenden una serie de objetivos relacionados con el repaso y afianzamiento de muchas de las competencias adquiridas a lo largo de la carrera, tanto específicas, como transversales y nucleares, todas ellas competencias fundamentales para un correcto desarrollo de la actividad profesional y aprendizaje continuado a lo largo de la vida.

4. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

4.1. REACTIVOS Y DISOLVENTES.

4.1.1 Disolventes.

En este proyecto se han empleado los siguientes disolventes, purificados, en su caso, tal y como se indica.

- Acetona
- Acetonitrilo (Panreac, 99,7%)
- Diclorometano (Panreac, 99,8%)
- Dietiléter (Panreac, 99,7%)
- Dimetilsulfóxido^a (Panreac, 99,5%)
- Etanol (Scharlau, 96%)
- Hexano (Panreac, 95%)
- Tetrahidrofurano (Scharlau, 99,5%)
- Tolueno^b (Fluka, 99,5%)

^a Se empleó haciéndole un presecado sobre $MgSO_4$ y posterior secado sobre CaH_2 por destilación a vacío.

^b Se empleó bajo deshidratación previa por reflujo sobre hilo de sodio y destilación bajo atmósfera de argón.

4.1.2. Reactivos.

Se emplearon los reactivos que se citan a continuación tal y como han sido suministrados por los respectivos proveedores.

Sales de metales de transición.

- Acetato de paladio (Johnson Matthey, 47,05%)

Sales de imidazol.

- *n*-Butilimidazol (Aldrich, 98%)
- 1-Metilimidazol (Fluka, 99%)

Otros reactivos inorgánicos.

- Celita (Fluka)
- Nitrato de plata (Johnson Matthey, 99,9%)
- Óxido de plata (Sigma-Aldrich, 99%)
- Hexafluorofosfato de amonio (Aldrich, 98%)

Otros reactivos orgánicos.

- Dibromometano (Fluka, 98%)

Para la realización de los espectros de RMN de los compuestos se empleó como disolvente DMSO- d_6 (Cedex, 99,8%)

4.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

La caracterización de los compuestos sintetizados se ha hecho de acuerdo con los resultados obtenidos mediante las técnicas que se exponen a continuación.

4.2.1. Espectroscopía de RMN.

Todos los espectros de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ se registraron en los espectrofotómetros BRUKER AV-300F (300 MHz para ^1H ; 75,5 MHz para $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$) y BRUKER AC-500F (500 MHz para ^1H ; 125,8 MHz para $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$).

4.2.2. Espectrometría de masas.

Los espectros FAB, de alta/baja resolución, se registraron en un espectrómetro de masas de sector magnético ThermoMAT95XP, utilizando como matriz 3-nitrobencilalcohol (3-NBA) o tioglicerol.

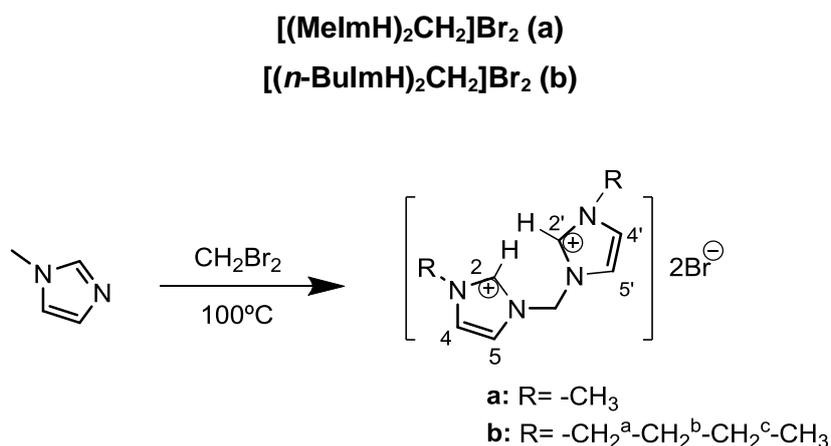
Los espectros ESI, de baja resolución, fueron realizados en un espectrómetro de masas ESI-Q-q-TOF: modelo Qstar Elite, marca Applied Biosystems.

4.2.3. Medidas de conductividad.

La medida de conductividad del complejo carbénico de plata se llevó a cabo a temperatura ambiente en un conductivímetro CRISON modelo GLP 32 provisto de compensador automático de temperatura, empleando una disolución 10^{-3} mol/L del complejo correspondiente en DMF.

4.3. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS.

4.3.1. Síntesis de los ligandos.



	m(g)	Mmol
Melm	2,07	25,21
CH ₂ Br ₂	2,20	12,61
<i>n</i> -Bulm	1,89	15,21

En un matraz de fondo redondo de 100 cm³ se añaden las cantidades correspondientes de los imidazoles y dibromometano en 5 mL de tolueno anhidro. La mezcla de reacción se agita a 100°C durante 24 horas. Pasado este tiempo aparece un sólido en suspensión que se filtra a vacío y se tritura con acetona (3x3mL) y éter (3x3mL).

En el caso del ligando **a** el sólido obtenido se recrystaliza en una mezcla de H₂O/ éter para dar lugar al producto deseado; mientras que en el caso del ligando **b** se tritura de nuevo con éter, lavando por decantación con dicho disolvente 3 veces (3x5mL) hasta obtener el producto final.

a. Sólido beige. *Rto.* 68%.

¹H RMN (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ= 9,49 [s, 2H, H₂/H_{2'}]; 8,04, 7,80 [s, 4H, H₄/H_{4'}/H₅/H_{5'}]; 6,73 [s, 2H, CH₂]; 3,90 [s, 6H, CH₃].

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ RMN (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ = 138,50 [C_2/C_2]; 124,73, 122,36 [$\text{C}_4/\text{C}_4/\text{C}_5/\text{C}_5$]; 58,24 [CH_2]; 36,74 [CH_3].

b. Sólido beige. Rto. 22%.

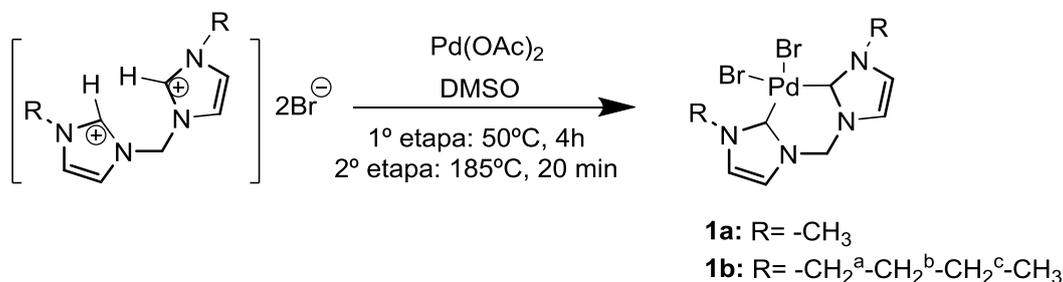
^1H RMN (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ = 9,71 [s, 2H, H_2/H_2]; 8,14, 7,93 [s, 4H, $\text{H}_4/\text{H}_4/\text{H}_5/\text{H}_5$]; 6,76 [s, 2H, CH_2]; 4,23 [t, 4H, $\text{CH}_2^{\text{a}}/\text{CH}_2^{\text{a}}$; J= 7,25]; 1,78 [q, 4H, $\text{CH}_2^{\text{b}}/\text{CH}_2^{\text{b}}$; J=7,41]; 1,28 [sext, 4H, $\text{CH}_2^{\text{c}}/\text{CH}_2^{\text{c}}$; J=7,44]; 0,89 [t, 6H, CH_3 ; J=7,33].

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ RMN (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ = 137,98 [C_2/C_2]; 123,57, 122,63 [$\text{C}_4/\text{C}_4/\text{C}_5/\text{C}_5$]; 58,49 [CH_2]; 49,51 [$\text{CH}_2^{\text{a}}/\text{CH}_2^{\text{a}}$]; 31,52 [$\text{CH}_2^{\text{b}}/\text{CH}_2^{\text{b}}$]; 19,23 [$\text{CH}_2^{\text{c}}/\text{CH}_2^{\text{c}}$]; 13,78 [CH_3].

4.3.2. Síntesis de los carbenos de paladio derivados de los ligandos **a** y **b**.

[{(Melm) $_2$ CH $_2$ }PdBr $_2$] (1a)

[{(n-Bulm) $_2$ CH $_2$ }PdBr $_2$] (1b)



	m(g)	Mmol
Ligando a	0,45	1,31
Ligando b	0,53	1
Pd(OAc) $_2$	0,22	1

Un disolución del ligando correspondiente y Pd(OAc) $_2$ en DMSO anhidro (10 mL) se agita a 50°C bajo atmósfera de argón durante 4 h, y a continuación a 185°C durante 20 min. Transcurrido el tiempo de reacción, se observa un sólido en suspensión que se elimina mediante filtración con cánula en la línea de vacío, llevando el filtrado a sequedad en dicha línea, dando lugar a la obtención de un sólido que se tritura con éter (3x3mL).

En el caso del compuesto **1a** dicho sólido es el producto final deseado; sin embargo, en el caso del derivado **1b**, el sólido obtenido, después de la trituración con éter (3x3mL), se suspende en etanol (20 mL) y se añade una disolución saturada de NaBr (3 mL), agitando la mezcla de reacción durante 24 h a t.a., transcurridas las cuales se filtra el sólido a vacío dando lugar al producto deseado.

1a. Sólido verde. *Rto.* 50%.

¹H RMN (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ = 7,58, 7,31 [s, 4H, H₄/H₄/H₅/H₅]; 6,26 [s, 2H, CH₂]; 3,89 [s, 6H, CH₃].

¹³C RMN-¹H RMN (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ = 159,05 [C₂/C₂]; 123,67, 121,85 [C₄/C₄/C₅/C₅]; 62,89 [CH₂]; 1,65 [CH₃]

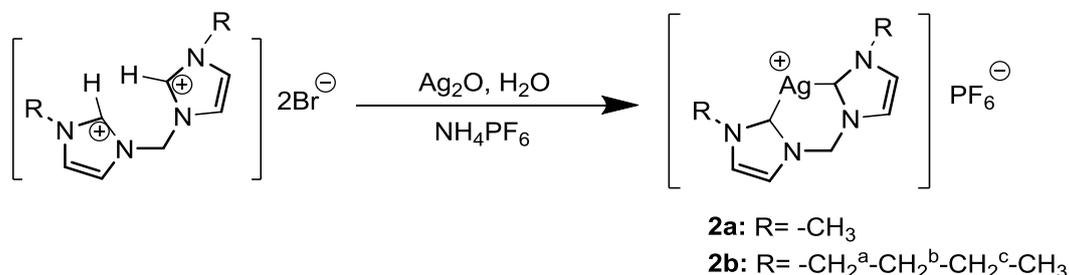
Masas- FAB: m/z= 443,0 [(Melm)₂CH₂PdBr₂]H⁺, 362,9 [(Melm)₂PdBr]⁺.

1b. Sólido naranja. *Rto.* 71%.

¹H RMN (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ = 7,57, 7,37 [s, 4H, H₄/H₄/H₅/H₅]; 6,27 [s, 2H, CH₂]; 4,80, 4 01 [m, 4H, CH₂^a/CH₂^a]; 1,74 [m, 4H, CH₂^b/CH₂^b]; 1,18 [m, 4H, CH₂^c/CH₂^c]; 0,87 [t, 6H, CH₃; J=7,29].

¹³C-¹H RMN (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ = 158,80 [C₂/C₂]; 122,45, 121,81 [C₄/C₄/C₅/C₅]; 63,02 [CH₂]; 50,47 [CH₂^a/CH₂^a]; 33,04 [CH₂^b/CH₂^b]; 19,56 [CH₂^c/CH₂^c]; 13,94 [CH₃].

Masas- FAB: m/z= 526,0 [(*n*-Bulm)₂CH₂]PdBr₂H⁺, 447,0 [(*n*-Bulm)₂CH₂PdBr]⁺.

4.3.3. Síntesis de los carbenos de plata derivados de los ligandos **a** y **b**.

	m (g)	Mmol
Ligando a	0,28	0,81
Ligando b	0,34	0,81
Ag ₂ O	0,47	2,02

En un tubo Schlenk se prepara una disolución del ligando correspondiente en 10 mL de agua destilada, y se le añade la cantidad adecuada de Ag₂O: la mezcla de reacción se agita en ausencia de luz durante 30 min a temperatura ambiente. La suspensión resultante se filtra sobre celita obteniendo una disolución transparente, a la que se añaden unas gotas de una disolución saturada de NH₄PF₆, hasta observar la aparición de un sólido blanco, que se filtra y vacío y se lava con agua (3x3mL) y éter (3x3mL) y se seca a vacío.

2a. Sólido blanco. *Rto.* 42%.

¹H RMN (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ= 7,88, 7,54 [s, 4H, H₄/H₄/H₅/H₅]; 6,67 [sa, 2H, CH₂]; 3,86 [s, 6H, CH₃].

¹³C-¹H} RMN (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ= 124,77, 122,13 [C₄/C₄/C₅/C₅]; 63,52 [CH₂]; 38,98 [CH₃]

Masas- ESI: m/z= 283,01 [(Melm)₂CH₂Ag]⁺.

2b. Sólido blanco. *Rto.* 22%.

¹H RMN (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ = 7,84, 7,62 [s, 4H, H₄/H₄'/H₅/H₅']; 6,71 [s, 2H, CH₂]; 4,13 [t, 4H, CH₂^a/CH₂^{a'}; J=7,07]; 1,72 [q, 4H, CH₂^b/CH₂^{b'}; J=7,23]; 1,22 [s, 4H, CH₂^c/CH₂^{c'}; J=7,31]; 0,83 [t, 6H, CH₃; J=7,31]

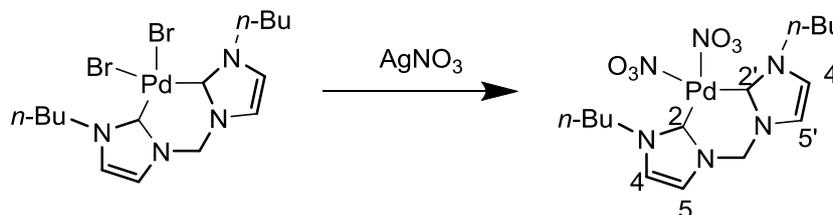
¹³C-¹H} RMN (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): δ = 180,97 [C₂/C₂']; 123,40, 122,33 [C₄/C₄'/C₅/C₅']; 63,71 [CH₂]; 51,70 [CH₂^a/CH₂^{a'}]; 33,52 [CH₂^b/CH₂^{b'}]; 19,63 [CH₂^c/CH₂^{c'}]; 13,90 [CH₃]

Masas- ESI: m/z= 369,10 [(*n*-Bulm)₂CH₂Ag]⁺

Conductividad: Λ (μ S/cm)= 42

4.3.4. Metátesis del compuesto **1b**.

[(*n*-Bulm)₂CH₂]Pd(NO₃)₂ (**3b**)

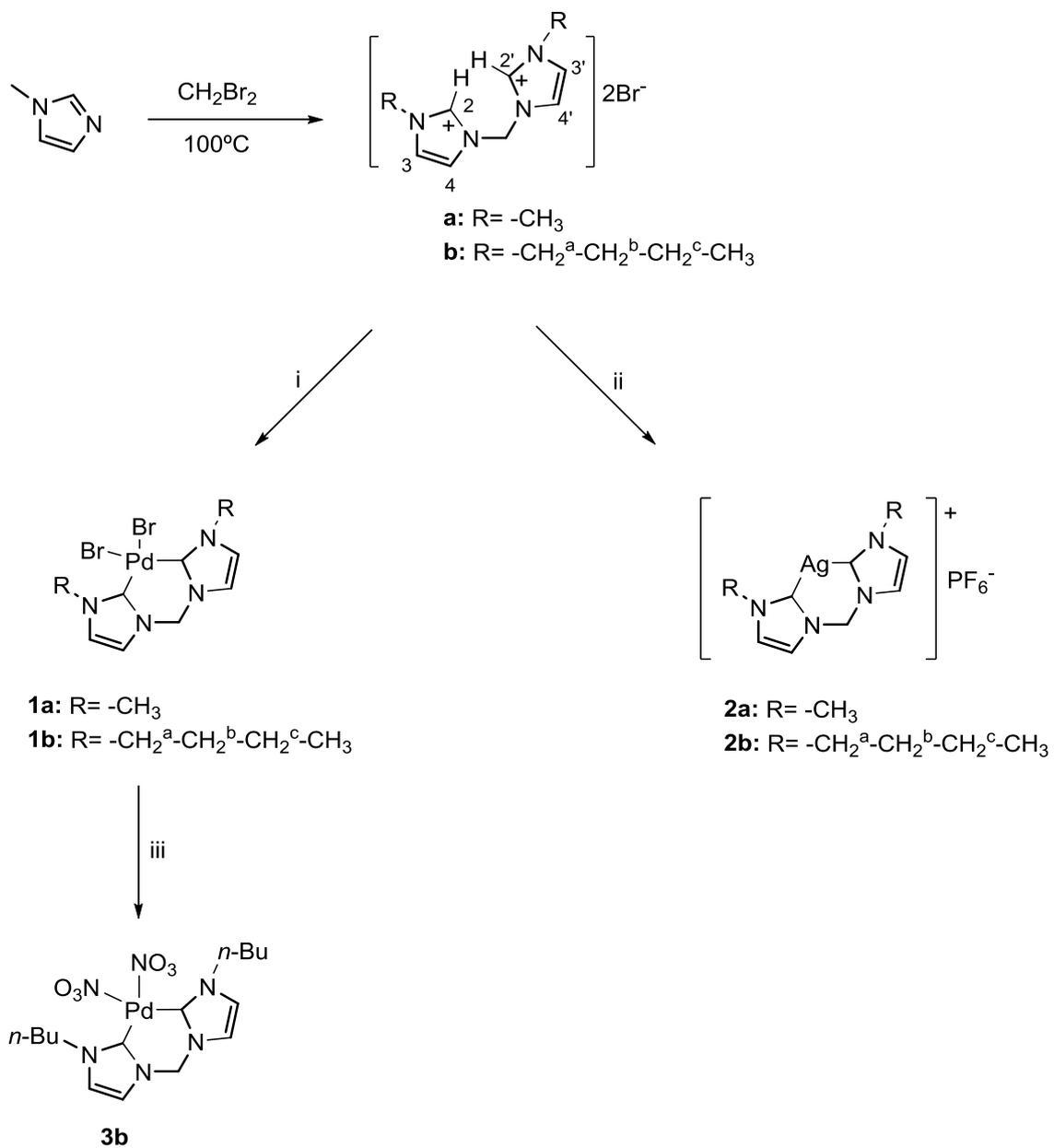


	m (g)	Mmol
1b	0,1216	0,230
AgNO ₃	0,0907	0,534

En un Erlenmeyer de 50cm³ se prepara una suspensión el compuesto **1b** en agua destilada (10 mL) y se le añade la cantidad correspondiente de AgNO₃, agitando dicha mezcla durante 24h. Posteriormente se filtra sobre celita y se elimina el disolvente a vacío, obteniéndose el producto final.

Sólido marrón. *Rto.* 35%

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz): $\delta = 7,60, 7,52$ [s, 4H, $\text{H}_4/\text{H}_4'/\text{H}_5/\text{H}_5'$];
 6,41 [s, 2H, CH_2]; 4,19 [m, 4H, $\text{CH}_2^{\text{a}}/\text{CH}_2^{\text{a}'}$]; 1,77 [q, 4H, $\text{CH}_2^{\text{b}}/\text{CH}_2^{\text{b}'}$; $J=7,05$];
 1,22 [m, 4H, $\text{CH}_2^{\text{c}}/\text{CH}_2^{\text{c}'}$]; 0,89 [t, 6H, CH_3 ; $J=7,30$].



i) $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{DMSO}$; ii) $\text{Ag}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$; NH_4PF_6 ; iii) $\text{AgNO}_3/\text{H}_2\text{O}$

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

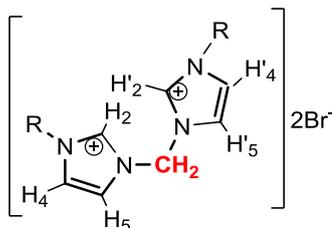
5.1. CONSIDERACIONES GENERALES

A continuación vamos a realizar una descripción general de la información que se puede llegar a extraer de las técnicas utilizadas para la caracterización de los compuestos estudiados en este trabajo.

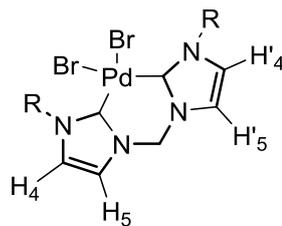
5.1.1 Espectroscopía de RMN de ^1H

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) estudia el comportamiento de ciertos núcleos atómicos (aquellos que poseen spin nuclear distinto de cero) en presencia de un campo magnético externo. Esta técnica es de gran utilidad para la elucidación estructural de los compuestos organometálicos, siendo una herramienta clave para el estudio de los complejos obtenidos en el presente trabajo.

La formación de los ligandos $[(\text{MelmH})_2\text{CH}_2]\text{Br}_2$ (**a**) y $[(n\text{-BulmH})_2\text{CH}_2]\text{Br}_2$ (**b**), que se obtienen por reacción directa entre el imidazol correspondiente con dibromometano, quedará corroborada por un lado por la desaparición en el espectro de RMN de ^1H de la señal del protón NH del imidazol de partida, y por otro, por la aparición de la señal correspondiente al grupo metileno puente entre los dos anillos de imidazol en torno a 6,74 ppm.



De los espectros de RMN de ^1H de los complejos con ligandos carbeno $[\{(\text{Melm})_2\text{CH}_2\}\text{PdBr}_2]$ (**1a**), $[\{(n\text{-Bulm})_2\text{CH}_2\}\text{PdBr}_2]$ (**1b**), $[\{(\text{Melm})_2\text{CH}_2\}\text{Ag}][\text{PF}_6]$ (**2a**) y $[\{(n\text{-Bulm})_2\text{CH}_2\}\text{Ag}][\text{PF}_6]$ (**2b**) que se obtienen a partir de la sal de imidazolio correspondiente y el agente metalante utilizado, se puede apreciar que desaparece la señal asignada a los hidrógenos de los carbonos carbénicos (H_2/H_2'), los cuales aparecían a campo bajo (9,71-9,49 ppm) en los espectros de protón de las sales de imidazolio precursoras, hecho indicativo de que se ha llevado a cabo la metalación en dicho carbono. Además, debido a la coordinación del ligando al átomo metálico se aprecia un desplazamiento a campo alto de los demás protones de los anillos imidazólicos (H_3/H_3' y H_4/H_4').



5.1.2 Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$.

La espectroscopia de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ sirve de apoyo para confirmar las estructuras propuestas sobre la base de otras técnicas. Los experimentos DEPT 135, son de gran utilidad ya que en ellos deja de observarse la resonancia de los carbonos cuaternarios y se invierte la de los carbonos secundarios, lo que nos permite confirmar la metalación del carbono carbénico (paso de un carbono terciario a cuaternario), y nos facilita asignar las señales del carbono metilénico.

Además, como consecuencia de la coordinación del ligando al centro metálico se observa un notable desplazamiento hacia campo bajo de la señal del carbono metalado y en menor magnitud, de los carbonos adyacentes.

5.1.3 Espectrometría de masas.

Esta técnica nos permite conocer información acerca de la composición, estructura y relaciones isotópicas de los átomos en los complejos. Se basa en ionizar la muestra, y como consecuencia, experimenta una fragmentación. Dichos fragmentos se separan haciéndolos llegar a un detector en función de su relación carga/masa.

Los espectros de masas de este trabajo han sido obtenidos utilizando dos fuentes de ionización: la técnica denominada FAB^+ (bombardeo por átomos rápidos) y la técnica de ionización por electrospray ESI. La primera técnica es más agresiva; por tanto, los fragmentos que se obtengan en FAB serán más pequeños que los obtenidos por ESI.

La determinación estructural se ha hecho de acuerdo con la observación de los iones moleculares $[\text{M}]^+$ y pseudomoleculares $[\text{MH}]$, y de otros fragmentos característicos generados en el proceso de bombardeo. El estudio se ve favorecido por la comparación de los patrones isotópicos de los picos registrados con los obtenidos por simulación a partir de las fórmulas

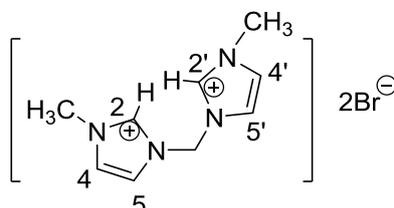
propuestas y que permite corroborar la composición sugerida para cada molécula o sus fragmentos³⁴.

Las especies derivadas de Pd se identifican con facilidad al presentar patrones que cubren aproximadamente un intervalo de m/z de 10 uma/e, debido a la presencia de numerosos isótopos de este elemento, de hecho, el isótopo más abundante es el ¹⁰⁶Pd, con un 27.3%, pero existen otros cuatro isótopos con una abundancia relativa superior al 10%³⁵. En el caso de los derivados de plata, hay dos isótopos que sobresalen claramente: ¹⁰⁷Ag, con una abundancia del 51,8% y ¹⁰⁹Ag, con una abundancia del 48,1%.

5.2. ESTUDIO DEL LIGANDO **a** Y SUS COMPUESTOS DERIVADOS

5.2.1 Ligando a

El ligando **a** se obtiene por reacción del 1-metilimidazol con dibromometano en tolueno con agitación a 100°C.



En el espectro RMN de ¹H se observa una única señal singlete a 9,49 ppm correspondiente a los protones carbénicos (H₂/ H'₂), muy desplazada hacia campo bajo por su proximidad a los dos átomos de nitrógeno. El hecho de que se observe una única señal indica que el entorno químico de ambos anillos de imidazol es equivalente debido al carácter simétrico de esta sal de imidazolio. Dicho carácter simétrico se mantiene en todos los compuestos derivados de la misma (*vide infra*).

Los otros dos protones del anillo H₄/H₄'/H₅/H₅' aparecen como dos señales singlete que integran por dos hidrógenos cada una a 8,04 y 7,80 ppm.

³⁴ L. Tusek-Bozic, M. Curic, P. Traldi, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 254, 49.

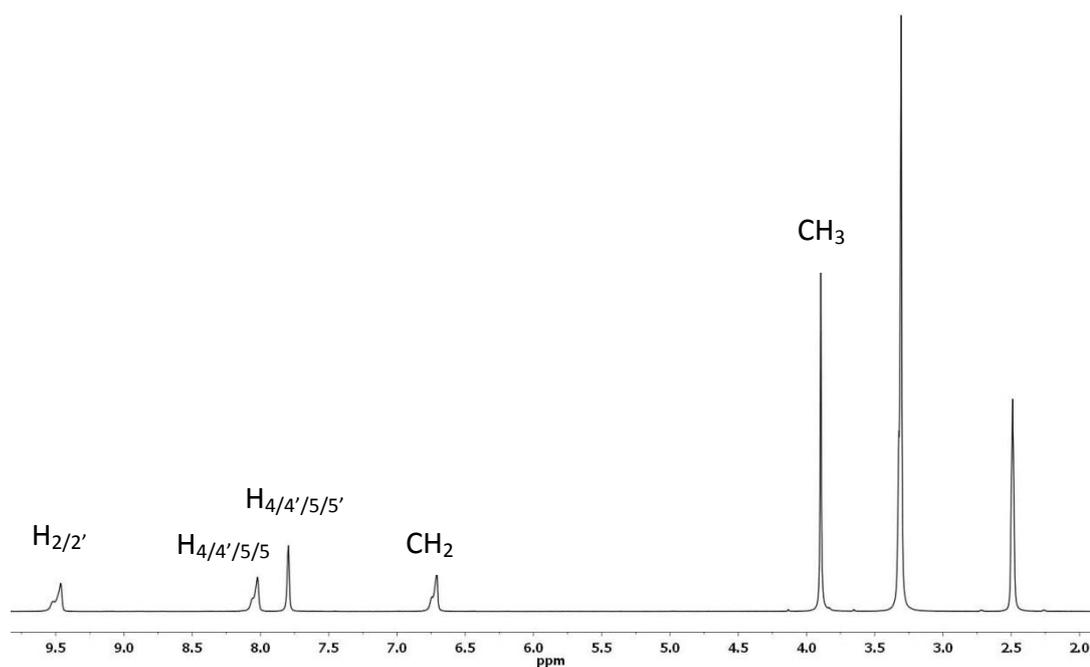
³⁵ D. R. Lide (ed.), "*Handbook of Chemistry and Physics*", CRC Press, **2008**, 89ª Ed.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

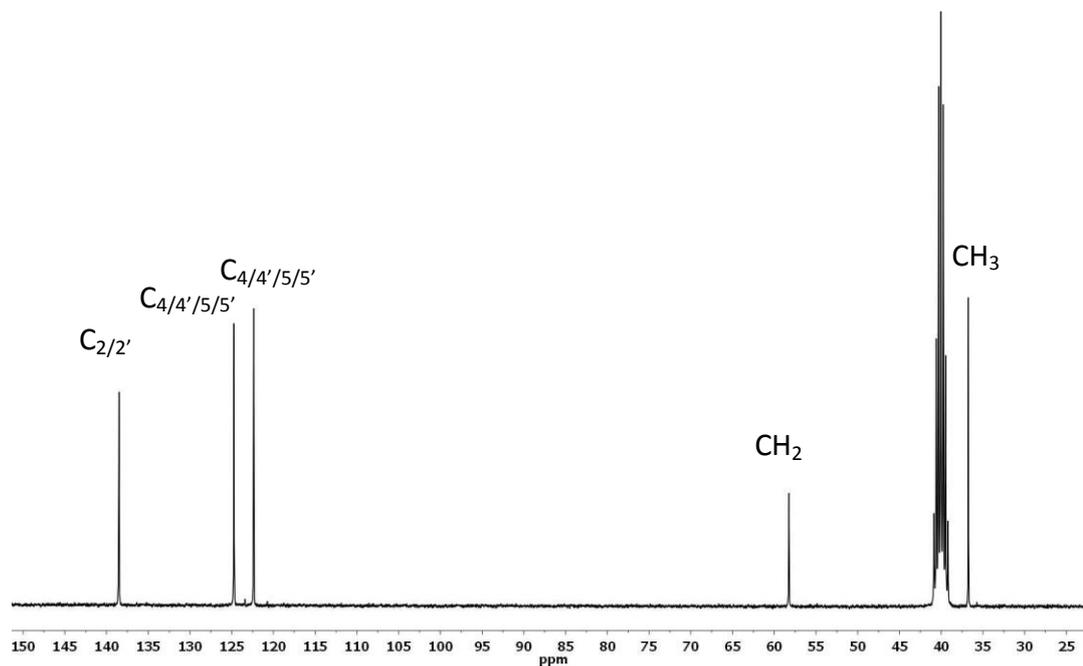
A 6,73 ppm se observa una señal singlete que integra por dos hidrógenos correspondiente a los protones metilénicos CH_2 , señal también desplazada hacia campo bajo debido a que el carbono está unido a dos nitrógenos.

Por último, a 3,90 ppm aparece una señal singlete, que integra por 6H y que se corresponde a los protones de los dos grupos metilo.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ se aparece una señal a campo bajo, a 138,50 ppm, correspondiente al carbono carbénico C_2/C'_2 . Los demás carbonos del anillo de imidazol ($\text{C}_4/\text{C}_4'/\text{C}_5/\text{C}_5'$) se asignan a 124,73 y 122,36 ppm. El carbono del grupo metileno CH_2 aparece a 58,24 ppm; asignación que se corrobora con el DEPT 135, puesto que al ser un carbono secundario aparece invertida. Por último, el carbono de los grupos metilo se observa a campo alto a 36,74 ppm.



Espectro de RMN de ^1H del ligando a.

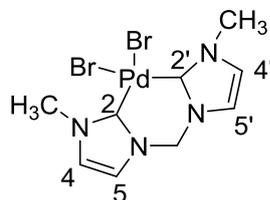


Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **a**.

5.2.2 Compuestos derivados del ligando a

- **Carbeno de paladio (1a)**

La reacción del ligando **a** con $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en DMSO anhidro y atmósfera de argón conduce a la obtención del compuestos **1a** cuya estructura molecular es la indicada:



El espectro de masas concuerda con la formulación propuesta, ya que se observan los correspondientes picos de los iones moleculares $[(\text{Melm})_2\text{CH}_2\text{PdBr}_2]^+$ y $[(\text{Melm})_2\text{PdBr}]^+$ a unos valores de m/z de 443,0 y 362,9 umas respectivamente.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Si comparamos el espectro de RMN de ^1H del compuesto **1a** con el espectro del ligando de partida, observamos que desaparece la señal del protón carbénico, claro indicio de que se ha llevado a cabo la metalación en dicho carbono. Esto se ve corroborado, por un lado, por la señal asignada a dicho carbono en el espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, desplazada a campo bajo 20,55 ppm con respecto a su posición en la sal de imidazolio de partida; y por otro lado, por la desaparición en el espectro DEPT de dicha señal, como consecuencia de que este carbono, al metalarse, se convierte en un carbono cuaternario.

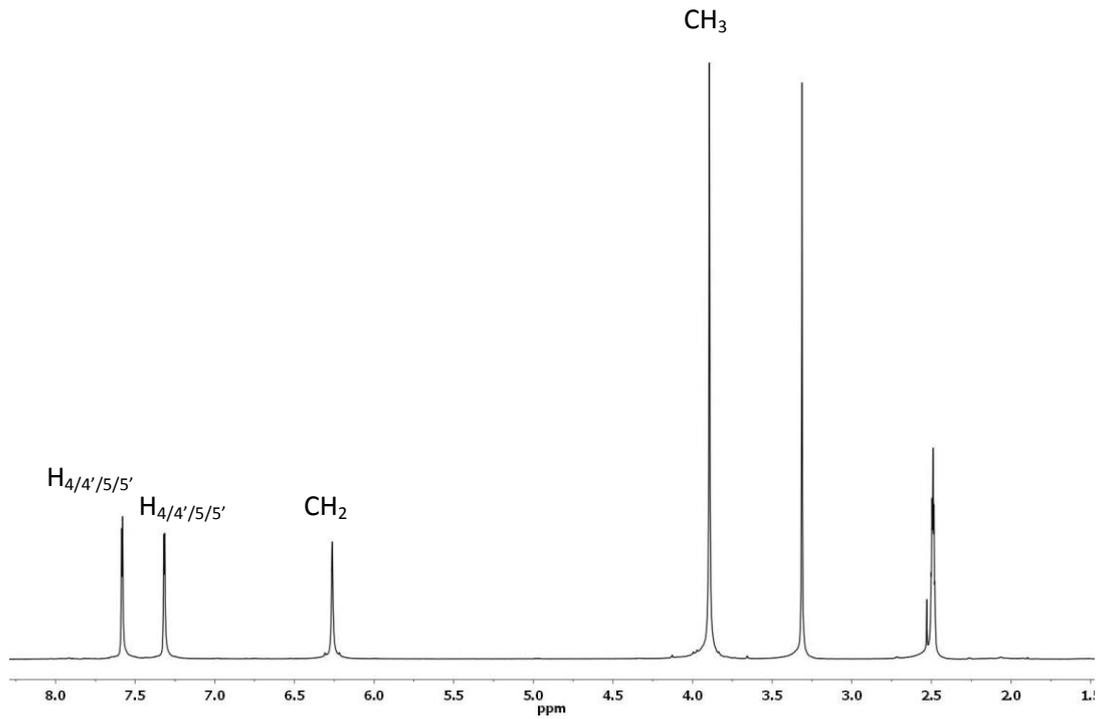
Respecto al resto de los protones del anillo de imidazol se observa que a 7,58 y 7,31 ppm aparecen las señales correspondientes a $\text{H}_{4/4'}$ y $\text{H}_{5/5'}$ como dos singletes. También se distingue a 6.26 ppm una señal singlete correspondiente los protones metilénicos que actúan de puente entre los dos imidazoles, y a campo más alto (3,89 ppm) aparece una señal singlete que integra por seis protones correspondiente a los grupos metilo.

Al formar el complejo con el paladio se puede observar que todas las señales se han desplazado hacia campo alto, sufriendo más desplazamiento las más cercanas al paladio mientras que los metilos apenas se desplazan.

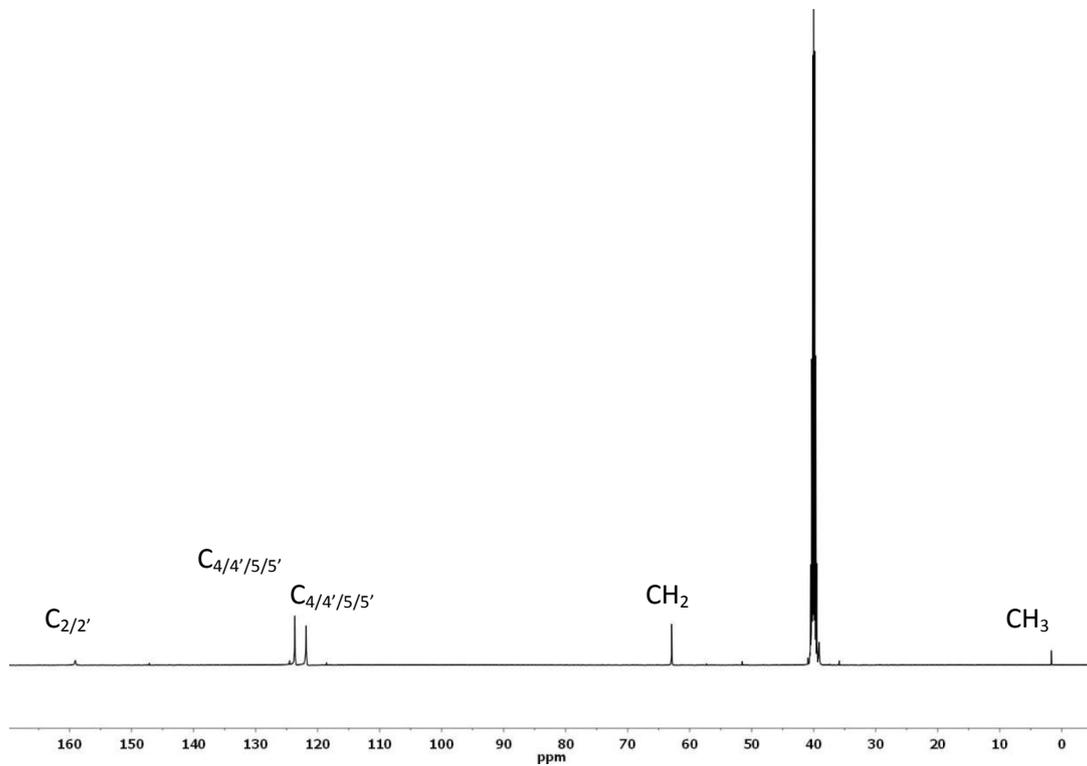
En el caso del RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ lo más reseñable, comparando el espectro del compuesto **1a** con el del ligando es, como se ha comentado anteriormente, el desplazamiento del $\text{C}_{2/2'}$ hacia campo bajo y su desaparición en el DEPT, puesto que pasa a ser un carbono cuaternario.

El resto de las señales de los carbonos del anillo se observan a 123,67 y 121,85 ppm, correspondientes a los $\text{C}_{4/4'}$ y $\text{C}_{5/5'}$, que no se invierten en el DEPT puesto que son carbonos terciarios. Además, se distingue otra señal a 62,89 ppm correspondiente al carbono que une ambos anillos, siendo secundario y, por tanto, invirtiendo su señal en el DEPT y una última señal a 1,65 ppm de ambos metilos.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1a**.

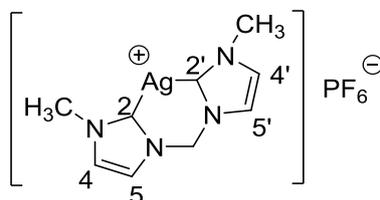


Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ del ligando **1a**.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- Carbeno de plata (2a)

La reacción del ligando **a** con Ag_2O en ausencia de luz durante 30 min y añadiéndole posteriormente unas gotas de NH_4PF_6 conduce a la obtención del compuesto **2a** cuya estructura molecular es la indicada:



El espectro de masas ESI muestra un pico a $m/z = 283,01$ umas correspondiente a la especie $[(\text{MeIm})_2\text{CH}_2\text{Ag}]^+$, de lo cual se puede deducir que se ha obtenido el compuesto deseado.

Comparando el espectro de RMN de ^1H con el del ligando **a**, se puede comprobar la desaparición de la señal del hidrógeno carbénico, como consecuencia de la formación del complejo de plata.

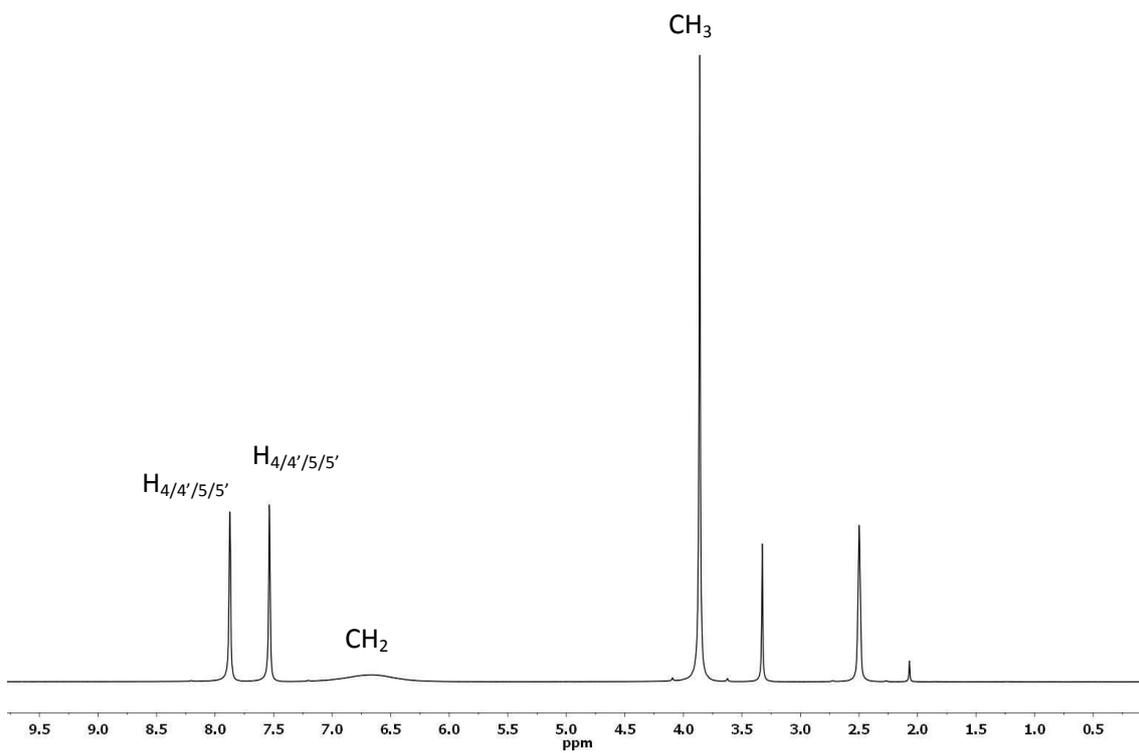
Los otros protones de los anillos aparecen como señales singlete a 7,88 y 7,54 ppm ($\text{H}_{4/4'}$ y $\text{H}_{5/5'}$). Además, se distingue una señal singlete ancho a 6,67 ppm correspondiente a los hidrógenos del grupo CH_2 puente entre ambos anillos y una señal singlete a 3,86 ppm correspondiente a los hidrógenos de los metilos.

Al igual que en el caso del carbeno de paladio, todas las señales de los protones se han desplazado hacia campo alto con respecto al ligando.

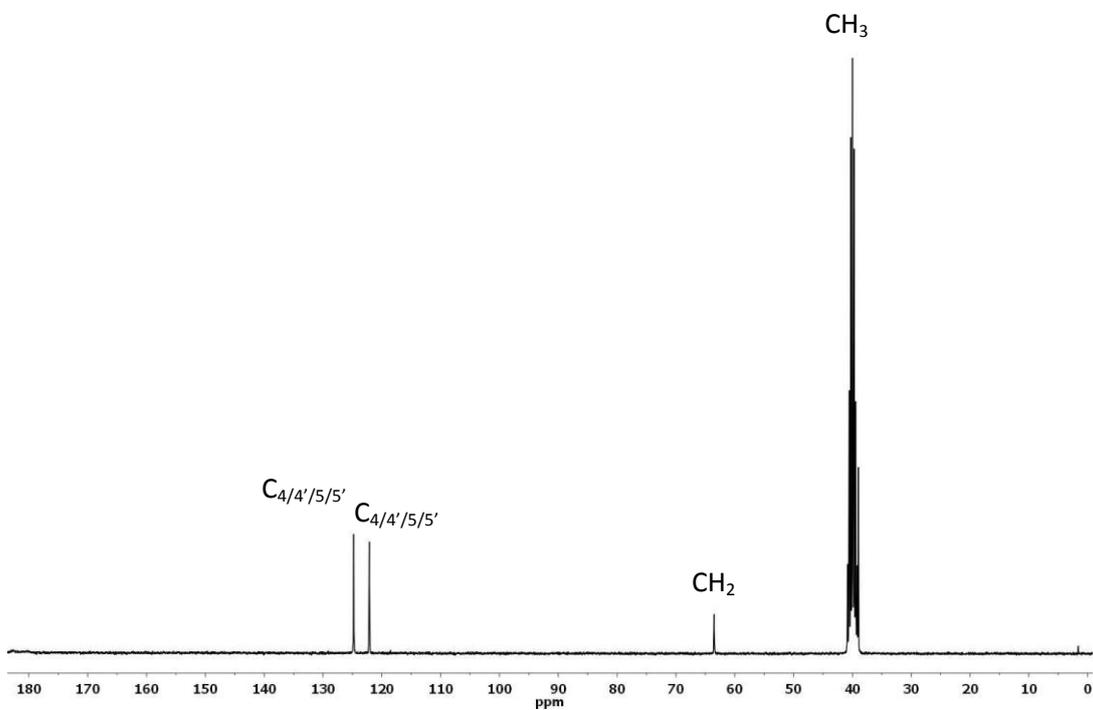
Si comparamos el espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando y el carbeno cabe destacar una señal poco intensa, debido a su carácter cuaternario, para el carbono carbénico que se ha desplazado hacia campo bajo. Por otro lado en el espectro de DEPT se ve que dicha señal desaparece por completo; otra clara prueba de que el ligando se ha metalado.

A 124,77 y 122,13 ppm se pueden ver las dos señales correspondientes a $\text{C}_{4/4'}$ y $\text{C}_{5/5'}$. La siguiente señal aparece a 63,52 ppm y en el DEPT se invierte, lo que indica que es un carbono secundario y, por tanto, se corresponde con el CH_2 que une ambos anillos. Por último, aparece la señal correspondiente a los carbonos de los metilos a 38,98 ppm.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **2a**.

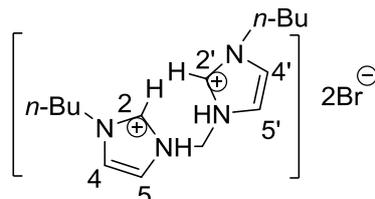


Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **2a**.

5.3. ESTUDIO DEL LIGANDO **b** Y SUS COMPUESTOS DERIVADOS

5.3.1 Ligando b

El ligando **b** se obtiene por reacción de *n*-butilimidazol con CH_2Br_2 en tolueno a 100°C y con agitación.



El espectro de RMN de ^1H muestra una señal a 9,71 ppm correspondiente a los dos hidrógenos carbénicos (H_2/H_2'), bastante desplazada hacia campo bajo debido a que el carbono carbénico está unido a dos nitrógenos, que son átomos muy electronegativos. A campo más alto hay dos señales singlete (8,14 y 7,93 ppm) correspondientes protones restantes de ambos anillos ($\text{H}_{4/4'}$ y $\text{H}_{5/5'}$).

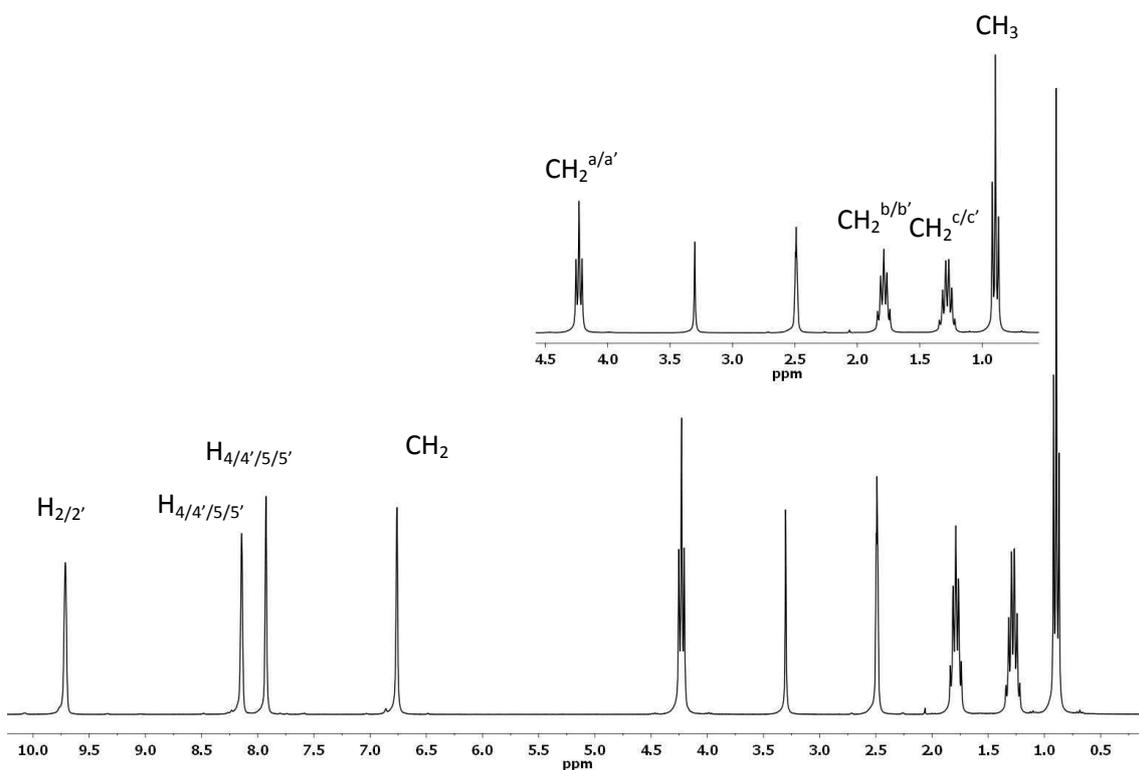
Como sucedía con el ligando **a** y sus derivados, **b** es simétrico por lo que sus espectros muestran un solo juego de señales para los núclidos de ambos anillos.

La siguiente señal, a 6,76, es otro singlete que integra por dos protones y corresponde a los hidrógenos del grupo CH_2 que une ambos anillos; esta señal también está considerablemente desplazada a campo alto debido a que tiene muy próximos dos nitrógenos.

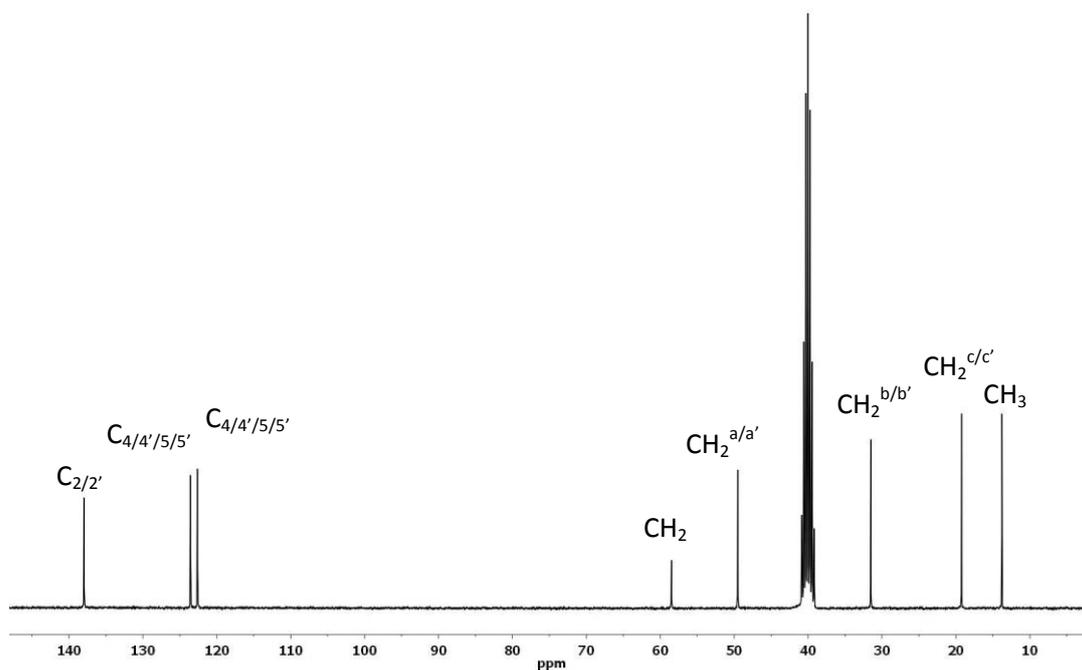
Por último, nos encontramos con las señales del grupo *n*-butilo: a 4,23 ppm hay un triplete que se corresponde con los protones del $\text{CH}_2^{a/a'}$ que se acoplan con los dos protones del $\text{CH}_2^{b/b'}$; a 1,78 ppm hay un quintuplete que se corresponde a los protones del $\text{CH}_2^{b/b'}$ que se acoplan con los dos protones del $\text{CH}_2^{a/a'}$ y del $\text{CH}_2^{c/c'}$; a 1,28 ppm hay una señal sextuplete correspondiente a los protones de los $\text{CH}_2^{c/c'}$ que acoplan con los del $\text{CH}_2^{b/b'}$ y con los de los CH_3 y, por último, hay una señal triplete a 0,89 ppm correspondiente a los protones del CH_3 que se acoplan con los del $\text{CH}_2^{c/c'}$.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ se observa una señal a 137,98 ppm correspondiente al carbono carbónico ($\text{C}_{2/2'}$); seguido de dos señales a 123,57 y 122,63 ppm que se corresponden con el resto de carbonos de los anillos ($\text{C}_{4/4'}$ y $\text{C}_{5/5'}$). A 58,49 ppm aparece la señal del CH_2 que une ambos anillos, siendo la única señal que se invierte en el DEPT y, por último, aparecen las cuatro señales de los carbonos del *n*-butilo: a 49,51 ppm se puede ver la señal de los $\text{CH}_2^{\text{a/a}'}$, a 31,52 ppm aparece la señal de los $\text{CH}_2^{\text{b/b}'}$, a 19,23 ppm resuenan los $\text{CH}_2^{\text{c/c}'}$ y, por último, a 13,78 ppm aparece la señal de los CH_3 .



Espectro de RMN de ^1H del ligando **b**.

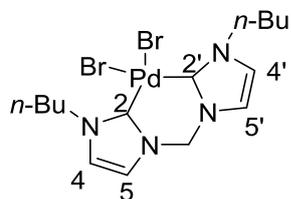


Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **b**.

5.3.2. Compuestos derivados del ligando b

- **Carbeno de paladio (1b)**

La reacción del ligando **b** con $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en DMSO anhidro y en atmósfera de argón conduce a la obtención del compuesto **1b**, cuya estructura molecular es:



En el espectro de masas FAB aparecen dos picos que indican que se ha obtenido el compuesto deseado: uno correspondiente a la especie $[(n\text{-Bulm})_2\text{CH}_2]\text{PdBr}_2\text{H}]^+$ a $m/z=526,0$ umas y otro correspondiente a la especie

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

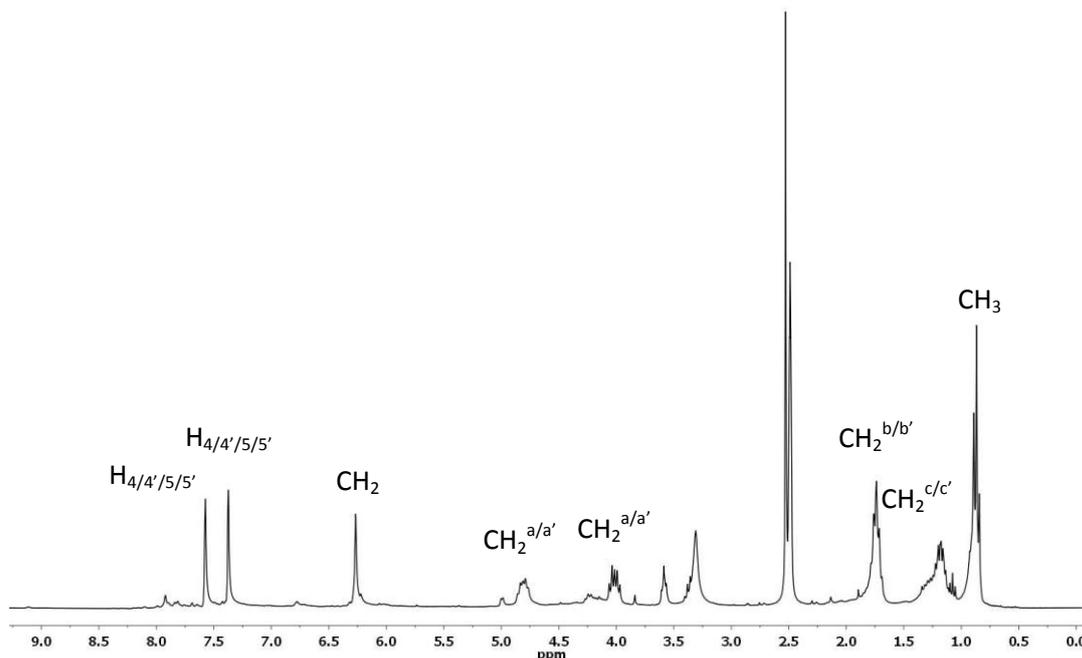
$[(n\text{-Bulm})_2\text{CH}_2\text{PdBr}]^+$ a $m/z= 447,0$ umas. Ambos presentan el patrón isotópico esperado.

Lo más característico del RMN de ^1H , al comparar el del ligando de partida con el del carbeno de paladio, es la desaparición de la señal de los hidrógenos carbénicos, lo que nos indica que se ha formado el complejo deseado puesto que los hidrógenos desaparecen para que pueda coordinar el paladio en esa posición. Al igual que en **a**, los compuestos derivados de **b** tienen un solo juego de señales puesto que la molécula es simétrica. Las señales de los protones de los anillos ($\text{H}_{4/4'}$ y $\text{H}_{5/5'}$) aparecen a 7,57 y 7,37 ppm, desplazándose ligeramente hacia campo alto tras haberse formado el complejo.

A 6,27 ppm se encuentra la señal correspondiente a los protones del CH_2 que une ambos anillos, desplazada también hacia campo alto después de haberse formado el complejo.

Desplazándonos más a la derecha en el espectro, encontramos las señales de los protones del grupo *n*-butilo, también desplazadas hacia campo alto pero no tan bien resueltas como en espectros anteriores: a 4,80 y 4,01 ppm hay una señal multiplete correspondiente a los protones de los $\text{CH}_2^{\text{a/a'}}$, a 1,74 ppm se encuentra una señal multiplete correspondiente a los protones de los $\text{CH}_2^{\text{b/b'}}$, a 1,18 ppm aparece una señal multiplete correspondiente probablemente a los protones de los $\text{CH}_2^{\text{c/c'}}$ y, por último, una señal triplete que integra por los 6H de los metilos a 0,87 ppm.

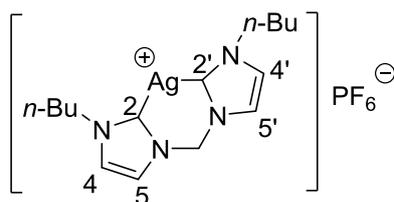
El espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ muestra una señal muy poco intensa a 158,80 ppm correspondiente a un carbono cuaternario, ya que desaparece en el DEPT, y que se asocia con el carbono carbénico ($\text{C}_{2/2'}$). A 122,45 y 121,81 ppm aparecen las señales de los carbonos de los anillos desplazadas ligeramente hacia campo alto. Por el contrario, el resto de las señales salen desplazadas hacia campo bajo: a 63,02 ppm se encuentra la señal correspondiente al grupo CH_2 que une ambos anillos; a 50,47 ppm se identifica la señal correspondiente a los $\text{CH}_2^{\text{a/a'}}$; a 33,04 ppm se encuentran los carbonos de los $\text{CH}_2^{\text{b/b'}}$; a 19,56 ppm los $\text{CH}_2^{\text{c/c'}}$ y, por último, a 13,94 ppm aparece la señal de los metilos.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1b**.

- Carbeno de plata (2b)

El carbeno de plata se obtiene mediante la reacción del ligando **b** con Ag_2O y su estructura molecular es la que se indica a continuación:



El espectro de masas ESI muestra un grupo de picos centrado a $m/z = 369,10$ umas correspondiente a la especie $[(n\text{-BuIm})_2\text{CH}_2\text{Ag}]^+$, que permite comprobar que sólo se coordina un átomo de plata al complejo y que la formulación propuesta es la acertada.

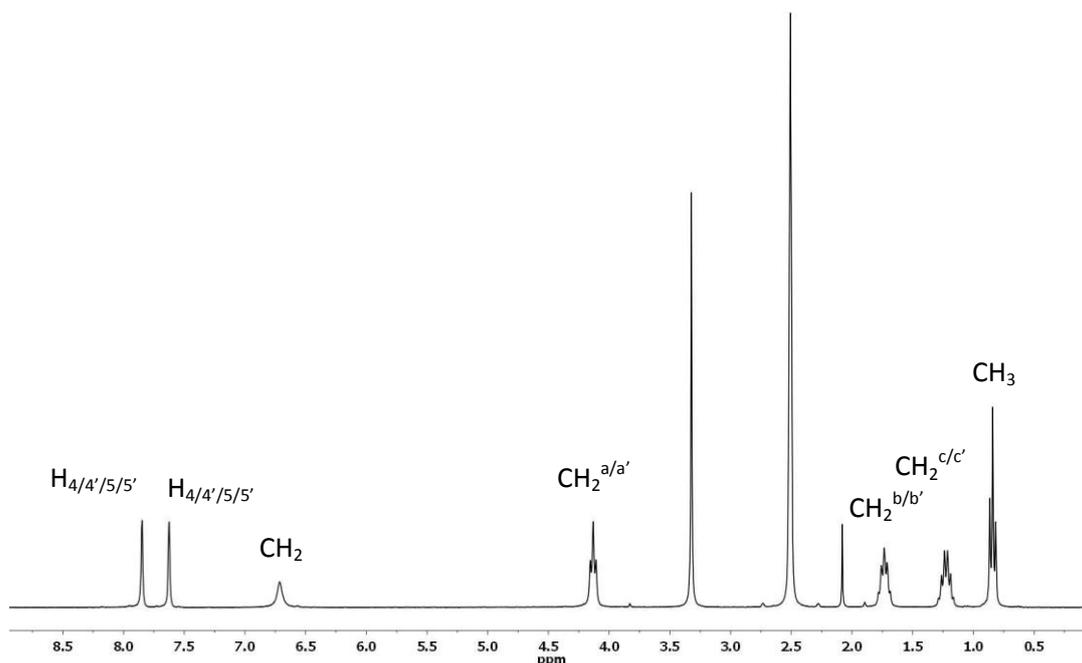
Se ha realizado también una medida de conductividad disolviendo el complejo en DMF y dando un valor de $42 \mu\text{S}/\text{cm}$, lo que corrobora que es un electrolito 1:1.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El estudio del espectro de RMN de ^1H comparándolo con el del ligando **b** proporciona una señal inequívoca de que se ha formado el complejo puesto que desaparece la señal del protón carbénico, como resultado de la metalación. A 7,84 y 7,62 ppm se encuentran dos señales singlete correspondientes a los cuatro protones de los dos anillos ($\text{H}_{4/4'}$ y $\text{H}_{5/5'}$), bastante desplazadas hacia campo bajo al igual que la señal singlete ancho que aparece a 6,71 ppm correspondiente a los protones del grupo metileno que une ambos anillos.

A campo alto aparecen todas las señales del grupo *n*-butilo: a 4,13 ppm aparece una señal triplete correspondiente a los protones de los $\text{CH}_2^{a/a'}$ que acoplan con los dos protones del $\text{CH}_2^{b/b'}$, cuya señal aparece como un quintuplete a 1,72 ppm; a 1,22 ppm sale una señal sextuplete correspondiente a los protones de los $\text{CH}_2^{c/c'}$ que acoplan con los protones de los $\text{CH}_2^{b/b'}$ y los de los CH_3 , cuya señal aparece como un triplete a 0,83 ppm.

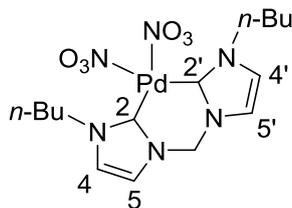
La comparación del espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del carbeno de plata y del ligando del que se parte muestra otro claro indicio de que se ha producido la metalación puesto que la señal correspondiente a los carbonos carbénicos $\text{C}_{2/2'}$ (cuaternarios) se desplaza 42,99 ppm hacia campo bajo y desaparece en el DEPT. A 123,40 y 122,33 ppm se observan las señales dos de los cuatro carbonos de los anillos ($\text{C}_{4/4'}$ y $\text{C}_{5/5'}$). A 63,71 ppm aparece la señal del CH_2 que une ambos anillos y; por último, se observan las señales de los carbonos de los butilos: a 51,70 ppm los $\text{CH}_2^{a/a'}$, a 33,52 ppm los $\text{CH}_2^{b/b'}$, a 19,63 ppm los $\text{CH}_2^{c/c'}$ y la señal de los metilos a 13,90 ppm.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **2b**.

- Metátesis (**3b**)

La reacción del compuesto **1b** con AgNO_3 mediante agitación durante 24h en ausencia de luz da lugar al compuesto **3b** cuya estructura es la siguiente:



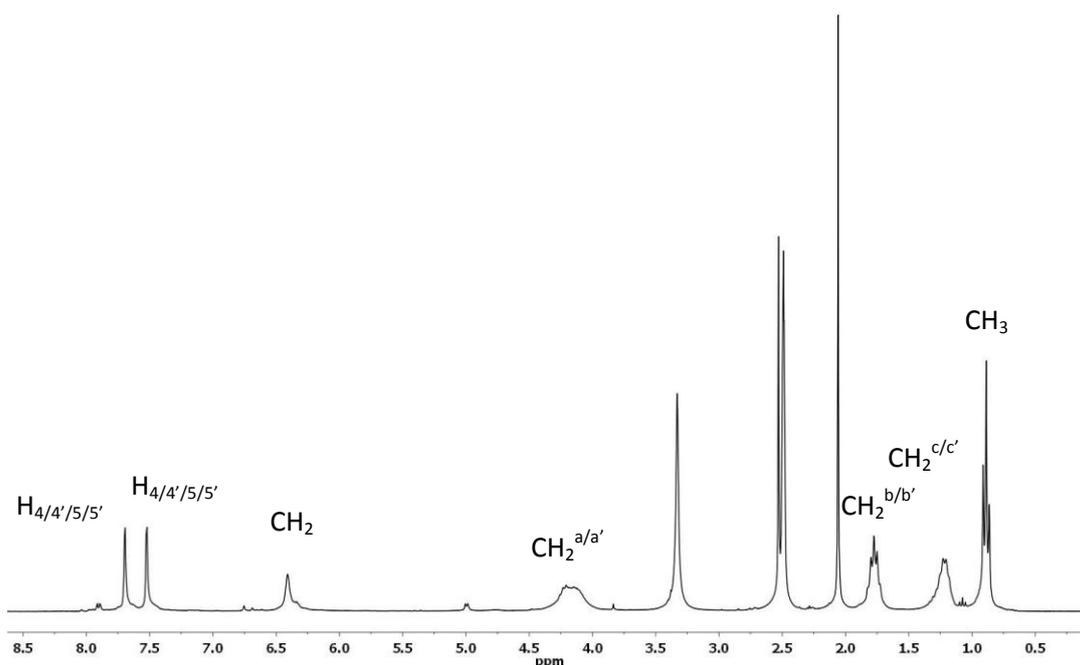
Se observa que tras reaccionar con el AgNO_3 precipita una sal y el sólido obtenido es diferente tanto en color como en propiedades del compuesto **1b** ya que este último no es soluble en agua mientras que el primero sí lo es.

Para saber si se ha formado este compuesto se ha estudiado mediante RMN de ^1H y se ha comparado con el compuesto **1b**, observando que tampoco aparece la señal del hidrógeno carbénico. A 7,60 y 7,52 ppm se encuentran

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

dos señales singlete correspondientes a los cuatro protones de ambos anillos ($H_3/H_3'/H_4/H_4'$), bastante desplazadas hacia campo alto y otra señal singlete correspondiente a los protones del CH_2 puente a 6,41 ppm.

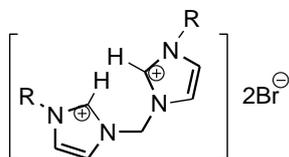
A campo alto aparecen todas las señales del *n*-butilo: a 4,19 ppm un multiplete correspondiente a los protones del $CH_2^{a/a'}$, a 1,77 ppm un quintuplete de los protones del $CH_2^{b/b'}$ que acoplan con los del $CH_2^{a/a'}$ y los del $CH_2^{c/c'}$; estos últimos aparecen como un multiplete a 1,22 ppm acoplando con los protones del $CH_2^{b/b'}$ y los CH_3 , que salen como un triplete a 0,89 ppm.



Espectro de RMN de 1H del compuesto **3b**.

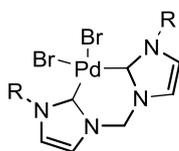
6. CONCLUSIONES

- La reacción mediante agitación de los correspondientes imidazoles con dibromometano en tolueno anhidro da lugar a los ligandos **a** y **b**.



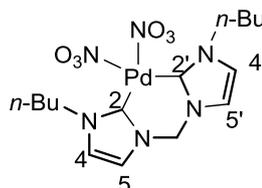
a: R= -CH₃
b: R= -CH₂^a-CH₂^b-CH₂^c-CH₃

- Dichos ligandos reaccionan con Pd(OAc)₂ en DMSO anhidro bajo atmósfera de argón para obtener los carbenos de paladio **1a** y **1b**, mediante desprotonación de las sales de imidazolio. El paladio coordina a ambos carbonos carbénicos, por lo que son ligandos actúan como bidentados quelato.

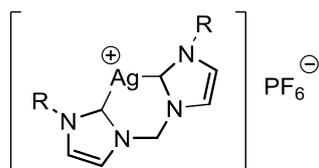


1a: R= -CH₃
1b: R= -CH₂^a-CH₂^b-CH₂^c-CH₃

- El carbeno **1b** experimenta una reacción de metátesis al suspenderlo en agua y hacerlo reaccionar con AgNO₃ intercambiando los ligandos Br⁻ por ligandos nitrato.



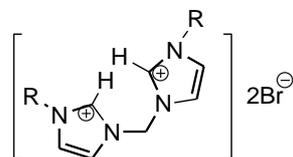
- Los ligandos **a** y **b** también se suspenden en agua y se hacen reaccionar con Ag₂O para dar lugar a los carbenos de plata **2a** y **2b**, desapareciendo también ambos hidrógenos carbénicos ya que es el lugar por donde se coordinan a la plata; por lo que actúan también como ligandos bidentados quelato.



2a: R= -CH₃
2b: R= -CH₂^a-CH₂^b-CH₂^c-CH₃

CONCLUSIONES.

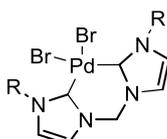
- A reacción entre os correspondentes imidazoles con dibromometano en tolueno anhidro produce os ligandos **a** e **b**.



a: R= -CH₃

b: R= -CH₂^a-CH₂^b-CH₂^c-CH₃

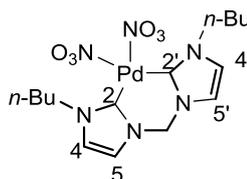
- Estes ligandos reaccionan con Pd(OAc)₂ en DMSO baixo atmosfera de argon seco para obter os carbenos de paladio **1a** e **1b** por desprotonación da sal de imidazolio. Os ligandos actúan como bidentados, uníndose ao metal mediante os carbonos carbénicos.



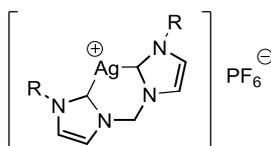
1a: R= -CH₃

1b: R= -CH₂^a-CH₂^b-CH₂^c-CH₃

- O carbeno **1b** experimenta unha reacción de metátesis con AgNO₃ cambiando os ligandos bromuro polos ligandos nitrato.



- A reacción dos ligandos **a** e **b** con Ag₂O en agua produce os carbenos de prata **2a** e **2b** por desprotonación da sal de imidazolio. O ligando carbénico coordina ao metal mediante os carbonos carbénicos, actuando como un ligando bidentado.

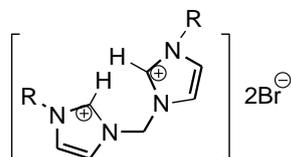


2a: R= -CH₃

2b: R= -CH₂^a-CH₂^b-CH₂^c-CH₃

CONCLUSIONS

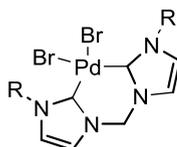
- The reaction between corresponding imidazols with dibromomethane in anhydrous toluene produces ligands **a** and **b**.



a: R= -CH₃

b: R= -CH₂^a-CH₂^b-CH₂^c-CH₃

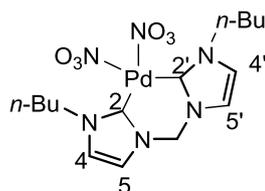
- Those ligands react with Pd(OAc)₂ in DMSO under argon atmosphere to give the palladium carbenes **1a** and **1b** by deprotonation of imidazolium salt. The ligand acts as chelating bidentate, coordinating to the metal centre *via* the carbenic carbons.



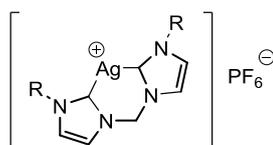
1a: R= -CH₃

1b: R= -CH₂^a-CH₂^b-CH₂^c-CH₃

- Carbene **1b** undergoes a metathesis reaction with AgNO₃ replacing the bromide by nitrate ligands.



- The reaction between ligands **a** and **b** with Ag₂O in water gives the silver carbenes **2a** and **2b** by deprotonation of imidazolium salt in the carbenic carbons. The carbene is coordinated through both carbenic carbons, acting as a bidentate chelating ligand.



2a: R= -CH₃

2b: R= -CH₂^a-CH₂^b-CH₂^c-CH₃