



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO  
EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Síntesis y Caracterización de Compuestos de Ag(I) Derivados de  
Sales de Imidazolio Fluoradas. Aplicación en Reacciones  
de Transmetalación con Compuestos de Pd(II)**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. Juan Manuel Serrano Becerra



TUTOR: Dr. David Morales Morales  
AÑO: 2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



# *Jurado*

## *Presidente*

Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens  
Facultad de Química, UNAM

## *Vocal*

Dr. Armando Cabrera Ortíz  
Instituto de Química, UNAM

## *Secretario*

Dr. José Francisco Delgado Reyes  
Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, IPN

## *Primer Suplente*

Dra. Silvia Elena Castillo Blum  
Facultad de Química, UNAM

## *Segundo Suplente*

Dr. Miguel Ángel Muñoz Hernández  
Centro de Investigaciones Químicas, UAEMorelos

## *Sustentante*

Q. Juan Manuel Serrano Becerra

## *Tutor*

Dr. David Morales Morales

## *Agradecimientos*

A la Universidad Nacional Autónoma de México que a través de su Programa de Posgrado en Ciencias Químicas, me brindó los recursos necesarios y una formación académica de excelencia para realizar mis estudios de Maestría.

Mi agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento otorgado mediante una beca y a través del proyecto J41206-Q. Asimismo a la Dirección General de Asuntos de Personal Académico (DGAPA-UNAM) por el financiamiento otorgado mediante el proyecto IN114605.

A los miembros del jurado por las observaciones y sugerencias hechas durante la revisión de este trabajo, las cuales sin duda, contribuyeron a enriquecerlo.

Se agradece al personal técnico-académico del Instituto de Química de la UNAM, por las facilidades brindadas para la realización de este trabajo, de forma especial al Dr. Rubén Alfredo Toscano por su aportación en la discusión estructural de este trabajo y a la M. en C. Ma. de las Nieves Zavala Segovia por su contribución en la técnica de RMN <sup>19</sup>F.

A mis padres Antonio y Consuelo  
A mis hermanos Marco Antonio y Gerardo David

## *Abreviaturas y Símbolos*

El presente trabajo de investigación se llevó a cabo en el laboratorio Inorgánica-3 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo, la dirección y asesoría del Dr. David Morales Morales, gracias al financiamiento de CONACyT y DGAPA-UNAM.

# Contenido

<b>Resumen</b> .....	x
<b>Introducción</b> .....	1
<b>Antecedentes</b> .....	8
Tipos de carbenos.....	9
Carbenos en Química Organometálica.....	11
Síntesis de Carbenos <i>N</i> -heterocíclicos (NHC).....	13
<b>Síntesis de Carbenos <i>N</i>-heterocíclicos de Ag(I)</b> .....	15
Generando el Carbeno Libre.....	15
Empleando una Sal Básica de Ag.....	17
<b>Diversidad Estructural de Carbenos <i>N</i>-heterocíclicos de Ag(I)</b> .....	19
Estructuras Mononucleares.....	21
Estructuras Multinucleares.....	24
<b>Aplicaciones de Carbenos <i>N</i>-heterocíclicos de Ag(I)</b> .....	29
Agentes de transferencia .....	29
Catálisis.....	44
Actividad Biológica.....	49
<b>Objetivos</b> .....	51
<b>Metodología</b> .....	53
<b>Discusión de Resultados</b> .....	57
Antecedentes Experimentales.....	58
Sales de Azolio Fluoradas.....	63
Carbenos <i>N</i> -heterocíclicos Fluorados de Ag(I).....	76
Carbenos <i>N</i> -heterocíclicos Fluorados de Pd(II).....	91
<b>Conclusiones</b> .....	103
<b>Parte Experimental</b> .....	106
<b>Referencias</b> .....	130
<b>Apéndices</b> .....	138



## Resumen

El presente trabajo de investigación describe la síntesis y caracterización, tanto química como estructural, de carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) fluorados de Ag(I). También se presenta su uso como agentes de transferencia de la entidad NHC hacia compuestos de Pd(II) mediante reacciones de transmetalación, las cuales dieron lugar a nuevos complejos biscarbena de Pd(II). Los carbenos *N*-heterocíclicos fluorados como ligandos en complejos de Ag(I) y Pd(II), son una variante novedosa que no ha sido estudiada anteriormente.

Los complejos de Ag(I) se prepararon a partir de la reacción entre óxido de plata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) y sales de azolio fluoradas. Estas últimas, se obtuvieron a partir de materias primas comerciales, tales como bromuros de bencilo fluorados e imidazol o imidazoles *N*-sustituídos.

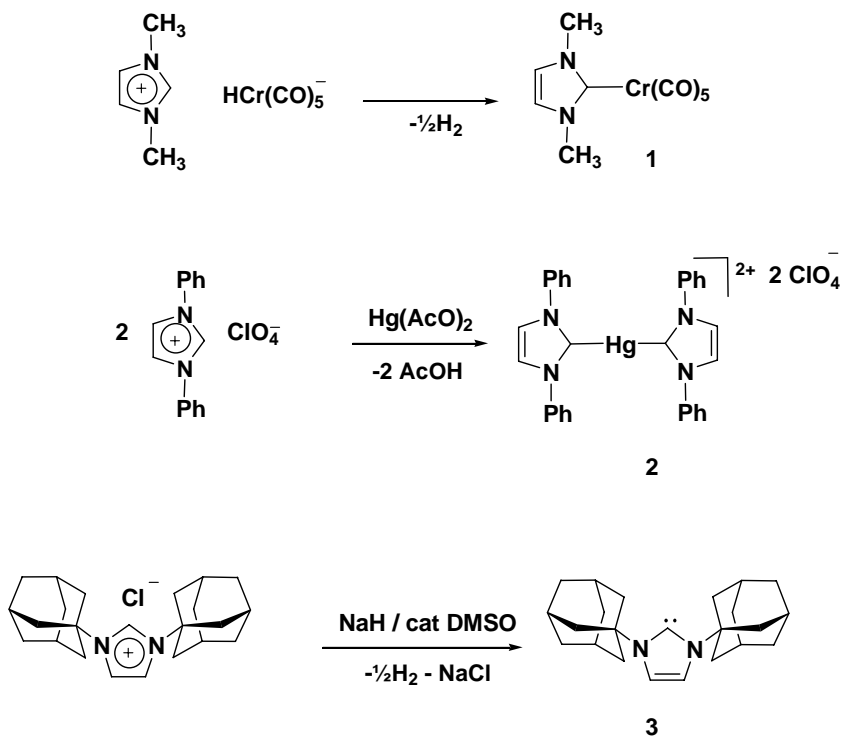
En el estado sólido, algunos de los complejos NHC de plata(I) exhiben una diversidad estructural interesante al formar monómeros, dímeros o tetrámeros. Los arreglos multinucleares que comprenden los dímeros y tetrámeros, presentan las interacciones a través del espacio:  $\text{Ag}\cdots\text{Br}$  y  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ , así como puentes de hidrógeno de tipo  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$  y  $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ .

Uno de los compuestos biscarbena de paladio(II) [ $\text{Pd}(\text{NHC})_2\text{Br}_2$ ], producto de los procesos de transmetalación de los compuestos NHC de Ag(I) con [ $\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Br}_2$ ], tiene la capacidad de promover eficientemente acoplamientos cruzados para la formación de enlaces *C-C* tipo Suzuki-Miyaura, entre ácido fenilborónico y bromoarenos *para*-sustituídos a temperaturas relativamente bajas (70 °C).

# *Introducción*

## Introducción

Los trabajos pioneros relacionados con la síntesis y metalación de carbenos derivados de heterociclos de nitrógeno (NHC) se remontan a 1968 cuando Öfele (Munich) y Wanzlick (Berlín) publicaron la síntesis de los primeros complejos con metales de transición. Al desprotonar una sal de azolio empleando como base un precursor metálico obtuvieron imidazol-2-ilidenos (carbenos derivados de imidazol) de cromo **1** y mercurio **2** respectivamente.<sup>1</sup> Sin embargo no fue sino hasta el año 1991 que la química de carbenos *N*-heterocíclicos comenzó a recibir especial interés y de este modo gestarse una importante área de investigación, cuando Arduengo (Dupont, Delaware) logró cristalizar por primera vez un carbeno libre **3**, preparado mediante la desprotonación de cloruro de 1,3-bis(adamantil)-imidazolio en presencia de DMSO en proporciones catalíticas (Esquema 1).<sup>2</sup>



**Esquema 1.** Preparación de los primeros carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) con metales de transición por Öfele y Wanzlick y la síntesis de Arduengo para aislar el primer carbeno libre.

En los últimos años, la química de carbenos *N*-heterocíclicos ha sido ampliamente explorada, ya que estos compuestos poseen propiedades muy interesantes. Gracias a su

## Introducción

carácter nucleofílico, no sólo han sido empleados como reactivos en síntesis orgánica, sino también como una clase de ligantes muy importante en química organometálica.<sup>3</sup> Su preparación es relativamente sencilla con una amplia variedad de sustituyentes, y su capacidad para formar complejos prácticamente con cualquier metal de transición y elementos del grupo principal es muy notable. Ya sean metales duros o blandos, las excelentes propiedades coordinantes de estos ligantes como fuertes donadores  $\sigma$  confieren gran estabilidad al centro metálico, características que hacen de estos compuestos una alternativa importante al empleo de fosfinas.<sup>4</sup>

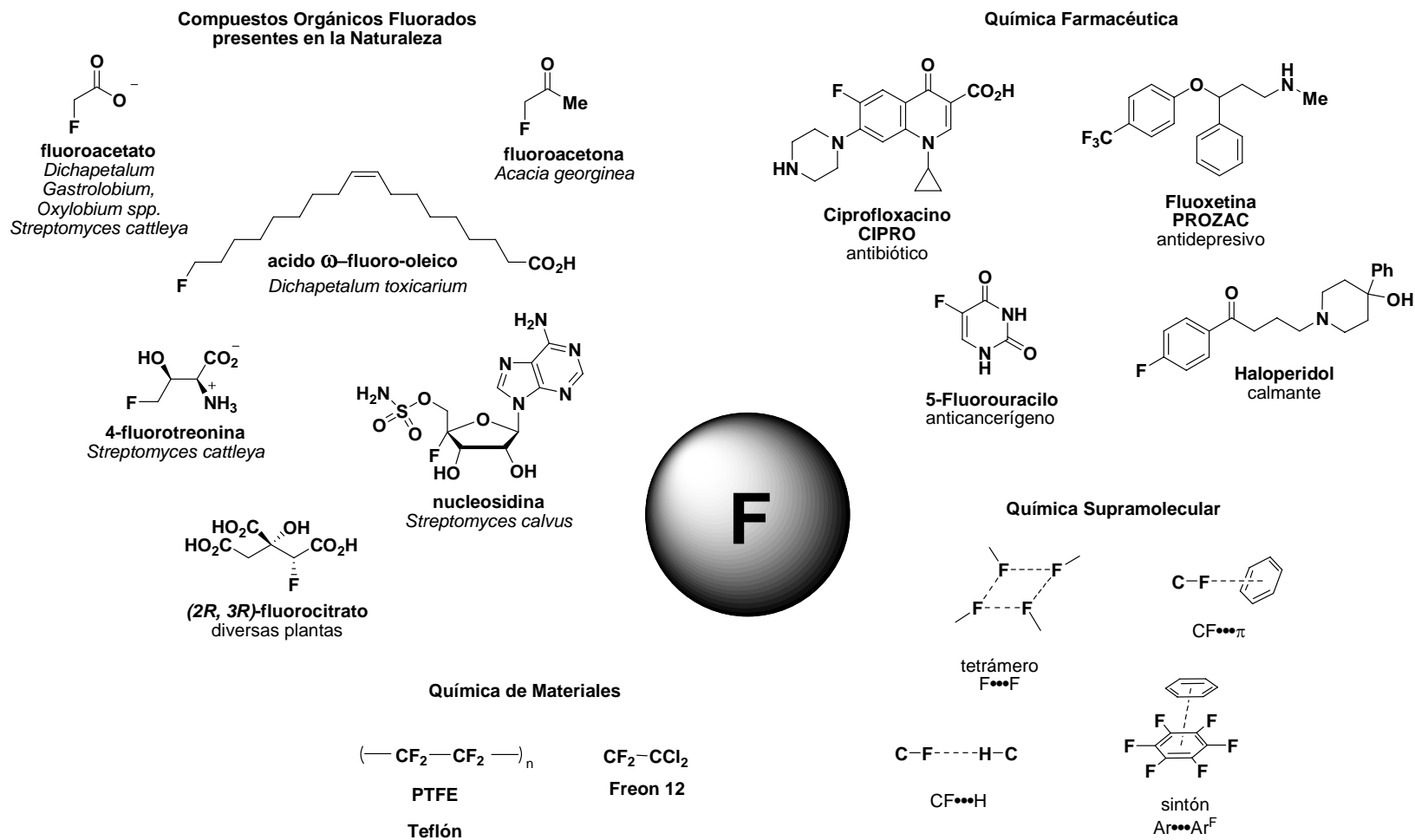
Los complejos de plata con ligantes NHC recientemente han sido motivo de gran interés al ser empleados como agentes de transferencia de la entidad carbénica hacia otros metales, lo cual ha dado lugar al desarrollo de otros sistemas Metal-NHC.<sup>5</sup> Así, mediante reacciones de transmetalación ha sido posible obtener una gran variedad de carbenos con otros metales de transición, especialmente aquéllos de los grupos 8, 9 y 10, los cuales a su vez han demostrado ser catalizadores eficientes en numerosas transformaciones orgánicas. Podemos mencionar primero que sistemas de paladio en reacciones de acoplamiento carbono-carbono han tenido importantes contribuciones en la síntesis total de fármacos que involucran reacciones de Mizoroki–Heck, Suzuki–Miyaura, Stille, Sonagashira, entre otras.<sup>6</sup> En el caso de iridio, se han desarrollado sistemas que involucran ligantes NHC que fácilmente promueven la activación de enlaces  $C-H$ .<sup>7</sup> Por otro lado, sistemas de rutenio han sido de gran importancia para el desarrollo de la segunda y tercera generación de catalizadores para ser empleados en metátesis de olefinas, desarrollados por Robert H. Grubbs (Instituto Tecnológico de California, CALTECH), quién compartió el premio Nobel en Química en 2005 junto con Richard R. Schrock (Instituto Tecnológico de Massachussets, MIT) e Yves Chauvin (Instituto Francés del Petróleo, FPI), debido al gran impacto que esta química ha tenido en los últimos años para el desarrollo de productos e innovaciones tecnológicas.<sup>8</sup>

## Introducción

Con respecto al grupo 11, existe un número menor de transformaciones catalizadas por complejos de cobre, plata y oro basados en carbenos *N*-heterocíclicos.<sup>9-11</sup> Los reportes más sobresalientes son los que competen al oro y la plata, ya que no fue sino hasta años recientes que comienzan a ser reconocidas las virtudes en catálisis homogénea de los carbenos NHC de estos metales.<sup>10-11</sup> Muy recientemente, se han empleado compuestos de oro de este tipo en la activación de enlaces *C-H* con excelentes resultados,<sup>53,54</sup> así como también en reacciones de polimerización de L-láctidos para la obtención de polímeros biodegradables con aplicaciones biomédicas y farmacéuticas.<sup>10e</sup> Los compuestos NHC de plata(I) por su parte, también son capaces de promover eficientemente dicha polimerización y además se han empleado para catalizar reacciones de transesterificación de moléculas pequeñas.<sup>10e,11</sup> Cabe mencionar que hoy en día, compuestos de oro y plata de esta naturaleza presentan actividad biológica, lo cual los hace candidatos para ser usados como fármacos.<sup>12</sup>

A lo largo de la historia de la civilización, la plata ha sido un metal usado para preservar la salud. Fue utilizada por las primeras civilizaciones en la purificación de agua para beber y desde el siglo XVIII hasta nuestros días ha sido empleada por sus propiedades antimicrobianas. Actualmente es utilizada en vendajes para prevenir infecciones en quemaduras, con una capacidad para matar células por ion metálico del orden de  $10^5$  a  $10^7$ .<sup>13</sup> La desventaja de los agentes antimicrobianos de plata es que no son capaces de matar células por periodos largos de tiempo, de modo que la liberación lenta del metal sería deseable, propiedad que presentan algunos derivados de carbenos *N*-heterocíclicos de plata(I), lo cual abre la posibilidad de que en un futuro pudieran ser utilizados con este propósito.

Por otra parte, las virtudes que presentan los compuestos con algún grado de fluoración han sido muy notables en diversos campos de investigación (Figura 1). La química de flúor comenzó a surgir cuando este halógeno fue aislado en su estado elemental en 1886 por Henri Moissan; sin embargo, su trascendencia no fue tan importante como lo ha sido en los últimos años.<sup>14a</sup>



## Introducción

Hoy en día encontramos capitalizada esta química en el desarrollo de diversas tecnologías de gran utilidad como los fluoropolímeros de Teflón<sup>®</sup> (Figura 1), así como de los procesos de intercambio entre los halógenos cloro y flúor (procesos Halex), mediante los cuales fue posible obtener refrigerantes como el Freon<sup>®</sup> 12 (Figura 1), que en su momento tuvieron aplicaciones importantes y con ello la química de CFCs dejó de ser sólo una curiosidad científica, hasta que su uso fue prohibido debido al daño que ocasionaron a la capa de ozono.<sup>14a</sup>

Por otra parte, se ha intensificado la búsqueda de compuestos orgánicos fluorados con actividad biológica, debido a que el flúor en una posición determinada, puede mejorar de manera importante su estabilidad metabólica o modular sus propiedades fisicoquímicas como lipofilia, acidez o basicidad. El flúor es el sustituyente de menor tamaño que existe, es apenas un poco más grande que el átomo de hidrógeno, y factores como su gran electronegatividad y su influencia para volver más fuertes enlaces vecinos a éste, son muy importantes en la química de esta clase de compuestos.

De manera rutinaria se sintetizan compuestos fluorados como posibles candidatos para ser usados como agroquímicos, específicamente en forma de herbicidas, insecticidas y fungicidas para proteger cultivos de diversas plagas. En química farmacéutica (Figura 1), es notable el desarrollo de compuestos fluorados para ser empleados como anticancerígenos y antivirales, así como agentes antiinflamatorios o para prevenir infecciones (5-Fluorouracilo, Haloperidol, Prozac<sup>®</sup>, Cipro<sup>®</sup>).<sup>14b-d</sup>

Por último, en ingeniería de cristales, las propiedades que el flúor confiere a los grupos que lo contienen, han originado importantes aplicaciones basadas en interacciones supramoleculares tipo  $Ar \cdots Ar^F$ ,  $F \cdots F$ ,  $C-F \cdots H$ ,  $C-F \cdots \pi$  (Figura 1).<sup>83-86</sup>

Como resultado de estos avances, la química de flúor se ha extendido de manera importante en los últimos años, gracias al desarrollo de métodos sintéticos para poder

## Introducción

introducirlo a una gran variedad de compuestos orgánicos, y al mismo tiempo han cobrado gran interés las tecnologías inherentes a su producción de forma segura, eficiente y selectiva.<sup>14e</sup>

Aunque se conocen muy pocos compuestos orgánicos fluorados presentes en la naturaleza (Figura 1), ha sido posible obtener una gran diversidad de compuestos fluorados sintéticos. El estudio de éstos hoy en día es muy importante, con el propósito de comprender sus propiedades y encontrar aquéllos que potencialmente tengan una utilidad importante para el hombre.

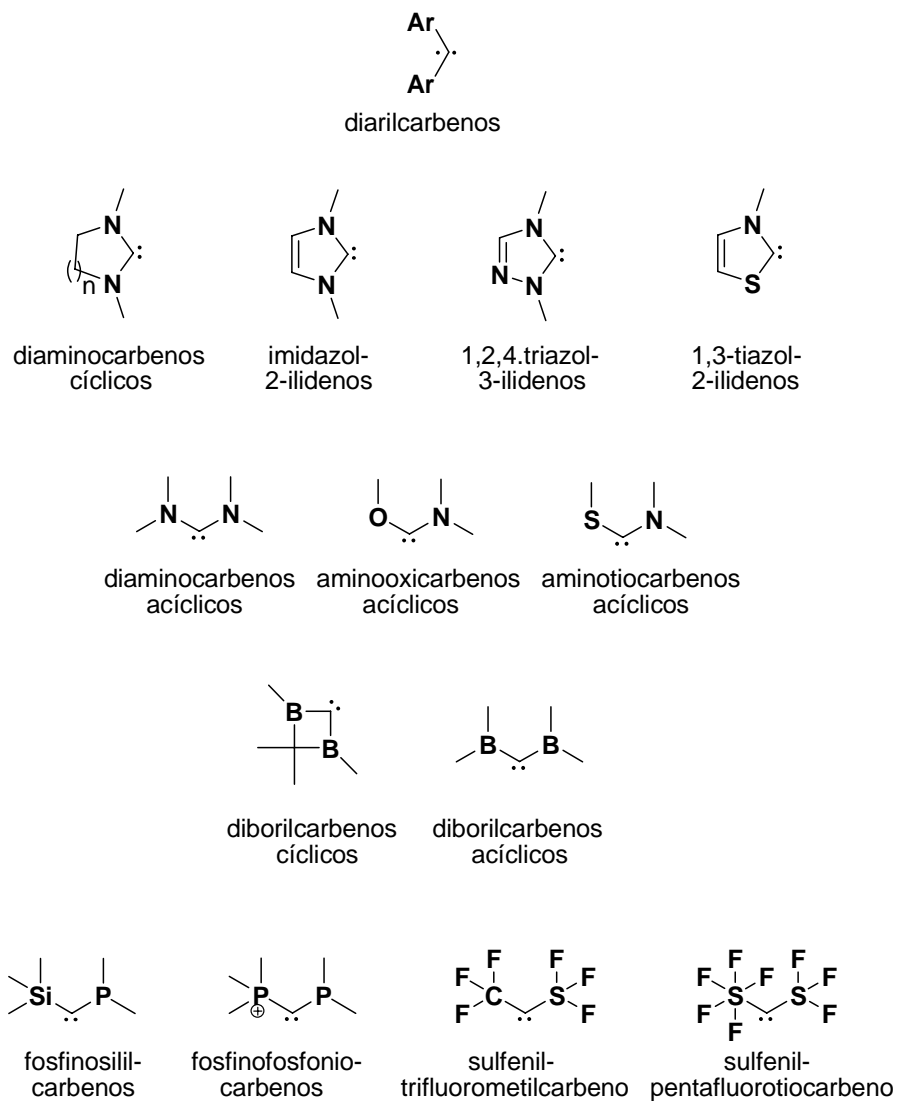
Debido al gran interés que han generado en los últimos años tanto la química de carbenos *N*-heterocíclicos de metales de transición, como de compuestos fluorados, en este trabajo se presenta nuestra contribución en la síntesis, caracterización estructural y aplicaciones en reacciones de transmetalación de carbenos *N*-heterocíclicos de plata(I) derivados de sales de imidazolio, que incluyen sustituyentes fluorados en una o ambas posiciones 1 y 3. Asimismo, se discutirán las propiedades de autoensamblaje de una sal de azolio en particular, la cual presentó en el estado sólido un arreglo estructural muy interesante en ingeniería de cristales, producto de interacciones  $\pi$ - $\pi$  aromáticas-fluoraromáticas ( $\text{Ar}-\text{Ar}^{\text{F}}$ ).<sup>87</sup> Finalmente, la actividad catalítica de los carbenos NHC de paladio resultantes del proceso de transmetalación se examinó en reacciones de formación de enlaces *C-C* Suzuki-Miyaura con resultados satisfactorios.



*Antecedentes*

## Tipos de Carbenos

El término "carbeno" fue introducido por Doering en 1954 para la química orgánica y por Fischer diez años más tarde en química de coordinación para referirse a especies con propiedades muy interesantes, que están presentes en muchos procesos de gran importancia en síntesis (Esquema 2).<sup>15</sup>



Esquema. 2 Diferentes tipos de carbenos.

Un carbeno se define como un compuesto neutro caracterizado por un átomo de carbono divalente con únicamente seis electrones en su capa de valencia ( $-C:-$ ). Puede presentar una geometría tanto lineal como angular descrita por una hibridación en particular.<sup>16</sup> Será lineal cuando el carbono tenga una hibridación  $sp$  con dos orbitales no enlazantes degenerados ( $p_x$  y  $p_y$ ). Si la molécula es angular dicha degeneración cambiará para dar lugar a una hibridación  $sp^2$  donde el orbital  $p_y$  permanece sin cambio aparente, comúnmente denominado  $p_\pi$ , mientras que el orbital puro  $p_x$ , será estabilizado al adquirir carácter  $s$ , por ello llamado orbital  $\sigma$  (Figura 2).

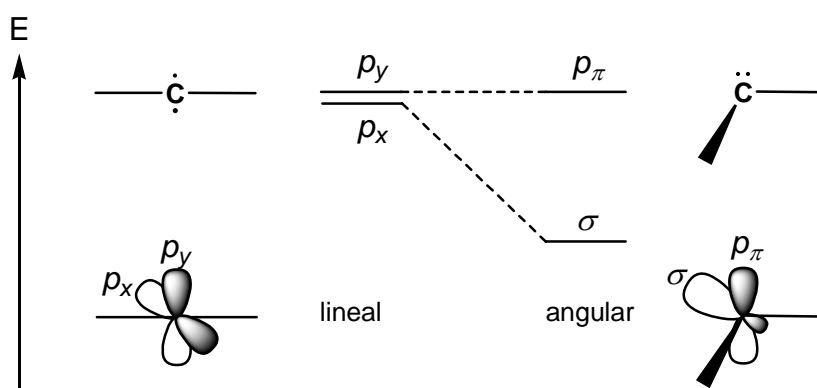


Figura 2. Hibridación de orbitales y su relación con el ángulo de enlace del carbeno.

Los dos electrones no enlazantes pueden encontrarse en dos orbitales diferentes con espines paralelos (estado triplete  $^3B_1$ ) u opuestos en un estado excitado (triplete  $^1B_1$ ), por ello, la molécula se describe por una configuración  $\sigma^1 p_\pi^1$ . En contraste, los carbenos singulete pueden tener ambos electrones apareados en un mismo orbital ya sea  $\sigma^2$  o  $p_\pi^2$ , por lo que pueden ocurrir dos estados singulete  $^1A_1$  (Figura 3)

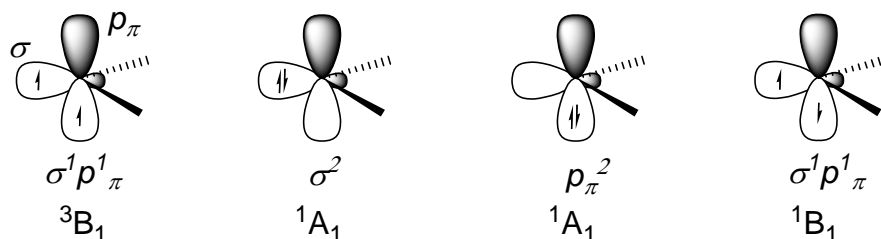
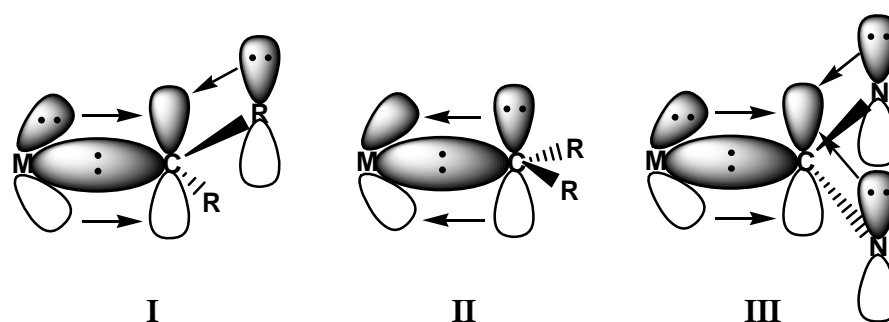


Figura 3. Configuraciones electrónicas de carbenos.

## Carbenos en Química Organometálica

En general, se pueden definir tres clases de carbenos: los de Fischer (**I**) y de Schrock (**II**) que deben su nombre a sus descubridores, y los carbenos *N*-heterocíclicos (**III**), que pertenecen al grupo de diaminocarbenos cíclicos y a menudo también son llamados carbenos tipo Arduengo. Para explicar como se conforman estas especies y las diferencias que existen entre ellos, se utilizan diagramas de orbitales moleculares (Figura 4).



**Figura 4.** Diagramas de orbitales de carbenos tipo: Fischer (**I**), Schrock (**II**) y NHC (**III**).

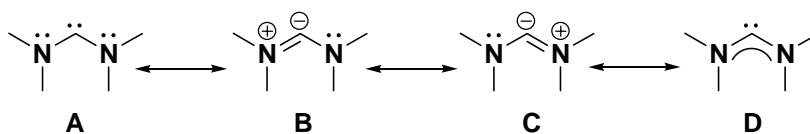
Los carbenos tipo Fischer (**I**), presentan un enlace- $\sigma$  al metal y un orbital- $\pi$  vacío para aceptar densidad electrónica; al menos un sustituyente sobre el carbono debe actuar como donador  $\pi$  para que, junto con la contribución  $\pi$  propia del metal, se establezca esta entidad. Es importante mencionar que la retrodonación- $\pi$  del metal hacia el orbital  $p$  vacío es vital, de manera que los metales de transición en altos estados de oxidación de las primeras series, que no son buenos donadores  $\pi$  por no ser ricos en densidad electrónica, formarán carbenos tipo Fischer inestables. Por el contrario, metales de transición en bajos estados de oxidación de las últimas series, serán significativamente más estables.

Por el contrario, los carbenos tipo Schrock (**II**) tienden a estabilizarse mejor con metales de transición de las primeras series en altos estados de oxidación. Se presenta una mejor donación de densidad electrónica del orbital  $p$  lleno del carbono hacia el

orbital vacío  $d_{\pi}$  del metal, evitándose así la repulsión electrónica en el traslape de los orbitales. Efectos repulsivos desestabilizarán esta donación, por lo tanto es preferible que los sustituyentes del carbeno de Schrock no sean buenos donadores  $\pi$  tales como los grupos alquilo.

En cuanto a los carbenos *N*-heterocíclicos (**III**), la estabilidad que presentan es muy grande, en virtud de la donación  $\pi$  desde ambos orbitales  $p$  de los átomos de nitrógeno adyacentes al orbital  $p$  vacío del carbeno. La donación  $\pi$  modera la reactividad electrofílica del carbeno mientras que un efecto electroatractor vía enlace  $\sigma$  en el sistema N–C:–N, ejercido por la electronegatividad de los átomos de nitrógeno, modera la reactividad nucleofílica típica del carbeno. Se ha encontrado que los carbenos *N*-heterocíclicos se comportan como excelentes donadores  $\sigma$  hacia el metal y hasta hace poco se pensaba que ésta era la contribución más importante del enlace, sin embargo, evidencia reciente sugiere la existencia de un grado de retrodonación  $\pi$  del metal hacia el carbeno.<sup>17</sup> Este planteamiento aún es tema de controversia pero hay un acuerdo general de que la retrodonación  $\pi$  es menor a la existente en carbenos tipo Fischer (**I**).

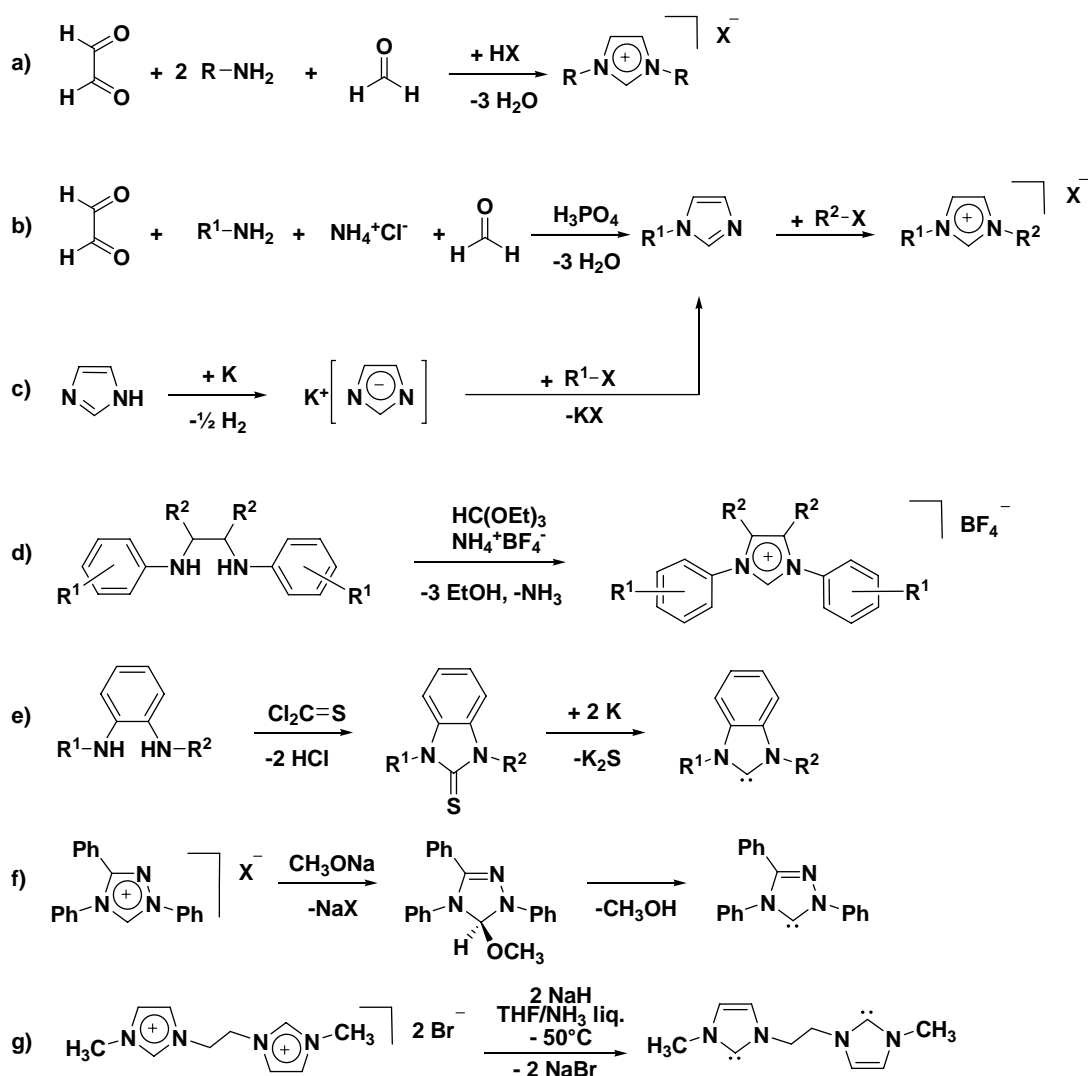
Las estructuras resonantes de los diaminocarbenos nos dan una mejor idea de la estabilidad que presentan estas especies (Esquema 3). La estructura **A** muestra todos los pares electrónicos presentes. Las estructuras **B** y **C** describen la deslocalización de los pares electrónicos de ambos nitrógenos hacia el carbeno y se resumen en la estructura **D**. Debido a esta propiedad de resonancia, los carbenos *N*-heterocíclicos por su parte, son referidos como sistemas "díaza-alilo," con un menor grado de aromaticidad  $\pi$  presente en el anillo heterocíclico.



Esquema 3. Estructuras de resonancia para diaminocarbenos.

### Síntesis de Carbenos *N*-Heterocíclicos (NHC)

En general la manera más simple de obtener carbenos *N*-heterocíclicos estables es a partir de imidazol. La síntesis comienza principalmente con la generación de sales de azolio *N,N'*-disustituidas, ya sea a partir de azoles previamente sustituidos y la subsecuente difuncionalización de éstos, o mediante una reacción múltiple que, con el sustrato adecuado, genera en un solo paso el heterociclo en cuestión (Esquema 4).



**Esquema 4.** Las rutas sintéticas más convenientes para obtener sales de azolio y ligantes NHC.

La síntesis directa de sales de azolio en un solo paso a partir de glioxal, una amina primaria y formaldehído (Esquema 4a) permite obtener derivados *N,N'*-disustituídos simétricos, mientras que la variante usando cloruro de amonio (Esquema 4b) que involucra una secuencia de dos pasos, se utiliza para obtener derivados asimétricos ( $R^1$ ,  $R^2$ ) de acuerdo al procedimiento de Gridnev.<sup>18</sup> También es posible generar el imidazoluro de potasio y posteriormente funcionalizarlo con halogenuros (o triflatos) de alquilo o arilo reactivos (Esquema 4c). En esta última metodología es importante mencionar que deben emplearse únicamente halogenuros de alquilo primarios para obtener buenos rendimientos de la sal de azolio, ya que los halogenuros secundarios y terciarios dan lugar a productos de eliminación. Si se desea obtener dichas sustituciones es necesario recurrir a las metodologías de los incisos a y b.

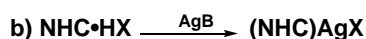
Por otro lado, el uso de ortoformiato de etilo con 1,2-diaminas, que se pueden obtener mediante acoplamiento C–N catalizados por paladio,<sup>19</sup> permite obtener sales de azolio *N,N'*-diaril-sustituídas con diversos sustituyentes en  $R^1$  y  $R^2$  (Esquema 4d). La desulfuración de 2-tionas, bajo condiciones relativamente drásticas, permite obtener bencimidazol-2-ilidenos (Esquema 4e).<sup>20</sup> Enders y colaboradores informaron la eliminación térmica de metanol en 5-metoxitriazoles, para obtener el carbeno cristalino 1,2,4-triazol-5-ilideno en buenos rendimientos (Esquema 4f).<sup>21</sup>

Por último, Herrmann y colaboradores desarrollaron una metodología más general para la obtención de carbenos *N*-heterocíclicos, donde es necesario utilizar NaH o KH en amoniaco líquido para convertir rápida y eficientemente sales de azolio, en los imidazol-2-ilidenos correspondientes (Esquema 4g).<sup>22</sup>

Cabe mencionar que una gran variedad de metodologías que describen la preparación de imidazoles y bencimidazoles prácticamente con cualquier grupo funcional o sustituyente, fueron compiladas en un volumen de una serie de métodos sintéticos por Grimmet.<sup>23</sup>

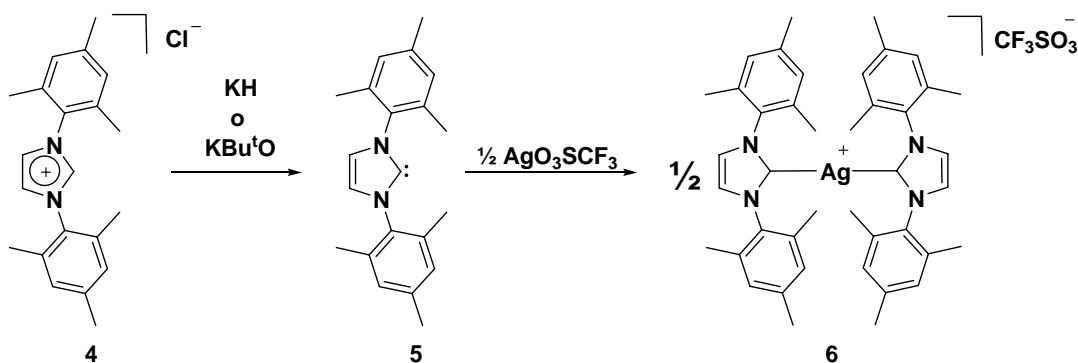
### Síntesis de Carbenos *N*-Heterocíclicos de Ag(I)

Entre las rutas principales que podemos encontrar para preparar complejos de plata con ligantes NHC están: a) la preparación del carbeno libre NHC mediante la desprotonación de la sal de azolio NHC•HX con una base B<sup>-</sup> y posteriormente la reacción con alguna sal de plata AgX y, b) la reacción *in situ* de una sal de azolio NHC•HX y una sal básica de plata AgB.



### Generando el Carbeno Libre

El primer complejo NHC de plata(I) caracterizado estructuralmente fue obtenido por Arduengo y colaboradores usando un carbeno libre y una sal de plata. La desprotonación de la sal de azolio **4** genera el carbeno libre **5** que al reaccionar con triflato de plata resulta en la formación del complejo biscalcarbeno de plata **6** (Esquema 5).<sup>24a</sup>

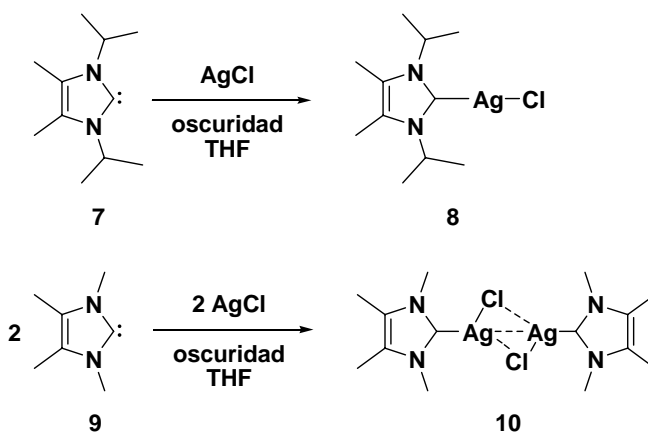


Esquema 5. Síntesis del primer complejo NHC de plata(I).



El carbeno **5** puede ser aislado ya que es estable al aire por un periodo largo de tiempo y muchos complejos NHC de plata han sido sintetizados por este método.<sup>24</sup> Sin embargo, esta ruta está limitada a la estabilidad relativa del carbeno. Al utilizar bases fuertes como hidruros o alcóxidos de metales alcalinos, es posible también la desprotonación de otras posiciones ácidas en el ligante, particularmente en el caso de metilenos en la posición  $\alpha$  a los nitrógenos del heterociclo ( $N-CH_2$ ), que pueden ser activados llevando a una eventual descomposición del compuesto.<sup>24b-c,25</sup>

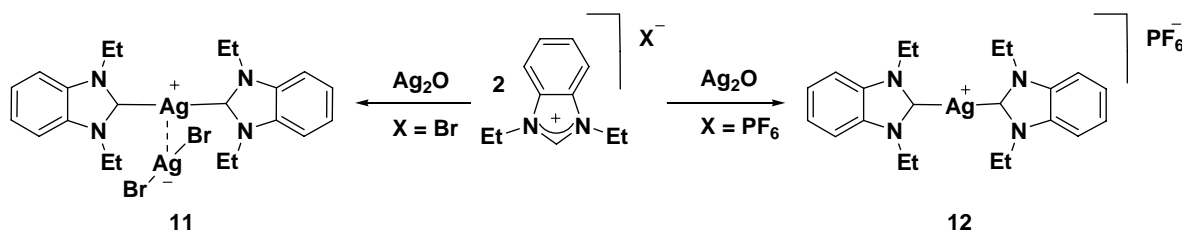
Otros carbenos estables como 1,3-di-*iso*-propil-4,5-dimetilimidazol-2-ilideno **7** y 1,3,4,5-tetrametilimidazol-2-ilideno **9** fueron preparados por Nolan y colaboradores para generar los compuestos carbeno *N*-heterocíclico de Ag(I) **8** y **10** respectivamente, empleando un ligero exceso de AgCl en ausencia de luz usando THF anhidro como disolvente (Esquema 6).<sup>26</sup>



**Esquema 6.** Síntesis de compuestos NHC de plata(I) a partir del carbeno libre y AgCl.

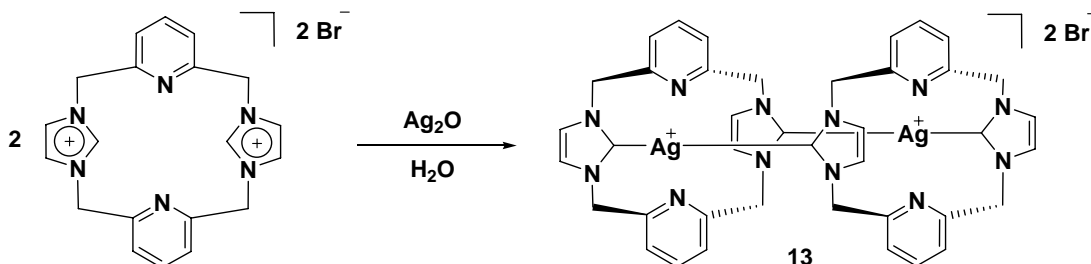
**Empleando una Sal Básica de Ag**

La desprotonación de las sales de azolio mediante el uso de bases de plata es el método más utilizado para acceder a los complejos de este metal.<sup>27-30</sup> Este procedimiento involucra sales como Ag<sub>2</sub>O, AgAcO y AgCO<sub>3</sub>. Lin y Wang fueron los primeros en utilizar Ag<sub>2</sub>O para generar los complejos bencimidazol-2-ilidenos de plata **11** y **12** (Esquema 7).<sup>28</sup>



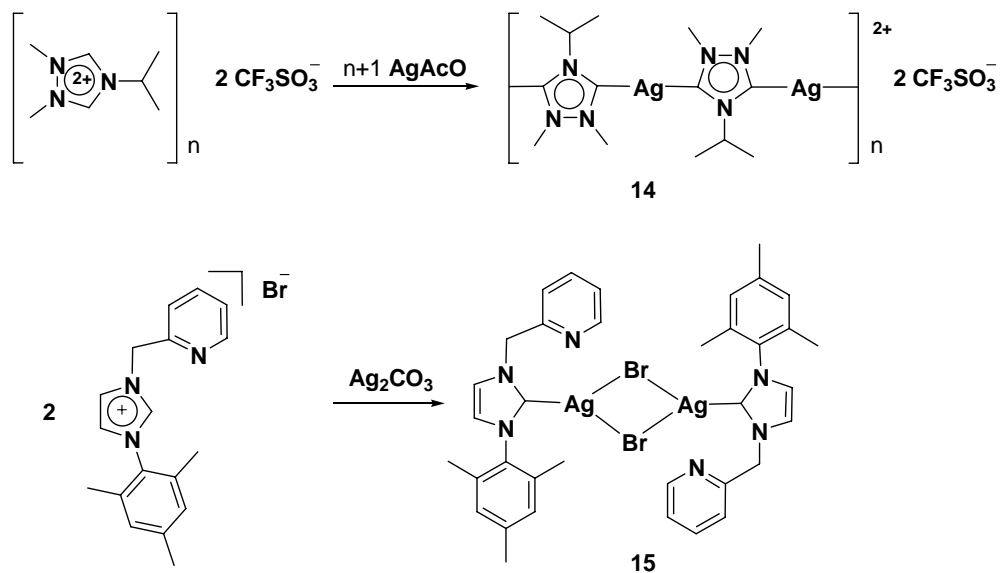
**Esquema 7.** Uso de Ag<sub>2</sub>O para generar carbenos *N*-heterocíclicos de plata(I).

Hoy en día, usar Ag<sub>2</sub>O es quizá el método más empleado para generar estas especies por varias razones: en primer lugar, es posible utilizar varios disolventes sin que el compuesto de plata interfiera en el monitoreo de la reacción, ya que éste es insoluble en disolventes como CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1,2-dicloroetano, DMSO, acetona, metanol, acetonitrilo, DMF, e incluso agua, ya que ha sido posible obtener compuestos NHC de plata(I) como **13** derivados de ciclofanos mediante una reacción en medio acuoso en presencia de Ag<sub>2</sub>O, hecho que sugiere que la formación del carbeno de plata ocurre de manera concertada ya que la entidad NHC como tal, es sensible al agua (Esquema 8).<sup>31</sup>



**Esquema 8.** Síntesis de carbenos *N*-heterocíclicos de plata(I) en H<sub>2</sub>O.

Otra de las ventajas es que la reacción procede en condiciones muy suaves, generalmente a temperatura ambiente, a menos que el sustrato a desprotonar sea estéricamente impedido. Sin embargo, se ha informado que la reacción con  $\text{Ag}_2\text{O}$  procede con tiempos de reacción más cortos en comparación con el uso de  $\text{AgCO}_3$ .<sup>29a</sup> Bertrand y colaboradores informaron el primer polímero de plata basado en unidades 1,2,4-triazol-3-ilideno coordinadas a dos átomos de plata **14** usando como base  $\text{AgAcO}$ .<sup>25a,30</sup> Por otra parte, el grupo de Danopoulos utilizó  $\text{AgCO}_3$  para generar el compuesto dimérico **15** (Esquema 9).<sup>29a</sup>

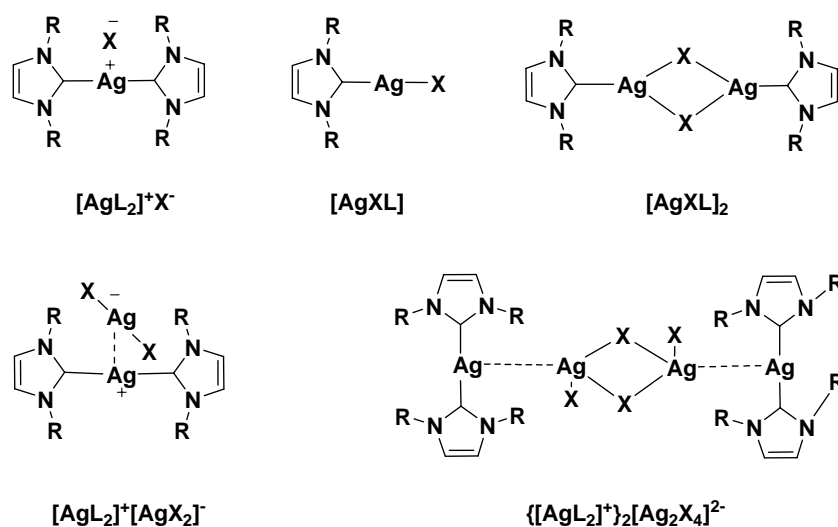


**Esquema 9.** Carbenos *N*-heterocíclicos de Ag(I) generados a partir de  $\text{AgAcO}$  y  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

## *Diversidad Estructural de Carbenos N-Heterocíclicos de Ag(I)*

En este apartado revisaremos los diferentes arreglos estructurales que pueden presentar los carbenos *N*-heterocíclicos de plata(I), particularmente aquellos casos que guardan estricta relación con los resultados obtenidos en este trabajo y que serán revisados en la sección de Discusión de Resultados.

Los compuestos NHC de plata(I) se pueden dividir en dos clases: mononucleares y multinucleares (Figura 5).<sup>5</sup> Cuando se trata de especies con aniones no coordinantes, éstas exhiben estructuras donde el átomo de plata cargado positivamente, está unido a dos unidades carbeno (NHC = L) formando sales  $[AgL_2]^+X^-$  donde el anión  $X^-$  balancea la carga fuera de la esfera de coordinación. En el caso de aniones coordinantes, principalmente halógenos, se presentan arreglos estructurales diversos: la especie de halógeno coordinado  $[AgLX]$ , la estabilizada por puentes de halógeno  $[AgXL]_2$ , la que presenta el anión  $[AgX_2]^-$  y la que presenta el anión  $[Ag_2X_4]^{2-}$ .



**Figura 5.** Algunos arreglos estructurales mononucleares y multinucleares de compuestos NHC de Ag(I) donde L representa al ligante carbeno *N*-heterocíclico (NHC).

Cuando se habla de interacciones metal(I)–metal(I), como es el caso de  $[\text{AgL}_2]^+[\text{AgX}_2]^-$  y  $\{[\text{AgL}_2]^+\}_2[\text{Ag}_2\text{X}_4]^{2-}$  en la Figura 5, es importante considerar las interacciones  $d^{10}$ – $d^{10}$  que se presentan en estas estructuras. Dichas interacciones son características de los metales del grupo 11 y las más representativas son las del oro. El oro es capaz de formar complejos con interacciones aurofílicas particularmente fuertes debidas a efectos relativistas.<sup>32</sup> La fuerza de las interacciones  $d^{10}$ – $d^{10}$  es menor a la de un enlace covalente, pero mayores que las fuerzas de dispersión de London. Las interacciones aurofílicas son cualitativamente comparables a los puentes de hidrógeno. Desde este punto de vista, las interacciones argentofílicas deben jugar un papel importante en la estructura de algunos de los carbenos *N*-heterocíclicos de plata(I).

Es posible hacer una distinción entre las distancias que separan a los núcleos metálicos para denominarlas como interacciones o simplemente como un contacto cercano. Una aproximación para poder distinguir en una escala cuantitativa las interacciones fuertes de las débiles, se puede hacer empleando los valores de la distancia metal–metal de plata metálica, la cual es de 2.88 Å, y la suma de los radios de van der Waals para plata(0), de 3.44 Å.<sup>33</sup> Las interacciones fuertes serán menores a 3.0 Å, mientras que las débiles mayores a 3.3 Å.<sup>5</sup>

Lin<sup>34</sup> y Arnold<sup>35</sup> informaron en 2002 respecto a diferentes arreglos estructurales de estas especies, sin embargo, más recientemente Youngs y Garred<sup>5</sup> en su revisión del tema, hacen una discusión más sistemática al agrupar los arreglos estructurales de estas especies en función del número de unidades NHC que coordina cada átomo de plata. Otras publicaciones recientes que incluyen discusiones estructurales de compuestos NHC continúan siendo motivo de gran interés como los trabajos de Nolan y colaboradores,<sup>26</sup> donde informan un arreglo estructural con el anión  $[\text{Ag}_4\text{I}_6]^{2-}$  y en el grupo de Lee<sup>36</sup> donde se consideran aspectos como el efecto del tipo de anión en la formación de metalomacrociclos con ligantes bidentados que incluyen unidades NHC y pirazol.

## Estructuras Mononucleares

Dentro de esta clasificación tenemos primero al arreglo de anión no coordinante  $[\text{AgL}_2]^+\text{X}^-$  (Figura 5). Como se mencionó anteriormente, éstas especies existen como biscarbenos en el estado sólido, ejemplos de estos arreglos son: **6** (síntesis: Esquema 5), **14** (síntesis: Esquema 9) que es un arreglo polimérico único y se considera dentro de esta clasificación por tener unidades repetidas  $[\text{AgL}_2]_n$ , y las estructuras **16-19** (Figura 6). El caso de **16** es interesante por la naturaleza heterobimetálica que presenta con la inclusión de unidades ferrocenil  $\text{FeCp}_2$ . La estructura **17** exhibe un arreglo que presenta el anión  $[\text{AgBr}_2]^-$  que no se coordina al complejo  $[\text{Ag}(\text{NHC})_2]^+$  sino al nitrógeno de la piridina.\* Por último, en la estructura **19** podemos ver que también se pueden utilizar derivados de cafeína y no solo heterociclos de imidazol para obtener especies de este tipo.

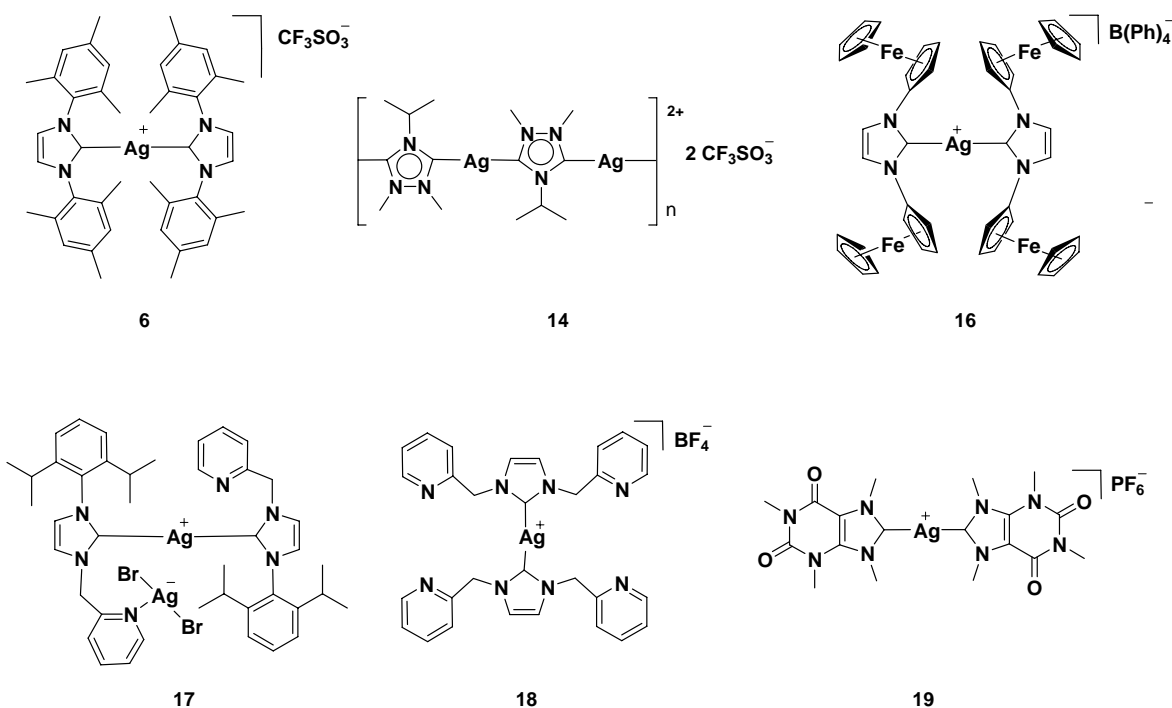


Figura 6. Estructuras mononucleares tipo  $[\text{AgL}_2]^+\text{X}^-$ .

\* Por la naturaleza del anión de esta especie, los ángulos y distancias de enlace se discutirán en la página 26, junto con otras estructuras que presentan el anión coordinante  $[\text{AgX}_2]^-$ . 21

Las dos distancias de enlace carbeno–plata son de 2.067(4) y 2.078(4) Å para **6**, 2.086(4) y 2.090 Å para el compuesto **14** y para el caso de **16** son de 2.092(4) y 2.082(4) Å. Los ángulos entre los planos que forman las unidades NHC de **6** y **16** son de 39.7 y 38.3°, mientras que para **14**, donde se distinguen dos átomos de plata, es de apenas 2.6° en relación a uno y de 0° para el otro. (Tabla 1). Esto se explica en términos del impedimento estérico que se da entre los sustituyentes sobre los nitrógenos. En **6** y **16** este efecto es más pronunciado y provoca la torsión entre las unidades NHC, mientras que en **14** prácticamente no existe tal repulsión debido al acomodo de cadena lineal de la estructura polimérica.

Compuesto	<b>6</b>	<b>14</b>	<b>16</b>
	Distancias de Enlace		
$C_1-Ag$	2.067(4)	2.086(4)	2.092(4)
$C_2-Ag$	2.078(4)	2.090(4)	2.082(4)
	Ángulos de Enlace		
$C_1-Ag-C_2$	176.3(2)	174.7(2)/180	176.8(2)
	Planos de NHCs		
NHC/NHC	39.7°	2.6/0.0	38.3

**Tabla 1.** Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **6**, **14** y **16**.

El otro tipo de arreglo estructural dentro de las especies mononucleares es la de halógeno coordinado [AgLX] (Figura 5). Estas estructuras neutras se caracterizan por tener el átomo de plata unido en forma lineal tanto al carbeno como al halógeno. Algunos ejemplos de estas especies son los compuestos **20-25** (Figura 7). En general, se observa que factores estéricos podrían estar involucrados en la estabilización de este tipo de compuestos, que en su mayoría incluyen sustituyentes voluminosos mesitilo o 2,6-di-*iso*-propilfenilo. Como halógenos coordinantes sólo se han observado Br y Cl. Además de compuestos derivados de imidazol, también se han usado heterociclos saturados de cinco miembros derivados de imidazolina, para obtener el compuesto quiral (*4S,5S*) **21**, y de seis miembros derivados de hexahidropirimidina, en el caso del carbeno de plata **24**.

Las distancias de enlace carbono-plata de los complejos **20**, **21** y **22** son respectivamente 2.075(7) Å, 2.09(2) Å y 2.093(4) Å, las cuales son muy similares a las observadas en compuestos tipo  $[\text{AgL}_2]^+\text{X}^-$  revisados anteriormente. De esta manera; se observa que no importa si el halógeno X está coordinado directamente al metal o se encuentra fuera de la esfera de coordinación, ya que no influye en la distancia de enlace entre el carbono y la plata. Las distancias de enlace Ag-Br van desde 2.401(3) hasta 2.4303(6) Å, mientras que los ángulos de enlace C-Ag-Br son prácticamente lineales y están comprendidos en el intervalo 169.4(1)–176.1(2)°. El tamaño de los ligantes NHC provoca que los átomos de bromo se alejen algunos grados del valor ideal de 180° (Tabla 2).

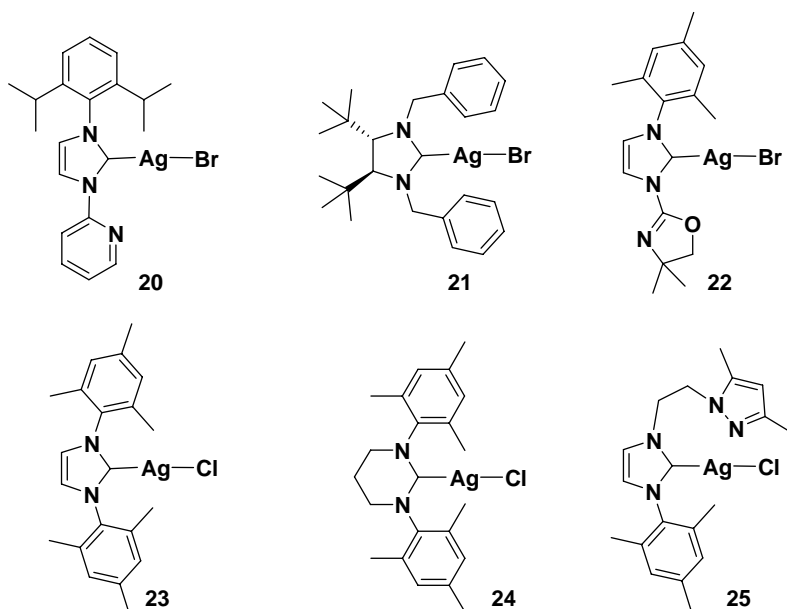


Figura. 7. Estructuras mononucleares tipo  $[\text{AgLX}]$ .

Compuesto	<b>20</b> <sup>29a</sup>	<b>21</b> <sup>27a</sup>	<b>22</b> <sup>25c</sup>
Distancias de Enlace			
<i>C-Ag</i>	2.075(7)	2.09(2)	2.093(4)
<i>Ag-Br</i>	2.421(1)	2.401(3)	2.4303(6)
Ángulos de Enlace			
<i>C-Ag-Br</i>	176.1(2)	175.2(5)	169.4(1)

Tabla 2. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para las especies **20-22**.



## Estructuras Multinucleares

Dentro de esta clasificación hablaremos de tres especies multinucleares que son: la de halógenos puente  $[\text{AgLX}]_2$ , la que presenta el anión  $[\text{AgX}_2]^-$  y la que presenta el anión  $[\text{Ag}_2\text{X}_4]^{2-}$  (Figura 5).

Los complejos del tipo  $[\text{AgLX}]_2$ , son especies diméricas neutras formadas por dos átomos de plata cada uno unido a un carbeno y puenteados por dos halógenos. Ejemplos de estos arreglos son: el complejo **15** (síntesis: Esquema 9) y los complejos **26-29** (Figura 8).

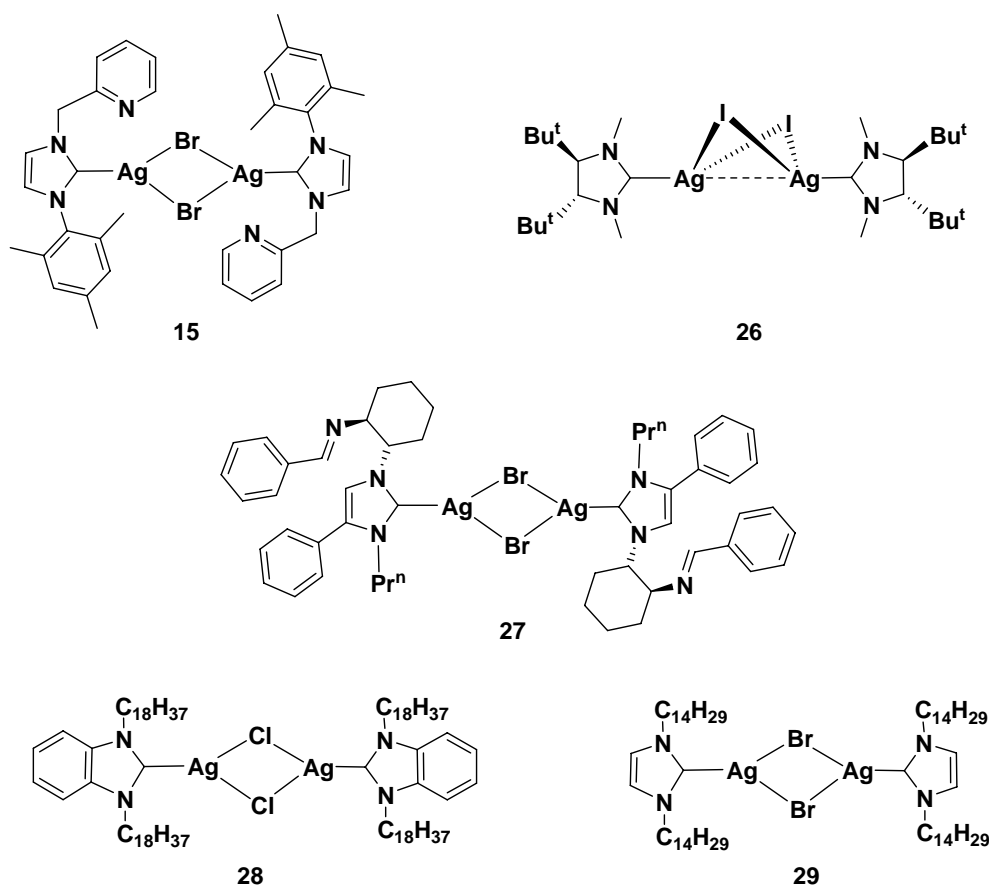


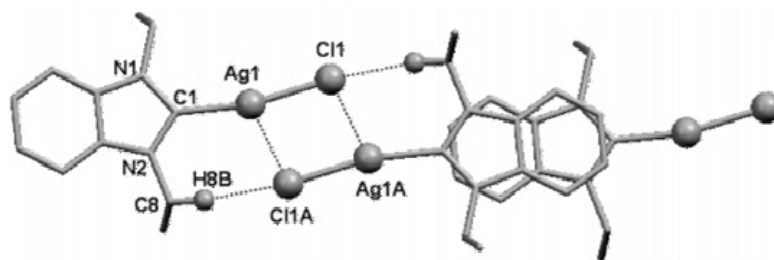
Figura. 8. Estructuras multinucleares tipo  $[\text{AgLX}]_2$ .

La compilación de los ángulos y distancias de enlace de los complejos **15**, **26-28** se muestran en la Tabla 3. El compuesto **15** presenta dos distancias de enlace carbono–plata de 2.07(2) Å, y dos distancias de enlace Ag–Br de 2.373(4) y 2.952(4) Å relativas al metalacido  $Ag(\mu\text{-Br})_2Ag$ , cuya geometría corresponde a un plano cuadrado ligeramente distorsionado. El compuesto **27** tiene un arreglo estructural similar al compuesto **15** con distancias de enlace carbono–plata de 2.102(6) Å. En el caso del compuesto **26**, el metalacido  $Ag(\mu\text{-I})_2Ag$  tiene una geometría en forma de mariposa, debido al volumen relativamente pequeño de los ligandos NHC, la cual permite el acercamiento de los átomos de plata, dando lugar a una interacción fuerte  $Ag\cdots Ag$  de 3.020(1) Å.

Compuesto	<b>15</b> <sup>29a</sup>	<b>26</b> <sup>27a</sup>	<b>27</b> <sup>27d</sup>	<b>28</b> <sup>27b</sup>
	Distancias de Enlace			
$C_I\text{-Ag}$	2.07(2)	2.12(8)	2.102(6)	2.086(3)
$Ag\text{-X}$	2.373(4)	2.6251(8)	2.4778(8)	2.3452(13)
$Ag\text{-X}_A$	2.952(4)	3.337	3.0338(9)	3.205
$Ag\text{-Ag}_A$		3.020(1)		
	Ángulos de Enlace			
$C_I\text{-Ag-X}$	162.5(5)	166.3(2)	159.1(2)	168.00(11)
$C_I\text{-Ag-X}_A$	94.6(5)	101.2	101.6(1)	104.14
$Ag\text{-X-Ag}_A$	77.6	59.4	80.66(2)	92.14
$X\text{-Ag-X}_A$	102.4(2)	90.5	99.34(2)	87.86

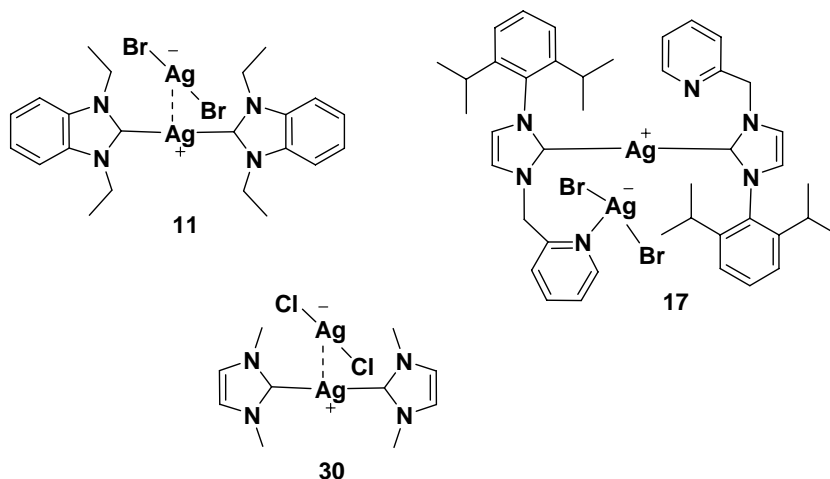
**Tabla 3.** Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para las especies **15**, **26-28**.

También se han utilizado cadenas alquilo  $C_nH_{2n+1}$  largas para obtener compuestos como **28** ( $n = 18$ ) y **29** ( $n = 14$ ).<sup>27b,c</sup> El metalacido  $Ag(\mu\text{-Cl})_2Ag$  en forma plana cuadrada de **28** tiene una distancia de enlace  $Ag_I\text{-Cl}_I$  de 2.3452(13) Å e interacciones débiles  $Ag_I\cdots Cl_{IA}$  de 3.205 Å, que se encuentran dentro del intervalo de la suma de los radios de van der Waals para Ag(0) y Cl(0) de 3.47 Å. Además presenta enlaces de hidrógeno intermoleculares  $CH_{8B}\cdots Cl_{IA}$  de 2.78 Å, e interacciones  $\pi\cdots\pi$  entre los anillos de bencimidazol-2-ilideno (Figura 9).<sup>27b</sup>



**Figura 9.** Interacciones intermoleculares  $CH\cdots Cl$  y  $\pi\cdots\pi$  de **28**. Para mayor claridad se omite  $C_{18}H_{37}$ .

El arreglo estructural  $[Ag(NHC)_2]^+[AgX_2]^-$  (Figura 5), se encuentra como una especie neutra donde el anión  $[AgX_2]^-$  balancea la carga a través de interacciones  $Ag\cdots Ag$  perpendiculares al plano  $C-Ag-C$ . Ejemplos de esta clase de estructuras son **11** (síntesis: Esquema 7), **17** y **30** (Figura 10). En el caso del complejo **17** se presenta la coordinación de dicho anión con un anillo de piridina que ocasiona que el ángulo  $Br_1-Ag-Br_2$  se desvíe de la linealidad hasta por  $25.5^\circ$ . Las interacciones plata-plata en los casos de **11** y **30** son de  $2.954(4)$  y  $3.188(2)$  Å respectivamente, mientras que en **17** no se presentan. Los ángulos y distancia de enlace de **11**, **17** y **30** se resumen en la Tabla 4.



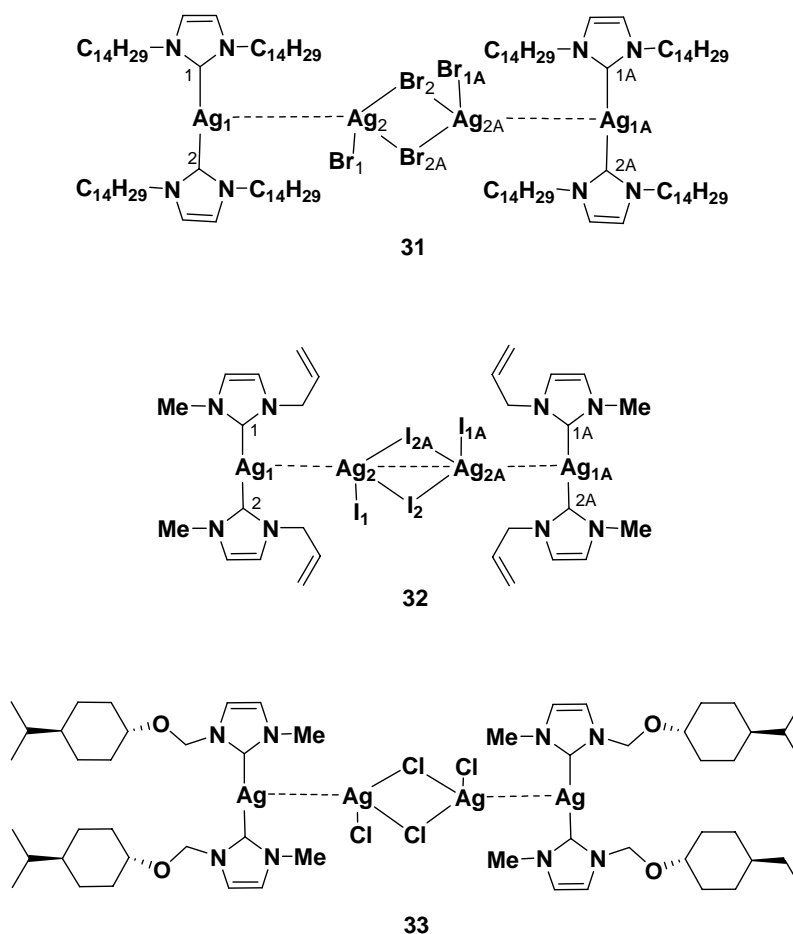
**Figura 10.** Estructuras multinucleares tipo  $[Ag(NHC)_2]^+[AgX_2]^-$ .

Compuesto	11 <sup>28</sup>	17 <sup>29a</sup>	30 <sup>34</sup>
	Distancias de Enlace		
C–Ag <sub>1</sub>	2.07(3)/2.05(3)	2.069(5)/2.074(5)	2.096(6)
Ag <sub>1</sub> –Ag <sub>2</sub>	2.954(4)		3.188(2)
Ag <sub>2</sub> –X	2.448(4)/2.448(4)	2.491(1)/2.509(1)	2.335(2)
N <sub>1</sub> –Ag <sub>2</sub>		2.467(4)	
	Ángulos de Enlace		
C–Ag <sub>1</sub> –C	176(1)	175.9(2)	180
C–Ag <sub>1</sub> –Ag <sub>2</sub>	92.9(8)/91.2(8)		90
X–Ag <sub>2</sub> –X	175.1(2)	154.5(1)	180
Ag <sub>1</sub> –Ag <sub>2</sub> –X	97.3(1)/87.5(1)		90
N–Ag <sub>2</sub> –X		108.8(1)/95.8(1)	

**Tabla. 4.** Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para las especies **11**, **17** y **30**.

Finalmente, en el caso de las estructuras del tipo  $\{[AgL_2]^+\}_2[Ag_2X_4]^{2-}$ , éstas se presentan formando un arreglo neutro donde dos unidades  $[Ag(NHC)_2]^+$  están unidas por el anión  $[Ag_2X_4]^{2-}$  (Figura 5). Se han informado pocos ejemplos de estas especies y por ejemplo, de manera análoga a **29** (Figura 8), cuya estructura pertenece al tipo  $[AgXL]_2$ , **31** procede del mismo complejo de plata, sin embargo, al hacer un cambio en el disolvente de cristalización, se obtienen ambos tipos de estructuras (Figura 11).<sup>27c</sup>

Es posible observar dos clases de interacciones  $Ag \cdots Ag$  en las estructuras mostradas en la Figura 11. Por un lado, se presenta la interacción entre un átomo de plata del metalacilo con otro del biscarbano:  $Ag(\mu-X)_2Ag^l \cdots Ag^g(NHC)_2$ , la cual es de 3.007(2) en la especie **31**, y de 3.042(1) Å en el compuesto **32**. Ambas distancias corresponden a interacciones fuertes. Por otra parte, se presenta la interacción  $Ag_2 \cdots Ag_{2A}$  en el metalacilo  $Ag(\mu-X)_2Ag$ , la cual es débil en el caso del compuesto **31** (3.436 Å), mientras que para la especie **32** es más fuerte siendo de 2.964(2) Å. La razón para esta diferencia no es clara, sin embargo, podría explicarse en términos del tamaño de los ligantes NHC, los cuales son mucho más voluminosos en el caso del compuesto **31**, donde las cadenas alquilo podrían restringir un mayor acercamiento entre los átomos de plata en el metalacilo  $Ag(\mu-Br)_2Ag$ . Otros datos de estas estructuras se resumen a continuación (Tabla 5).



**Figura 11.** Estructuras multinucleares tipo  $\{[AgL_2]^+\}_2[Ag_2X_4]^{2-}$ . Los compuestos **31** y **32** están etiquetados para mayor claridad en los datos de la Tabla 5.

Compuesto	<b>31</b> <sup>27c</sup>	<b>32</b> <sup>27c</sup>	<b>31</b>	<b>32</b>
Distancias de Enlace				
<i>C</i> - <i>Ag</i>	2.094(5)/2.14(1)	2.103(9)/2.081(9)	<i>Ag</i> <sub>2</sub> - <i>X</i> <sub>2</sub>	2.681(2)
<i>Ag</i> <sub>1</sub> - <i>Ag</i> <sub>2</sub>	3.007(2)	3.042(1)	<i>Ag</i> <sub>2</sub> - <i>X</i> <sub>2A</sub>	2.658(2)
<i>Ag</i> <sub>2</sub> - <i>X</i> <sub>1</sub>	2.531(2)	2.720(1)	<i>Ag</i> <sub>2</sub> - <i>Ag</i> <sub>2A</sub>	3.436
Ángulos de Enlace				
<i>C</i> - <i>Ag</i> <sub>1</sub> - <i>C</i>	174.6(7)	172.8(3)	<i>Ag</i> <sub>2</sub> - <i>X</i> <sub>2</sub> - <i>Ag</i> <sub>2A</sub>	80.10(6)
<i>C</i> - <i>Ag</i> <sub>1</sub> - <i>Ag</i> <sub>2</sub>	111.1(4)/70.7(4)	106.9(2)/76.1(3)	<i>X</i> <sub>1</sub> - <i>Ag</i> <sub>2</sub> - <i>X</i> <sub>2</sub>	129.32(6)
<i>Ag</i> <sub>1</sub> - <i>Ag</i> <sub>2</sub> - <i>X</i> <sub>1</sub>	86.96(6)	92.48(4)	<i>X</i> <sub>1</sub> - <i>Ag</i> <sub>2</sub> - <i>X</i> <sub>2A</sub>	127.30(7)
<i>Ag</i> <sub>1</sub> - <i>Ag</i> <sub>2</sub> - <i>X</i> <sub>2</sub>	77.81(5)	80.50(3)	<i>X</i> <sub>2</sub> - <i>Ag</i> <sub>2</sub> - <i>X</i> <sub>2A</sub>	99.90(6)
<i>Ag</i> <sub>1</sub> - <i>Ag</i> <sub>2</sub> - <i>X</i> <sub>2A</sub>	125.65(6)	120.36(4)		116.28(3)

**Tabla. 5.** Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **31** y **32**.

## *Aplicaciones de Carbenos N-Heterocíclicos de Ag(I)*

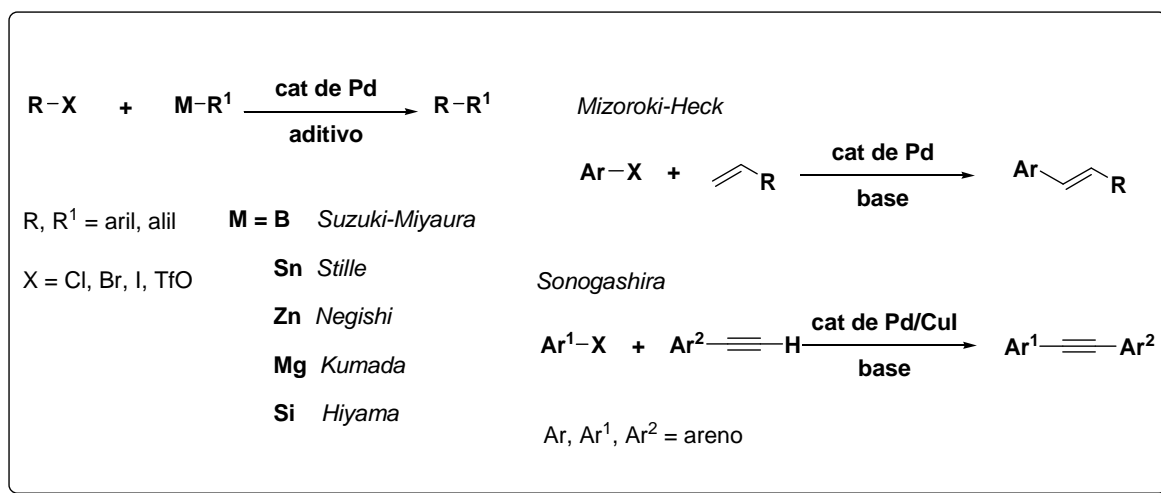
### *Agentes de Transferencia*

El principal uso que se les ha dado a los complejos carbeno *N*-heterocíclico de Ag(I) es como agentes de transferencia en química organometálica, al introducir unidades NHC a otros sistemas metálicos con excelentes resultados. Si bien existe la posibilidad de formar el carbeno *N*-heterocíclico de otro metal mediante la desprotonación de la sal de azolio con una base fuerte y posteriormente hacerla reaccionar con el precursor de dicho metal, no siempre se obtienen buenos resultados, ya que las condiciones drásticas de reacción pueden resultar en la descomposición del compuesto de modo que no se lleve a cabo la metalación o se dé en bajos rendimientos, sin olvidar que generalmente es necesario utilizar atmósferas inertes y condiciones anhidras de reacción para garantizar la efectividad de la base. Los compuestos NHC de plata(I) por su parte, participan en una reacción de transferencia con otros metales en presencia de oxígeno y en condiciones más suaves e incluso en presencia de agua. De este modo ha sido posible obtener compuestos de esta clase con metales como: Au(I), Cu(I), Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Rh(I), Rh(III), Ir(I), Ir(III), Ru(II), Ru(III) y Ru(IV).

Debido a su versatilidad y facilidad para reaccionar con otros metales, los carbenos *N*-heterocíclicos de Ag(I) hoy en día constituyen una herramienta importante para el desarrollo de la química de complejos de esta clase con metales de los grupos 8, 9, 10 y 11, quienes por su parte, poseen propiedades catalíticas muy interesantes. Recientemente Herrmann elaboró una revisión detallada acerca de la utilidad e importancia de los carbenos *N*-heterocíclicos en química organometálica y catálisis en una amplia gama de procesos, entre los cuales destacan la activación de enlaces *C-H*, y la formación de enlaces *C-C*, *C-H*, *C-O*, y *C-N*.<sup>4,37</sup>

El metal que más se ha usado para la química de transferencia es el Pd(II) en compuestos como [Pd(cod)X<sub>2</sub>] y [Pd(cod)MeX] (X = Cl, Br), PdCl<sub>2</sub>, [Pd(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Cl]<sub>2</sub> y

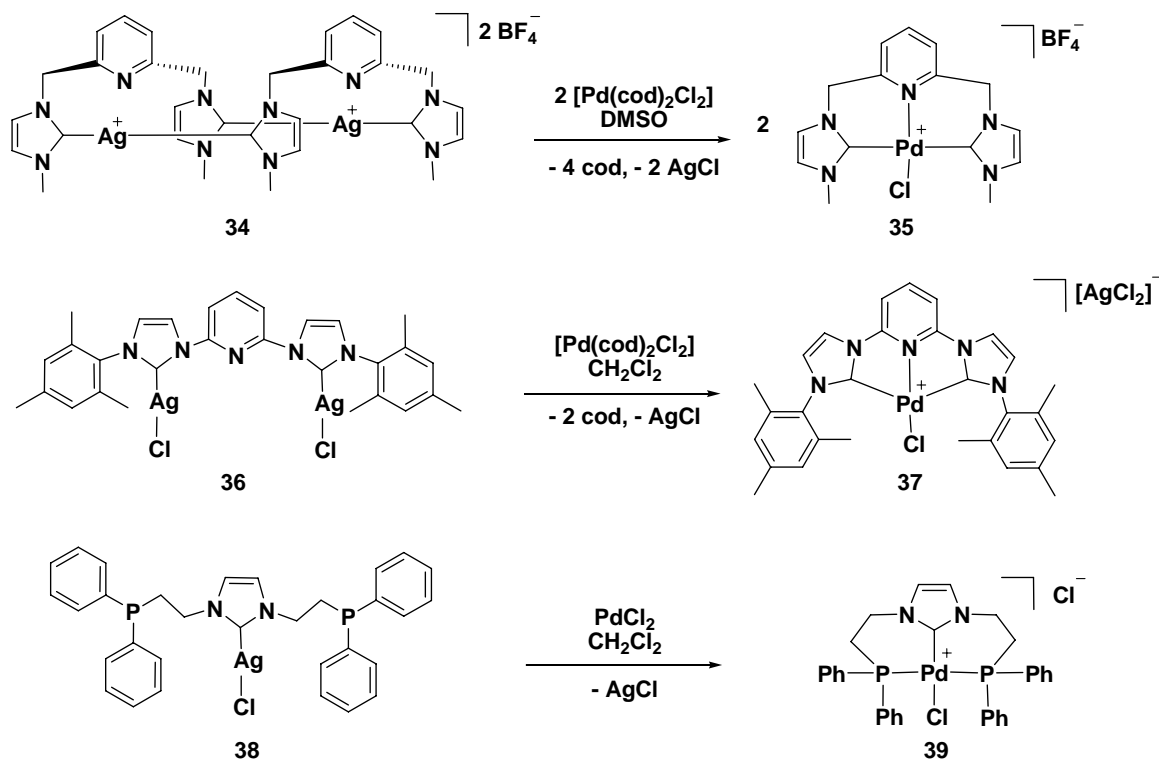
[Pd(RCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (R = Me, Ph). Las razones de esta predilección radican en que las especies NHC como ligantes de este metal han demostrado ser mejores alternativas a las fosfinas en virtud de la estabilidad, versatilidad y reactividad que confieren al metal, además de no sufrir reacciones de intercambio, ya que actúan como ligantes espectadores. Es así como los carbenos *N*-heterocíclicos de paladio han resultado ser excelentes catalizadores principalmente en procesos para la formación de enlaces C–C, de los que podemos mencionar los acoplamientos de Suzuki–Miyaura, Stille, Negishi, Kumada, Hiyama, Mizoroki–Heck y Sonogashira (Esquema 10).



Esquema 10. Acoplamientos C–C catalizados por Pd.

Otra de las características de los sistemas catalíticos basados en carbenos *N*-heterocíclicos de paladio, es que son capaces de lograr la activación del enlace C–Cl en condiciones suaves de presión y temperatura, lo cual resulta ser bastante atractivo a razón de costos no sólo energéticos, sino también económicos. Los costos más bajos y la disponibilidad de los cloroarenos, en comparación con cualquier otro análogo halogenado o triflato, son las razones principales para que sean sustratos ideales en acoplamientos C–C mediados por paladio. Una revisión detallada de la activación de cloroarenos por compuestos de paladio fue publicada por Fu y Littke en 2002.<sup>38</sup>

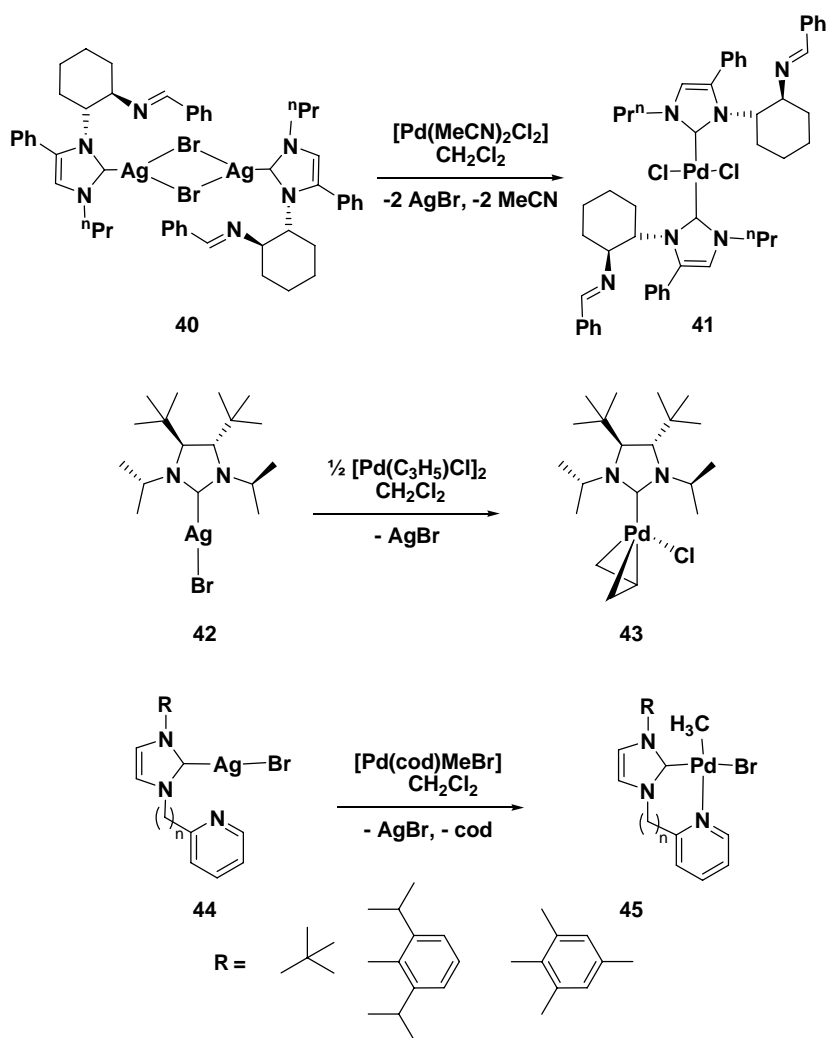
Algunos ejemplos de transferencia de ligantes NHC al paladio se muestran a continuación (Esquema 11). Mediante la reacción de transmetalación de los compuestos de plata **34** y **36** con  $[\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  es posible obtener los compuestos de paladio tipo pinza *CNC* **35** y **37** donde *C* representa al carbono carbénico de la especie NHC. Por otro lado, el compuesto NHC de plata(I) basado en fosfinas **38**, al reaccionar con  $\text{PdCl}_2$  da lugar al compuesto *PCP* **39** (Esquema 11).



**Esquema 11.** Preparación de compuestos tipo pinza *CNC* y *PCP* de Pd(II).

El carácter tridentado de esta clase de ligantes permite obtener complejos de paladio más robustos en términos de estabilidad y reactividad, tales como **35**, **37** y **39**, ideales para acoplamientos *C*-*C* Mizoroki–Heck, Suzuki–Miyaura y Sonogashira.<sup>39</sup> Por otra parte, también se han utilizado otros compuestos como  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2]$ , el dímero  $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$  y  $[\text{Pd}(\text{cod})\text{MeBr}]$  para la obtención de las especies **41**, **43** y **45** a partir de los precursores de plata **40**, **42** y **44** respectivamente (Esquema 12).



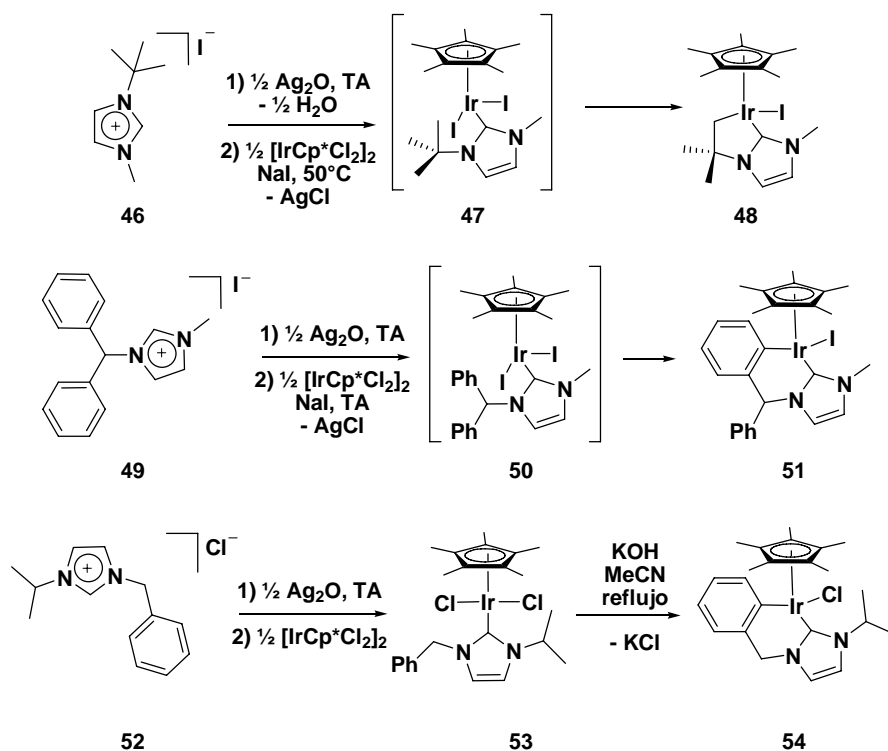


Esquema 12. Obtención de carbenos *N*-heterocíclicos de paladio(II) quirales **41**, **43** y quelato **45**.

Compuestos quirales con ligantes híbridos NHC con funciones imino como **41** o con sustituyentes voluminosos como *iso*-propilo y *tert*-butilo en el caso de **43**, son interesantes para efectuar catálisis asimétrica con altos excesos enantioméricos (ee).<sup>40</sup>

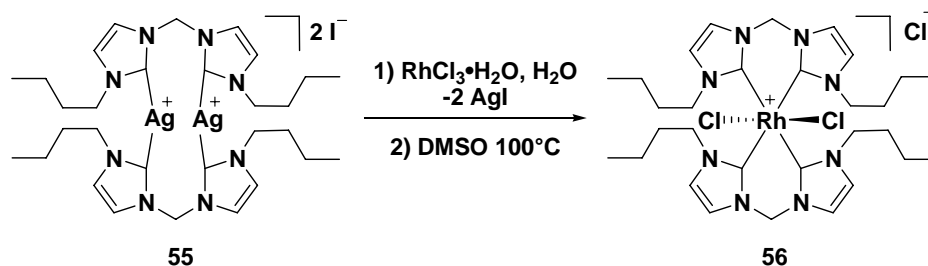
Por último, el compuesto **44** con el ligante quelato NHC–picolina, permite obtener compuestos como **45**, donde es posible modular efectos estéricos en los sustituyentes R ( $\text{Bu}^t$ ,  $2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3$ , Mesitilo) y en el tamaño del paladaciclo ( $n = 1, 2$ ).<sup>41</sup>

En el caso del grupo 9, Rh e Ir son los metales más representativos en la química de transferencia. Peris y colaboradores informaron la preparación de los carbenos *N*-heterocíclicos de Ir **48** y **51** mediante la reacción *in situ* de las sales de azolio **46** y **49** respectivamente, en presencia de Ag<sub>2</sub>O y posteriormente la adición de [IrCp\*Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Esquema 13).<sup>7a</sup> El resultado de esta reacción no es la transferencia del ligante NHC que se observa en las especies monometaladas **47** y **50**, sino que éstas son un estado de transición que lleva a la formación de metalaciclos de 5 y 6 miembros respectivamente. Estos procesos ocurren mediante la activación de los enlaces C–H tanto alifático, en el caso de **47**, como C–H aromático en el caso de **49** y ocurre tan rápido que no fue posible detectar las especies intermediarias. En un intento por determinar qué tipo de activación es más favorable, se preparó el cloruro de 1-bencil-3-*iso*-propilimidazolio **52**, que de manera inusual resultó en el complejo estable **53** después de la reacción de transmetalación. Sin embargo, la reacción de esta especie con KOH da lugar al metalaciclo **54** a través de la activación del enlace C–H aromático.



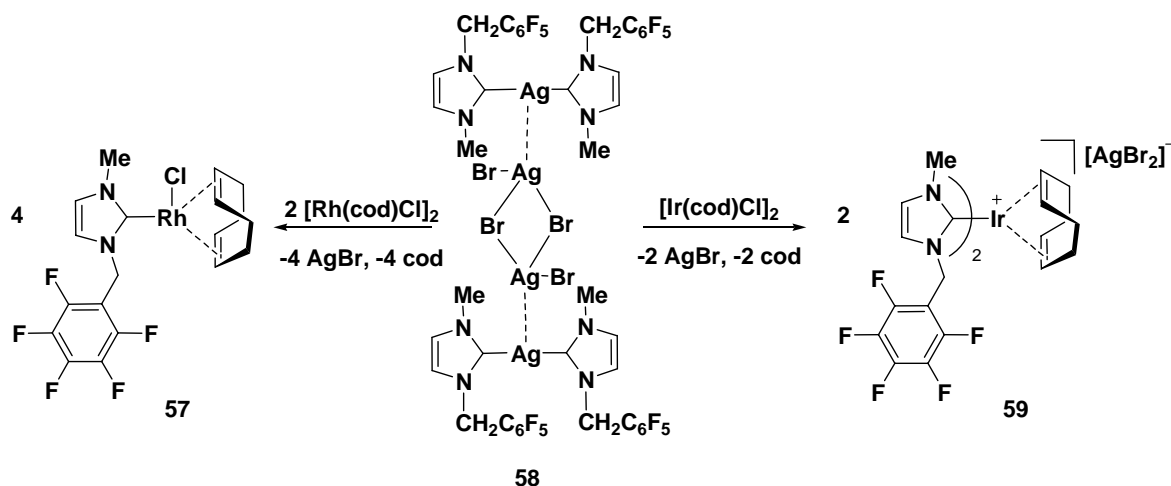
Esquema 13. Activación intramolecular C–H en carbenos *N*-heterocíclicos de Ir(III).

Youngs y colaboradores por su parte, informaron la preparación de carbenos *N*-heterocíclicos de Rh(III) con aplicaciones potenciales en radioterapia, como es el caso del compuesto **56**, a partir de la reacción en medio acuoso del complejo de plata **55** con  $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Esquema 14).<sup>42</sup> El  $^{105}\text{Rh}$  se caracteriza por tener excelentes propiedades en terapia de cáncer, ya que su vida media es de 36.4 h, tiempo suficiente para matar células tumorales sin que el isótopo se acumule en el organismo. Sin embargo, debido a su radiactividad, éste sólo está disponible como cloruro hidratado de  $^{105}\text{Rh(III)}$ . Debido a esta razón, los autores sugieren la posibilidad de obtener un compuesto más robusto basado en  $^{105}\text{Rh}$  con ligantes NHC.



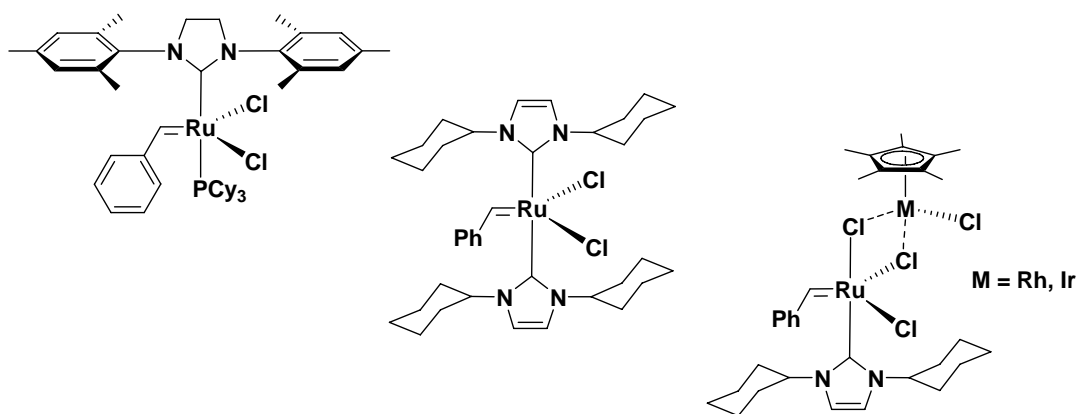
**Esquema 14.** Preparación de un carbeno *N*-heterocíclico de Rh(III) como posible radiofarmacéutico.

Por otro lado, el uso de carbenos *N*-heterocíclicos fluorados es una variante muy reciente y novedosa en la preparación de complejos de Rh e Ir a partir de materias primas como  $[\text{M}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  y  $[\text{Cp}^*\text{MCl}(\mu\text{-Cl})]_2$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ).<sup>43,44</sup> Los trabajos previos de Saunders y McGrandle describen de manera somera las reacciones de transmetalación con  $[\text{Cp}^*\text{MCl}(\mu\text{-Cl})]_2$  y el compuesto de plata **58** en un intento fallido por activar algún enlace *C-F* de los anillos perfluorados.<sup>43</sup> Sin embargo Whittlesey y colaboradores, en un trabajo informado muy recientemente, describen de forma más extensa la preparación y caracterización estructural del compuesto **58** y de los compuestos de Rh(I) **57** y Ir(I) **59**. Estos compuestos son generados a partir de la transmetalación de **58** con  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  y  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  respectivamente, como se muestra en el Esquema 15.<sup>44</sup>



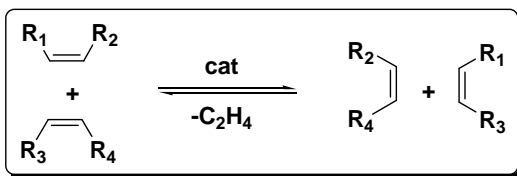
**Esquema 15.** Preparación de carbenos *N*-heterocíclicos fluorados de Rh(I) e Ir(I).

Del grupo 8, los carbenos *N*-heterocíclicos de Ru son los más interesantes, en especial los catalizadores de Grubbs de segunda y tercera generación que consisten en la combinación de carbenos tipo Schrock y ligantes NHC coordinados al metal. Inicialmente se utilizaron fosfinas para modular las propiedades de estos compuestos, pero ahora se han sustituido o combinado con carbenos *N*-heterocíclicos, dando como resultado los carbenos de Grubbs, los cuales, hasta el momento, son los catalizadores que presentan la mejor actividad y selectividad en procesos de metátesis de olefinas, además de tolerar muchos grupos funcionales y trabajar a temperatura ambiente. Algunos ejemplos representativos se muestran a continuación (Figura 12).



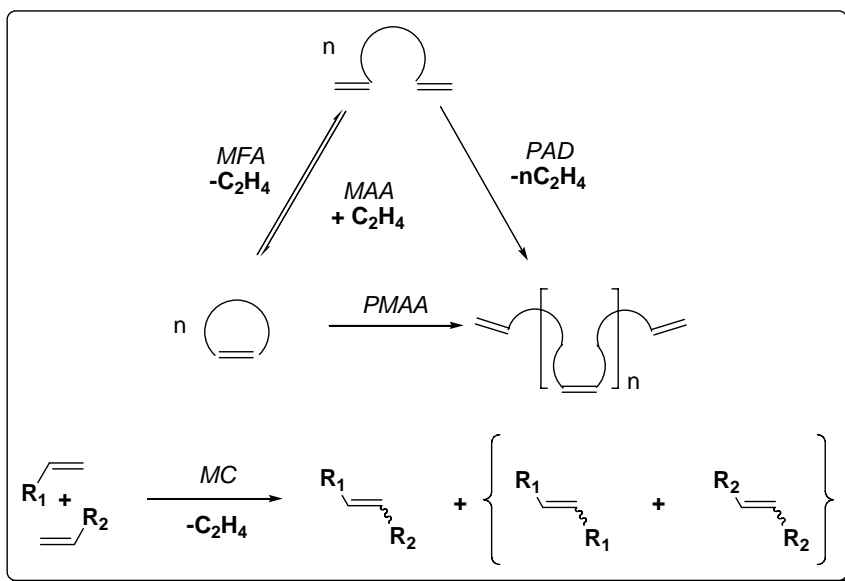
**Figura 12.** Carbenos de Grubbs de segunda y tercera generación para metátesis de olefinas.

Los carbenos de Grubbs han logrado revolucionar la química de nuestros días gracias a la gran variedad de aplicaciones que tienen como catalizadores en síntesis orgánica y de polímeros, mediante la formación de enlaces C–C a partir de la metátesis de olefinas.<sup>8</sup> La metátesis de olefinas consiste básicamente en la formación de nuevas insaturaciones a partir de otras ya existentes, en procesos que pueden ser intra o intermoleculares o que involucren una secuencia de ambos (Esquema 16).



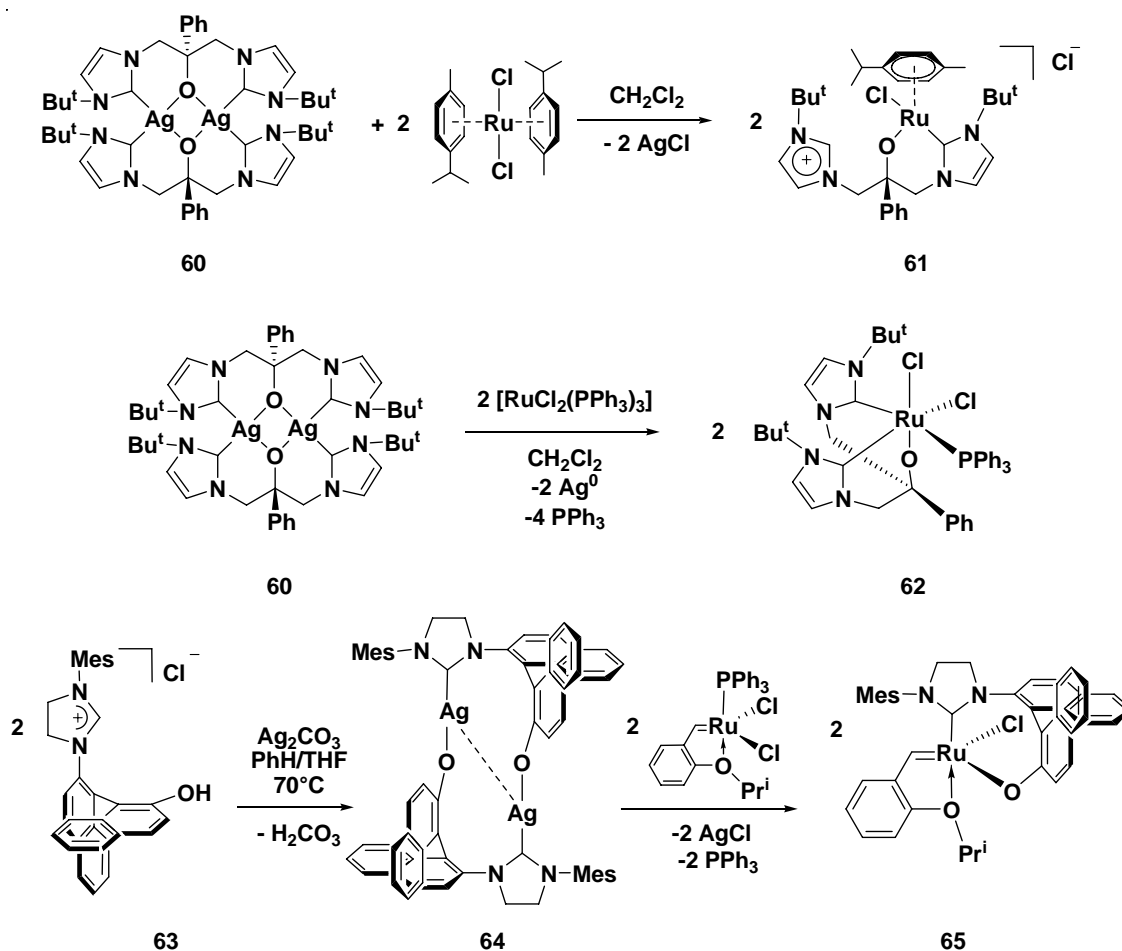
Esquema 16. El principio de la metátesis de olefinas.

Este proceso de intercambio se puede producir de diversas maneras, entre las cuales tenemos: la metátesis de formación de anillos (MFA), la polimerización acíclica de dienos (PAD), la polimerización por metátesis de apertura de anillos (PMAA), la misma metátesis de apertura de anillos (MAA) y la metátesis cruzada (MC) (Esquema 17).



Esquema 17. Diversos procesos de metátesis de olefinas.

En lo que respecta a la preparación de esta clase de compuestos, si bien la metodología para introducir ligantes NHC mediante la química de transferencia usando complejos de plata no es un procedimiento generalizado, es una herramienta alternativa que podría resultar más conveniente en un momento dado debido a las ventajas ya mencionadas con anterioridad. Algunos carbenos de plata(I) como **60** y **64**, se han utilizado para obtener complejos NHC de Ru(II) **61**,<sup>45</sup> Ru(III) **62**<sup>45</sup> y Ru(IV) **65**<sup>46</sup>(Esquema 18).



Esquema 18. Preparación de carbenos *N*-heterocíclicos de Ru con compuestos NHC de plata(I).

El compuesto **60** por ejemplo, mediante la reacción de transmetalación con  $[\text{Ru}(\text{cimen})_2\text{Cl}_2]$  genera el complejo de Ru(II) **61**, cuyo ligante al final se comporta como carbeno y sal de azolio al mismo tiempo, coordinándose no con tres sino con

dos sitios al metal. Por otra parte, al utilizar el mismo precursor de plata **60** frente a otra materia prima de rutenio que es  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ , de manera inesperada, el resultado es un proceso de oxidoreducción donde se obtiene  $\text{Ag}(0)$  y un complejo de  $\text{Ru}(\text{III})$  **62** con el ligante NHC de forma tridentada.<sup>45</sup> En cuanto al compuesto quiral de  $\text{Ru}(\text{IV})$  **65**, es necesario partir de la sal de azolio **63** que mediante una reacción previa con  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , permite obtener en el seno de la reacción el compuesto de plata **64**, que por último es transmetalado con el precursor de  $\text{Ru}(\text{IV})$ .<sup>46</sup>

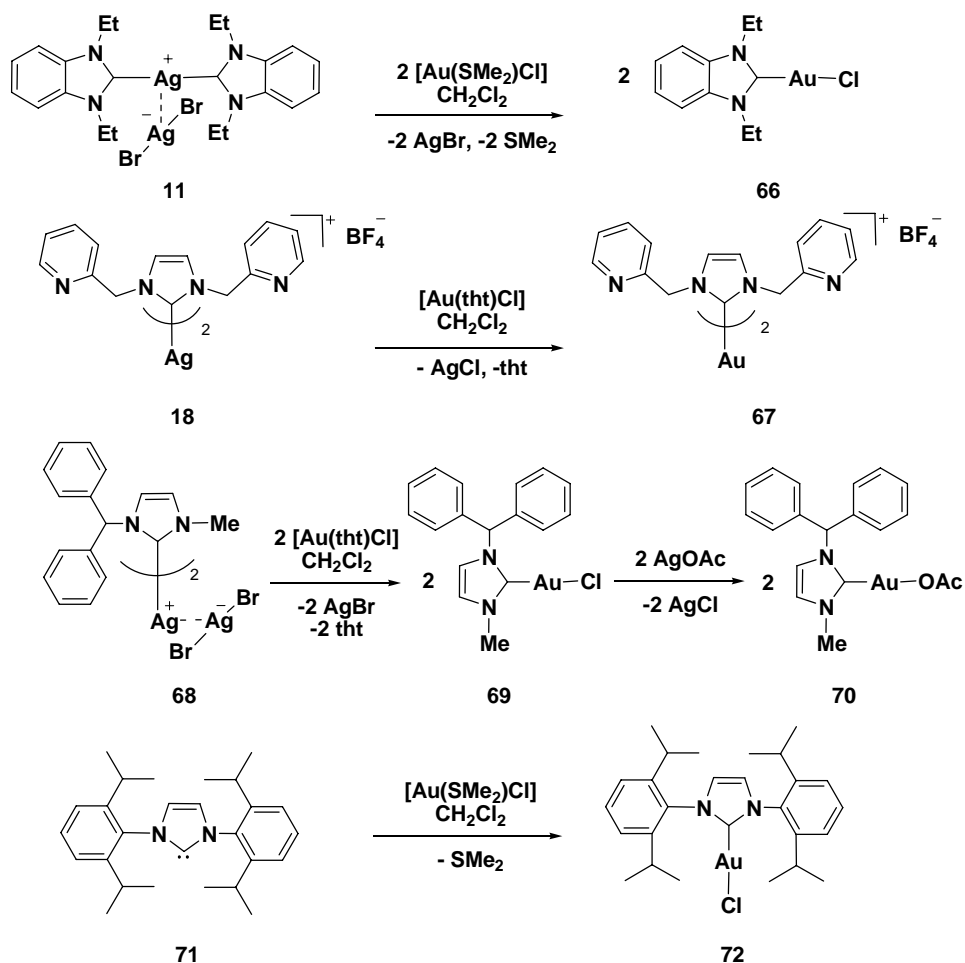
Hasta aquí se han mencionado los sistemas más sobresalientes que involucran el uso de carbenos *N*-heterocíclicos de metales como paladio, rodio, iridio y rutenio, los cuales han probado ser muy eficientes como catalizadores en diversas transformaciones químicas. Sin embargo, vale la pena mencionar las perspectivas que esta química ofrece al empleo de otros metales con esta clase de ligantes. En particular, el oro es uno de los metales más interesantes, debido a las propiedades catalíticas que exhiben sus compuestos.

Los compuestos de oro representan un área que emerge en catálisis y su estudio se ha intensificado en los últimos años.<sup>47</sup> Anteriormente se pensaba que debido a su carácter inerte, el oro era incapaz de promover alguna transformación química en particular, sin embargo desde que Ito y colaboradores informaron en 1986 el primer acoplamiento *C-C* mediante una reacción asimétrica de condensación aldólica con un alto exceso enantiomérico (ee),<sup>48</sup> este pensamiento cambió completamente e hizo más interesante el uso de compuestos de oro en catálisis homogénea, incluso por encima del precio de este metal precioso.

En catálisis homogénea, la virtud que tienen las sales de oro para activar enlaces múltiples *C-C*, actuando como ácidos de Lewis carbofilicos, ha permitido obtener nuevos enlaces de tipo *C-C*, *C-O*, *C-N*, y *C-S* mediante el ataque electrofílico a estas especies activadas, dando lugar a compuestos que de otro modo no se podrían obtener.

Por si fuera poco, el oro es un excelente catalizador en la activación de enlaces *C-H* de compuestos aromáticos, abriendo la posibilidad de una ruta sin precedentes para la formación de enlaces *C-C* y de este modo competir con otros sistemas catalíticos.<sup>47a,b,49</sup>

Esta química ofrece muchas posibilidades que aún faltan por explorar y en este sentido la química de complejos NHC de oro comienza a surgir con el fin de encontrar más y mejores sistemas catalíticos que contengan este metal. La obtención de carbenos *N*-heterocíclicos de oro(I) se ha realizado, entre otros métodos, empleando carbenos libres y por transmetalación con compuestos plata(I) (Esquema 19).<sup>50</sup>

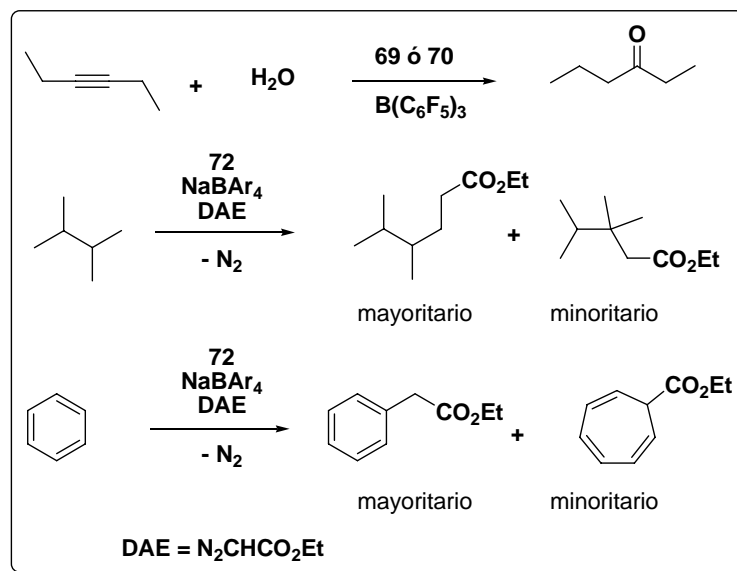


**Esquema 19.** Preparación de carbenos *N*-heterocíclicos de oro(I) con  $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$  y  $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$ .



Los compuestos NHC de oro(I) se forman generalmente empleando  $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$  ó  $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$  como precursores de este metal. El primer ejemplo de la obtención de un carbeno de oro a partir de la reacción de transferencia con compuestos de plata, fue reportada por Lin y Wang utilizando bencimidazol-2-ilidenos de plata(I) **11** para obtener el compuesto **66**.<sup>28</sup> Esta metodología se ha usado también para obtener el compuesto de oro(I) **67** a partir del compuesto de anión no coordinante **18** (Esquema 19).<sup>51</sup>

Por otra parte, la primera aplicación en catálisis homogénea de compuestos carbeno *N*-heterocíclico de oro(I) corresponde a Herrmann y colaboradores, quienes en el 2003 informaron la hidratación de 3-hexino usando como catalizador los compuestos **69** ó **70** y tris(pentafluorofenil)boro como cocatalizador (Esquema 20). Los autores informaron el primer carbeno de oro que presenta un enlace *Au-O* **70**, a partir de la reacción de transferencia del compuesto de plata **68** con  $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$  para formar el carbeno de oro **69**, que posteriormente se hace reaccionar con  $\text{AgAcO}$  (Esquema 19).<sup>52</sup> Si bien no se logra mejorar la actividad que tienen los análogos carboxilados con fosfinas de este metal, este trabajo representa un punto de referencia en catálisis homogénea mediada por carbenos de oro con ligantes NHC.

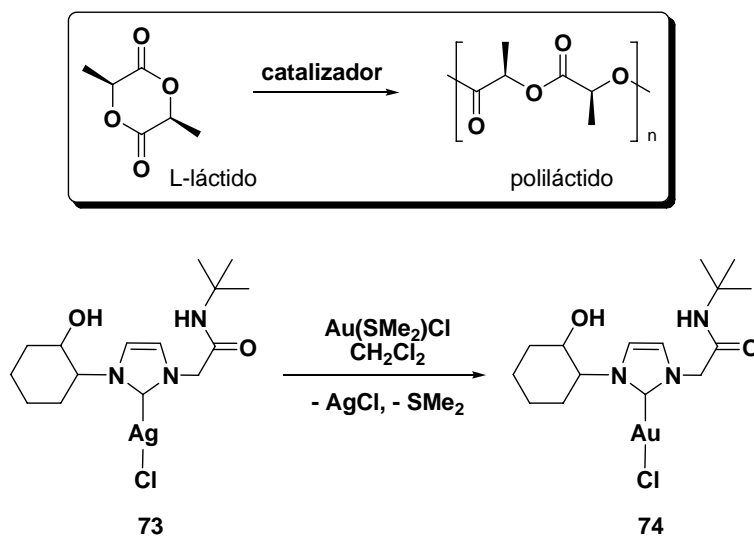


Esquema 20. Aplicaciones catalíticas de compuestos NHC de oro(I).

Los reportes más sobresalientes en la aplicación catalítica de carbenos *N*-heterocíclicos de oro(I), son los trabajos de Nolan, Díaz-Requejo y Pérez en la activación de enlaces *C-H* tanto alifáticos como aromáticos, usando bis(2,6-di-*iso*-propilfenil)imidazol-2-ilidenos de oro(I) **72** para promover la transferencia de diazoacetato de etilo a esta clase de compuestos (Esquema 20).<sup>53,54</sup>

La funcionalización de alcanos ocurre preferentemente mediante la activación de carbonos primarios, mientras que en la activación de arenos, se observan productos típicos de la descomposición del grupo diazo. Sin embargo, la novedad de este trabajo radica en que el oro no se había usado con anterioridad para este tipo de transferencia. El carbeno de oro(I) **72** se preparó mediante la formación previa del carbeno libre **71** y la metalación posterior con  $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$  (Esquema 19). Éste y muchos otros compuestos carbeno *N*-heterocíclico de oro(I) se han preparado bajo esta metodología por Nolan y colaboradores.<sup>55</sup>

Ghosh y colaboradores por otra parte, informaron muy recientemente el uso de compuestos NHC de plata(I) **73** y oro(I) **74** como iniciadores en la polimerización por apertura de L-láctidos (Esquema 21).<sup>10e</sup>

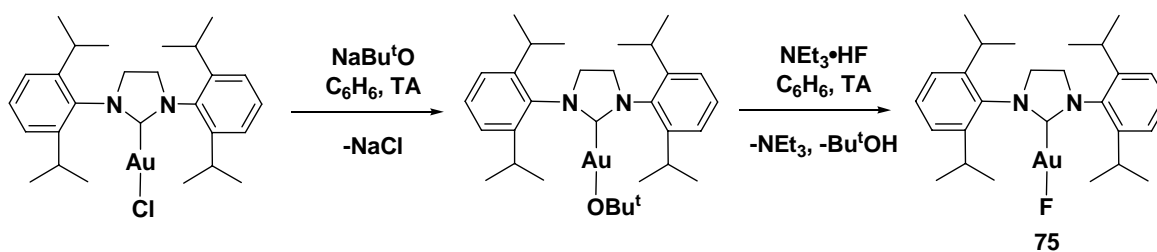


**Esquema 21.** Polimerización de L-láctidos promovida por compuestos NHC de plata(I) y oro(I). El compuesto **74** proviene de la reacción de transferencia con **73** y  $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$ .

La parte que corresponde al compuesto de plata será revisada en la siguiente sección, donde se hablará de catálisis mediada por estos compuestos. Por ahora revisaremos lo que concierne a compuestos de oro. El compuesto **74** se obtiene a partir de la reacción de transmetalación del compuesto NHC de plata(I) **73** con el precursor de oro [Au(SMe<sub>2</sub>)Cl] (Esquema 21). La obtención de poliláctido a partir de la polimerización por apertura de L-láctidos, ha sido motivo de gran interés ya que este polímero al ser biodegradable no es dañino para el medio ambiente, lo cual lo hace apropiado para aplicaciones biomédicas y farmacéuticas. Además, el monómero proviene de fuentes renovables como la fermentación de maíz o de desperdicios agrícolas, de manera que todo el proceso involucra una química verde.<sup>56</sup>

El compuesto **74**, al igual que **73**, promueve eficientemente esta polimerización al fundir el monómero a una cierta temperatura en ausencia de disolvente. Éste es el primer ejemplo que involucra el uso de compuestos de oro, ya que comúnmente se han usado compuestos de zinc, cobalto, níquel, cobre, entre otros. Lo interesante de este sistema es que, si bien permite obtener pesos moleculares moderados ( $M_n=2.0-5.4 \cdot 10^3$ ), el índice de polidispersidad (IPD) es más cercano a la unidad (1.07-1.35) en comparación con otros catalizadores. Sin duda este precedente habrá de despertar mayor interés en el uso de carbenos *N*-heterocíclicos de oro(I) para promover esta transformación.<sup>10e</sup>

Por último, es necesario incluir en esta sección un caso excepcional en relación a la reactividad de los carbenos *N*-heterocíclicos de oro(I). Muy recientemente Gray, Sadighi y colaboradores informaron la preparación y caracterización estructural del primer compuesto NHC de oro(I) que presenta un enlace *Au-F* **75** (Esquema 22).<sup>57</sup> La importancia de esta síntesis radica en que anteriormente se pensaba que los fluoruros de oro no podrían prepararse, ya que estarían en contraposición con lo que predicen las reglas de dureza/blandura para ácidos y bases, donde el flúor, en su carácter de base dura, no podría formar compuestos con los metales de transición de las últimas series en bajos estados de oxidación, que se caracterizan por ser más blandos.<sup>58</sup>



**Esquema 22.** Preparación del primer compuesto NHC de Au(I) que presenta el enlace *Au-F*.

Además, el flúor presenta una donación  $\pi$  importante en los compuestos metálicos que forma, por lo que tiende a desestabilizarlos cuando hay orbitales *d* llenos, dando como resultado que el enlace *M-F* sea inestable o muy reactivo. Sin embargo, el uso de carbenos *N*-heterocíclicos parece estabilizar este tipo de interacciones y su uso podría extenderse en un momento dado, para la preparación de compuestos con la habilidad de activar enlaces tan fuertes como el *C-F*.

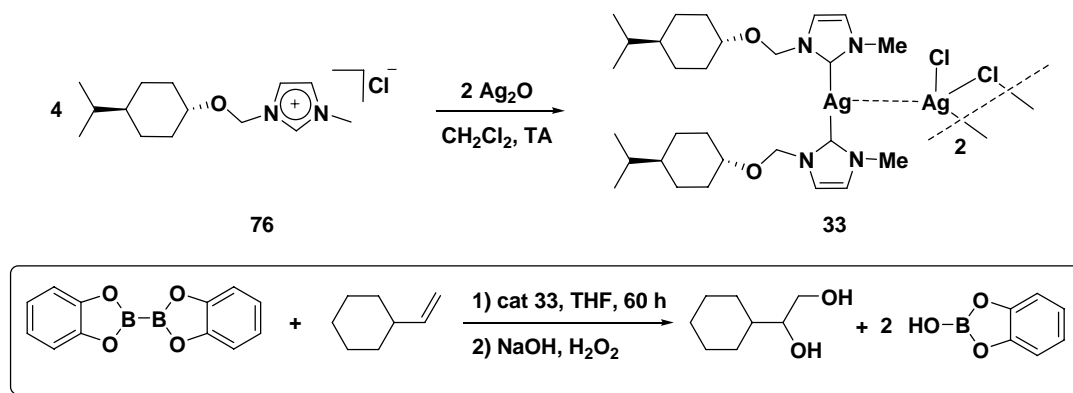
## Catálisis

Para hablar de las virtudes catalíticas que los carbenos *N*-heterocíclicos de plata(I) presentan, primero es necesario puntualizar la importancia que tiene la plata en algunos procesos ya conocidos, particularmente en catálisis heterogénea. La plata se ha usado en reacciones de oxidación como son la producción de formaldehído a partir de metanol y aire o en la oxidación de etileno para obtener óxido de etileno, y constituyen procesos de gran importancia industrial que han sido ampliamente estudiados.<sup>59</sup>

En catálisis homogénea, las transformaciones mediadas por este metal son relativamente raras, debido quizás, a que en comparación con otros metales de transición, la plata tiene poca actividad catalítica y generalmente se usa como cocatalizador o ácido de Lewis.

Sin embargo, en años recientes ha surgido un interés por esta química y se han informado procesos catalíticos mediados por compuestos de plata(I) como son: la inserción de carbenos provenientes de diazocompuestos a enlaces *C-H* alifáticos,<sup>60</sup> la formación de enlaces en secuencia *C-C* y *C-O*,<sup>61</sup> la activación de enlaces *C-halógeno*,<sup>62</sup> la formación de aziridinas,<sup>63</sup> la formación de silaciclopropanos,<sup>64</sup> la hidroxilación de cetonas,<sup>65</sup> en reacciones de ciclopropanación<sup>66</sup> y en síntesis de aminas propargílicas.<sup>67</sup>

Los compuestos NHC de plata(I) no podrían ser la excepción y también forman parte de este renovado interés por usar compuestos de este metal en algunos procesos catalíticos. El año pasado se publicó el primer trabajo relacionado con la aplicación catalítica de estos compuestos por Peris, Fernández y colaboradores, en reacciones de diboración con alquenos internos y terminales mediadas por el compuesto carbeno *N*-heterocíclico de Ag(I) **33** (Esquema 23).<sup>68</sup> El compuesto **33** se obtuvo a partir de la reacción de Ag<sub>2</sub>O y la sal de azolio **76**.



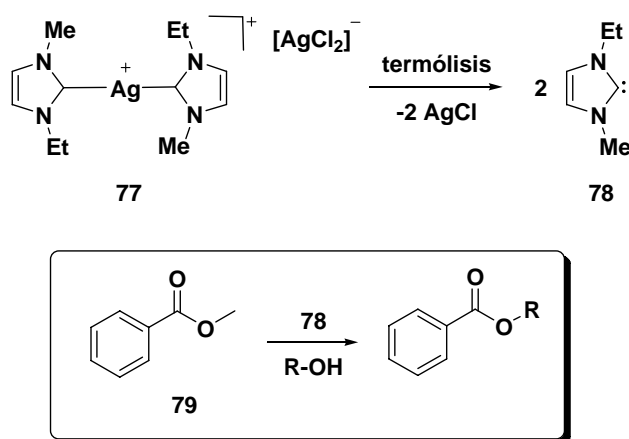
**Esquema 23.** Preparación del complejo NHC de plata(I) **33** y su uso como catalizador en reacciones de diboración para la obtención de 1,2-dioles.

El reto principal de esta reacción catalítica es la quimioselectividad, es decir, la preferencia hacia la formación del diborano sobre la hidroboración. En este reporte el compuesto **33** exhibe muy buena quimioselectividad en comparación con otros sistemas catalíticos basados en diferentes metales. Cuando utilizaron como sustrato vinilciclohexano con bis(catecolato)diboro obtuvieron una conversión del 90% con una selectividad del 100% hacia la generación de 1-ciclohexiletano-1,2-diol (Esquema 22).<sup>68</sup>

También muy recientemente, Hedrick, Waymouth y colaboradores, publicaron el uso de compuestos NHC de plata(I) no como catalizadores propiamente dichos, sino como lo que ellos llamaron "agentes de entrega de carbenos *N*-heterocíclicos," donde precisamente la entidad imidazol-2-ilideno promueve la catálisis.<sup>11a</sup> Los compuestos NHC por sí mismos son motivo de gran interés en la actualidad ya que también actúan promoviendo diversas transformaciones en procesos de organocatálisis.<sup>3,16</sup>

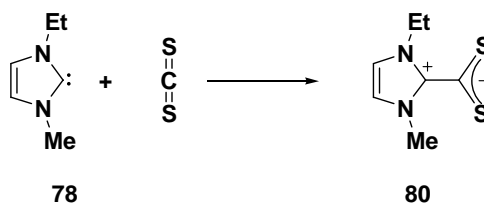
En este contexto, el pensar en los compuestos NHC de plata(I) como precursores catalíticos al liberar ligantes NHC en el seno de la reacción mediante una termólisis, es una idea novedosa en catálisis. Este proceso fue probado en la polimerización de apertura de L-láctidos (Esquema 21), obteniéndose una conversión del 90% después de 12 h a 60 °C con un peso molecular  $M_w=26 \cdot 10^3$  y una polidispersidad  $M_w/M_n=1.12$ .

En este trabajo también se comprobó la efectividad de dicho sistema en reacciones de transesterificación a partir de benzoato de metilo **79** cuando se utilizan alcoholes primarios como etanol, ya que para *iso*-propanol y *tert*-butanol, la transformación no procede con buenos resultados (Esquema 24).

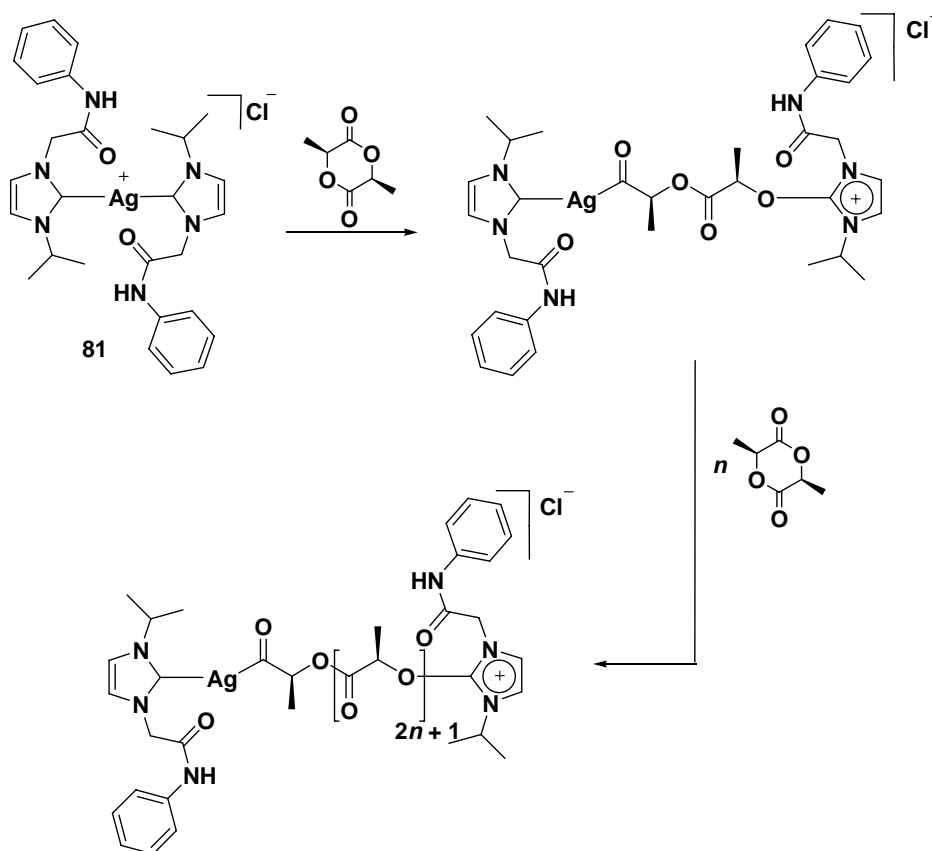


**Esquema 24.** Carbenos *N*-heterocíclicos de plata(I) como precursores catalíticos en reacciones de transesterificación de benzoato de metilo **79** con alcoholes.

La hipótesis de Hedrick y Waymouth consistió en que la liberación de la especie NHC **78** se produce en el seno de reacción, una vez que ocurre la termólisis del compuesto de plata **77** y posteriormente se produce la catálisis. En el análisis termogravimétrico (TGA) de **77** se encontró una transición importante a 89 °C con una pérdida significativa de masa lo cual les permitió suponer la liberación del ligante NHC. La hipótesis también fue apoyada mediante un experimento de captura del carbeno con disulfuro de carbono, a la misma temperatura que se hizo el de polimerización, y posteriormente se analizó la mezcla de reacción por RMN <sup>1</sup>H para comprobar la formación del iluro **80**.<sup>11a</sup>



Por otra parte, Sunoj, Ghosh y colaboradores en una publicación más reciente donde estudian este mismo proceso de polimerización, usando como iniciador el compuesto NHC de plata(I) **81**, proponen, a diferencia de Waymouth y Hedrick, que la catálisis puede ser promovida por el complejo metálico (Esquema 25).<sup>11b</sup> Este proceso fue llevado a cabo a una temperatura de 160 °C para dar una conversión de 98% de poliláctido con un peso molecular máximo  $M_w=12.2 \cdot 10^3$  y una polidispersidad  $M_w/M_n=1.4$  cuando la proporción monómero/catalizador fue 100:1. El análisis termogravimétrico (TGA) de **81** no mostró pérdidas importantes debajo de 180 °C y los análisis de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del polímero les permitió encontrar señales características de la especie NHC. Asimismo, realizaron el experimento de captura con  $\text{CS}_2$  a 60 °C sin poder advertir la presencia del iluro correspondiente.



**Esquema 25.** Posible mecanismo de polimerización de L-láctido mediada por el compuesto **79**.



Estos hechos sugieren que el compuesto **81** es más robusto en comparación con **77**, ya que no presenta una termólisis en el proceso y es capaz de promover la reacción de polimerización que, en un momento dado, podría generar cadenas terminales del polímero unidas a unidades NHC como se muestra en el esquema anterior.

En el caso del compuesto de plata **73** basado en NHCs difuncionales acetamido-hidrox ciclohexilo (Esquema 21), en el proceso de polimerización se obtuvo una conversión en el mejor de los casos del 99% a 160 °C cuando la proporción monómero/catalizador fue 100:1. Los pesos moleculares oscilaron entre  $M_w=3.0-5.1 \cdot 10^3$  y los índices de polidispersidad (IPD) correspondientes entre  $M_w/M_n=1.10-1.53$ .<sup>10c</sup>

Si bien se han podido obtener resultados satisfactorios en los procesos catalíticos que hemos podido revisar, y con base en ellos es posible establecer que los carbenos *N*-heterocíclicos de plata(I) son compuestos que tienen buenas expectativas en catálisis homogénea, también es posible notar que aún no ha sido posible saber con claridad cuáles son las especies catalíticamente activas involucradas en tales procesos, como lo demuestra el caso de la polimerización por apertura de L-láctidos.

En este sentido, la necesidad de seguir estudiando los sistemas basados en carbenos *N*-heterocíclicos de plata(I) como catalizadores en diversos procesos catalíticos es imperativa, ya que las propiedades de esta clase de ligantes pueden mejorar la capacidad de la plata para promover transformaciones químicas de interés general, como bien ha podido comprobarse en el caso de sistemas catalíticos basados en otros metales de transición ya revisados con anterioridad.

## Actividad Biológica

Si existe una cualidad que distingue a los compuestos de plata de los de otros metales, bien podría ser su uso desde tiempos ancestrales como un medio para preservar la salud. Se mencionó en la introducción de este trabajo, que fue utilizada por las primeras civilizaciones para la purificación de agua de beber y compuestos como el nitrato de plata y la plata coloidal han sido usados mucho antes de que se descubrieran las bacterias por sus propiedades antibióticas, aunque sin embargo, también son conocidos por causar "argiria," un padecimiento que afecta algunos órganos y produce una decoloración de la piel causada por el depósito de iones metálicos en los tejidos.<sup>69</sup>

Durante los siglos XIX y XX, el nitrato de plata se usaba comúnmente para el tratamiento de quemaduras serias, e incluso en la prevención de conjuntivitis y otras infecciones bacterianas al gotear una disolución de este compuesto en los ojos de recién nacidos.<sup>70</sup> Posteriormente la crema de sulfadiazina se introdujo para reemplazar al nitrato de plata, ya que es una sustancia más segura y efectiva en el tratamiento de quemaduras y heridas y actualmente sigue siendo el medicamento más utilizado (Figura 13).<sup>71</sup>

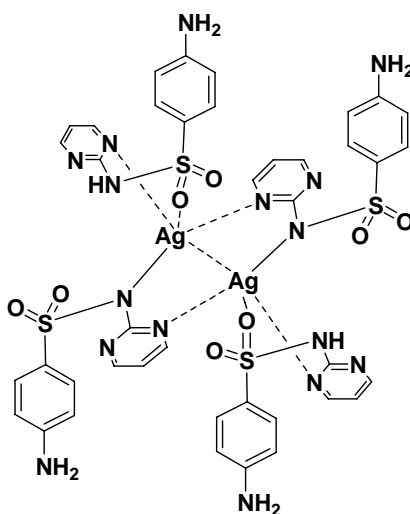
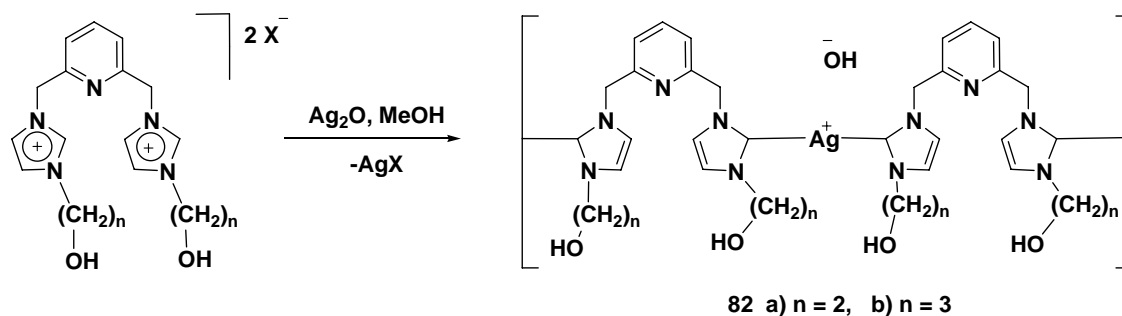


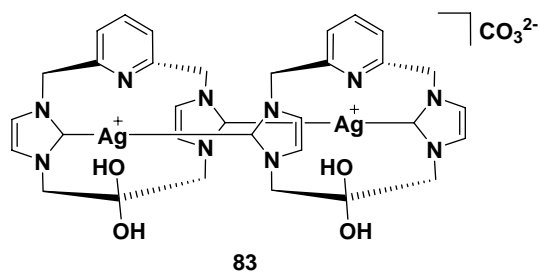
Figura 13. Estructura química de la sulfadiazina de plata.<sup>72</sup>

El principal reto que implica el uso de compuestos de plata para el tratamiento de quemaduras es encontrar aquel compuesto que sea efectivo en un periodo de tiempo prolongado, de modo que permanezca en la herida sin que ocurra la decoloración del tejido. Bajo este contexto, recientemente Youngs y colaboradores publicaron la preparación de los compuestos NHC de plata **82a** y **82b** con potenciales aplicaciones como agentes antimicrobianos (Esquema 26).<sup>12a</sup> Estos compuestos presentan un proceso de descomposición más lento comparado con el nitrato de plata, al liberar iones metálicos en agua desionizada, incluso después de algunas semanas. La actividad bactericida también fue superior a aquélla del nitrato de plata. Estos alcoholes de plata son solubles en agua, lo cual facilitaría su uso para pruebas *in vivo*, sin embargo esto no se ha estudiado aún.



**Esquema 26.** Preparación de compuestos NHC de plata(I) como potenciales antimicrobianos.

En la actualidad también se utilizan ropas y vendajes con plata activada para el tratamiento de heridas y quemaduras, y es en esta clase de materiales donde los carbenos *N*-heterocíclicos de plata(I), podrían tener alguna utilidad importante como es el caso del compuesto *gem*-diol **83** preparado también por Youngs y colaboradores (Figura 14).<sup>73</sup>



**Figura 14.** Compuesto NHC de plata(I) *gem*-diol con posibles aplicaciones en el tratamiento de heridas.

# *Objetivos*

## *Objetivos*

### *General*

Llevar a cabo la síntesis, caracterización estructural y estudio de la reactividad en reacciones de transmetalación de carbenos *N*-heterocíclicos de plata(I) provenientes de sales de azolio fluoradas y discutir las propiedades estructurales y reactividad catalítica en acoplamientos de Suzuki–Miyaura de los compuestos NHC de paladio(II), provenientes de reacciones de transferencia con los precursores NHC de plata.

### *Particulares*

Establecer una metodología conveniente para la preparación de sales de azolio fluoradas NHC•HBr derivadas de imidazol o imidazoles *N*-sustituidos y obtener sus características mediante las técnicas espectroscópicas usuales.

Caracterizar de la misma forma los carbenos *N*-heterocíclicos de plata(I) derivados de las sales de azolio fluoradas y determinar su clase estructural usando el criterio de Youngs y Garrison<sup>5</sup> a partir de la técnica de rayos-X de monocristal.

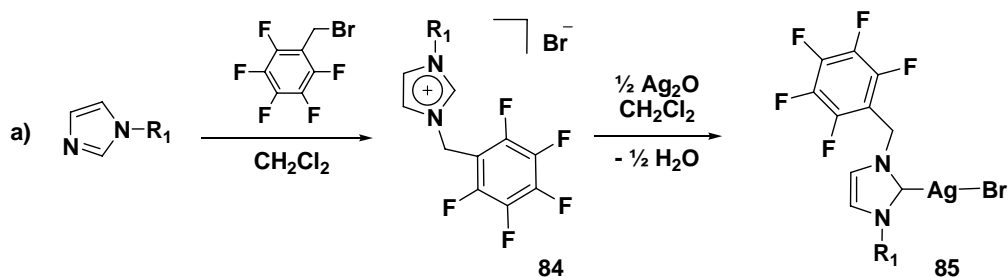
Explorar la reactividad de los compuestos de plata en reacciones de transferencia de la especie NHC con compuestos de Pd(II).

Analizar y discutir las propiedades estructurales de los carbenos *N*-heterocíclicos de paladio(II) obtenidos y verificar su reactividad en acoplamientos *C–C* en la reacción de Suzuki–Miyaura.

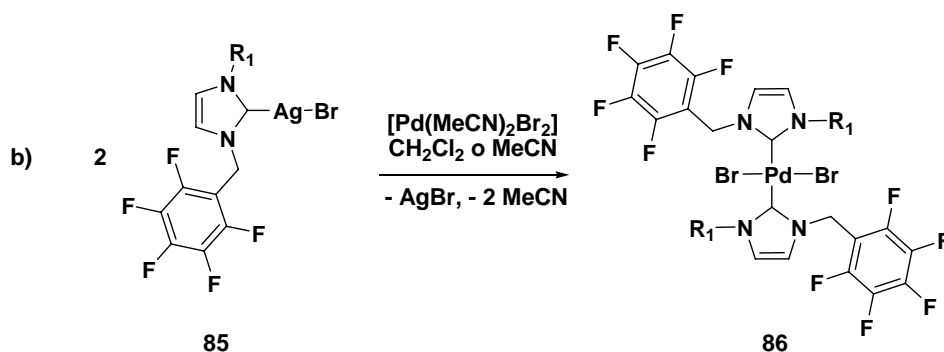
# *Metodología*

## Método A

La metodología utilizada en este trabajo de investigación involucró básicamente dos rutas para la preparación de los compuestos NHC de plata(I) a partir de imidazol o de imidazoles *N*-sustituidos. El método A consistió en el uso de imidazoles *N*-sustituidos, algunos de ellos disponibles comercialmente con grupos funcionales como metilo, *n*-butilo, fenilo y bencilo, y en el caso de etilo y *n*-propilo, fue necesario prepararlos de acuerdo a procedimientos informados en la literatura.<sup>23</sup> Estos compuestos se hicieron reaccionar con bromuro de 2,3,4,5,6-pentafluorobencilo ( $p_F$ BcBr) para generar las sales de azolio **84** correspondientes, que después de un tratamiento con óxido de plata(I), dieron lugar a la formación de carbenos *N*-heterocíclicos fluorados de plata(I) **85** (Esquema 27a).



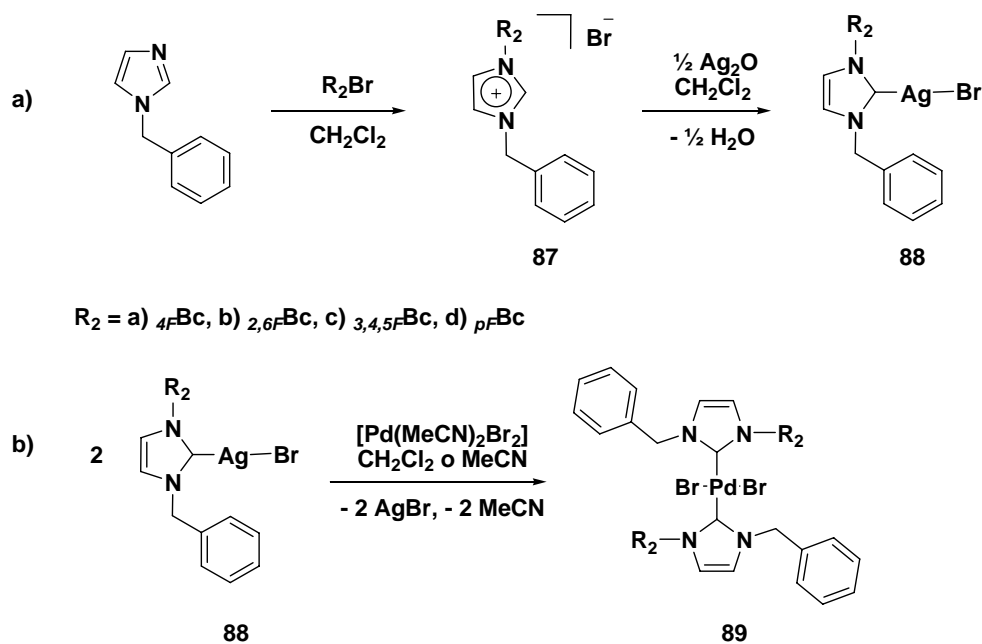
$R_1 =$  a) Me,\* b) Et, c) Pr<sup>n</sup>, d) Bu<sup>n</sup>, e) Ph



**Esquema 27.** Método A: a) uso de imidazoles *N*-sustituidos y  $p_F$ BcBr para la preparación de compuestos NHC fluorados de Ag(I) (por simplicidad se utiliza el tipo C-Ag-X para describir las estructuras de plata **85**, pero no necesariamente pertenecen a esta clasificación). \***85a** = **58**<sup>43,44</sup> (Esquema 15); b) reacciones de transferencia con  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Br}_2]$  para generar compuestos NHC de Pd(II).

Las procesos de transferencia consistieron básicamente en hacer reaccionar los compuestos de plata **85** con  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Br}_2]$ , donde este último fue preparado de acuerdo al procedimiento informado para  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2]$ ,<sup>74</sup> para generar nuevos carbenos *N*-heterocíclicos fluorados de Pd(II) **86** (Esquema 27b).

De manera análoga al método A, también se prepararon otras sales de azolio **87** derivadas de 1-bencilimidazol y diferentes bromuros de bencilo fluorados disponibles comercialmente ( $\text{R}_2\text{Br}$ ). Para este propósito se utilizaron los bromuros de 4-fluorobencilo ( $_{4\text{F}}\text{BcBr}$ ), 2,6-difluorobencilo ( $_{2,6\text{F}}\text{BcBr}$ ), 3,4,5-trifluorobencilo ( $_{3,4,5\text{F}}\text{BcBr}$ ) y 2,3,4,5,6-pentafluorobencilo ( $_{\text{pF}}\text{BcBr}$ ). Posteriormente, el tratamiento con  $\text{Ag}_2\text{O}$  permitió obtener los compuestos NHC de plata(I) correspondientes **88** (Esquema 28a) que finalmente fueron transmetalados también con  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Br}_2]$  (Esquema 28b). Los compuestos de plata **88b-c** se prepararon *in situ* para la obtención de los compuestos de paladio **89b-c**.

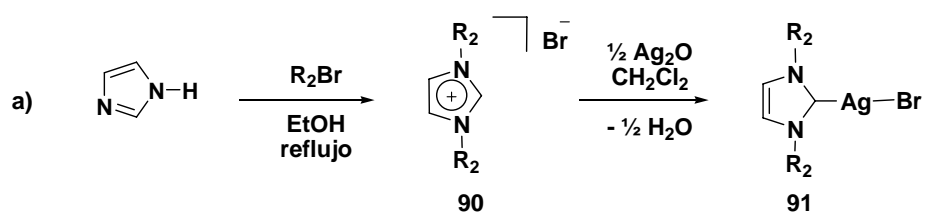


**Esquema 28.** a) Uso de 1-bencilimidazol y bromuros de bencilo mono, di, tri y pentafluorados para obtener compuestos NHC fluorados de Ag(I) (por simplicidad se utiliza el tipo *C-Ag-X* para describir las estructuras de plata **88**, pero no necesariamente pertenecen a esta clasificación). b) reacciones de transferencia con  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Br}_2]$  para generar carbenos *N*-heterocíclicos fluorados de Pd(II).

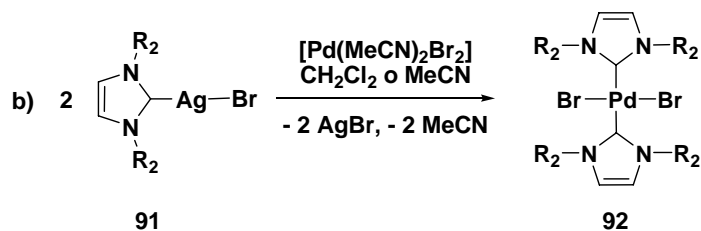


### Método B

Por otra parte, el método B consistió en la reacción de imidazol con dos equivalentes de alguno de los bromuros de bencilo fluorados ( $R_2Br$ ) mostrados anteriormente (Esquema 28). De esta manera, se prepararon sales de imidazolio simétricas con sustituyentes fluorados distintos **90**, que posteriormente se hicieron reaccionar con óxido de plata(I) para generar las especies **91** (Esquema 29a).



$R_2 = \text{a) } 4F\text{Bc, b) } 2,6F\text{Bc, c) } 3,4,5F\text{Bc, d) } pF\text{Bc}$



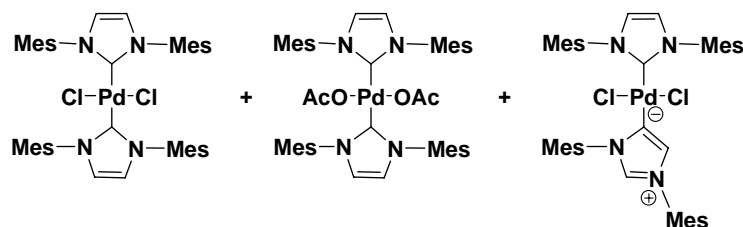
**Esquema 29.** Método B: a) uso de imidazol y  $R_2Br$  para la preparación de compuestos NHC fluorados de Ag(I) simétricos (por simplicidad se utiliza el tipo  $C-Ag-X$  para describir las estructuras de plata **91**, pero no necesariamente pertenecen a esta clasificación). b) reacciones de transferencia con  $[Pd(MeCN)_2Br_2]$  para generar carbenos  $N$ -heterocíclicos fluorados de Pd(II).

El procedimiento para preparar los carbenos  $N$ -heterocíclicos fluorados de paladio(II) simétricos **92**, de manera análoga a los compuestos **86** (Esquema 27b) y **89** (Esquema 28b), fue a partir de las reacciones de transferencia con los precursores NHC de plata(I) **91** correspondientes (Esquema 29b).

## *Discusión de Resultados*

### Antecedentes Experimentales

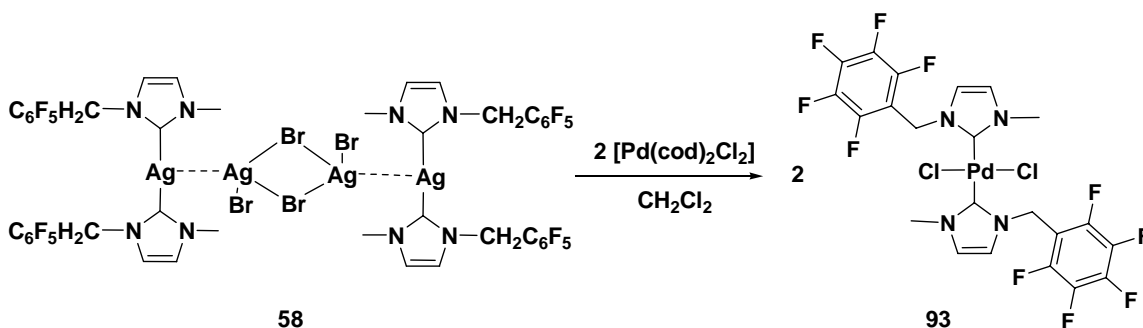
Los primeros resultados de este trabajo de investigación se originaron a partir de la idea de desarrollar una metodología eficiente para obtener compuestos organometálicos de paladio, basados en carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) que incluyeran sustituyentes fluorados. Bajo este esquema, obtenerlos mediante la reacción directa utilizando la sal de azolio en presencia de una base y el precursor metálico, lucía como un método plausible que podría dar buenos resultados. Sin embargo, las condiciones empleadas en esta metodología generalmente requieren de atmósfera inerte y un reflujo. Además se ha encontrado que al utilizar como precursor metálico el Pd(AcO)<sub>2</sub>, que en el seno de reacción puede actuar también como base para desprotonar la sal de azolio, éste puede dar lugar a la formación de varios productos, que incluyen a los aniones acetato y halógeno como ligantes coordinantes y especies coordinadas de forma inusual por la posición número cinco del heterociclo, como es el caso de la reacción con dos equivalentes del cloruro de 1,3-bis(Mes = 2,4,6-trimetilfenil)imidazolio (Figura 15).<sup>75</sup>



**Figura 15.** Mezcla de compuestos NHC de Pd(II) generados a partir de la sal de azolio y Pd(AcO)<sub>2</sub>.

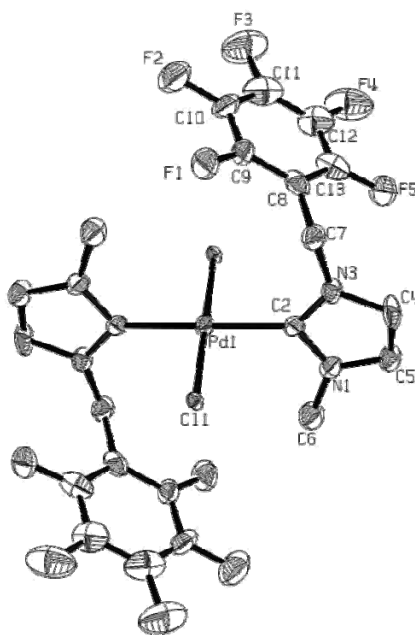
Tomando en cuenta estos inconvenientes, se descartó esta ruta y se decidió utilizar la metodología que involucra a los carbenos *N*-heterocíclicos de plata(I) como agentes de transferencia usando condiciones de reacción más suaves, para lo cual, se preparó en primer lugar el compuesto de plata **58** (Esquema 27a) a partir de la reacción entre Ag<sub>2</sub>O y la sal de azolio **84a** que proviene de metilimidazol y *p*-F<sub>3</sub>BcBr.<sup>43,44</sup>

La reacción de transferencia se llevó a cabo usando  $[\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  como precursor metálico a temperatura ambiente sin la necesidad de utilizar atmósfera inerte ni de aislar de la luz al matraz de reacción.\* De esta manera el experimento dio buenos resultados para la formación de **93** aunque en bajo rendimiento (Esquema 30).



**Esquema 30.** Primer experimento de transferencia usando **58** y  $[\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2]$ .

Fue posible obtener cristales del compuesto **93** adecuados para su difracción de rayos-X de monocristal. La estructura de este compuesto exhibe una relación *anti* y *trans* de los ligantes, unidos al paladio en una geometría plana cuadrada (Figura 16).

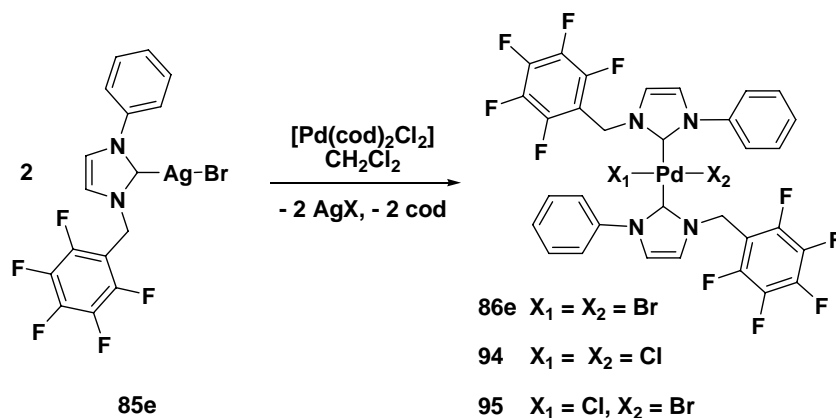


**Figura 16.** Diagrama ORTEP de la estructura de rayos-X del compuesto **93**.

\*Generalmente es necesario aislar de la luz a las reacciones que involucran el uso de algún derivado de plata, debido a que pueden ser fotosensibles y dar lugar a reacciones indeseables.

La geometría observada en la figura anterior está regida por los ángulos de enlace  $C_2-Pd-C_{2A}$  y  $Cl-Pd-Cl$ , ambos de  $180^\circ$ , donde los ligantes NHC se encuentran opuestos entre sí con una relación *anti*, ya que es el arreglo que ofrece menor repulsión entre ellos. La distancia de enlace  $C_2-Pd$  es de  $2.019(11) \text{ \AA}$ , la cual es ligeramente menor a la observada en carbenos *N*-heterocíclicos de Ag(I) e indica que existe un enlace más fuerte con el átomo de paladio. Otras distancias y ángulos de enlace se resumen en la Tabla 14 y serán revisados en la sección de carbenos *N*-heterocíclicos de Pd(II).

Posteriormente se realizó el experimento de transferencia con el compuesto de plata **85e**, que proviene de la reacción entre  $Ag_2O$  y la sal de azolio **84e** obtenida a partir de fenilimidazol y *p*-F<sub>5</sub>C<sub>6</sub>Br (Esquema 27a). Sin embargo, en este caso se logró aislar una mezcla de productos debido a la presencia de átomos de bromo y cloro en las materias primas (Esquema 31).



**Esquema 31.** Experimento de transferencia usando **85e** y  $[\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  que dio lugar a una mezcla de halógenos Cl y Br en los compuestos NHC de paladio(II)

La ampliación del espectro de masas  $\text{FAB}^+$  (Apéndice I) permitió observar a los iones moleculares que corresponden al compuesto diclorado ( $M^+$  826) **94**, al de ambos halógenos cloro y bromo ( $M^+$  870) **95**, y al dibromado ( $M^+$  913) **86e** (Figura 17). El

compuesto **95** se observa con las contribuciones isotópicas al ion molecular de ambos halógenos<sup>76</sup>  $M^+$ ,  $M^{+2}$  y  $M^{+4}$ , las cuales se presentan en  $m/z$  870, 872 y 874, respectivamente.

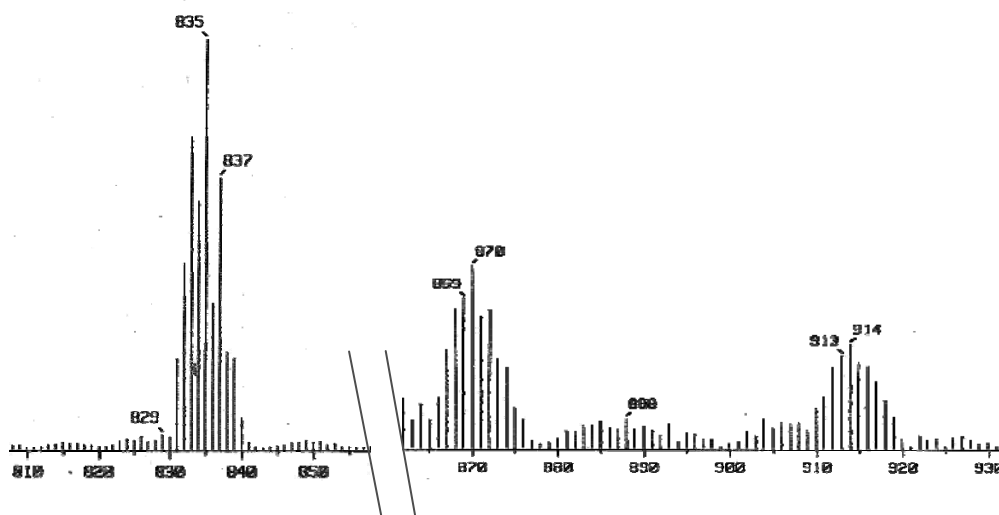
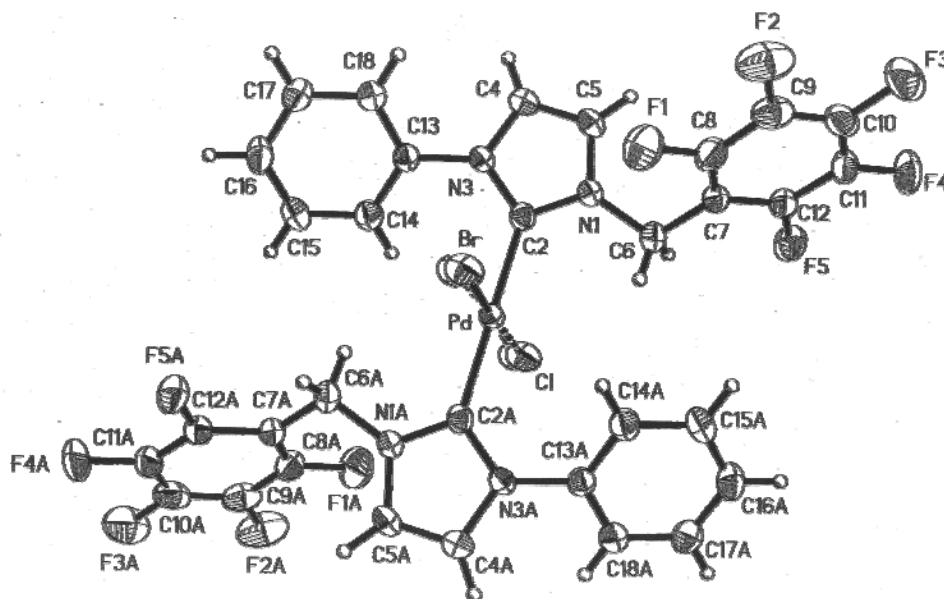


Figura 17. Ampliaciones del espectro de masas (FAB<sup>+</sup>) de la mezcla de compuestos **86e•94•95**

El análisis elemental (CHN) también permitió comprobar la existencia de dicha mezcla al comparar para el compuesto **95** los datos calculados (44.06, 2.08 y 6.44 %) con los experimentales obtenidos de la mezcla (44.65, 1.86 y 6.51%), por lo que fue posible inferir que este compuesto fue el de mayor proporción.

Por otra parte, también fue posible obtener un cristal adecuado para la difracción de rayos-X resultante de la mezcla de reacción, en cuya estructura se advierte la presencia de ambos halógenos coordinados al átomo de paladio (Figura 18). La estructura anterior, al igual que el compuesto **93** (Figura 16), presenta una geometría de plano cuadrado donde ambos ligantes NHC guardan una relación *anti* y *trans* entre sí. Los ángulos de enlace  $C_2-Pd-C_{2A}$  y  $X-Pd-X$  son de  $180^\circ$ , mientras que el ángulo  $C_2-Pd-X$  es de  $90.4(4)^\circ$  para  $X=Br$  y de  $89.6(4)^\circ$  para  $X=Cl$  (Tabla 14). La fórmula empírica

encontrada para este compuesto indica que existe una proporción 3% mayor de átomos de cloro en relación a los átomos de bromo. La distancia de enlace  $C_2-Pd$  es de 2.012(3) Å. Estos datos y otros valores importantes se resumen en la Tabla 14 y serán revisados en la sección de carbenos *N*-heterocíclicos de Pd(II).

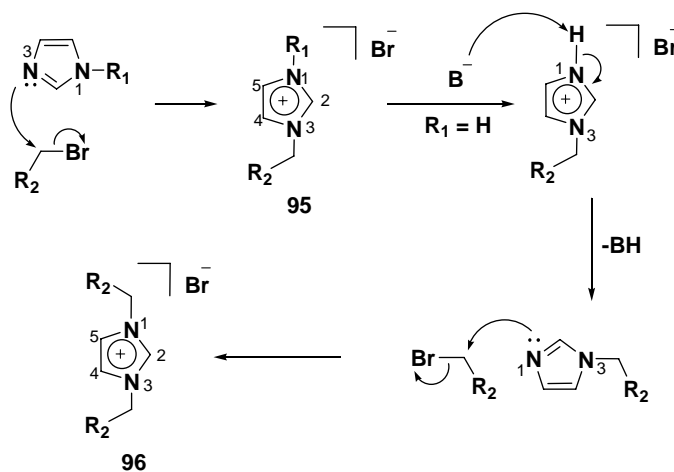


**Figura 18.** Diagrama ORTEP de la estructura de rayos-X (fórmula empírica Apéndice XIX  $C_{32}H_{18}Br_{0.97}Cl_{1.03}F_{10}N_4Pd$ ) que muestra ambos halógenos Br y Cl coordinados al paladio en la mezcla de compuestos **86e•94•95** obtenidos a partir de **85e** y  $[Pd(cod)Cl_2]$ .

Con base en estos resultados, se decidió obtener una materia prima de paladio que incluyera únicamente átomos de bromo para evitar el proceso de intercambio de halógenos en la reacción de transferencia, y cuyo uso y preparación no habían sido informados anteriormente: el bis(acetonitrilo)bromuro de paladio(II)  $[Pd(MeCN)_2Br_2]$ . Este precursor metálico fue obtenido a partir de  $PdBr_2$  en reflujo de acetonitrilo durante 18h y su uso permitió obtener excelentes resultados en las reacciones posteriores de transmetalación, ya que fue posible garantizar buenos rendimientos de estas especies.

### Sales de Azolio Fluoradas

Una vez establecida la metodología a seguir, el siguiente paso fue obtener una serie de sales de azolio que incluyeran sustituciones fluoroaromáticas, para lo cual se utilizaron específicamente bromuros de bencilo con distintos grados de fluoración, que van desde uno hasta cinco átomos de flúor. Usando estos compuestos se prepararon bromuros de imidazolio asimétricos, al introducir el sustituyente fluoroaromático a imidazoles *N*-sustituídos de alquilo o arilo como **84a-e** y **87a-d** mediante una reacción en diclorometano de 24 h a temperatura ambiente según el método A (Esquemas 27a y 28a). También se obtuvieron bromuros de imidazolio de forma simétrica, como los compuestos **90a-e** (Esquema 29a) con sustituciones fluoradas en ambos nitrógenos del imidazol al utilizar NaHCO<sub>3</sub> como base y dos equivalentes del compuesto fluorado correspondiente, en un reflujo de 24 h en EtOH, de acuerdo al método B. En el siguiente esquema se ilustra de forma general el proceso de formación de esta clase de compuestos:



Esquema 31. Generación de sales de imidazolio asimétricas **95** y simétricas **96**.

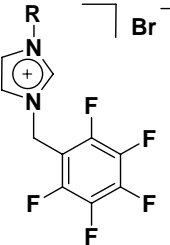
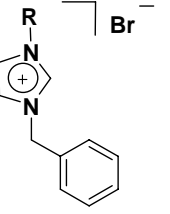
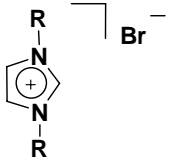
La reactividad del imidazol frente a halogenuros de alquilo es bien conocida: el imidazol utiliza un par electrónico libre de uno de los nitrógenos ( $:\text{N}^3$ ) para desplazar



al halógeno en una reacción de sustitución electrofílica tipo  $SN_2$ , dando como resultado una sal de imidazolio.<sup>23</sup> Si el imidazol está sustituido ( $R_1 \neq H$ ), ocurre la formación de sales de azolio asimétricas como el caso de la especie **95**, pero si no lo está ( $R_1 = H$ ), puede ocurrir una reacción subsecuente en la presencia de una base suave ( $B^-$ ), que al abstraer el protón sobre el nitrógeno ( $N^1$ ) promueve el segundo ataque nucleofílico hacia otro halogenuro de alquilo, lo cual da como resultado la especie simétrica **96**. (Esquema 31).

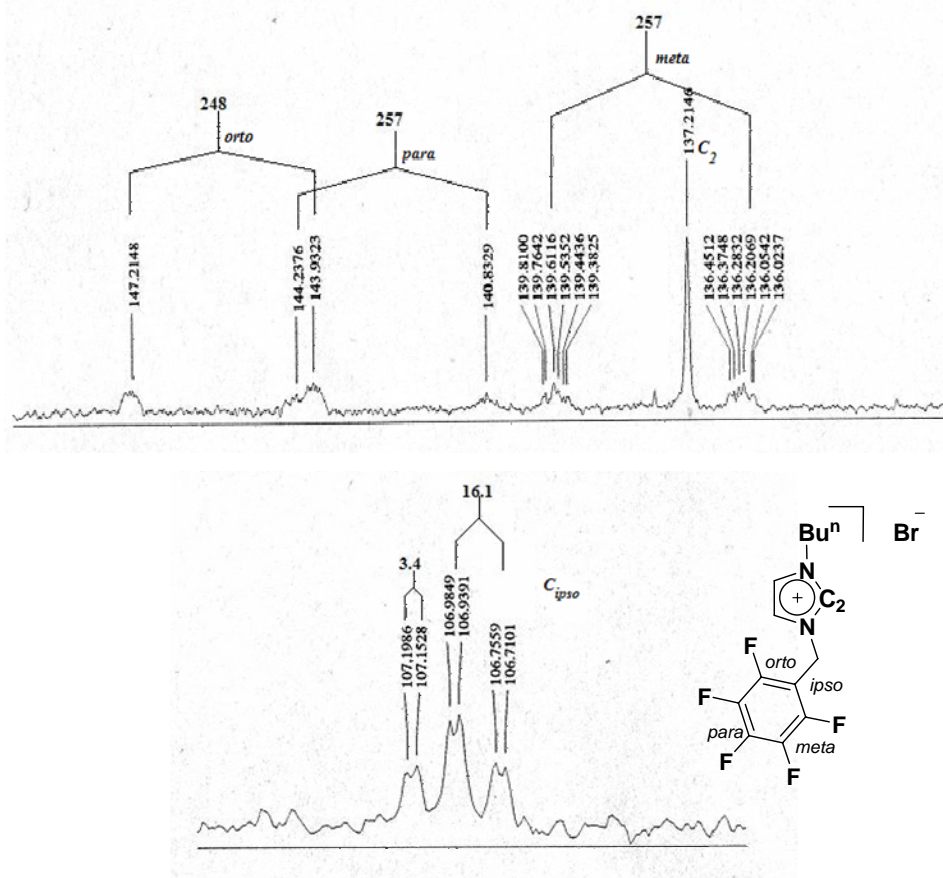
Para la caracterización de los compuestos **84a-e**, **87a-d** y **90a-d** se utilizaron técnicas como RMN  $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$  y  $^{19}F$ , espectrometría de masas EM-IE<sup>+</sup> y análisis elemental. Asimismo, para algunos de ellos fue posible determinar su estructura mediante la técnica de difracción de rayos-X de monocristal.

En general, en RMN de protón se observa un desplazamiento típico de sistemas que soportan una carga positiva, el cual consiste en un corrimiento a campo bajo de las señales de los hidrógenos cercanos a ésta. En este caso, las señales más desplazadas son  $C_2-H$ ,  $C_4-H$ , y  $C_5-H$  en las sales de imidazolio **95** y **96** (Esquema 31), siendo en el protón de  $C_2$  donde se acentúa este efecto, ya que esta señal, que comúnmente se presenta alrededor de 7 ppm en el compuesto neutro, aparece alrededor de 10 ppm. Esto indica que la carga básicamente se encuentra conjugada en el sistema  $N-CH-N$  y en un menor grado en las posiciones 4 y 5. Por otra parte, las señales de los sustituyentes en los nitrógenos también son afectadas, aunque en menor proporción, ya que los desplazamientos de metilenos y de posiciones bencílicas  $\alpha$  al heteroátomo ( $N-CH_2$ ), se desplazan alrededor de 0.5 ppm a campo bajo. En el apéndice II se muestra el espectro de RMN  $^1H$  de **84a** y en la Tabla 6 se resumen los desplazamientos químicos de  $C_2-H$  y  $N_1-CH_2$  de **84a-e**, **87a-d** y **90a-d**, los cuales pueden ser comparados con los valores informados y calculados  $C_2-H_{(N)}$  y  $N_1-CH_{2(N)}$  de algunos imidazoles  $N$ -sustituidos como compuestos neutros.

Compuesto	R	C <sub>2</sub> -H <sub>(N)</sub>	C <sub>2</sub> -H	N <sub>1</sub> -CH <sub>2(N)</sub>	N <sub>1</sub> -CH <sub>2</sub>	N <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub>
 <b>84</b>	<b>a</b> Me	7.51 <sup>18</sup>	10.27	3.75 <sup>18</sup>	5.73	4.02
	<b>b</b> Et	7.18, <sup>a</sup> 7.5 <sup>77</sup>	10.35	3.68, <sup>a</sup> 4.0 <sup>77</sup>	5.76	4.38
	<b>c</b> <i>n</i> Pr	7.36, <sup>a</sup> 7.48 <sup>78</sup>	10.45	3.79, <sup>a</sup> 3.88 <sup>78</sup>	5.84	4.30
	<b>d</b> <i>n</i> Bu	7.42 <sup>18</sup>	10.38	3.89 <sup>18</sup>	5.75	4.25
	<b>e</b> Ph	7.84 <sup>79</sup>	11.06	–	6.10	–
 <b>87</b>	<b>a</b> <sub>4F</sub> Bc	7.50, <sup>77</sup> 7.52 <sup>80</sup>	10.63	5.10, <sup>77</sup> 5.18 <sup>80</sup>	5.60	5.53
	<b>b</b> <sub>2,6F</sub> Bc	7.50, <sup>77</sup> 7.52 <sup>80</sup>	10.64	5.10, <sup>77</sup> 5.18 <sup>80</sup>	5.68	5.61
	<b>c</b> <sub>3,4,5F</sub> Bc	7.50, <sup>77</sup> 7.52 <sup>80</sup>	10.68	5.10, <sup>77</sup> 5.18 <sup>80</sup>	5.75	5.50
	<b>d</b> <sub>pF</sub> Bc	7.50, <sup>77</sup> 7.52 <sup>80</sup>	10.48	5.10, <sup>77</sup> 5.18 <sup>80</sup>	5.78	5.59
 <b>90</b>	<b>a</b> <sub>4F</sub> Bc	7.58 <sup>b</sup>	10.46	5.06 <sup>b</sup>	5.50	5.50
	<b>b</b> <sub>2,6F</sub> Bc	7.73 <sup>b</sup>	10.45	5.20 <sup>b</sup>	5.65	5.65
	<b>c</b> <sub>3,4,5F</sub> Bc	7.58 <sup>b</sup>	9.51	5.14 <sup>b</sup>	5.47	5.47
	<b>d</b> <sub>pF</sub> Bc	7.41 <sup>b</sup>	9.66	5.12 <sup>b</sup>	5.70	5.70

**Tabla 6.** Desplazamientos químicos (ppm) para C<sub>2</sub>-H y N-CH<sub>2</sub> de RMN <sup>1</sup>H de **84a-e**, **87a-d** y **90a-d**; <sub>(N)</sub> relativo al compuesto neutro o imidazol *N*-sustituido; <sup>a</sup> valores obtenidos en este trabajo; <sup>b</sup> valores calculados con ACDLabs/HNMR Predictor v 5.11.

En RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , las sales de azolio presentan un desplazamiento de  $C_2$  alrededor de 137.0 ppm y no se presenta un corrimiento significativo a campo bajo en relación al compuesto neutro. Por otra parte, también es posible observar como señales dobles, en el caso de las especies con funciones pentafluoradas (**84a-e**, **87d**, **90d**), a los carbonos unidos a flúor de las posiciones *orto*, *meta* y *para* con un acoplamiento  $J_{CF}$  alrededor de 250 Hz. El carbono *ipso* también puede observarse alrededor de 107.0 ppm, y generalmente presenta la multiplicidad de un triple de dobles, que corresponde al acoplamiento  $J_{CF}$  a dos y tres enlaces de distancia. Esta información permite corroborar la información obtenida mediante RMN  $^{19}\text{F}$  que revisaremos más adelante. En la siguiente figura se muestra una ampliación del espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Apéndice III) del compuesto **84d** donde se ilustran las señales en cuestión y las constantes de acoplamiento correspondientes (Figura 19).



**Figura 19.** Ampliación del espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **84d** mostrando: (arriba) las señales correspondientes a  $C_{orto}$ ,  $C_{para}$ ,  $C_{meta}$  y  $C_2$  (abajo) señal td correspondiente al  $C_{ipso}$ .

En la siguiente tabla se resumen los desplazamientos químicos de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **84a-e**, **87a-d** y **90a-d** para  $\text{C}_2$ , C-F de posiciones *orto*, *para*, *meta*, y carbono *ipso* (Tabla 7).

Compuesto	$\text{C}_2$	CF <i>orto</i> ( $^1J_{\text{CF}}$ )	CF <i>para</i> ( $^1J_{\text{CF}}$ )	CF <i>meta</i> ( $^1J_{\text{CF}}$ )	C <i>ipso</i> ( $^1J_{\text{CF}}$ )
<b>84a</b>	137.7	145.7 (248)	-	137.9 (256)	106.9 ( $^2$ 20.7)
<b>84b</b>	137.0	145.6 (252)	-	137.9 (254)	107.0 ( $^2$ 17.3)
<b>84c</b>	137.5	145.6 (250)	-	138.0 (257)	107.0 ( $^2$ 17.3)
<b>84d</b>	137.2	145.6 (248)	142.5 (257)	137.9 (257)	107.0 ( $^2$ 16.1)
<b>84e</b>	136.6	145.7 (263)	161.4 (249)	-	106.9 (-)
<b>87a</b>	136.3	-	-	-	128.9 ( $^4$ 3)
<b>87b</b>	136.8	160.9 (252)	140.2 (254)	-	109.0 ( $^2$ 19.6)
<b>87c</b>	136.8	-	-	151.2 (252)	129.8 (-)
<b>87d</b>	136.8	144.9 (256)	163.1 (249)	-	106.4 ( $^2$ 25.6)
<b>90a</b>	136.3	-	-	-	129.0 (-)
<b>90b</b>	137.6	161.3 (252)	139.5 (250)	-	109.1 ( $^2$ 18.5)
<b>90c</b>	137.5	-	-	150.8 (248)	132.1 ( $^3$ 8)
<b>90d</b>	138.2	145.8 (249)	-	137.7 (246)	108.5 ( $^2$ 20.7)

**Tabla 7.** Desplazamientos químicos (ppm) para  $\text{C}_2$ , CF *orto*, *para*, *meta*, y C *ipso* de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **84a-e**, **87a-d** y **90a-d**.

En la tabla anterior se observa que el desplazamiento químico del carbono *ipso* alrededor de 107.0 ppm depende fuertemente del acoplamiento con flúor a dos enlaces de distancia  $^2J_{CF}$  (cerca de 20 Hz), ya que a tres o cuatro enlaces, como ocurre en el caso de las especies **87a**, **87c**, **90a** y **90c**, esta señal se presenta alrededor de 130.0 ppm, sin alejarse mucho del valor informado para bencilimidazol (136.2 ppm).<sup>80</sup> Esta situación establece claramente que existe un efecto inductivo de los átomos de flúor en las posiciones *orto* hacia este carbono, lo cual provoca que se desplace a campo alto.

En RMN  $^{19}F$ , para el caso de las especies con funciones pentafluoradas **84a-e**, **87d** y **90d**, típicamente se observan tres grupos de señales, una para cada átomo de flúor de acuerdo a su posición en el anillo y aparecen en el mismo orden que los carbonos de las mismas posiciones en RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (Figura 19). El compuesto **84e** presenta en su espectro de flúor (Apéndice IV) una señal de multiplicidad dd centrada en  $-139.3$  ppm que corresponde a los átomos de flúor de las posiciones *orto*, con acoplamientos a tres y cuatro enlaces de distancia de 22.5 y 6 Hz respectivamente; una señal triple para flúor de posición *para* en  $-148.6$  ppm, con una constante de acoplamiento de 22.5 Hz; y por último, una señal múltiple centrada en  $-158.4$  ppm para átomos de flúor en posición *meta* (Figura 20).

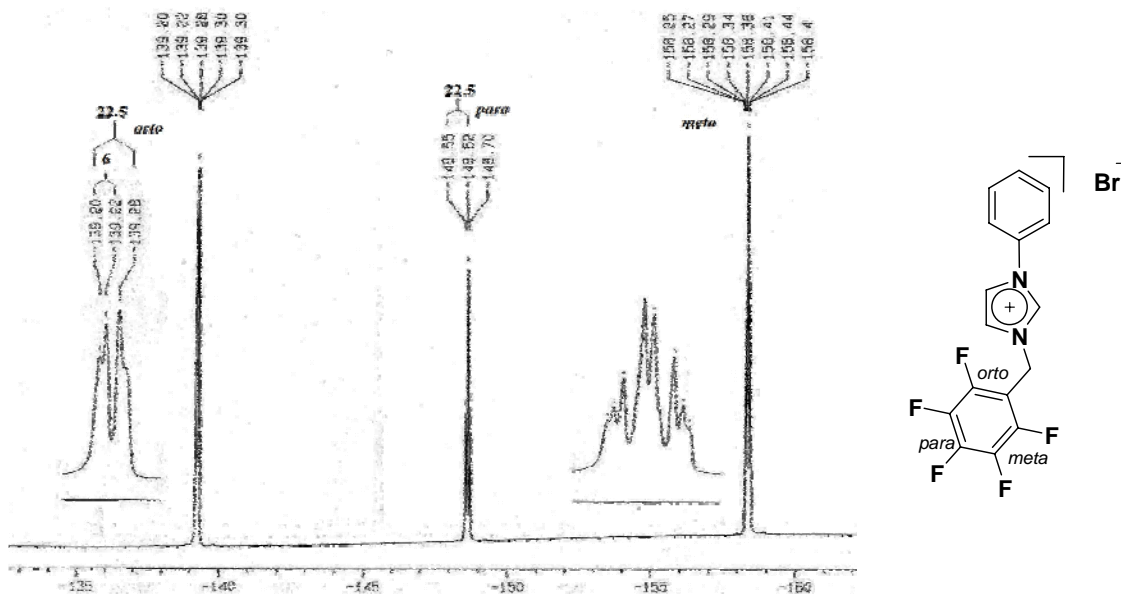


Figura 20. RMN  $^{19}F$  de **84e** mostrando tres grupos de señales para F *orto*, *para* y *meta*.

En el caso de las especies con funciones monofluoradas (**87a** y **90a**) y difluoradas (**87b** y **90b**), en RMN  $^{19}\text{F}$  se presenta una señal múltiple, debido al acoplamiento con los protones restantes del anillo. Para especies monofluoradas en la posición *para* del anillo, el espectro del compuesto **90a** (Apéndice V) presenta una señal séptuple en  $-110.6$  ppm. Para las especies de funciones difluoradas en la posición *orto* del anillo, se presenta una señal triple en  $-112.8$  ppm con una constante de acoplamiento  $^3J_{FH} = 8.5\text{Hz}$  como en el espectro del compuesto **87b** (Apéndice VI) (Figura 21).

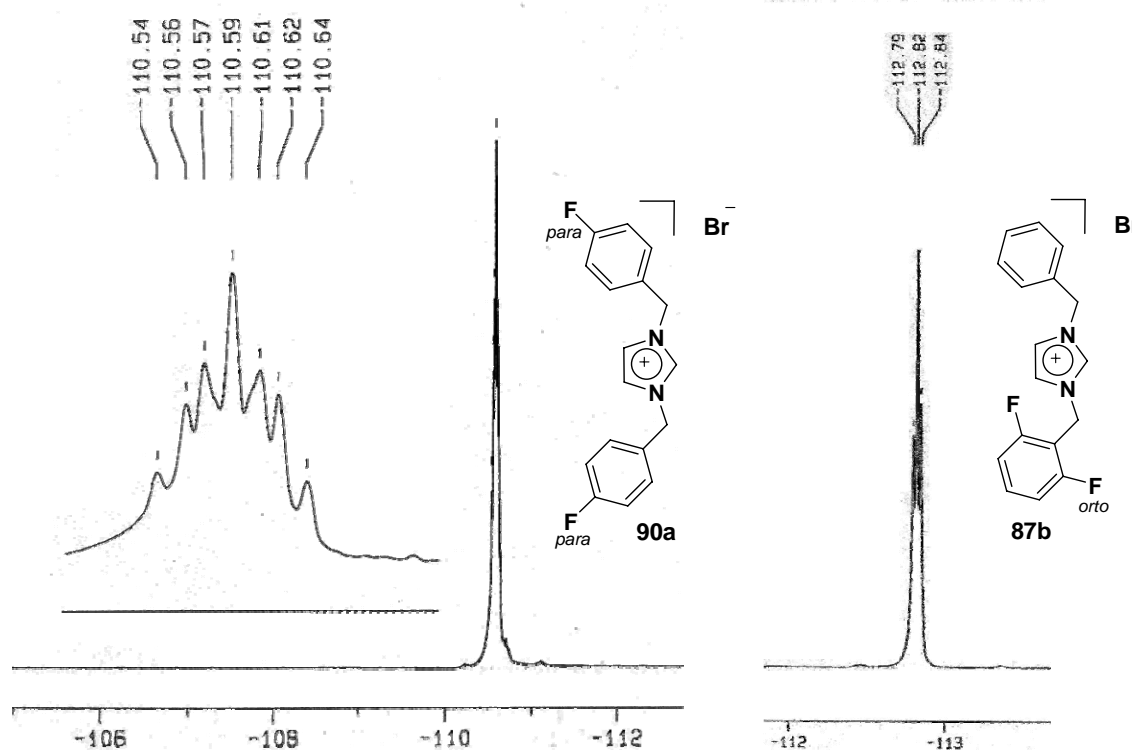


Figura 21. Señales en RMN  $^{19}\text{F}$ : séptuple de **90a** y triple de **87b**.

Por último, en el caso de las especies con funciones trifluoradas (**87c** y **90c**), se presentan dos tipos de señales que corresponden a los átomos de flúor en posiciones *meta* y *para*. El fluoscierda multiplicidad de acuerdo al acoplamiento con protón. En la Figura 22 se muestra el espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  de **87c** (Apéndice VII).

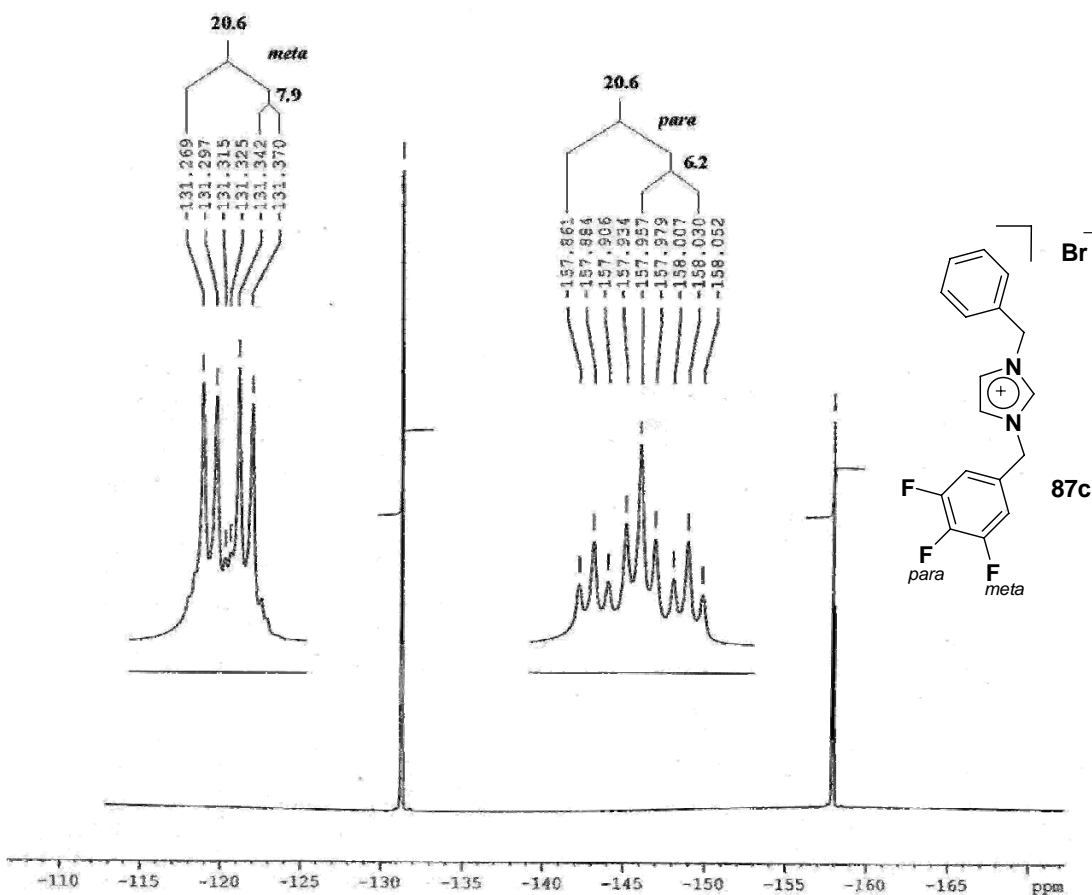


Figura 22. RMN  $^{19}\text{F}$  del compuesto 87c.

En  $-131.3$  ppm se observa una señal de multiplicidad dd, la cual corresponde a los átomos de flúor de las posiciones *meta*, como lo indica la integración de la misma, con una proporción 2:1 respecto a la señal de flúor en *para*, la cual presenta constantes de acoplamiento  $^3J_{FF} = 20.6$  Hz y  $^3J_{FH} = 8$  Hz. Asimismo, la señal de multiplicidad tt centrada en  $-157.9$  ppm, corresponde al átomo de flúor de la posición *para*, la cual presenta constantes de acoplamiento  $^3J_{FF} = 20.6$  Hz y  $^4J_{FH} = 6.2$  Hz. El espectro de la sal de azolio simétrica 1,3-bis(3,4,5-trifluorobencil)-imidazolio **90c** presentó un patrón similar.

En el caso de la espectrometría de masas de sales de azolio, se han utilizado técnicas de ionización como FAB<sup>+</sup> y IES, que generalmente permiten observar a la especie cargada positivamente, es decir, el catión de imidazolio sin el halogenuro [M-Br]<sup>+</sup>.<sup>81</sup> En este trabajo se emplearon las técnicas de ionización positiva FAB<sup>+</sup> e IE<sup>+</sup>: el compuesto **87d** fue identificado por la técnica FAB<sup>+</sup> (Apéndice VIII), donde fue posible observar [M-Br]<sup>+</sup> como pico base en m/z 339, además de [M•Br]<sup>+</sup> en m/z 419 (ampliación) que corresponde al peso molecular, con una abundancia relativa cercana a 2% (Figura 23).

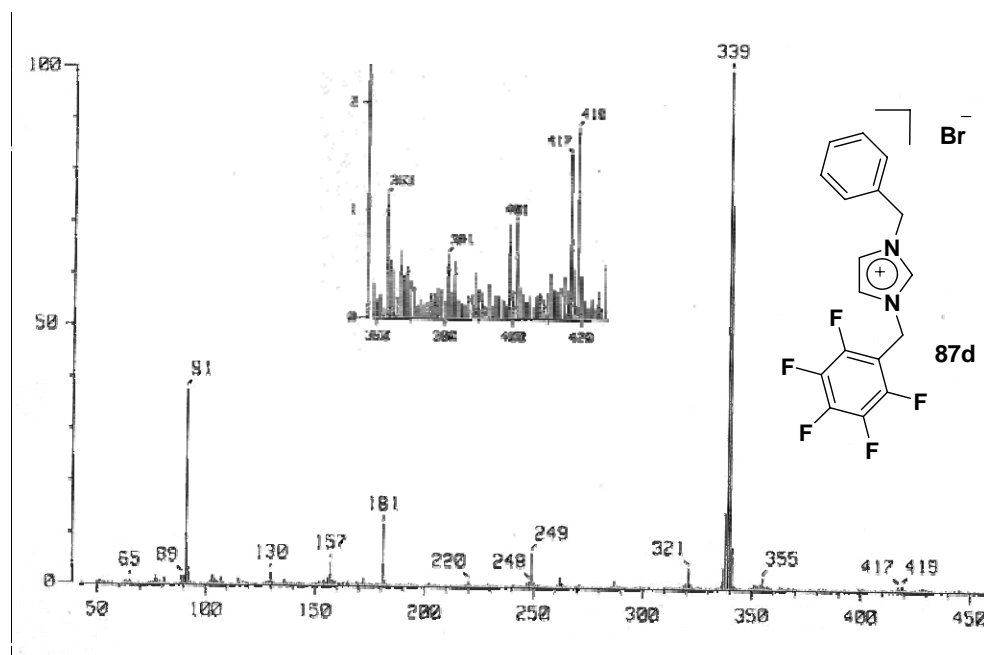


Figura 23. EM-FAB<sup>+</sup> del compuesto **87d**.

Para las sales de azolio **84e**, **87b**, **87d**, **90b** y **90d**, fue posible obtener cristales adecuados para su difracción de rayos-X, mediante la técnica de evaporación lenta de una disolución saturada de estos compuestos, usando mezclas de disolventes tal y como se describe en la parte experimental. Las estructuras obtenidas se muestran en la Figura 24 y los datos cristalográficos se resumen en el apéndice IX.



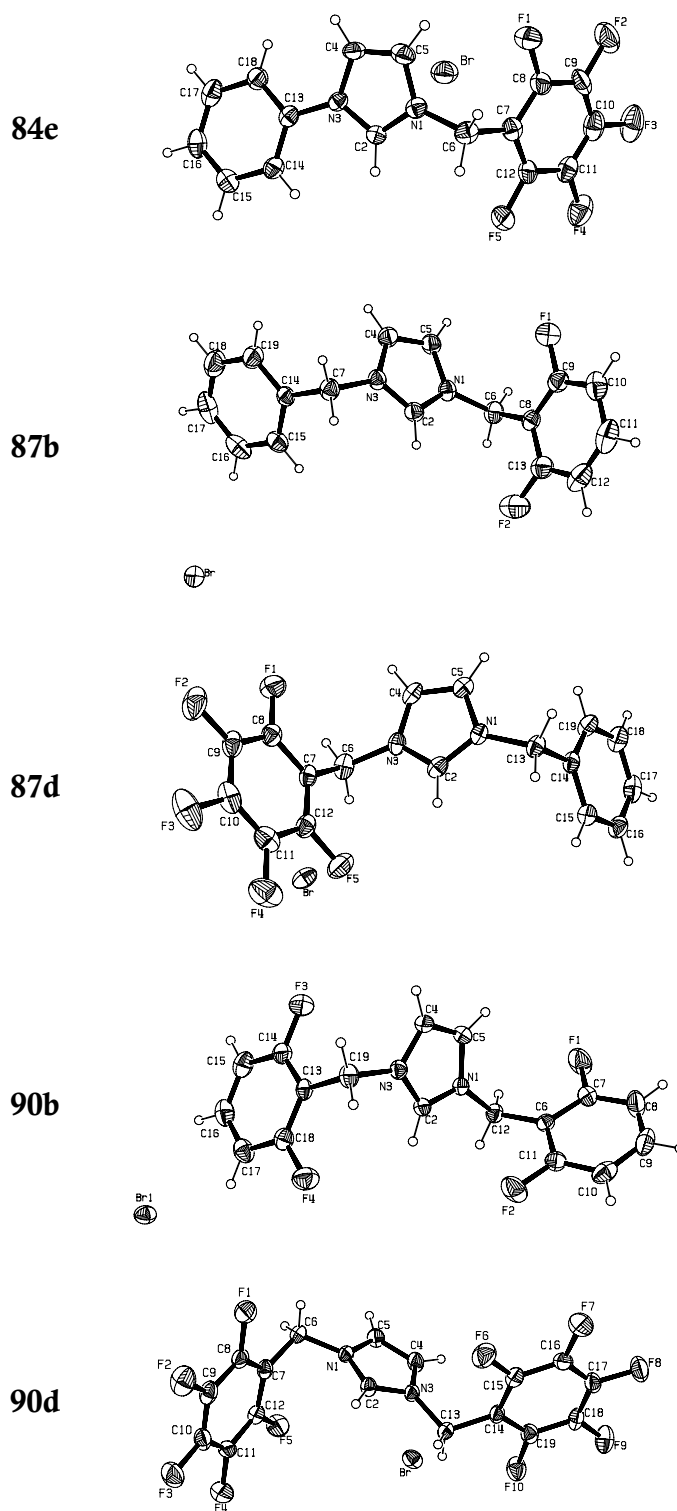


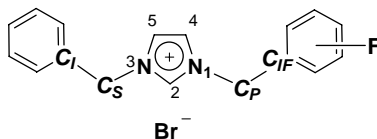
Figura 24. Estructuras de rayos-X de los compuestos 84e, 87b, 87d, 90b y 90d.

Algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados para estos compuestos, se resumen en la tabla siguiente (Tabla 8) y son comparables con los datos informados en la literatura.<sup>82</sup> Los valores encontrados para el ángulo de enlace  $N_1-C_2-N_3$  de estas estructuras, que se encuentran entre 108.6 y 109.8°, son consistentes para heterociclos de imidazol que soportan una carga positiva (alrededor de 108°). Las especies neutras presentan este ángulo en un intervalo ligeramente mayor de 111-113°.<sup>82</sup>

<sup>a</sup> Compuesto	84e <i>p</i> F <sub>2</sub> BcPhImBr	87b <i>2,6</i> F <sub>2</sub> BcBcImBr	87d <i>p</i> F <sub>2</sub> BcBcImBr	90b bis <sub>2,6</sub> F <sub>2</sub> BcImBr	90d bis <sub><i>p</i></sub> F <sub>2</sub> BcImBr
	Distancias de Enlace				
$N_1-C_2$	1.309(5)	1.329(3)	1.296(6)	1.322(3)	1.314(3)
$N_1-C_5$	1.373(6)	1.367(3)	1.364(6)	1.375(3)	1.371(4)
$N_1-C_P$	1.472(6)	1.476(3)	1.487(5)	1.470(3)	1.465(3)
$C_2-N_3$	1.330(5)	1.315(3)	1.315(7)	1.330(3)	1.326(4)
$N_3-C_4$	1.376(5)	1.358(3)	1.365(6)	1.373(3)	1.368(4)
$N_3-C_5$	1.438(5)	1.477(3)	1.485(7)	1.475(3)	1.459(4)
$C_4-C_5$	1.335(7)	1.342(4)	1.331(6)	1.336(4)	1.340(4)
$C_P-C_{IF}$	1.507(6)	1.496(4)	1.507(7)	1.507(4)	1.498(4)
$C_S-C_I$		1.493(4)	1.517(5)	1.505(4)	1.498(4)
	Ángulos de Enlace				
$N_1-C_2-N_3$	109.3(4)	108.6(2)	109.8(4)	108.4(2)	109.2(3)

**Tabla 8.** Ángulos(°) y distancias de enlace (Å) seleccionados de algunas sales de azolio fluoradas. <sup>a</sup> $C_S$  es el átomo de carbono del sustituyente unido al átomo de nitrógeno,  $C_P$  es el átomo de carbono de metileno puente al anillo fluorado, y  $C_{IF}$  es el átomo de carbono *ipso* del anillo fluorado, y  $C_I$  es el átomo de carbono *ipso* del sustituyente.

De acuerdo con los datos de esta tabla, es posible hacer algunas inferencias respecto a la influencia que podrían tener los átomos de fluor sobre las distancias de enlace de átomos cercanos a éstos, para lo cual se presenta la estructura siguiente:



Las distancias de enlace  $C_P-C_{IF}$  y  $C_S-C_{IS}$  permiten distinguir que para el compuesto **87b**, no existe un acortamiento en el enlace del metileno unido al anillo fluorado (1.496(4) Å) cuando se le compara con el metileno del sustituyente opuesto (1.496(4)

Å), donde la única diferencia entre ellos son dos átomos de fluor a tres enlaces de distancia. Por otra parte, en el compuesto **87d** donde  $C_P$  está unido a un anillo pentafluorado, la diferencia entre los enlaces  $C_P-C_{IF}$  y  $C_S-C_{IS}$  es de apenas 1 pm, lo cual no refleja un efecto importante en relación al grado de fluoración de los anillos. Tampoco se presentan diferencias importantes en las distancias de enlace  $N_I-C_P$  y  $N_3-C_S$  en todos los compuestos. Estos valores indican que los átomos de fluor en los sustituyentes de las sales de azolio, no ejercen un efecto que se manifieste en las distancias de enlace de sus átomos vecinos.

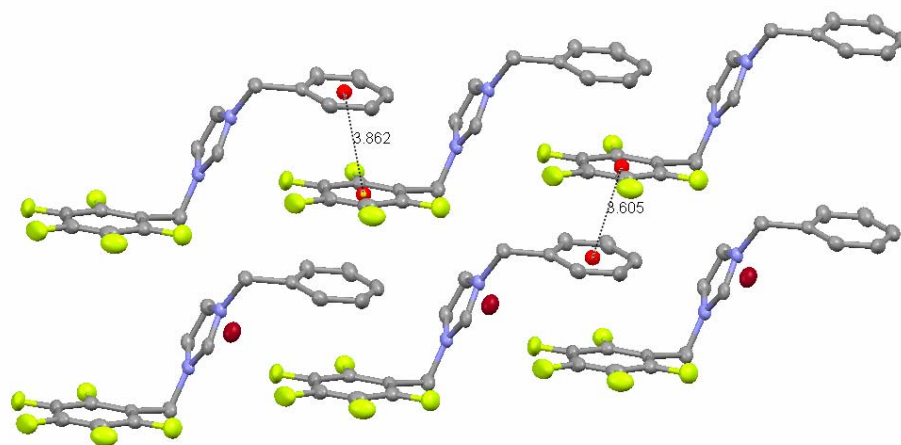
Sin embargo, las propiedades electrónicas de los anillos aromáticos que sustituyen ambos nitrógenos del compuesto **87d**, le confieren características estructurales de autoensamblaje muy interesantes, de las que hablaremos brevemente a continuación.<sup>14</sup>

En los últimos años, las interacciones aromáticas entre unidades arilo y perfluoroarilo han atraído gran interés y han sido ampliamente estudiadas desde que Patrick y Prosser demostraron que una mezcla 1:1 de benceno y hexafluorobenceno forma un sólido que funde a 24 °C.<sup>83</sup> En contraste con los cristales individuales de los componentes, donde dominan interacciones en forma de T (cara-extremo), estas interacciones son cara-cara, donde las moléculas de benceno y hexafluorobenceno forman columnas infinitas de forma alternada.

Estudios cristalográficos de complejos 1:1 con el sintón  $Ar-Ar^F$  exhiben el mismo patrón alternado.<sup>84</sup> El arreglo resultante ha sido atribuido a una interacción cuadrupolar entre los anillos aromáticos ricos en densidad electrónica ( $Ar$ ) con los deficientes de la misma ( $Ar^F$ ).<sup>85</sup> La energía calculada para esta interacción en benceno y hexafluorobenceno, oscila entre 3.7 y 4.7 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>86</sup> Las propiedades de la interacción  $Ar-Ar^F$  la han convertido en un sintón muy interesante en ingeniería de cristales, ya que es tan fuerte como los enlaces de hidrógeno más fuertes, y hoy en día es muy importante en áreas como química, bioquímica y ciencia de materiales.<sup>86</sup>

El compuesto **87d** también pertenece a esta clase de compuestos y de manera fortuita, fueron encontradas interacciones Ar–Ar<sup>F</sup> en su arreglo supramolecular,<sup>87</sup> como resultado de la exploración de diversas funciones aromáticas y fluoroaromáticas en el imidazol y la posterior cristalización de estos sistemas, constituidos en sales de imidazolio cuyas estructuras se muestran en la Figura 24.

Los sustituyentes bencilo y pentafluorobencilo sobre los nitrógenos de la sal de azolio **87d**, inducen un arreglo infinito de forma alternada en las unidades de repetición, con interacciones asimétricas entre sus centroides a dos diferentes distancias, 3.605 y 3.862 Å (Figura 25), muy cercanas a las del sistema benceno-hexafluorobenceno de 3.77 Å.<sup>86a</sup>



**Figura 25.** Arreglo supramolecular asimétrico en 3D de *pF*-**BcBcImBr 87d**. En color verde los átomos de F, en azul los átomos de N, en color rojo oscuro los átomos de Br y en color rojo claro los centroides.

Este tipo de interacción no había sido estudiada anteriormente en sistemas de compuestos con carga, como lo son las sales de azolio discutidas anteriormente. El estudio de este sintón en compuestos NHC de diversos metales como Cu(II), Au(I), Pd(II), Pt(II), Rh(III) y Ru(II), actualmente es del interés de nuestro grupo de investigación.

### *Carbenos N-Heterocíclicos Fluorados de Ag(I)*

En relación a los compuestos NHC fluorados de Ag(I), obtenidos a partir de las sales de azolio ya descritas (Métodos A y B), se hablará ahora de la caracterización de estos compuestos, con el fin de establecer cuál es su clase estructural y cuáles son sus propiedades espectroscópicas más sobresalientes. Estos compuestos fueron caracterizados mediante RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$ , EM-FAB<sup>+</sup> y análisis elemental.

Generalmente se emplea RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para caracterizar carbenos *N*-heterocíclicos de plata, sin embargo, es importante considerar que, si bien es posible verificar la metalación de la sal de azolio toda vez que en RMN  $^1\text{H}$  no se observa el protón  $C_2\text{-H}$ , también puede ocurrir un intercambio H/D cuando se utilizan disolventes deuterados próticos, lo cual conduce eventualmente a la descomposición del complejo NHC al formarse la sal de azolio correspondiente.<sup>5,88</sup> Debido a esta situación, la información que proporciona la RMN  $^{13}\text{C}$  tiende a ser más confiable y definitiva, respecto a la naturaleza del enlace *NHC-Ag* en disolución.

La plata, por naturaleza consta de dos isótopos que son activos en RMN,  $^{107}\text{Ag}$  y  $^{109}\text{Ag}$ , con abundancias relativas de 51.839(7)% y 48.161(7)% respectivamente, ambos con un espín  $I = 1/2$ , de manera que la multiplicidad que se espera para  $C_2\text{-Ag}$  sería un doble de dobles (dd), en función de las constantes de acoplamiento de  $C_2$  con cada isótopo. Sin embargo, este acoplamiento se ha observado solamente en algunos compuestos ya que la mayoría no lo exhiben, y sólo presentan una señal ancha o fina, incluso en muchos casos no se presenta alguna señal para el carbeno.<sup>5</sup> Se ha encontrado que la apariencia de la señal es dependiente de la concentración del complejo de plata, de manera que con muestras diluidas se observan señales finas, mientras que con muestras concentradas se observan señales anchas.<sup>29a</sup>

Por otra parte, Lin y colaboradores propusieron que la ausencia del patrón de multiplicidad esperado se debe a un comportamiento dinámico de estos compuestos en disolución, descrito por un intercambio en el que coexisten las especies  $[\text{Ag}(\text{NHC})\text{X}]$  y  $[\text{Ag}(\text{NHC})_2]^+[\text{AgX}_2]^-$  el cual resulta en un equilibrio dinámico en función de la escala de tiempo de la RMN. Cuando el intercambio es rápido, las señales coalescen en una ancha, y si es más rápido aún, la señal será fina. Para el caso de sistemas estáticos o con un equilibrio dinámico lento, se observará la multiplicidad esperada.<sup>28</sup>

El desplazamiento químico de  $C_2\text{-Ag}$  en RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos NHC fluorados de plata(I) estudiados, fue encontrado alrededor de 180 ppm (Tabla 9), lo cual es consistente con los valores más comunes encontrados en la literatura, aunque de acuerdo a la naturaleza de los ligantes NHC, este valor puede variar entre 163 y 234 ppm.<sup>5</sup>

(NHC)Ag(I)	85a	85b	85c	85d	85e	88b	88d	91b	91c	91d
$C_2\text{-Ag}$	180.4	180.5	180.8	180.8	180.9	181.3	181.0	181.4	182.1	181.8

**Tabla 9.** Desplazamientos químicos (ppm) para  $C_2\text{-Ag}$  en RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de las especies (NHC)Ag(I).

Para todos los casos se observaron señales finas, de modo que el comportamiento dinámico en disolución postulado por Lin podría estar presente. Este fenómeno bien podría explicar porque estos complejos se descomponen con el paso del tiempo, ya que en estado sólido tienden a ser muy estables, incluso si son expuestos a la luz.

En RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , también es posible verificar las señales correspondientes a carbonos unidos a flúor, ya que se presentan de manera similar a las sales de azolio como se observa en la Figura 27, por ello no serán revisadas.

En la Figura 26 se muestra la ampliación del espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **85a** (Apéndice X) donde se observa, entre otras señales importantes, la señal de  $C_2\text{-Ag}$  en 180.4 ppm.

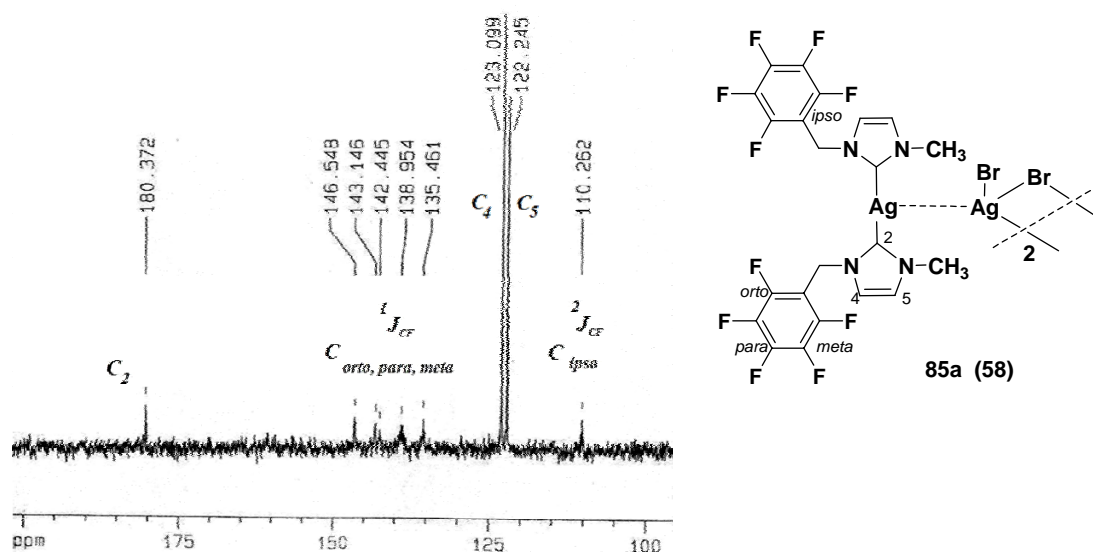


Figura 26. RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **85a** para  $C_2$ -Ag,  $C$ -F (*orto*, *para*, *meta*),  $C_4$ ,  $C_5$  y  $C_{ipso}$ .

El compuesto **85a** se analizó mediante un experimento DEPT 135 en RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Apéndice XI), con el propósito de establecer el desplazamiento químico de  $\text{N}-\text{CH}_2$  y  $\text{N}-\text{CH}_3$ . Este experimento permite observar carbonos de metileno  $\text{CH}_2$  como señales negativas, y como positivas, las señales para metilos  $\text{CH}_3$  y metinos  $\text{CH}$ .<sup>89</sup>

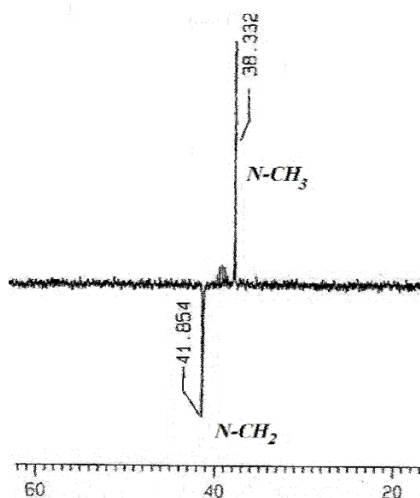


Figura. 27. DEPT 135 en RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **85a**.

En la figura anterior se muestra una ampliación del espectro del experimento, en el cual se observa que  $\text{N}-\text{CH}_2$  se presenta en 41.8 ppm y  $\text{N}-\text{CH}_3$  en 38.3 ppm (Figura 27).

De esta forma fue posible asignar las mismas señales para la sal de azolio **84a** y para el compuesto de paladio **86a**. Sin embargo, este experimento no habría sido útil para el resto de los compuestos que poseen grupos metileno unidos a ambos nitrógenos del heterociclo, los cuales son distintos entre sí. Por ello, la asignación de estas señales para los compuestos asimétricos **84b-d**, **85b-d**, **86b-d**, **87d**, **88d**, y **89d**, se utilizó un programa de predicción de RMN. En el caso de compuestos con anillos de menor grado de fluoración, la diferencia entre tales metilenos en ocasiones no es notable, por lo que las señales en cuestión se asignaron indistintamente.

La RMN  $^{19}\text{F}$  de estos compuestos también es consistente con las estructuras propuestas para estas especies y tampoco serán revisadas, ya que no presentan variaciones importantes en relación a las señales observadas para las sales de azolio.

La espectrometría de masas por su parte, no es una herramienta muy precisa en la caracterización de carbenos *N*-heterocíclicos de plata(I), ya que arreglos de diversas clases en el estado sólido presentan rearrreglos en fase gaseosa una vez que son sometidos a la ionización. Este fenómeno se ha presentado cuando se han empleado, entre otras técnicas, EM-FAB<sup>+</sup> y IES. Mediante ésta última, Danopoulos y colaboradores observaron que especies del tipo  $[\text{Ag}(\text{NHC})\text{X}]$  y  $[\text{Ag}(\text{NHC})\text{X}]_2$  en estado sólido, generan biscarbenos  $[\text{Ag}(\text{NHC})_2]^+$  en fase gaseosa.<sup>29a</sup> Utilizando la técnica FAB<sup>+</sup>, es posible observar tanto la especie biscarbeno, como el monocarbeno sin halógeno  $[\text{Ag}(\text{NHC})]^+$  y la sal de azolio correspondiente.<sup>52</sup>

La espectrometría de masas de los compuestos NHC fluorados de plata(I), fue obtenida mediante la técnica FAB<sup>+</sup> y en el caso del compuesto **91d**, se observan los fragmentos de: la especie biscarbeno  $[\text{Ag}(\text{NHC})_2]^+$  en  $m/z$  963, con una abundancia relativa de 44%; la especie monocarbeno  $[\text{AgNHC}]^+$  en  $m/z$  535, con 28% de abundancia relativa; el catión  $[\text{NHC}\cdot\text{H}]^+$  de la sal de azolio en  $m/z$  429 como pico base; y por último, como fragmento característico de especies con sustituyentes



pentafluorobencilo, el ion pentafluorotropilio  $[C_7H_2F_5]^+$  en  $m/z$  181, con una abundancia relativa de 61% (Figura 28).

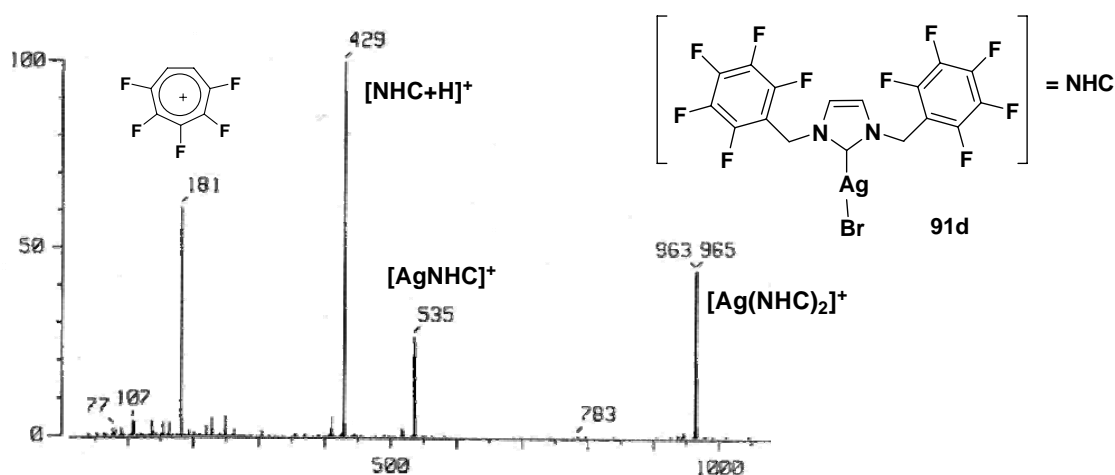


Figura 28. MS-FAB<sup>+</sup> del compuesto 91d.

Este fenómeno fue reproducible para todos los compuestos de plata (Tabla 10). En la espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> de los compuestos 85a y 91b (Apéndices XII y XIII), se observa el patrón de fragmentación descrito con anterioridad.

(NHC)Ag(I)	$[M_2-AgBr_2]^+$	$[M^+-Br]^+$	$[M-AgBr]^+$
	o $[Ag(NHC)_2]^+$	o $[Ag(NHC)]^+$	o $^a[NHC+H]^+$
85 <sup>a</sup>	631	369	263
85 <sup>b</sup>	660	383	277
85 <sup>c</sup>	687	397	291
85 <sup>d</sup>	715	411	305
85 <sup>e</sup>	755	431	325
88 <sup>b</sup>	675	391	285
88 <sup>d</sup>	783	445	339
91 <sup>b</sup>	748	428	321
91 <sup>c</sup>	820	464	357
91 <sup>d</sup>	963	535	429

Tabla 10. Fragmentos de EM-FAB<sup>+</sup> ( $m/z$ ) de los carbenos *N*-heterocíclicos fluorados de Ag(I). <sup>a</sup>El fragmento correspondiente a la sal de azolio siempre es el pico base (100%).

En el caso de los compuestos **85a**, **85e**, **88b**, **88d** y **91b**, fue posible obtener cristales adecuados para su difracción de rayos-X tal y como se describe en la parte experimental. Las estructuras cristalinas determinadas son bien descritas por los criterios encontrados para complejos NHC de Ag(I).<sup>5</sup> Se presentaron tres clases estructurales cuando se consideró el modo de coordinación del átomo de plata: la estructura mononuclear [AgBr(NHC)] (**85e**), la estructura dimérica de halógeno puente tipo [AgBr(NHC)]<sub>2</sub> (**88d** y **91b**), y por último, las estructuras con dos biscarbenos de plata [Ag(NHC)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> coordinados al anión [Ag<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (**85a** y **88b**). Los datos cristalográficos de estas especies se resumen en el apéndice XIV y en la Tabla 11 se muestran algunos ángulos y distancias de enlace seleccionados.

En relación a la entidad carbeno NHC con sustituciones fluoradas, las distancias y ángulos de enlace (Tabla 12), son consistentes con los valores teóricos<sup>90</sup> y experimentales<sup>5</sup> informados para otros sistemas basados en esta clase de ligantes. Los valores de la Tabla 12 en general indican que la distancia de enlace *N*-C<sub>carbeno</sub> (*N*<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) es más corta en relación a la del enlace *N*-C<sub>etileno</sub> (*N*<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> y *N*<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>), y en todos los casos, la estructura electrónica de N-C-N es de hecho un sistema "diaza alilo," de 4e<sup>-</sup>-3 centros, con 4 electrones π deslocalizados que en un momento dado, pueden ser estabilizados adicionalmente mediante una deslocalización aromática de 6e<sup>-</sup> π considerando los cinco átomos del heterociclo. El ángulo *N*<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-*N*<sub>3</sub> de estas especies, se encuentra entre 102.3 y 104.9°, el cual es menor al ángulo correspondiente en las sales de azolio (alrededor de 108°), que a su vez es menor al mismo ángulo de imidazoles *N*-sustituidos (111-113°).<sup>82</sup>

Otra característica en común es que los metilenos puente al imidazol y al resto de todos los sustituyentes, se encuentran preferentemente con una conformación *cis* entre sí, donde los fenilos y anillos fluoroaromáticos, se orientan perpendicularmente al anillo de imidazol, de forma que estos dos planos tienen entre sí, ángulos cercanos a 90°.

<sup>a</sup> (NHC)Ag(I)	85e	88d	91b	85a	88b
<i>C</i> -Ag	2.072(6)	2.096(4)	2.112(3)	2.086(5) 2.088(5)	2.055(10) 2.115(10)
Ag- <i>Br<sub>T</sub></i>	2.415(1)			2.557(1)	2.492(2)
<i>C</i> -Ag- <i>Br</i> <i>C</i> -Ag- <i>C</i>	175.1(2)	118.8(1) 143.9(1)	116.1(1) 152.9(1)	172.3(2)	174.0(4)
Ag- <i>Br<sub>P</sub></i>		2.556(1) 2.894(1)	2.540(1) 2.945(1)	2.655(1) 2.687(1)	2.578(1) 2.778(2)
Ag <sub>(-)</sub> -Ag <sub>(-)</sub> Ag <sub>(-)</sub> -Ag <sub>(+)</sub>		3.613(1)	3.865(1)	3.026(1) 3.197(1)	2.981(1) 3.095(2)
Ag- <i>Br<sub>P</sub></i> -Ag		82.81(2)	89.33(1)	73.52(2)	70.50(4)
<i>Br<sub>P</sub></i> -Ag- <i>Br<sub>P</sub></i>		97.20(2)	90.68(1)	106.48(2)	109.50(4)
<i>Br<sub>P</sub></i> -Ag- <i>Br<sub>T</sub></i>				123.46(3) 124.24(3)	110.89(5) 138.36(6)
<i>D</i>				0.3657	0.1621
<i>Br<sub>P</sub></i> ••• <i>Br<sub>P</sub></i>				4.280	4.376

**Tabla 11.** Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para (NHC)Ag(I) fluorados. <sup>a</sup>*Br<sub>T</sub>* es un átomo de bromo terminal; *Br<sub>P</sub>* es un átomo de bromo puente; y *d* es la separación (Å) del átomo de plata desde el plano que se forma a través de los tres átomos de bromo; (-) relativo al anión [Ag<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>]<sup>-</sup>; (+) relativo al catión [Ag(NHC)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

<sup>a</sup> NHC	85e	88d	91b	85a	88b
<i>N<sub>1</sub></i> - <i>C<sub>2</sub></i>	1.332(6)	1.366(4)	1.352(3)	1.339(6) 1.353(6)	1.350(12) 1.357(12)
<i>C<sub>2</sub></i> - <i>N<sub>3</sub></i>	1.357(7)	1.354(4)	1.349(3)	1.358(6) 1.342(6)	1.334(11) 1.358(12)
<i>N<sub>1</sub></i> - <i>C<sub>5</sub></i>	1.388(7)	1.373(4)	1.373(3)	1.378(6) 1.369(6)	1.313(10) 1.337(11)
<i>N<sub>3</sub></i> - <i>C<sub>4</sub></i>	1.380(7)	1.373(4)	1.383(3)	1.365(6) 1.382(6)	1.403(12) 1.365(13)
<i>C<sub>4</sub></i> - <i>C<sub>5</sub></i>	1.318(7)	1.319(5)	1.330(4)	1.334(8) 1.324(7)	1.356(14) 1.370(16)
<i>N<sub>1</sub></i> - <i>C<sub>P</sub></i>	1.444(7)	1.451(4)	1.465(3)	1.474(7) 1.465(6)	1.485(13) 1.521(9)
<i>N<sub>3</sub></i> - <i>C<sub>S</sub></i>	1.421(7)	1.445(4)	1.468(3)	1.453(6) 1.452(6)	1.499(12) 1.503(17)
<i>N<sub>1</sub></i> - <i>C<sub>2</sub></i> - <i>N<sub>3</sub></i>	104.5(5)	102.9(3)	103.2(2)	103.6(4) 103.7(4)	104.9(9) 102.3(9)

**Tabla 12.** Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para las unidades NHC fluoradas de los compuestos de Ag(I) **85a**, **85e**, **88b**, **88d** y **91b**. <sup>a</sup>*C<sub>S</sub>* es el átomo de carbono del sustituyente unido al átomo de nitrógeno, *C<sub>P</sub>* es el átomo de carbono del metileno puente al anillo fluorado.

La estructura monomérica [AgLX] del complejo **85e** se muestra en la Figura 29.

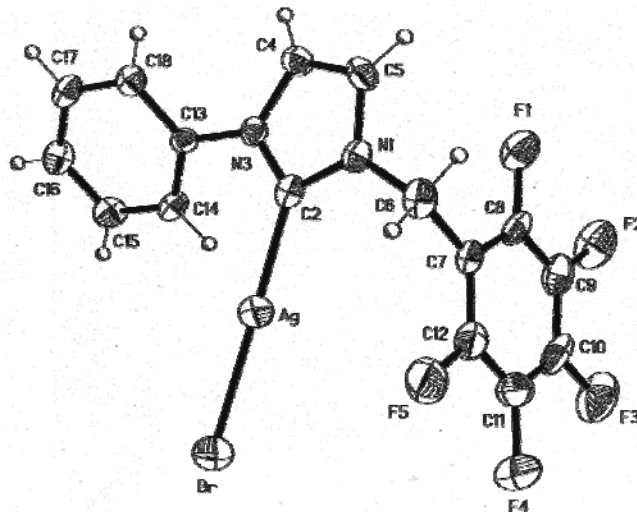


Figura 29. Estructura de rayos-X del compuesto **85e**.

Este compuesto es de naturaleza mononuclear y no presenta interacciones argentofílicas  $Ag \cdots Ag$ , ya que la distancia entre los átomos de plata en las unidades de repetición es de 3.863(1) Å, la cual es mucho mayor a dos veces el valor del radio de van der Waals para la Ag(0) (3.44 Å). El ángulo de enlace  $C-Ag-Br$  (Tabla 11) se aleja casi 5° del valor ideal de 180°, mientras que la distancia de enlace  $C-Ag$  de 2.072 Å es comparable con valores informados<sup>29a</sup> para estructuras de esta clase. Los ángulos que se forman entre el plano del imidazol y los planos de los anillos pentafluorado y fenilo, son de 70.4° y 40° respectivamente, donde este último se encuentra en dirección al átomo de plata. La unidad de repetición de este compuesto es dirigida mediante interacciones  $\pi-\pi$  débiles de las unidades pentafluorobencilo, con una distancia entre los centroides de 3.633(5) Å.

Las estructuras dinucleares de halógeno puente tipo  $[AgLX]_2$  **88d** y **91b**, se muestran en las Figuras 30 y 31. Éstas estructuras consisten en dos átomos de plata puenteados por átomos de bromo formando un metalaciclo  $Ag(\mu-Br)_2Ag$  descrito por una geometría rómbica, con centro de simetría a juzgar por dos distancias de enlace  $Ag-Br$ , las cuales se encuentran entre 2.556(1) y 2.945(1) Å, y por los ángulos de enlace

$C-Ag-Br$ , entre  $116.1(1)^\circ$  y  $152.9(1)^\circ$ . Las distancias de enlace  $C-Ag$  son  $2.096(4)$  y  $2.112(3)$  Å para **88d** y **91b** respectivamente (Tabla 11).

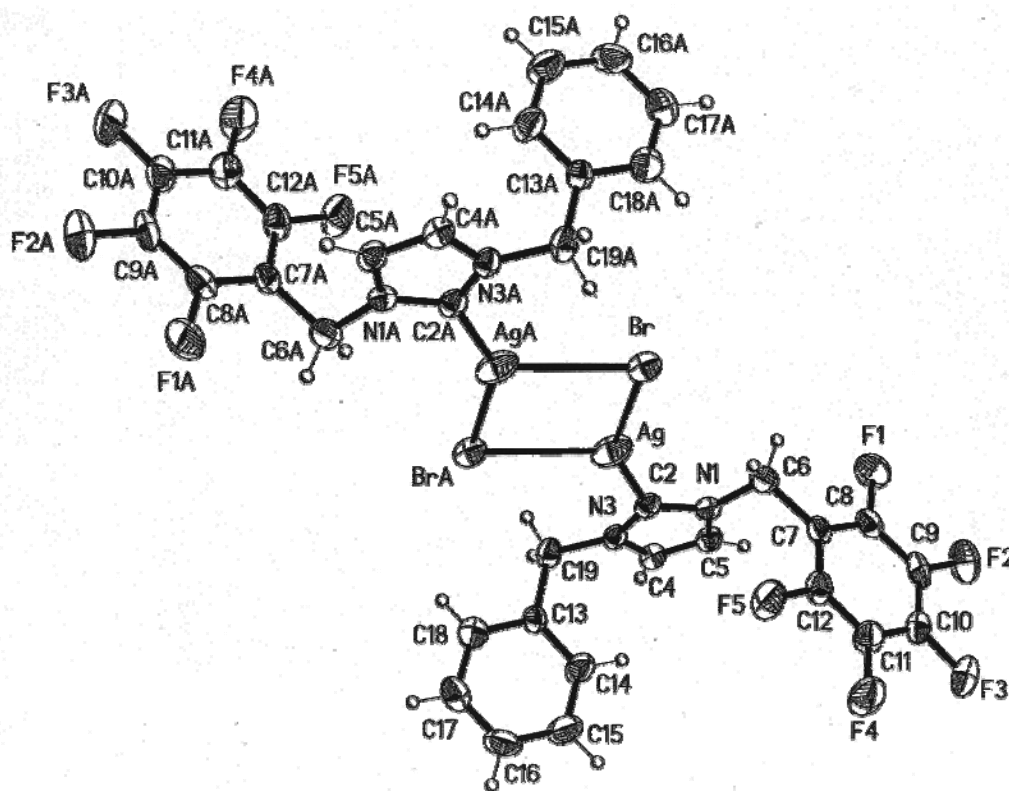


Figura 30. Estructura de rayos-X del compuesto **88d**.

El anillo central conformado por el metalociclo  $Ag(\mu-Br)_2Ag$  en **88d** y **91b**, se desvía sólo algunos grados de la coplanaridad con el anillo de imidazol,  $8.9(2)^\circ$  y  $14.5(1)^\circ$ , mientras que cada átomo de plata adopta una geometría de coordinación plana trigonal distorsionada, con una suma de todos los ángulos igual a  $359.6^\circ$  y  $359.9^\circ$  respectivamente. Los ángulos casi perpendiculares que forman los planos de los sustituyentes sobre los nitrógenos, ya sean bencilos o bencilos fluorados, con el plano que forman los anillos de imidazol, son de  $87.3(2)^\circ$  y  $89.0(2)^\circ$  para el compuesto **88d**, mientras que para el compuesto **91b**, son de  $80.9(2)^\circ$  y  $84.1(2)^\circ$ .

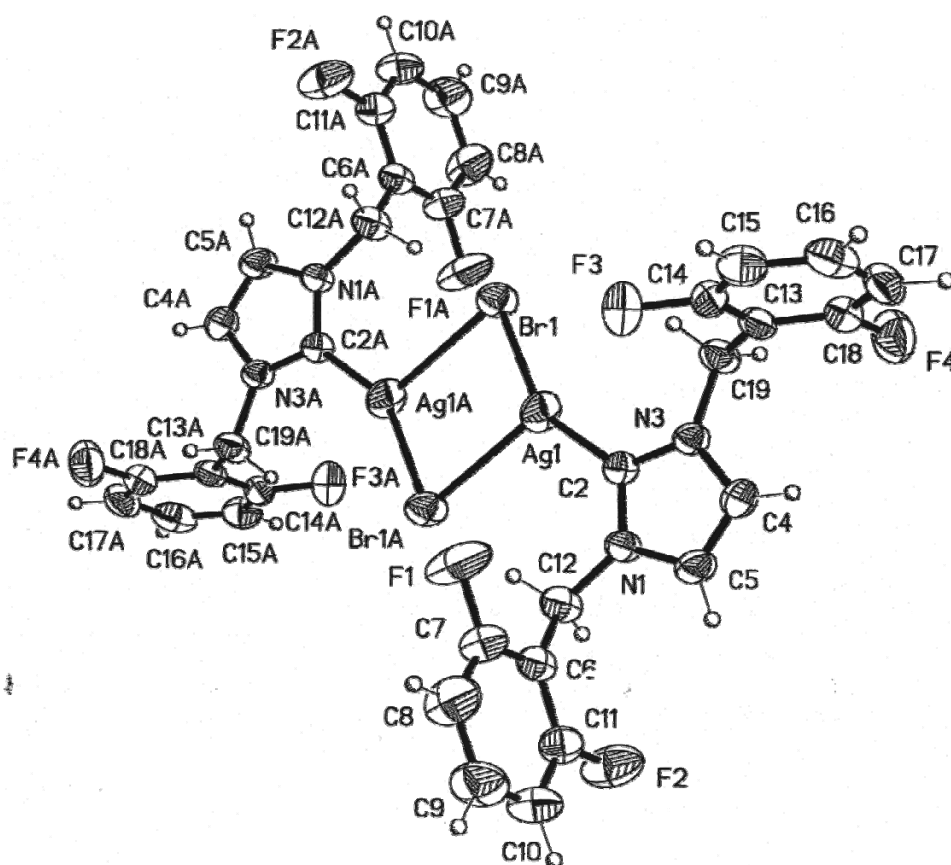


Figura 31. Estructura de rayos-X del compuesto **91b**.

En las Figuras 32 y 33, se muestra el arreglo estructural de las unidades de repetición e interacciones a través del espacio de las especies **88d** y **91b** respectivamente. En ellas se muestra el apilamiento de los anillos formados por los metalaciclos  $Ag(\mu\text{-Br})_2Ag$  con el anillo de imidazol de una molécula adyacente, separados por una distancia entre sus centroides de 3.420(2) y 3.693(1) Å y con un ángulo entre planos de 8.9(2)° y 14.5(1)° respectivamente para **88d** y **91b**. La arquitectura en 1D de ambas especies, está soportada por interacciones débiles  $C_{4ys}\text{-H}\cdots F_{orto}$  en el intervalo de 2.32–2.58 Å, con un ángulo entre planos de 148° y 176°. Adicionalmente, para **88d** existen interacciones débiles  $C_{4ys}\text{-H}\cdots \pi_{Ph}$  a una distancia de 2.73 Å, con un ángulo entre los planos que forman los centroides de 179° (Figura 32).

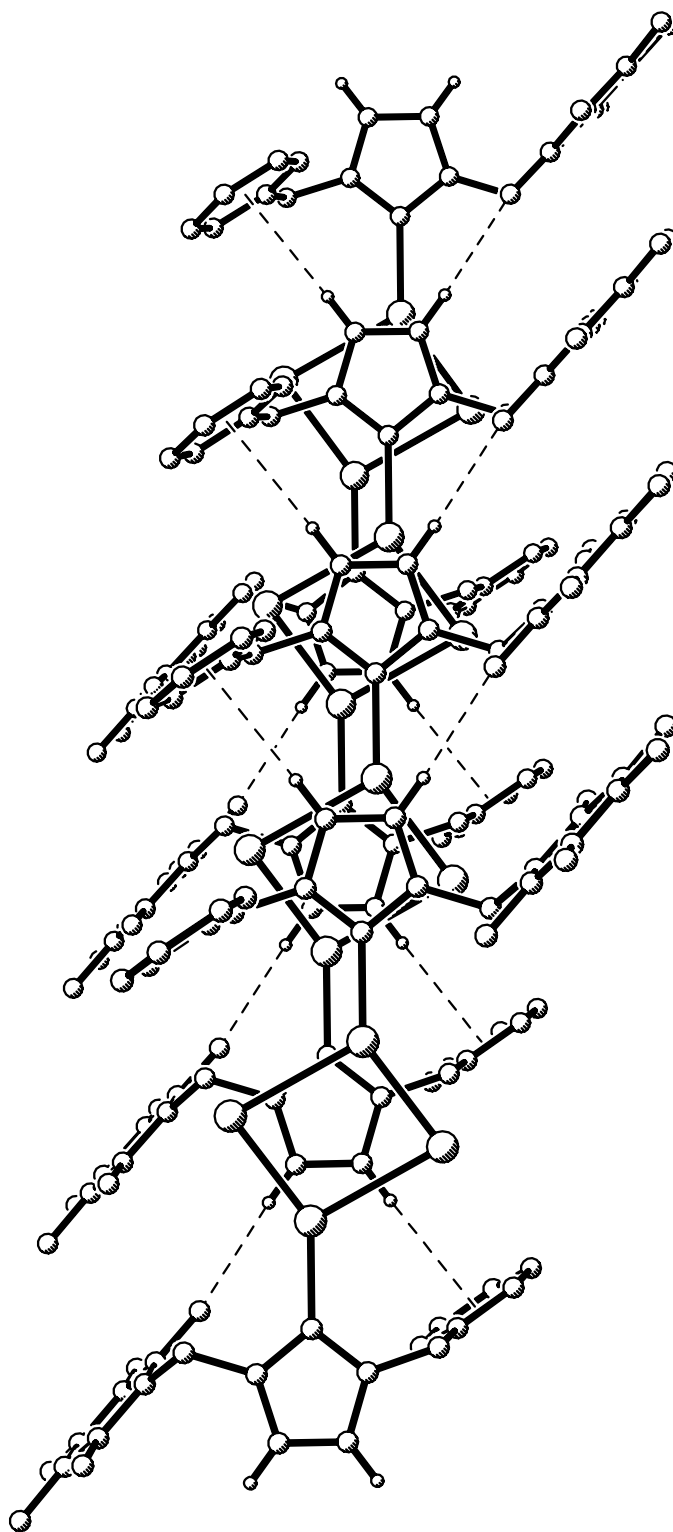
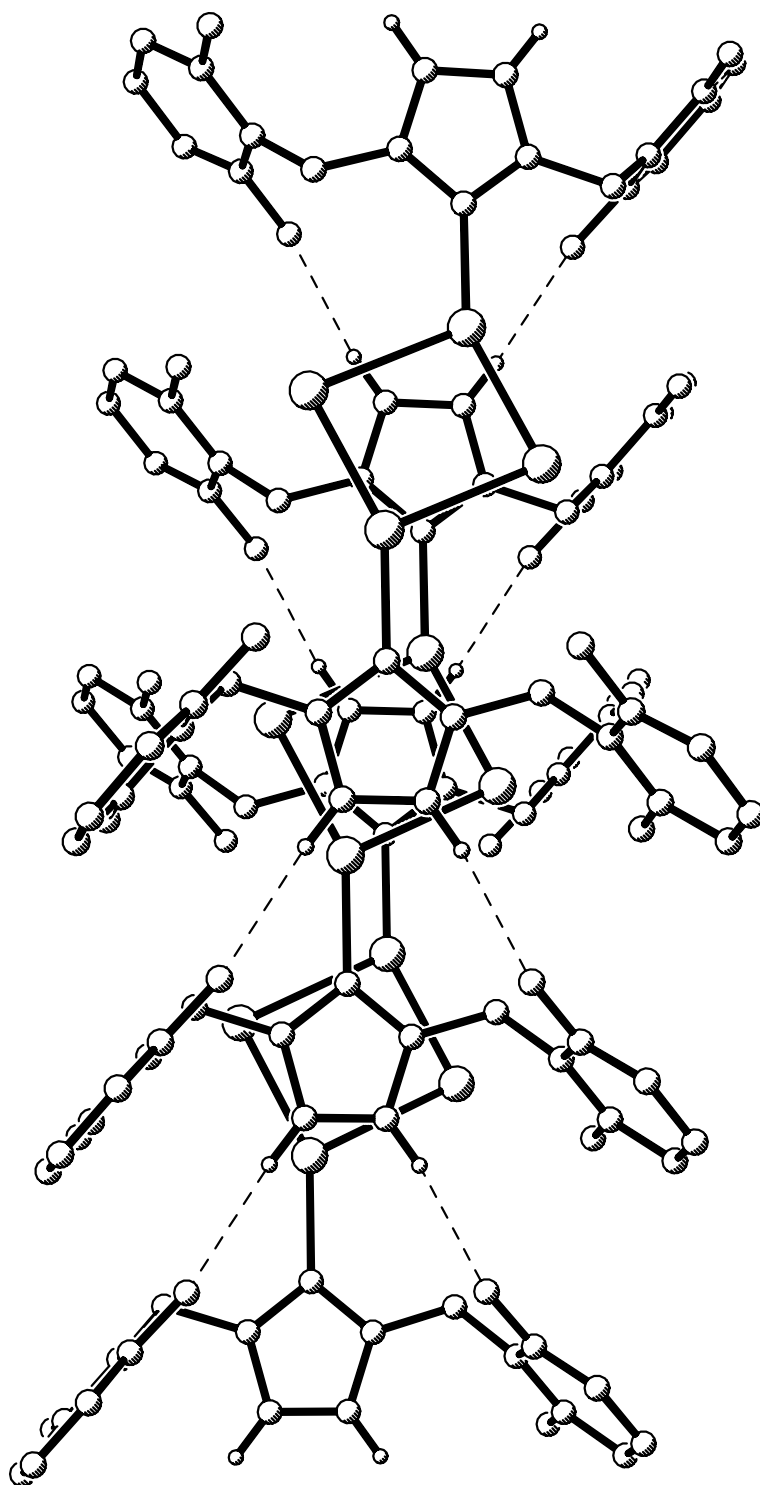


Figura 32. Unidades de repetición e interacciones en el espacio de la especie **88d**.



**Figura 33.** Unidades de repetición e interacciones en el espacio de la especie **91b**.



Por último, las estructuras **85a** y **88b** se muestran en las Figuras 34 y 35. Éstas se pueden considerar como dos biscarbenos de plata  $[\text{Ag}(\text{NHC})_2]^+$  coordinados al anión  $[\text{Ag}_2\text{Br}_4]^-$  que resultan en un arreglo simétrico a través de un centro de inversión, es decir, una mitad de la molécula constituye la unidad asimétrica en la estructura.

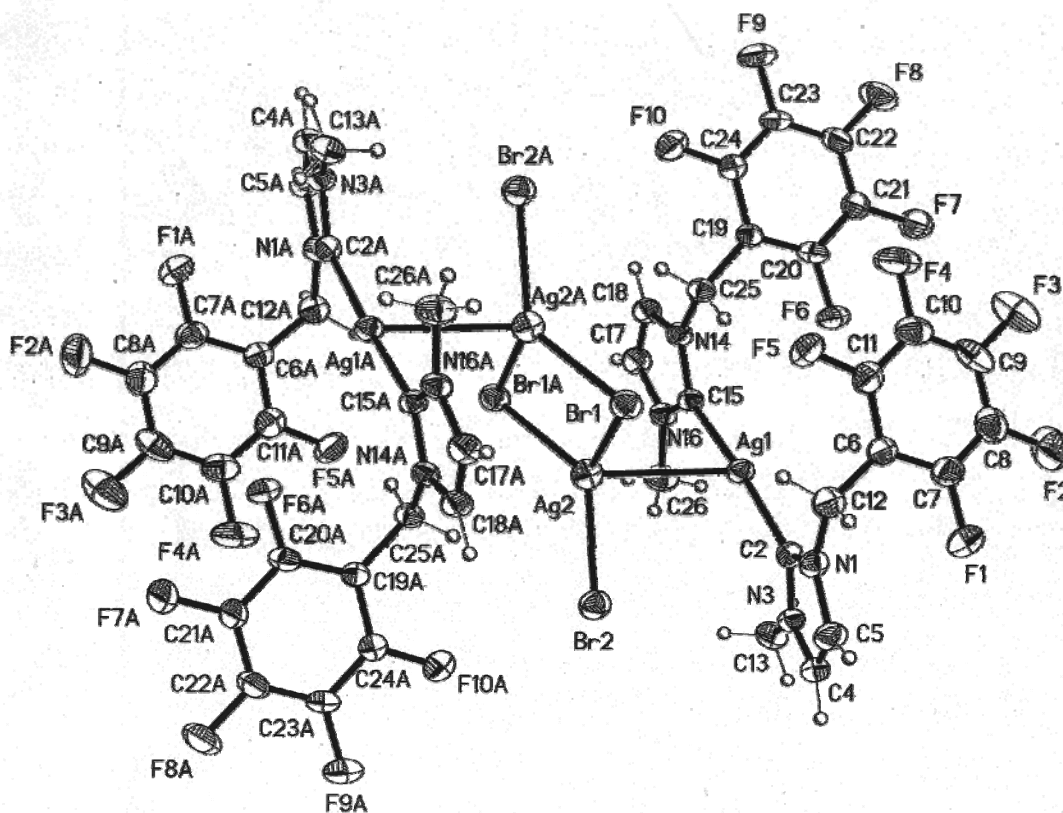


Figura 34. Estructura de rayos-X del compuesto **85a**.

La estructura de cada especie  $[\text{Ag}(\text{NHC})_2]^+$  presenta dos unidades NHC opuestas entre sí a través del átomo de plata, de forma que los sustituyentes sobre los nitrógenos de ambos ligantes (metilos y pentafluorobencilos), se encuentran hacia la misma dirección en la molécula. Los heterociclos de ambos ligantes se encuentran coordinados mediante el carbeno al átomo de plata de manera casi lineal (Tabla 11), de modo que los ángulos dihedros entre los planos que forman cada uno de los anillos heterocíclicos entre sí, son de apenas  $11.5(3)^\circ$  y  $7.7(6)^\circ$  para **85a** y **88b** respectivamente.

Este arreglo en la coordinación alrededor de los centros metálicos da oportunidad de que ocurran interacciones argentofílicas  $Ag_{cation} \cdots Ag_{anion}$  entre 3.095(2) y 3.197(1) Å (Tabla 11), las cuales pueden considerarse relativamente fuertes. A consecuencia de éstas interacciones, ambos átomos de plata en el anión  $[Ag_2Br_4]^{2-}$  salen una fracción de grado fuera del plano que cada uno forma con los tres átomos de bromo que los rodean (*d* Tabla 11). Por otra parte, los planos de cada anillo heterocíclico están dispuestos de forma paralela con el plano del anión  $[Ag_2Br_4]^{2-}$ , donde los ángulos dihedros son 28.3(2)° y 18.9(2)° para **85a**, y de 17.4(4)° y 9.8(4)° para **88b**.

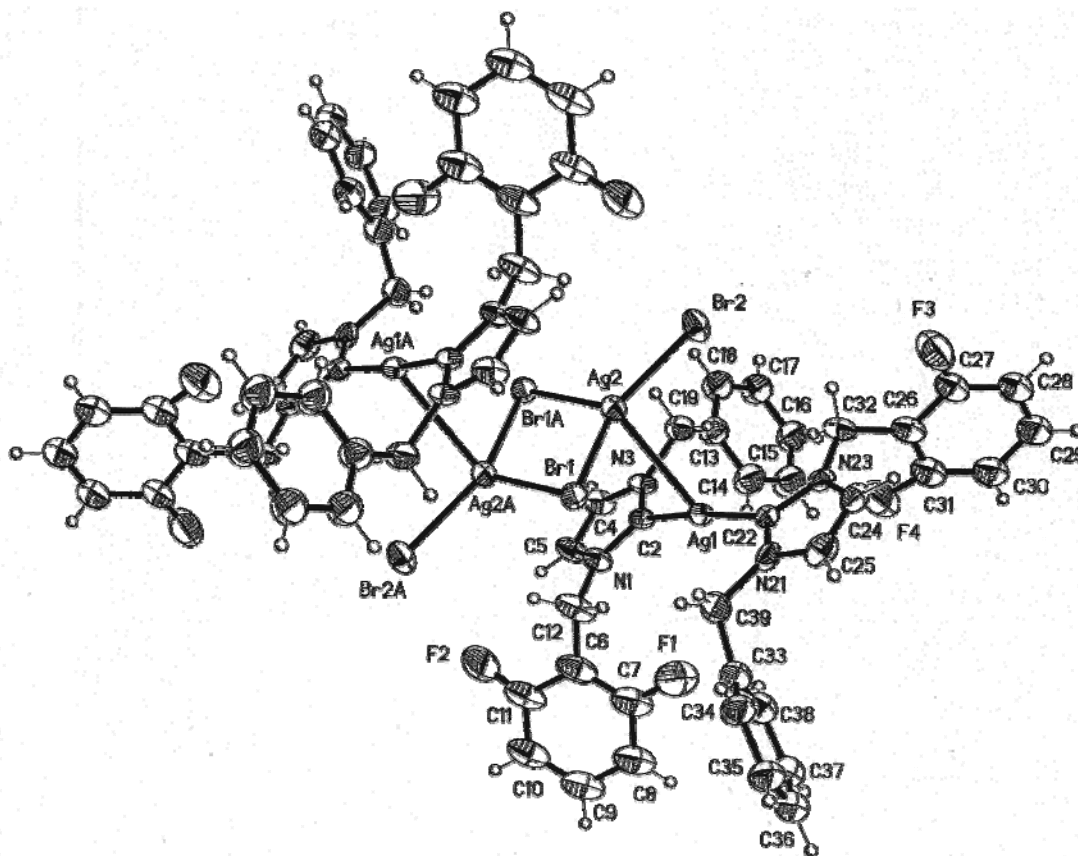


Figura 35. Estructura de rayos-X del compuesto **88b**.

En estas estructuras, los dos átomos de plata se encuentran puenteados por átomos de bromo, separados a 2.981(1) y 3.026(1) Å para  $Ag_{anion} \cdots Ag_{anion}$  (Tabla 11) y se consideran interacciones fuertes de acuerdo al criterio de Youngs y Garrison.<sup>5</sup> Las distancias de enlace con los átomos de bromo terminales  $Ag-Br_T$  son más cortas que las

de los bromos puente  $Ag-Br_P$ , situación que obedece a la compresión que ocurre debido a que los ángulos  $Ag-Br_P-Ag$  en promedio son de  $72.01^\circ$ , mientras que el promedio de los ángulos  $Br_P-Ag-Br_P$  es  $107.99^\circ$ . La suma de todos los ángulos alrededor de la plata para ambos casos no se aleja significativamente de  $360^\circ$ . Por último, se presenta un apilamiento del sistema  $C-Ag-C$  sobre  $Ag-Br_P$  y da lugar a interacciones intermoleculares  $C_2 \cdots Br_P$  de 3.941 y 3.835 Å para **85a** y **88b** respectivamente. El empaquetamiento cristalino, a diferencia de **88d** y **91b**, está basado únicamente en fuerzas de van der Waals.

De esta manera, en la sección anterior se presentaron las propiedades estructurales de los compuestos NHC fluorados de plata(I). En general, los arreglos estructurales están basados en interacciones que incluyen puentes de hidrógeno de tipo  $C-H \cdots F$  y  $C-H \cdots \pi$ . A diferencia de la sal de azolio **87d**, el compuesto de plata **88d** no exhibe interacciones aromáticas y fluoaromáticas, debido a que prevalecen otras que probablemente impiden una aproximación adecuada para que se forme este sintón  $Ar-Ar^F$ . Hasta el momento, es de nuestro conocimiento que este trabajo es el primero en describir las propiedades estructurales que tienen en común carbenos *N*-heterocíclicos fluorados de Ag(I).

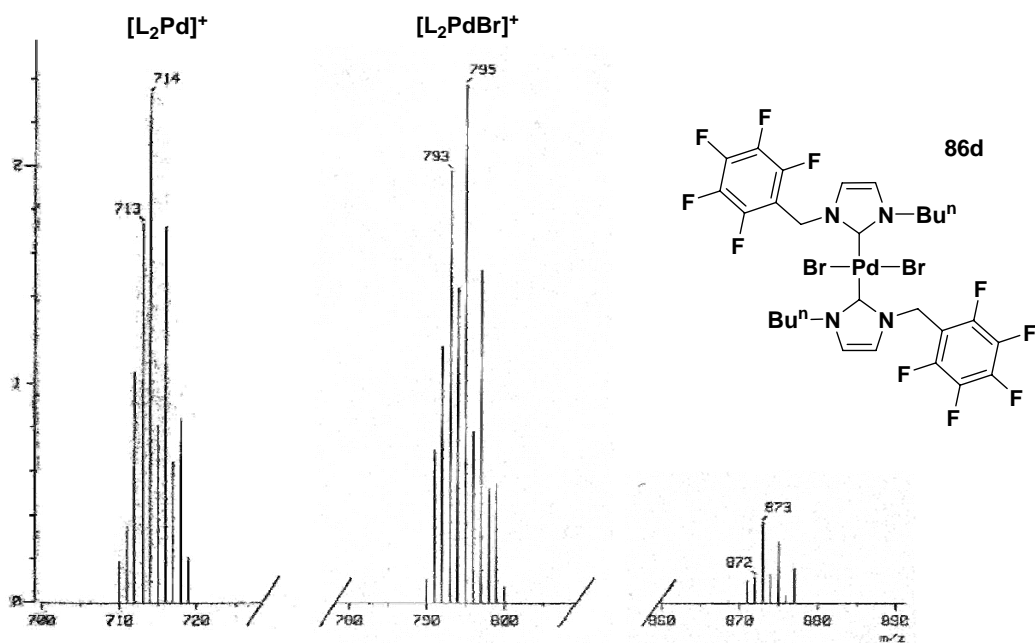
### *Carbenos N-Heterocíclicos Fluorados de Pd(II)*

Una de las enormes ventajas que tiene el empleo de compuestos NHC de plata(I), provenientes de la reacción entre una sal de azolio y  $\text{Ag}_2\text{O}$ , como agentes de transferencia de la entidad carbeno (NHC) hacia otro metal, es que el producto es muy fácil de manejar ya que por un lado, si se desea preparar el carbeno *in situ*, una vez formado, sólo es necesario agregar la sal del metal al cual será transferido sin que el halogenuro de plata que ha precipitado interfiera en la reacción. Por otra parte, si se desea aislar el compuesto de plata (NHC)Ag(I), sólo se requiere de filtrarlo al vacío utilizando una capa delgada de celita en el embudo, y de ser necesario, para purificarlo es recomendable recrystalizarlo por par de disolventes en vez de utilizar una columna de sílica.

En las reacciones de transferencia con  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Br}_2]$ , en el caso de los compuestos **89b** y **89c**, los compuestos de plata se prepararon *in situ* con el fin de verificar la efectividad de esta metodología, mientras que todos los demás compuestos NHC de Pd(II), se obtuvieron a partir del compuesto de plata aislado. Para purificar estos compuestos, en ocasiones fue necesario utilizar cromatografía en columna cuando varios lavados con metanol no fueron suficientes para eliminar las impurezas. Los resultados fueron satisfactorios en todos los casos y se obtuvieron rendimientos buenos, que para algunos ejemplos fueron prácticamente cuantitativos (Tabla 13).

Los compuestos de paladio obtenidos fueron caracterizados mediante RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$ , y EM-FAB<sup>+</sup>. Esta última técnica permitió observar, con abundancias relativas entre 0.5 y 34%, al ion molecular  $\text{M}^+$  que corresponde a la especie relativa al biscarbeno de paladio  $[\text{Pd}(\text{NHC})_2\text{Br}_2]$ , además de pérdidas subsecuentes de átomos de bromo que dan lugar a las especies  $[\text{Pd}(\text{NHC})_2\text{Br}]^+$  y  $[\text{Pd}(\text{NHC})_2]^+$  (Tabla 13). En la figura siguiente, se muestra una ampliación del espectro de masas del compuesto **86d** (Apéndice XV), donde se observa esta fragmentación (Figura 36).

## Conclusiones



**Figura 36.** Ampliación del espectro de masas (FAB<sup>+</sup>) del compuesto (NHC)Pd(II) **86d**.

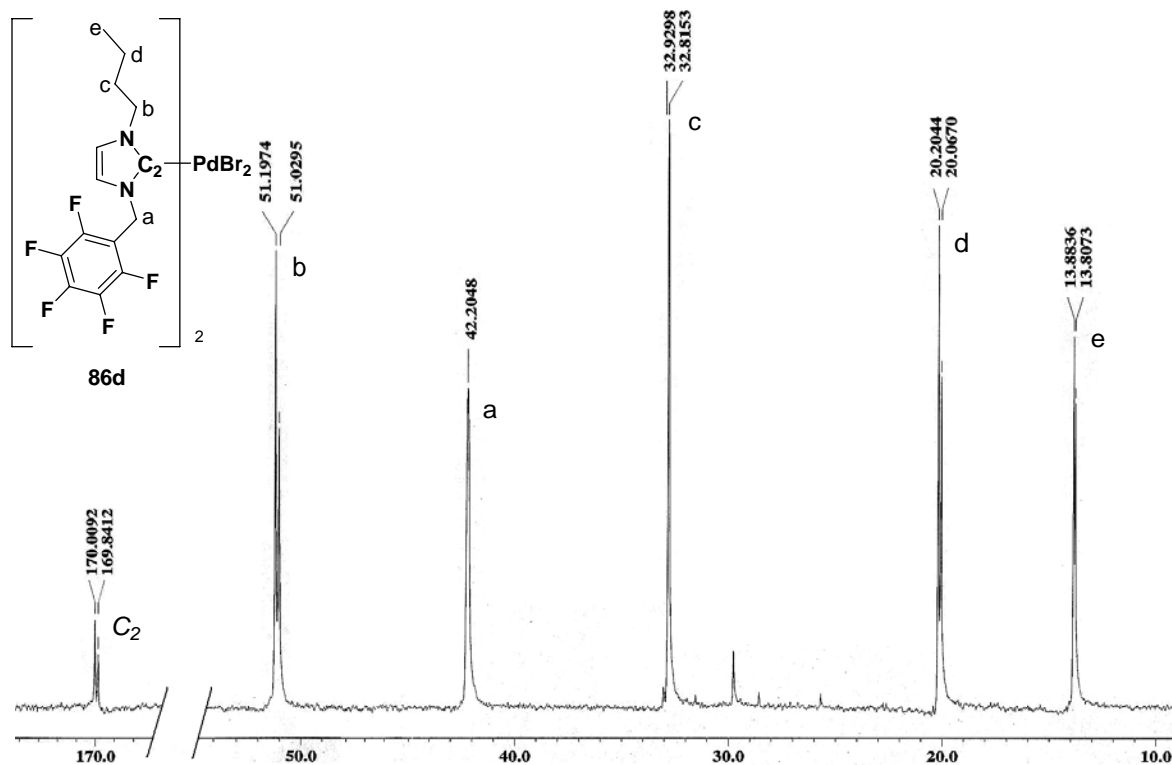
En general, en la RMN multinuclear se observó el mismo patrón que exhiben las sales de azolio y los compuestos de plata respectivos. Sin embargo, fue posible observar en todos los casos, dos grupos de señales para cada desplazamiento químico relativo a un átomo en particular, lo cual en un principio se pensó, era resultado de la presencia de materias primas en los productos, pero después de un análisis cuidadoso de los datos obtenidos, se concluyó que la duplicidad de las señales en resonancia, es el resultado de un equilibrio dinámico en disolución.

En la siguiente figura se muestra una ampliación del espectro de RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (Apéndice **XVI**) del carbeno *N*-heterocíclico de paladio(II) **86d** y se observa que tanto las señales relativas a  $C_2-Pd$  alrededor de 170 ppm (Tabla 13), como de metilenos y metilos de las cadenas alquílicas (*n*-Bu), están duplicadas (Figura 37).

(NHC)Pd(II) Fluorados	86a	86b	86c	86d	86e	89b	89c	89d	92b	92c	92d	93
<b><math>\delta_c</math> (ppm) <math>C_2</math>-Pd</b>												
<b>A</b>	170.00	169.70	169.99	170.00	170.87	170.00	170.69	–	169.95	–	170.90	170.65
<b>B</b>	170.25	169.46	169.79	169.84	–	–	–	–	–	–	–	170.25
<b>A:B</b>	1:0.75	1:1	1:0.4	1:0.65	1:0.33	1:0.9	1:0.83	1:1	1:0.1	1:0.62	–	1:0.66
<b>EM-FAB<sup>+</sup> m/z (%)</b>												
<b>M<sup>+</sup> o [Pd(NHC)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] +</b>	790 (5)	818 (0.7)	845 (2)	873 (0.4)	914 (0.1)	835 (0.2)	–	–	–	–	1122 (1)	704 (5)
<b>(M<sup>+</sup>-Br) o [Pd(NHC)<sub>2</sub>Br]<sup>+</sup></b>	711 (34)	739 (7)	767 (6)	795 (2.4)	835 (3)	755 (7)	791 (2)	863 (0.5)	827 (2)	899 (7)	1043 (10)	669 (32)
<b>(M<sup>+</sup>-2Br) o [Pd(NHC)<sub>2</sub>]<sup>+</sup></b>	630 (6)	657 (6)	686 (4)	714 (2.4)	753 (5)	–	710 (6)	–	746 (0.3)	818 (2)	962 (1.2)	632 (7)
<b>Rendimiento</b>												
<b>(%)</b>	98	98	66	75	99	53	67	53	99	51	97	98

**Tabla 13.** Datos seleccionados para los (NHC)Pd(II) fluorados:  $C_2$ -Pd (ppm) en RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de ambos conformeros A y B presentes en disolución, fragmentos de EM-FAB<sup>+</sup>, y rendimientos obtenidos en las reacciones de transferencia con los (NHC)Ag(I) fluorados. Los valores no incluidos no fueron observados.

## Conclusiones



**Figura 37.** Zonas del espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto NHC de Pd(II) **86d** donde se observan las señales duplicadas de los carbonos  $\text{C}_2\text{-Pd}$  y  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  debido a un equilibrio dinámico en disolución.

El equilibrio dinámico se presentó en todos los compuestos de paladio y para todos ellos fue posible observar dos grupos de señales, que fueron asignadas para los conformeros **A** y **B**, siendo **A** el de mayor proporción. En la Tabla 13, se resumen las señales de  $\text{C}_2\text{-Pd}$  de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Cuando sólo fue posible observar una señal alrededor de 170 ppm, ésta se asignó para ambos conformeros, excepto para los compuestos **89d** y **92c** que no la presentaron.

Este comportamiento ya ha sido descrito para el carbeno *N*-heterocíclico fluorado de iridio(I) **59** (Esquema 15, NHC = 1-pentafluorobencil-3-metilimidazol-2-ilideno) por Whittlesey y colaboradores, quienes encontraron en la resonancia protónica de este compuesto, dos grupos de señales para los metilenos puente entre el heterociclo y el anillo pentafluorado, con una multiplicidad relativa a un sistema diastereotópico

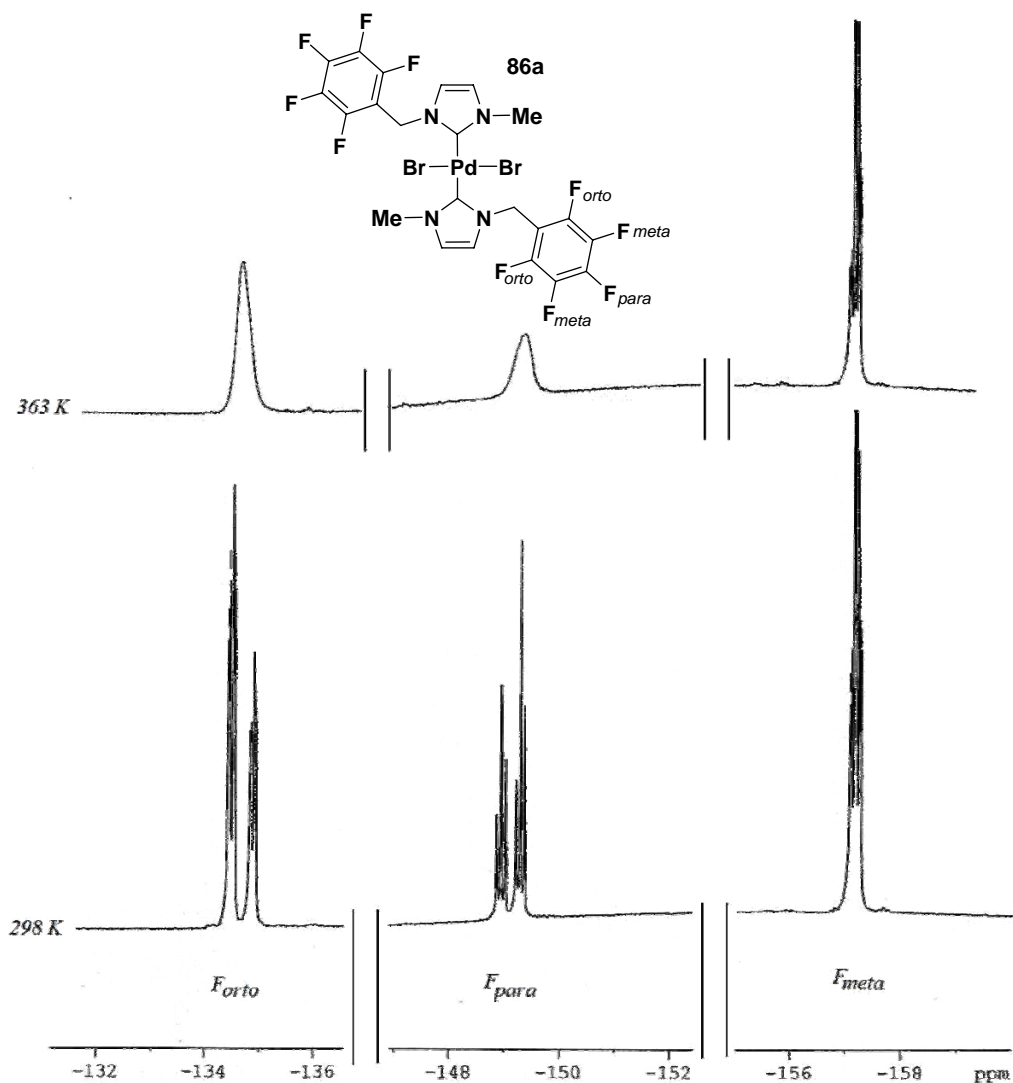
## Conclusiones

(dobles de dobles) y una proporción 1:0.42 entre confórmeros.<sup>44</sup> En este trabajo por el contrario, los metilenos en cuestión no son diasterotópicos, ya que en todos los casos, los compuestos de paladio exhibieron en RMN <sup>1</sup>H, dos grupos de señales simples. La determinación de la proporción de los confórmeros **A:B** en todos los casos (Tabla 13), excepto para el compuesto **92d** el cual no presenta dos grupos de señales, se hizo a partir de la medición del área bajo la curva de estas señales, debido a que siempre aparecen aisladas de otras alrededor de 5.7 ppm. Para el compuesto **86a** que presenta el mismo ligante NHC que **59**, se presenta una mezcla de confórmeros **A:B** con una proporción 1:0.75 en disolución de deuterocloroformo.

En RMN dinámica, es posible observar un equilibrio termodinámico entre ambos confórmeros, ya que la proporción de uno con respecto al otro es una función de la temperatura.<sup>91</sup> De acuerdo a las características del sistema, las señales pueden presentar coalescencia cuando el equilibrio se desplaza preferentemente hacia un confórmero en particular o una separación y mejor definición cuando coexisten ambos confórmeros con una proporción determinada.<sup>91</sup> Con el fin de verificar esta propiedad, se llevó a cabo un experimento de RMN <sup>19</sup>F a alta temperatura en piridina deuterada (Apéndice **XVII**) para el compuesto **86a** (Figura 38).

En la Figura 38 se observa que las señales relativas a las posiciones *orto* y *para* de ambos confórmeros coalescen en una señal ancha, mientras que las señales de las posiciones *meta* no sufren cambios aparentes. Esta situación es evidencia de que el equilibrio termodinámico entre ambos confórmeros se desplaza hacia uno solo debido al aumento de temperatura y afecta únicamente dos posiciones en el anillo. El aumento de energía ocasiona que la libre rotación de los sustituyentes sea tan rápida, que sólo se observe una especie.

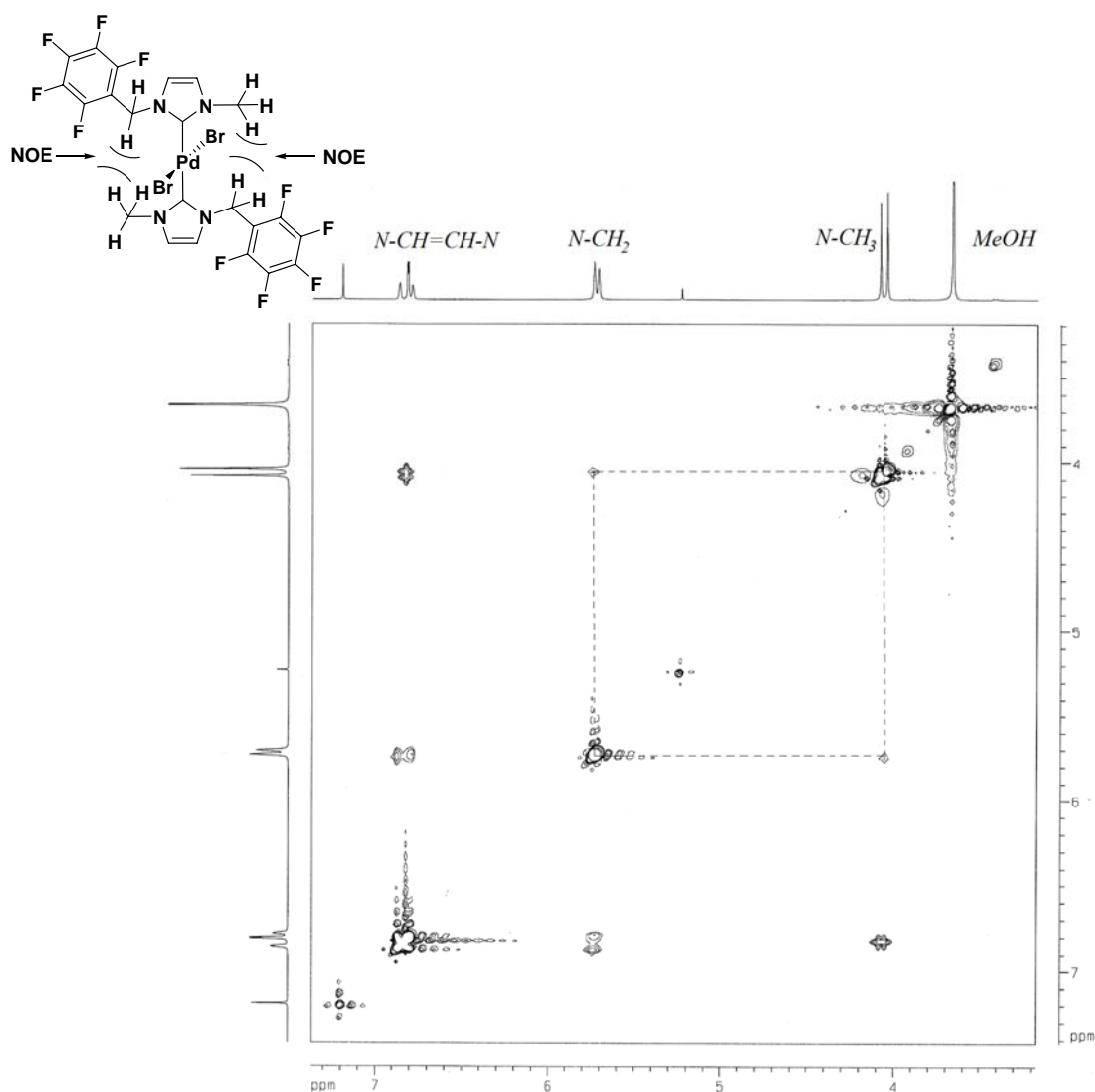




**Figura 38.** Experimento a 298 K y 388 K (coalescencia) de RMN  $^{19}\text{F}$  del compuesto **86a**.

Adicionalmente, se realizó un experimento NOESY  $^1\text{H}$  de este compuesto, para verificar las propiedades que presenta en disolución (Figura 39). Entre otras interacciones, se observa que los metilenos y metilos en el compuesto **86a**, interactúan a través del espacio mediante el Efecto Nuclear Overhauser (NOE), lo cual indica que en disolución los ligantes NHC guardan una relación *anti* entre sí, para el caso de ambos conformeros **A** y **B**.<sup>44</sup> Este arreglo obedece a la menor repulsión posible entre los ligantes NHC y en estado sólido, como veremos más adelante, se presenta esta misma disposición en el espacio.

## Conclusiones



**Figura 39.** Experimento NOESY  $^1\text{H}$  del compuesto **86a**. La línea punteada muestra interacciones importantes mediante el efecto Nuclear Overhauser (NOE) entre los metilenos ( $N\text{-CH}_2$ ) y metilos ( $N\text{-CH}_3$ ) de los ligandos NHC.

Además del compuesto **93** y la mezcla **86e•94•95** (Figuras 17 y 19), fue posible cristalizar otros compuestos de paladio y obtener sus estructuras de rayos-X (Figura 40). Algunos ángulos y distancias de enlace de los carbonos  $N$ -heterocíclicos fluorados de paladio(II) se resumen en la Tabla 14 y sus datos cristalográficos están compilados en el apéndice **XVIII**.

Conclusiones

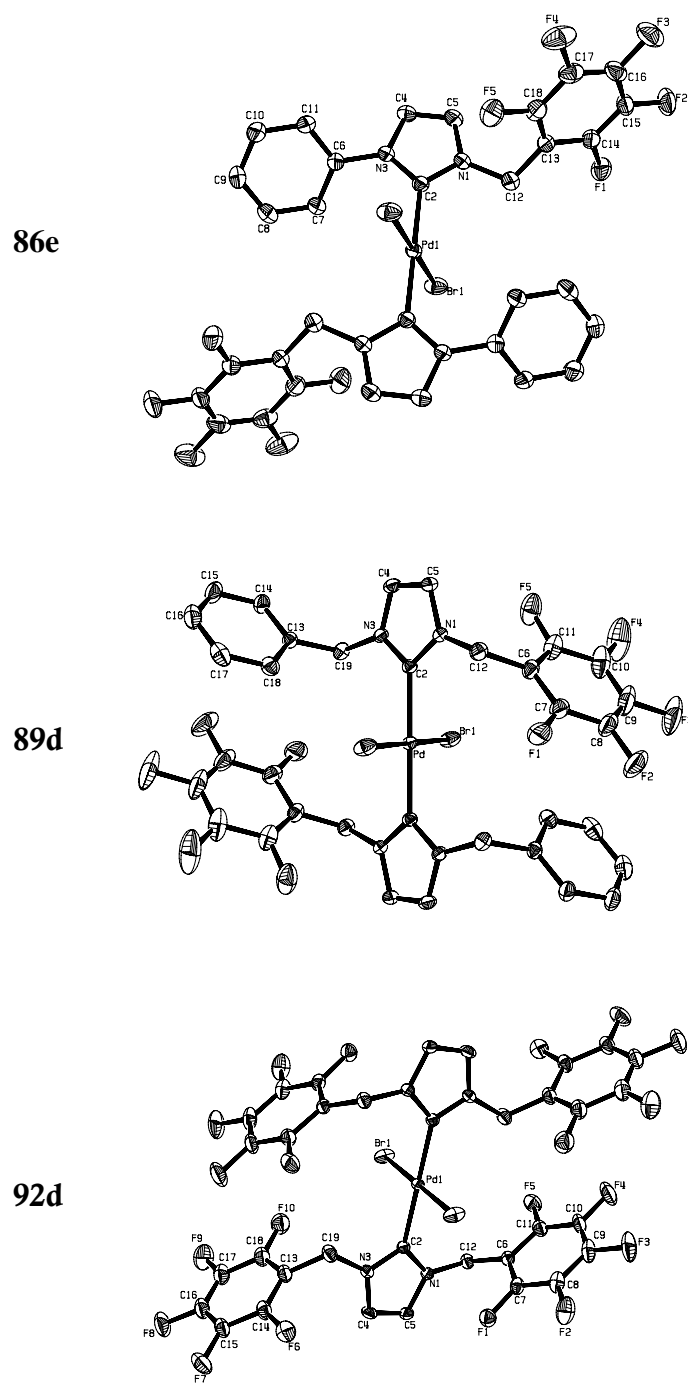


Figura 40. Estructuras de rayos-X de los carbenos *N*-heterocíclicos de paladio(II) 86e, 89d, y 92d.

## Conclusiones

<sup>a</sup> (NHC) <sub>2</sub> PdBr <sub>2</sub>	86e	86e•94•95	89d	92d	93
C <sub>2</sub> -Pd	2.017(3)	2.012(3)	2.030(3)	2.027(3)	2.019(11)
Pd-Br	2.4319(9)	2.440(5)	2.4303(3)	2.4125(4)	—
Pd-Cl	—	2.253(12)	—	—	2.376(2)
N <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.348(4)	1.348(3)	2.346(3)	1.349(4)	1.368(15)
N <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	1.380(5)	1.378(3)	1.379(3)	1.387(4)	1.379(15)
N <sub>1</sub> -C <sub>S</sub>	1.468(5)	1.456(3)	1.457(4)	1.448(4)	1.483(16)
N <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	1.351(4)	1.356(3)	1.343(3)	1.337(4)	1.328(14)
N <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	1.385(4)	1.384(3)	1.380(3)	1.381(4)	1.409(16)
N <sub>3</sub> -C <sub>S</sub>	1.428(4)	1.432(3)	1.463(4)	1.470(10)	1.466(16)
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.324(5)	1.336(4)	1.328(4)	1.316(5)	1.288(19)
C <sub>P</sub> -C <sub>I</sub>	1.494(5)	1.484(4)	1.511(4) 1.508(4)	1.510(5) 1.498(10)	1.507(15)
F <sub>1</sub> -C	1.342(5)	1.337(3)	1.343(5)	1.327(5)	1.281(13)
C <sub>2</sub> -Pd-C <sub>2A</sub>	180.000(1)	180.000(1)	180.000(1)	180.00(14)	180.000(1)
C <sub>2</sub> -Pd-Br	90.15(10)	90.4(4)	90.27(7)	89.93(9)	—
C <sub>2</sub> -Pd-Cl	—	89.6(4)	—	—	88.7(3)
X-Pd-X	180.000(14)	180.0(5) 180.0(2)	180.000(17)	180.000(13)	180.000(1)
N <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N <sub>3</sub>	104.4(3)	104.0(2)	104.5(2)	104.5(3)	102.9(10)

**Tabla 14.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para (NHC)Pd(II) fluorados. <sup>a</sup>C<sub>S</sub> es el átomo de carbono del sustituyente unido al átomo de nitrógeno, C<sub>P</sub> es el átomo de carbono de metileno puente, C<sub>I</sub> es el átomo de carbono *ipso* de fenilo o pentafluorobencilo, C<sub>2A</sub> es el carbeno *trans* a C<sub>2</sub>; X es cualquier halógeno Br o Cl.

Estos compuestos en general exhiben en el estado sólido, estructuras que tienen una disposición *anti* y *trans* de ambos ligantes NHC, los cuales se encuentran coordinados al átomo de paladio en una geometría plana cuadrada. Dicha geometría está regida por los ángulos de enlace C<sub>2</sub>-Pd-C<sub>2A</sub> y X-Pd-X que son prácticamente lineales (180°), y los ángulos C<sub>2</sub>-Pd-X casi perpendiculares (90°) de acuerdo a los datos de la tabla anterior.

## Conclusiones

Las distancias de enlace  $C_2-Pd$ , se encuentran entre 2.012(3) y 2.030(3) Å, siendo simétricas en todos los casos para ambos carbenos, y son consistentes con los valores teóricos<sup>92</sup> y experimentales<sup>93</sup> informados en la literatura. Estas distancias son más cortas que las encontradas para los compuestos de plata correspondientes (Tabla 11) ya que en este caso el enlace es más fuerte.<sup>92</sup> En el caso de las distancias de enlace relativas a la entidad carbeno NHC, éstas son prácticamente invariables a las encontradas en los precursores NHC de plata(I) respectivos (Tabla 11), asimismo, los ángulos de enlace  $N_1-C_2-N_3$  también son constantes y se encuentran entre 102.9(10) y 104.0(2)° (Tabla 14).

Las distancias relativas a los enlaces  $C_P-C_{IF}$ , corresponden a la distancia del metileno puente al carbono *ipso* de algún anillo aromático en particular y se encuentran en el intervalo 1.484(4)–1.511(4) Å. Estos valores no presentan variaciones importantes cuando se comparan con las distancias correspondientes de las sales de azolio (Tabla 8). El valor de la distancia de enlace  $C-F$ , relativa a una de las posiciones *orto* del anillo pentafluorado, varía entre 1.281(13) y 1.343(5) Å y es suficientemente corta para describir un enlace fuerte. Sin embargo, a pesar de la gran electronegatividad de los átomos de fluor, la cual se manifiesta como una deficiencia electrónica importante en los anillos perfluorados, no se observa alguna repercusión notable en las distancias de enlace de los átomos vecinos.

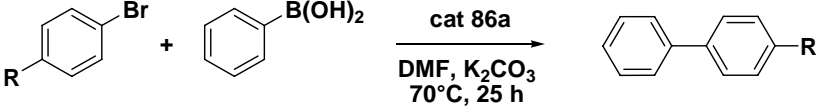
De esta manera se han revisado en forma breve las propiedades estructurales que exhiben los compuestos de paladio, tanto en el estado sólido como en disolución y para concluir esta revisión, finalmente se presentan los resultados obtenidos del estudio de las propiedades catalíticas que exhiben estos compuestos en procesos de formación de enlaces  $C-C$ , particularmente en la reacción de Suzuki–Miyaura.

Se realizaron pruebas preliminares de algunos de los compuestos de paladio con el fin de verificar su capacidad para catalizar dichos acoplamientos donde el compuesto

## Conclusiones

**86a** fue el más sobresaliente. Con 0.1 % mol de este catalizador, fue posible obtener una conversión del 80% en la obtención de bifenilo a partir de la reacción entre bromobenceno y ácido fenilborónico a 80°C al cabo de 8 h, usando como base  $K_2CO_3$  y DMF como disolvente (Experimento 1, Tabla 15).

Una vez seleccionado el catalizador más activo, se probó su reactividad con una serie de bromoarenos *para*-sustituídos como materias primas, con el fin de analizar los efectos de los sustituyentes en función de su naturaleza electrodonadora o electroattractora. En estos casos se utilizó una cantidad de catalizador 10 veces menor a la inicial, a una temperatura de 70 °C durante un periodo más largo de tiempo (de 8 a 25 h), con la finalidad de obtener una conversión más alta y al mismo tiempo comprobar la estabilidad y actividad del compuesto **86a**. Los resultados de estas pruebas catalíticas se muestran en la tabla siguiente (Tabla 15).

		
Experimento	R	<sup>a</sup> conversión (%)
1	H	<sup>b</sup> 80, 96
2	NH <sub>2</sub>	81
3	OH	14
4	Me	81
5	OMe	79
6	CHO	77
7	CO <sub>2</sub> H	–
8	Cl	91
9	NO <sub>2</sub>	87

**Tabla 15.** Condiciones de reacción: 1.0 equiv. de bromuro de arilo, 1.2 equiv. ácido fenilborónico, 1.16 equiv.  $K_2CO_3$ , 0.0115 moles % del catalizador **86a**, *N,N*-dimetilformamida como disolvente, 70°C, 25 horas. <sup>a</sup>Determinada por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG–EM) (Apéndice XIX). <sup>b</sup>Ensayo preliminar a 80°C durante 8h empleando 0.1 mol% de catalizador.

De acuerdo con los datos obtenidos en la tabla, es posible establecer que no existe un sustituyente que tenga un efecto positivo en la transformación, ya que la conversión más alta se da cuando se utiliza bromobenceno (Experimento 1). Sin embargo, es

## Conclusiones

posible hacer algunas inferencias a partir de estos resultados. Al parecer, la acidez relativa del 4-bromofenol y del ácido 4-bromobenzoico (Experimentos 3 y 7), podría estar implicada en la formación de productos indeseables debido a la generación de los aniones correspondientes, de modo que el acoplamiento  $C-C$  no se favorece. Por otra parte, la habilidad del grupo amino ( $NH_2$ ) es comparable con el grupo metilo (Me) y metoxi (OMe), para introducir densidad electrónica al anillo ya que ofrecen la misma conversión del producto de acoplamiento respectivo. (Experimentos 2, 4 y 5). En relación al carácter electroattractor del grupo nitro ( $NO_2$ ), éste es notable cuando se compara con el del grupo formilo (CHO) ya que se observa una conversión 10% mejor hacia los productos. Finalmente, en el caso del 4-clorobromobenceno, es posible inferir que bajo las condiciones utilizadas, la reacción ocurre preferentemente mediante la activación del enlace de menor energía, que en este caso es  $C-Br$  en vez de  $C-Cl$  (Experimento 8).

Cabe mencionar que existen muy pocos sistemas catalíticos basados en biscarbenos de Pd que sean capaces de realizar esta transformación sobre cloroarenos, como el 1,3-bis(adamantil)-imidazol-2-ilideno de paladio(0) informado muy recientemente por Herrmann y colaboradores, el cual requiere de temperatura ambiente y tiempos de reacción relativamente cortos para producir rendimientos prácticamente cuantitativos.<sup>94</sup> La posibilidad de utilizar sistemas catalíticos que combinan ligantes NHC y fosfinas podría ser una alternativa interesante para mejorar las cualidades catalíticas de **86a**.<sup>95</sup> Sin embargo, es de nuestro conocimiento que hasta la fecha, no existen informes relacionados con aplicaciones catalíticas de carbenos *N*-heterocíclicos fluorados de Pd(II) en reacciones de acoplamiento  $C-C$ , incluso a temperaturas relativamente bajas (70 °C), como es el caso de este trabajo de investigación. Los resultados obtenidos hasta el momento son satisfactorios y en nuestro grupo de investigación se sigue estudiando la manera de mejorar éste y otros sistemas catalíticos basados en carbenos *N*-heterocíclicos fluorados.

## *Conclusiones*



## Conclusiones

En este trabajo de investigación se ha demostrado la síntesis de nuevos carbenos *N*-heterocíclicos fluorados de Ag(I) y Pd(II) a partir de sales de imidazolio fluoradas NHC•HBr. Los carbenos *N*-heterocíclicos de estos metales presentaron un comportamiento característico en RMN en disolución. Los compuestos de plata(I) por su parte, exhibieron un comportamiento dinámico debido a la coexistencia de las especies:  $[Ag(NHC)X] \leftrightarrow [Ag(NHC)_2]^+[AgX_2]^-$ , el cual fue evidente en la forma de la señal relativa al carbono carbénico ( $C_2-Ag$ ) observada en RMN  $^{13}C\{^1H\}$ . Los compuestos de paladio(II) por su parte, exhibieron un equilibrio entre dos conformeros **A** y **B**, que pudo ser comprobado mediante un experimento a alta temperatura en RMN  $^{19}F$ .

La espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> de los complejos de plata(I), no es una técnica confiable ya que en fase gaseosa se forman especies que no necesariamente provienen de las estructuras en estado sólido.

En relación a los complejos de plata(I), fue posible agrupar en tres clases estructurales algunos de estos compuestos cuando se consideró el modo de coordinación del metal y fueron: la estructura mononuclear tipo  $[AgLX]$  (**85e**), las estructuras diméricas de halógeno puente  $[AgLX]_n$  (**88d** y **91b**), y por último, las estructuras con dos biscarbenos de plata  $[NHC_2Ag]^+$  coordinados al anión  $[Ag_2Br_4]^-$  (**85a** y **88b**). En las unidades de repetición de las estructuras **88d** y **91d**, fue posible determinar interacciones débiles a través del espacio en forma de puentes de hidrógeno  $C-H\cdots F$  y  $C-H\cdots \pi$ .

La naturaleza estructural de los carbenos *N*-heterocíclicos de paladio(II), tanto en disolución como en estado sólido, corresponde a estructuras con una disposición *anti* y *trans* de ambos ligantes NHC, los cuales se encuentran coordinados al átomo de paladio en una geometría de plano cuadrado.

## *Conclusiones*

Finalmente, las pruebas catalíticas con el compuesto **86a** en la formación de enlaces C–C en acoplamientos Suzuki–Miyaura, empleando temperaturas de reacción relativamente bajas (70°C), fueron satisfactorias y proporcionaron datos importantes para seguir estudiando éste y otros catalizadores basados en carbenos *N*-heterocíclicos fluorados.

## *Parte Experimental*

### ***Materiales e Instrumentación***

Los reactivos tales como imidazol, 1-metilimidazol, 1-butimidazol, 1-fenilimidazol, 1-bencilimidazol, bromuro de 4-fluorobencilo, bromuro de 2,6-difluorobencilo, bromuro de 3,4,5-trifluorobencilo, bromuro de 2,3,4,5,6-pentafluorobencilo, Ag<sub>2</sub>O, PdCl<sub>2</sub>, PdBr<sub>2</sub> y los disolventes isopropanol, acetonitrilo y 1,2-dicloroetano fueron obtenidos de Aldrich Chemical Co. y usados como se recibieron sin previa purificación. NaHCO<sub>3</sub> y los disolventes de grado analítico como metanol, etanol, pentano, tolueno y diclorometano fueron adquiridos de J. T. Baker y usados sin previa purificación. 1-etilimidazol, 1-propilimidazol, [Pd(cod)Cl<sub>2</sub>] y [Pd(MeCN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] fueron sintetizados de acuerdo a procedimientos encontrados en la literatura.<sup>23,74</sup>

Para seguir el curso de las reacciones se usó la técnica de ccf empleando cromatofolios de aluminio de gel de sílice Merck 60 F254. Los puntos de fusión fueron determinados en un equipo de capilar Electrothermal IA9000 Series y los valores se presentan sin corrección. El análisis elemental se determinó en un equipo Fisons EA1108. Los espectros de masas se obtuvieron en espectrómetros JEOL JEM-AX-505HA y JEOL JMS-SX-102A por las técnicas de IE<sup>+</sup> y FAB<sup>+</sup> respectivamente. Los rayos-X de monocristal fueron adquiridos de un equipo Bruker SMART APEX CCD a 294 K. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y <sup>19</sup>F se obtuvieron en equipos Bruker Avance y JEOL GX300 Eclipse<sup>+</sup> (300 MHz para <sup>1</sup>H, 75 MHz para <sup>13</sup>C y 282 MHz para <sup>19</sup>F), usando como referencia interna TMS y C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> a temperatura ambiente, a menos que se indique otra diferente. La multiplicidad de las señales se abrevia como: simple, s; doble, d; doble de dobles, dd; doble de doble de dobles, ddd; triple, t; triple de dobles, td; triple de triples, tt; cuádruple, c; quíntuple, q; séxtuple, sext y múltiple, m.

## Alquilimidazoles

**1-Etilimidazol.**<sup>23</sup> En un matraz de 100 mL equipado con una barra magnética y un condensador se agrega una disolución de imidazol (6.876g, 100 mmol) en diclorometano (80 mL) y posteriormente se agrega yodoetano (8.08 mL, 100 mmol), la mezcla se mantiene a reflujo durante 1 h. Terminado el tiempo, la reacción se deja enfriar y a temperatura ambiente se agrega lentamente trietilamina (14.08 mL, 100 mmol) y posteriormente la reacción se mantiene a reflujo durante 2 h. Terminado este tiempo la reacción se deja enfriar a temperatura ambiente y se observa la formación de un precipitado blanco de la formación de sales de trietilamonio, la mezcla se filtra y a la disolución se agrega agua (40 mL) para extraer las sales remanentes. Posteriormente la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio anhidro, se filtra, y el disolvente se elimina al vacío. El producto se purifica por destilación a presión reducida obteniéndose como producto un aceite incoloro (7.0 g, 73%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_H$  7.18 (s, 1H, C<sub>2</sub>-H), 6.74 (d, 1H, C<sub>4</sub>-H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 0.84 Hz), 6.64 (d, 1H, C<sub>5</sub>-H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1 Hz), 3.68 (c, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 1.12 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}:  $\delta_C$  136.34 (C<sub>2</sub>), 128.95 (C<sub>4</sub>), 118.35 (C<sub>5</sub>), 41.54 (N-CH<sub>2</sub>), 16.12 (CH<sub>3</sub>). EM-IE<sup>+</sup>: m/z (%) 96 (M<sup>+</sup>, 100), 81 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 53), 68 (M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 26).

**1-Propilimidazol.**<sup>23</sup> Se utiliza la misma metodología para el compuesto anterior agregando yodopropano (9.85 m L, 100 mmol) en vez de yodoetano. Se obtiene como producto un aceite incoloro (5.2 g, 47%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_H$  7.36 (s, 1H, C<sub>2</sub>-H), 6.95 (s, 1H, C<sub>4</sub>-H), 6.81 (s, 1H, C<sub>5</sub>-H), 3.79 (t, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 1.69 (sext, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.82 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}:  $\delta_C$  137.04 (C<sub>2</sub>), 129.24 (C<sub>4</sub>), 118.77 (C<sub>5</sub>), 48.63 (N-CH<sub>2</sub>), 24.35 (CH<sub>2</sub>), 11.06 (CH<sub>3</sub>). EM-IE<sup>+</sup>: m/z (%) 110 (M<sup>+</sup>, 87), 96 (M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>, 10), 83 (M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, 50), 81 (M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 100), 68 (M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 41).

**Sales de Azolio Fluoradas**

**Método A:** En un matraz Erlenmeyer se agrega diclorometano, el bromuro de fluorobencilo (1 eq.) y el alquil o arilimidazol (1 eq.) correspondientes dejándolos agitar durante 20 h. Terminado el tiempo el disolvente se evapora al vacío y posteriormente el producto se purifica mediante varias recristalizaciones con tolueno hasta obtener un sólido blanco que finalmente es lavado con pentano para eliminar el tolueno remanente. La obtención de cristales se da de disoluciones saturadas en tolueno o una mezcla de diclorometano-pentano por evaporación lenta.

**bromuro de 1-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)-1-metilimidazolio (*p*<sub>F</sub>BcMeImBr) 84a.**

En 60 mL de diclorometano se agrega bromuro de pentafluorobencilo (1.71 mL, 12.05 mmol) y 1-metilimidazol (0.95 mL, 12.05 mmol) y se obtiene como producto un sólido blanco (4.1 g, 81%), p.f. 137 °C. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub> 10.27 (s, 1H, C<sub>2</sub>-H), 7.71 (s, 1H, NCHCHN), 7.59 (s, 1H, NCHCHN), 5.73 (s, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 4.02 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> 145.68 (d, C<sub>orto</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 248 Hz), 137.9 (d, C<sub>meta</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 256 Hz) 137.67 (C<sub>2</sub>), 124.51 (NCHCHN), 122.34 (NCHCHN), 106.92 (td, C<sub>ipso</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 20.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 4.6 Hz), 40.95 (N-CH<sub>2</sub>), 36.90 (N-CH<sub>3</sub>); RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub> 137.06 (dd, 2F, F<sub>orto</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 22.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 8.4 Hz), 148.94 (t, 1F, F<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 22.5 Hz), 157.81 (td, 2F, F<sub>meta</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 22.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 8.4 Hz). EM-IE<sup>+</sup>: m/z (%) 262 (M<sup>+</sup>-HBr, 4), 248 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>Br, 8), 181 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 100), 161 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-F, 10), 81 (Me-imidazol, 19) Análisis Elem. Calculado: C, 38.51; H, 2.35; N, 8.17; Br, 23.29; F, 27.69. Encontrado C, 39.25; H, 2.51; N, 7.80.

**bromuro de 1-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)-3-etilimidazolio (*p*<sub>F</sub>BcEtImBr) 84b.**

En 60 mL de diclorometano se agrega bromuro de pentafluorobencilo (1.7 mL, 12 mmol) y 1-etilimidazol (1.15 g, 12 mmol) y se obtiene como producto un sólido blanco (4.2 g, 98%), p.f. 55-57 °C. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub> 10.35 (s, 1H, C<sub>2</sub>-H), 7.73 (d, 1H, NCHCHN, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz), 7.56 (d, 1H, NCHCHN, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz), 5.76 (s, 2H, N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.38 (c, 2H, N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>) 1.51 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> 145.63 (d, C<sub>orto</sub>-F,

$^1J_{CF} = 252$  Hz), 137.93 (d,  $C_{meta}$ -F,  $^1J_{CF} = 254$  Hz) 137.00 ( $C_2$ ), 122.95 (NCHCHN), 122.40 (NCHCHN), 107.00 (t,  $C_{ipso}$ ,  $^2J_{CF} = 17.3$  Hz), 45.64 ( $N_1$ -CH<sub>2</sub>), 40.98 ( $N_3$ -CH<sub>2</sub>), 15.48 (CH<sub>3</sub>); RMN <sup>19</sup>F:  $-\delta_F$  139.77 (dd, 2F,  $F_{orto}$ ,  $^3J_{FF} = 22$  Hz,  $^4J_{FF} = 7$  Hz), 149.15 (t, 1F,  $F_{para}$ ,  $^3J_{FF} = 21$  Hz), 158.68 (td, 2F,  $F_{meta}$ ,  $^3J_{FF} = 21$  Hz,  $^4J_{FF} = 7$  Hz). EM-IE<sup>+</sup>: m/z (%) 276 (M<sup>+</sup>-HBr, 3), 248 (M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, 10), 181 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 100), 161 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-F, 10), 96 (Et-imidazol, 17). Análisis Elem. Calculado: C, 40.36; H, 2.82; N, 7.84; Br, 22.37; F, 26.6. Encontrado C, 38.81; H, 3.09; N, 6.94.

**bromuro de 1-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)-3-propilimidazolio (<sub>pF</sub>BcPrImiBr) 84c.**

En 60 mL de diclorometano se agrega bromuro de pentafluorobencilo (1.7 mL, 12 mmol) y 1-propilimidazol (1.33 g, 12 mmol) y se obtiene como producto un aceite incoloro (3.65 g, 82 %). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_H$  10.45 (s, 1H, C<sub>2</sub>-H), 7.64 (d, 1H, NCHCHN,  $^3J_{HH} = 1.6$  Hz), 7.54 (d, 1H, NCHCHN,  $^3J_{HH} = 1.6$  Hz), 5.84 (s, 2H, N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.30 (t, 2H, N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.93 (sext, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.94 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}:  $\delta_C$  145.6 (d,  $C_{orto}$ -F,  $^1J_{CF} = 250$  Hz), 137.98 (d,  $C_{meta}$ -F,  $^1J_{CF} = 257$  Hz) 137.51 ( $C_2$ ), 123.16 (NCHCHN), 122.26 (NCHCHN), 107.03 (td,  $C_{ipso}$ ,  $^2J_{CF} = 17.3$  Hz,  $^3J_{CF} = 4.6$  Hz), 51.88 (N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 41.09 (N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 23.61 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.66 (CH<sub>3</sub>); RMN <sup>19</sup>F:  $-\delta_F$  139.85 (dd, 2F,  $F_{orto}$ ,  $^3J_{FF} = 22.8$  Hz,  $^4J_{FF} = 7$  Hz), 148.91 (tt, 1F,  $F_{para}$ ,  $^3J_{FF} = 20.8$  Hz,  $^4J_{FF} = 7$  Hz), 158.5 (td, 2F,  $F_{meta}$ ,  $^3J_{FF} = 20.8$  Hz,  $^4J_{FF} = 7$  Hz). EM-IE<sup>+</sup>: m/z (%) 290 (M<sup>+</sup>-HBr, 1), 181 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 100), 161 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-F, 10), 110 (Pr-imidazol, 12). Análisis Elem. Calculado: C, 42.07; H, 3.26; N, 7.55; Br, 21.53; F, 25.59 Encontrado C, 40.03; H, 3.52; N, 7.12.

**bromuro de 1-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)-3-butilimidazolio (<sub>pF</sub>BcBuImBr) 84d.**

En 40 mL de diclorometano se agrega bromuro de pentafluorobencilo (1.12 mL, 7.9 mmol) y 1-butilimidazol (1.03 mL, 7.9 mmol) y se obtiene como producto un sólido blanco (2.5 g, 82 %), p.f. 51-53 °C. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_H$  10.38 (s, 1H, C<sub>2</sub>-H), 7.66 (s, 1H, NCHCHN), 7.59 (s, 1H, NCHCHN), 5.75 (s, 2H, N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.25 (t, 2H, N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.79 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.24 (sext, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.81 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}:  $\delta_C$  145.57 (d,  $C_{orto}$ -F,  $^1J_{CF} = 248$  Hz), 142.53 (d,  $C_{para}$ -F,  $^1J_{CF} = 257$  Hz),

137.91 (d,  $C_{meta}$ -F,  $^1J_{CF} = 257$  Hz), 137.21 ( $C_2$ ), 123.23 (NCHCHN), 122.46 (NCHCHN), 106.96 (td,  $C_{ipso}$ ,  $^2J_{CF} = 16.1$  Hz,  $^3J_{CF} = 3.4$  Hz), 50.08 ( $N_1$ -CH<sub>2</sub>), 40.96 ( $N_3$ -CH<sub>2</sub>), 32.02 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 19.36 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.32 (CH<sub>3</sub>); RMN <sup>19</sup>F:  $-\delta_F$  137.16 (dd, 2F,  $F_{orto}$ ,  $^3J_{FF} = 22.5$  Hz,  $^4J_{FF} = 6$  Hz), 149.1 (t, 1F,  $F_{para}$ ,  $^3J_{FF} = 22.5$  Hz), 157.73 (td, 2F,  $F_{meta}$ ,  $^3J_{FF} = 22.5$  Hz,  $^4J_{FF} = 6$  Hz). EM-IE<sup>+</sup>: m/z (%) 262 (M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br, 5), 181 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 100), 161 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-F, 9), 124 (Bu-imidazol, 10). Análisis Elem. Calculado: C, 43.66; H, 3.66; N, 7.27; Br, 20.75; F, 24.66 Encontrado C, 42.10; H, 4.11; N, 6.93.

**bromuro de 1-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)-3-fenilimidazolío ( $_{pF}$ BcPhImBr) 84e.**

En 40 mL de diclorometano se agrega bromuro de pentafluorobencilo (0.95 mL, 6.72 mmol) y 1-fenilimidazol (0.85 mL, 6.72 mmol) y se obtiene como producto un polvo blanco (1.16 g, 43 %), p.f. 173-175 °C. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_H$  11.06 (s, 1H,  $C_2$ -H), 8.00 (s, 1H, NCHCHN), 7.81 (m, 2H, Ph- $H_{meta}$ ), 7.75 (s, 1H, NCHCHN), 7.53 (m, 3H, Ph- $H_{orto}$  y Ph- $H_{para}$ ), 6.10 (s, 2H, N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}:  $\delta_C$  145.70 (d,  $C_{orto}$ -F,  $^1J_{CF} = 263$  Hz), 136.57 ( $C_2$ ), 134.28 (Ph- $C_{ipso}$ ), 130.51 y 130.47 (Ph- $C_{meta}$  y Ph- $C_{orto}$ ), 123.12 (NCHCHN), 122.06 (Ph- $C_{para}$ ), 121.78 (NCHCHN), 106.91 ( $C_{ipso}$ ), 41.53 (N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>19</sup>F:  $-\delta_F$  139.28 (dd, 2F,  $F_{orto}$ ,  $^3J_{FF} = 22.5$  Hz,  $^4J_{FF} = 6$  Hz), 149.1 (t, 1F,  $F_{para}$ ,  $^3J_{FF} = 22.5$  Hz), 157.73 (td, 2F,  $F_{meta}$ ,  $^3J_{FF} = 22.5$  Hz,  $^4J_{FF} = 6$  Hz). EM-FAB<sup>+</sup>: m/z (%) 325 (M<sup>+</sup>-Br, 100), 307 (M<sup>+</sup>-BrF, 5), 249 ((M<sup>+</sup>-PhBr, 2), 181 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 20). Análisis Elem. Calculado: C, 47.43; H, 2.49; N, 6.91; Br, 19.72; F, 23.45 Encontrado C, 47.28; H, 2.21; N, 6.91.

**bromuro de 1-(4-fluorobencil)-3-bencilimidazolío ( $_{4F}$ BcBcImBr) 87a.**

En 20 mL de diclorometano se agrega bromuro de 4-fluorobencilo (0.25 mL, 2 mmol) y 1-bencilimidazol (320 mg, 2 mmol) y se obtiene como producto un polvo blanco (0.64 g, 92 %), p.f. 174-175 °C. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_H$  10.63 (s, 1H,  $C_2$ -H), 7.64 (t, 1H, NCHCHN,  $^3J_{HH} = 1.4$  Hz), 7.61 (dd, 2H,  $_{4F}Bc$ - $H_{orto}$ ,  $^3J_{HH} = 8.6$  Hz,  $^4J_{HF} = 5.2$  Hz), 7.49-7.45 (m, 2H,  $H_{meta}$ ), 7.43 (t, 1H, NCHCHN,  $^3J_{HH} = 1.4$  Hz), 7.36-7.30 (m, 3H,  $H_{orto}$ ,  $H_{para}$ ), 7.00 (t, 2H,  $_{4F}Bc$ - $H_{meta}$ ,  $^3J_{HH} = ^3J_{HF} = 8.6$  Hz), 5.60 (s, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 5.53 (s,



2H, N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> 161.4 (d, <sup>4</sup>F<sub>Bc</sub>-C<sub>para</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 249 Hz), 136.33 (C<sub>2</sub>), 132.67 (C<sub>ipso</sub>), 131.11 (d, <sup>4</sup>F<sub>Bc</sub>-C<sub>orto</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 8.4 Hz), 129.23 (C<sub>para</sub>), 129.15 (C<sub>orto</sub>), 128.95 (d, <sup>4</sup>F<sub>Bc</sub>-C<sub>ipso</sub>, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 2.8 Hz), 122.19 (C<sub>4</sub>), 121.91 (C<sub>5</sub>), 116.07 (d, <sup>4</sup>F<sub>Bc</sub>-C<sub>meta</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 22 Hz), 53.08 (N-CH<sub>2</sub>), 52.11 (N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub> 110.58 (m, F<sub>para</sub>). EM-IE<sup>+</sup>: m/z (%) 267 (M<sup>+</sup>-Br, 1), 248 (M<sup>+</sup>-BrF, 1), 190 (M<sup>+</sup>-PhBr, 2), 176 (M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Br, 22) 158 (M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>FBr, 29), 109 (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>F, 100), 91(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, 95). Análisis Elem. Calculado: C, 58.80; H, 4.64; N, 8.07; Br, 23.01; F, 5.47 Encontrado C, 58.69; H, 4.89; N, 7.81.

**bromuro de 1-(2,6-difluorobencil)-3-bencilimidazolio (<sub>2,6F</sub>BcBcImBr) 87b.** En 20 mL de diclorometano se agrega bromuro de 2,6-difluorobencilo (426 mg, 2 mmol) y 1-bencilimidazol (320 mg, 2 mmol) y se obtiene como producto un polvo blanco (0.69 g, 95 %), p.f. 141-142 °C. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub> 10.64 (s, 1H, C<sub>2</sub>-H), 7.73 (t, 1H, NCHCHN, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz), 7.58-7.55 (m, 2H, H<sub>meta</sub>), 7.47-7.37 (m, 1H, <sup>2,6F</sup>Bc-H<sub>para</sub>), 7.35-7.31 (m, 3H, H<sub>orto</sub>, H<sub>para</sub>), 7.24 (t, 1H, NCHCHN, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz), 6.97 (aparente t, 2H, <sup>2,6F</sup>Bc-H<sub>meta</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 8.5 Hz), 5.68 (s, 2H, N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 5.61 (s, 2H, N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> 160.90 (dd, <sup>2,6F</sup>Bc-C<sub>orto</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 252 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 7 Hz), 136.84 (C<sub>2</sub>), 132.92 (C<sub>ipso</sub>), 132.36 (t, <sup>2,6F</sup>Bc-C<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 10.4 Hz), 129.18 (C<sub>para</sub>), 129.12 (C<sub>orto</sub>), 128.98 (C<sub>meta</sub>), 122.95 (NCHCHN), 121.44 (NCHCHN), 112.00 (d, <sup>2,6F</sup>Bc-C<sub>meta</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 25.4 Hz), 108.97 (t, <sup>2,6F</sup>Bc-C<sub>ipso</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 19.6 Hz), 53.07 (N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 41.03 (N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub> 112.82 (t, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 8Hz). EM-IE<sup>+</sup>: m/z (%) 285 (M<sup>+</sup>-Br, 1), 194 (M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Br, 4), 158 (M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>F<sub>2</sub>Br, 27), 127 (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>F<sub>2</sub>, 100), 91(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, 75). Análisis Elem. Calculado: C, 55.91; H, 4.14; N, 7.67; Br, 21.88; F, 10.40 Encontrado C, 55.83; H, 4.41; N, 7.36.

**bromuro de 1-(3,4,5-trifluorobencil)-3-bencilimidazolio (<sub>3,4,5F</sub>BcBcImBr) 87c.** En 20 mL de diclorometano se agrega bromuro de 3,4,5-trifluorobencilo (0.28 mL, 2 mmol) y 1-bencilimidazol (320 mg, 2 mmol) y se obtienen 0.74 g de producto con un rendimiento del 97 %, p.f. 146-148 °C. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub> 10.68 (s, 1H, C<sub>2</sub>-H), 7.96 (t, 1H, NCHCHN, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz), 7.53 (dd, 2H, <sup>3,4,5F</sup>Bc-H<sub>orto</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HF</sub> = 6.5 Hz), 7.46-7.40 (m, 2H, H<sub>meta</sub>), 7.36 (t, 1H, NCHCHN, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz), 7.35-7.31

(m, 3H,  $H_{orto}$ ,  $H_{para}$ ), 5.75 (s, 2H,  $N_1-CH_2$ ), 5.50 (s, 2H,  $N_3-CH_2$ ); RMN  $^{13}C\{^1H\}$ :  $\delta_C$  151.25 (ddd,  $_{3,4,5F}Bc-C_{meta}$ ,  $^1J_{CF} = 252$  Hz,  $^2J_{CF} = 13.3$  Hz,  $^3J_{CF} = 3.3$  Hz), 140.23 (dt,  $_{3,4,5F}Bc-C_{para}$ ,  $^1J_{CF} = 254.5$  Hz,  $^2J_{CF} = 15$  Hz), 136.76 ( $C_2$ ), 132.49 ( $C_{ipso}$ ), 129.78 ( $_{3,4,5F}Bc-C_{ipso}$ ), 129.56 ( $C_{para}$ ), 129.40 ( $C_{orto}$ ) 128.79 ( $C_{meta}$ ), 122.93 (NCHCHN), 122.20 (NCHCHN), 114.03 (dd,  $_{3,4,5F}Bc-C_{orto}$ ,  $^2J_{CF} = 15$  Hz,  $^3J_{CF} = 7.2$  Hz), 53.49 ( $N_1-CH_2$ ), 51.27 ( $N_3-CH_2$ ); RMN  $^{19}F$ :  $-\delta_F$  131.31 (dd, 2F,  $F_{meta}$ ,  $^3J_{FF} = 20.6$  Hz,  $^3J_{HH} = 8$  Hz), 157.95 (tt, 1F,  $F_{para}$ ,  $^3J_{FF} = 20.6$  Hz,  $^4J_{FH} = 6.2$  Hz). EM-IE+: m/z (%) 303 ( $M^+-Br$ , 0.5), 212 ( $M^+-C_7H_7Br$ , 32), 158 ( $M^+-C_7H_4F_3Br$ , 19), 145 ( $C_7H_4F_3$ , 100), 91 ( $C_7H_7$ , 81). Análisis Elem. Calculado: C, 53.28; H, 3.68; N, 7.31; Br, 20.85; F, 14.87 Encontrado: C, 53.14; H, 3.31; N, 7.47.

**bromuro de 1-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)-3-bencilimidazolio ( $_{pF}BcBcImBr$ ) 87d.**

En 30 mL de diclorometano se agrega bromuro de pentafluorobencilo (0.9 mL, 6.25 mmol) y 1-bencilimidazol (0.99 g, mmol) y se obtiene como producto un polvo blanco (2.55 g, 97 %), p.f. 171-173 °C. RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta_H$  10.48 (s, 1H,  $C_2-H$ ), 7.65-7.67 (m, 2H, NCHCHN), 7.52-7.49 (m, 2H,  $H_{meta}$ ), 7.40-7.37 (m, 3H,  $H_{orto}$  y  $H_{para}$ ), 5.78 (s, 2H,  $N_1-CH_2$ ), 5.59 (s, 2H,  $N_3-CH_2$ ); RMN  $^{13}C\{^1H\}$ :  $\delta_C$  144.88 (d,  $C_{orto}-F$ ,  $^1J_{CF} = 256$  Hz), 136.77 ( $C_2$ ), 132.29 ( $C_{ipso}$ ), 128.71 y 128.61 ( $C_{orto}$  y  $C_{meta}$ ), 128.23 ( $C_{para}$ ), 122.15 (NCHCHN), 121.89 (NCHCHN), 106.36 (t,  $C_{ipso}$ ,  $^2J_{CF} = 25.6$  Hz), 52.70 ( $N_3-CH_2$ ), 40.31 ( $N_1-CH_2$ ); RMN  $^{19}F$ :  $-\delta_F$  139.75 (dd, 2F,  $F_{orto}$ ,  $^3J_{FF} = 22.5$  Hz,  $^4J_{FF} = 8.4$  Hz), 148.61 (t, 1F,  $F_{para}$ ,  $^3J_{FF} = 22.5$  Hz), 158.17-158.37 (m, 2F,  $F_{meta}$ ). EM-FAB $^+$ : m/z (%) 419 ( $M\cdot Br^+$ , 1), 339 ( $M^+-Br$ , 100), 249 ( $M^+-C_7H_7Br$ , 8), 181 ( $C_7H_2F_5$ , 12), 91 ( $C_7H_7$ , 38). Análisis Elem. Calculado: C, 48.71; H, 2.89; N, 6.68; Br, 19.06; F, 22.66 Encontrado C, 48.63; H, 2.69; N, 6.73.

**Método B:** En un matraz redondo de 25 mL equipado con un condensador se agrega  $\text{NaHCO}_3$  (1 eq.) seguido de una disolución de imidazol (1 eq.) en 20 mL de etanol y enseguida se adiciona el bromuro de fluorobencilo correspondiente (2 eq.) dejando la mezcla reaccionar a reflujo durante 24 h. Terminado el tiempo de reacción el volumen de la disolución se reduce en el rotavapor hasta que se observa un precipitado blanco de la formación de  $\text{NaBr}$ , el cual se filtra y lava con diclorometano. La mezcla de disolventes del filtrado se elimina al vacío obteniéndose un polvo cristalino color blanco. El producto se recrystaliza de diclorometano-pentano.

**bromuro de 1,3-bis(4-fluorobencil)-imidazolio (bis<sub>4F</sub>BcImBr) 90a.**  $\text{NaHCO}_3$  (0.420 g, 5 mmol), imidazol (0.344 g, 5 mmol), bromuro de 4-fluorobencilo (1.3 mL, 10 mmol). Se obtiene como producto un aceite incoloro (1.33 g, 75%). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_H$  10.46 (s, 1H,  $C_2$ -H), 7.52 (d, 2H, NCHCHN,  $^3J_{HH} = 1.4$  Hz), 7.50 (dd, 4H,  $H_{orto}$ ,  $^3J_{HH} = 8.5$  Hz,  $^4J_{HF} = 5.2$  Hz), 6.90 (t, 4H,  $H_{meta}$ ,  $^3J_{HF} = 8.5$  Hz), 5.50 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>); RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta_C$  163.06 (d,  $C_{para}$ -F,  $^1J_{CF} = 249$  Hz), 136.26 ( $C_2$ ), 131.21 ( $C_{orto}$ ), 129.04 ( $C_{ipso}$ ), 122.32 (NCHCHN), 116.31 (d,  $C_{meta}$ ,  $^2J_{CF} = 22$  Hz), 52.32 (N-CH<sub>2</sub>); RMN  $^{19}\text{F}$ :  $-\delta_F$  110.59 (m,  $F_{para}$ ). EM-IE<sup>+</sup>: m/z (%) 285 ( $M^+$ -Br, 1), 176 ( $M^+$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>FBr, 55), 109 (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>F, 100).

**bromuro de 1,3-bis(2,6-difluorobencil)-imidazolio (bis<sub>26F</sub>BcImBr) 90b.**  $\text{NaHCO}_3$  (0.420 g, 5 mmol), imidazol (0.344 g, 5 mmol), bromuro de 2,6-difluorobencilo (2.13 g, 10 mmol). Se obtiene como producto un polvo blanco cristalino (1.46 g, 73 %), p.f. 201 °C. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_H$  10.46 (s, 1H,  $C_2$ -H), 7.38 (d, 2H, NCHCHN,  $^3J_{HH} = 1.35$  Hz), 7.36-7.30 (m, 2H,  $H_{para}$ ), 6.90 (t, 4H,  $H_{meta}$ ,  $^3J_{HH} = ^3J_{HF} = 8$  Hz), 5.65 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>); RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta_C$  161.26 (dd,  $C_{orto}$ -F,  $^1J_{CF} = 252$  Hz,  $^3J_{CF} = 7$  Hz), 137.65 ( $C_2$ ), 132.61 (t,  $C_{para}$ -H,  $^3J_{CF} = 10$  Hz), 122.32 (NCHCHN), 112.21 (d,  $C_{meta}$ ,  $^2J_{CF} = 24$  Hz), 109.13 ( $C_{ipso}$ ,  $^2J_{CF} = 18.5$  Hz), 41.56 (N-CH<sub>2</sub>); RMN  $^{19}\text{F}$ :  $-\delta_F$  112.69 (t,  $F_{orto}$ ,  $^3J_{FH} = 8$  Hz). EM-IE<sup>+</sup>: m/z (%) 321 ( $M^+$ -Br, 1), 194 ( $M^+$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>F<sub>2</sub>Br, 47), 127 (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>F<sub>2</sub>, 100).

**bromuro de 1,3-bis(3,4,5-trifluorobencil)-imidazolio (bis<sub>345F</sub>BcImBr) 90c.** NaHCO<sub>3</sub> (0.177 g, 2.11 mmol), imidazol (0.145 g, 2.11 mmol), bromuro de 3,4,5-trifluorobencilo (1.0 g, 4.22 mmol). Se obtiene como producto un polvo blanco con un rendimiento cuantitativo (0.92 g, 100%), p.f. 208-210 °C. RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub> 9.51 (s, 1H, C<sub>2</sub>-H), 7.88 (d, 2H, NCHCHN, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.65 Hz), 7.55 (t, 4H, H<sub>orto</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 7 Hz), 5.47 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> 150.87 (ddd, C<sub>meta</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 248 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 10 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 4 Hz), 139.53 (td, C<sub>para</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 250 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 15 Hz, 137.46 (C<sub>2</sub>), 132.10 (C<sub>ipso</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 4.6 Hz), 123.35 (NCHCHN), 114.55 (dd, C<sub>orto</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 15 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 6 Hz), 51.06 (N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub> 130.00 (dd, 4F, F<sub>meta</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 8 Hz), 156.85 (tt, 2F, F<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FH</sub> = 6.5 Hz). EM-IE<sup>+</sup>: m/z (%) 355 (M<sup>+</sup>-Br, 2), 275 (M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Br, 7), 212 (M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>Br, 25), 145 (C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>, 100).

**bromuro de 1,3-bis(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)-imidazolio (bis<sub>pF</sub>BcImBr) 90d.** NaHCO<sub>3</sub> (0.840 g, 10 mmol), imidazol (0.687 g, 10 mmol), bromuro de pentafluorobencilo (2.84 mL, 20 mmol). Se obtiene como producto un polvo blanco (4.98 g, 98 %), p.f. 151 °C. RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub> 9.66 (s, 1H, C<sub>2</sub>-H), 7.90 (s, 2H, NCHCHN), 5.70 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> 145.85 (d, C<sub>orto</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 249 Hz), 138.16 (C<sub>2</sub>), 137.75 (d, C<sub>meta</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 246 Hz), 123.58 (NCHCHN), 108.46 (t, C<sub>ipso</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 20.7 Hz), no se observa N-CH<sub>2</sub>; RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub> 137.05 (dd, 2F, F<sub>orto</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 22.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 5.6 Hz), 148.97 (t, 1F, F<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 22.5 Hz), 157.81 (td, 2F, F<sub>meta</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 22.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 5.6 Hz). EM-IE<sup>+</sup>: m/z (%) 429 (M<sup>+</sup>-Br, 100), 307 (M<sup>+</sup>-Br-C<sub>3</sub>HF, 11), 249 (M<sup>+</sup>-Br-C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>+H, 14), 181 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 67). Análisis Elem. Calculado: C, 40.10; H, 1.39; N, 5.50; Br, 15.69; F, 37.31 Encontrado: C, 43.08; H, 1.56; N, 5.89.

**Carbenos *N*-Heterocíclicos Fluorados de Ag(I)****Procedimiento general para la obtención de los compuestos de Ag(I) con sales de imidazolio fluoradas**

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL equipado con una barra magnética se agrega diclorometano y la sal de azolio correspondiente seguido de la adición de Ag<sub>2</sub>O y la mezcla se deja reaccionar en la oscuridad de 4–6 h. Terminado el tiempo la disolución se filtra sobre celita para eliminar el Ag<sub>2</sub>O remanente y el disolvente se elimina al vacío obteniéndose un sólido cristalino de color blanco o un aceite café. En el caso del aceite es necesario recrystalizar de diclorometano-pentano para obtener el sólido. La obtención de cristales se da al utilizar una mezcla de tolueno-diclorometano o 1,2-dicloroetano-diclorometano por evaporación lenta.

**[bis(μ<sub>2</sub>-Bromo)-bis(1-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)-3-metilimidazol-2-iliden)-bromo-diplata(I)] 85a o 58.**<sup>43,44</sup> En 30 mL de diclorometano se agrega *p*<sub>F</sub>BcMeImBr **84a** (1.03 g, 3 mmol) y Ag<sub>2</sub>O (0.348 g, 1.5 mmol) y se obtienen 0.92 g de producto (68 %), p.f. 136-138 °C desc. RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub> 7.49 (d, 1H, NCHCHN, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz), 7.46 (d, 1H, NCHCHN, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz), 5.47 (s, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 3.77 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> 180.37 (C<sub>2</sub>-Ag), 144.84 (d, C<sub>orto</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 256 Hz), 123.09 (NCHCHN), 122.24 (NCHCHN), 110.26 (t, C<sub>ipso</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 17.3 Hz), 41.88 (N-CH<sub>2</sub>), 38.34 (N-CH<sub>3</sub>); RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub> 136.87 (dd, 2F, F<sub>orto</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 22.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 8.4 Hz), 149.60 (t, 1F, F<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 22.5 Hz), 157.53 (td, 2F, F<sub>meta</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 22.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 8.4 Hz). EM-FAB<sup>+</sup>: m/z (%) 631 (M<sub>2</sub>-AgBr<sub>2</sub>, 70), 369 (M<sup>+</sup>-Br, 28), 263 (M<sup>+</sup>-AgBr, 100), 181 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 9). Análisis Elem. Calculado: C, 29.36; H, 1.57; N, 6.23; Ag, 23.97; Br, 17.76; F, 21.11 Encontrado: C, 29.68; H, 1.36; N, 6.23.

**[Bromuro de (1-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)-3-etilimidazol-2-iliden)-plata(I)]**

**85b.** En 40 mL de diclorometano se agrega  $p_F$ BcEtImBr **84b** (1.071 g, 3 mmol) y Ag<sub>2</sub>O (0.348 g, 1.5 mmol) y se obtienen 1.27 g de producto (92 %), p.f. 52-53 °C. RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub> 7.56 (s, 1H, NCHCHN), 7.50 (s, 1H, NCHCHN), 5.51 (s, 2H, N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.15 (c, 2H, N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.35 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> 180.55 (C<sub>2</sub>-Ag), 145.51 (d, C<sub>orto</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 239 Hz), 137.73 (d, C<sub>meta</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 247 Hz), 122.90 (NCHCHN), 122.11 (NCHCHN), 110.91 (t, C<sub>ipso</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 17.3 Hz), 47.03 (N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 42.65 (N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 17.30 (CH<sub>3</sub>); RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub> 136.93 (dd, 2F, F<sub>orto</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 23.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 7.3 Hz), 149.74 (t, 1F, F<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 22.5 Hz), 157.62 (td, 2F, F<sub>meta</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 22.5 Hz). EM-FAB<sup>+</sup>: m/z (%) 659 (M<sub>2</sub>-AgBr<sub>2</sub>, 70), 383 (M<sup>+</sup>-Br, 30), 277 (M<sup>+</sup>-AgBr, 100), 181 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 50). Análisis Elem. Calculado: C, 31.06; H, 1.96; N, 6.04; Ag, 23.25; Br, 17.22; F, 20.47 Encontrado: C, 32.07; H, 1.69; N, 5.83.

**[Bromuro de (1-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)-3-propilimidazol-2-iliden)-plata(I)]**

**85c.** En 50 mL de diclorometano se agrega  $p_F$ BcPrImBr **84c** (1.9 g, 5.1 mmol) y Ag<sub>2</sub>O (0.348 g, 1.5 mmol) y se obtienen 2.28 g de producto (93 %), p.f. 70-73 °C desc. RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub> 7.55 (d, 1H, NCHCHN, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.65 Hz), 7.51 (d, 1H, NCHCHN, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.65 Hz), 5.51 (s, 2H, N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.08 (t, 2H, N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.77 (sext, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.83 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> 180.75 (C<sub>2</sub>-Ag), 145.58 (d, C<sub>orto</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 259 Hz), 137.69 (d, C<sub>meta</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 243 Hz), 122.81 (NCHCHN), 122.63 (NCHCHN), 110.92 (td, C<sub>ipso</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 17.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 4.6 Hz), 53.39 (N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 42.70 (N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 24.78 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 11.25 (CH<sub>3</sub>); RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub> 137.07 (dd, 2F, F<sub>orto</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 23.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 5 Hz), 149.76 (t, 1F, F<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21.7 Hz), 157.65 (td, 2F, F<sub>meta</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 23.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 5 Hz). EM-IE<sup>+</sup>: m/z (%) 687 (M<sub>2</sub>-AgBr<sub>2</sub>, 83), 673 (M<sub>2</sub>-AgBr<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>, 32), 397 (M<sup>+</sup>-Br, 45), 291 (M<sup>+</sup>-AgBr, 100), 277 (M<sup>+</sup>-AgBr - CH<sub>2</sub>, 67), 181 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 35). Análisis Elem. Calculado: C, 32.66; H, 2.32; N, 5.86; Ag, 22.57; Br, 16.72; F, 19.87 Encontrado: C, 32.60; H, 2.09; N, 5.67.

**[Bromuro de (1-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)-3-butimidazol-2-iliden)-plata(I)]**

**85d.** En 30 mL de diclorometano se agrega  $p_F$ BcBuImBr **84d** (1.15 g, mmol) y  $Ag_2O$  (0.348 g, 1.5 mmol) y se obtienen 0.46 g de producto (63 %), p.f. 128 °C desc. RMN  $^1H$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta_H$  7.56 (d, 1H, NCHCHN,  $^3J_{HH} = 1.65$  Hz), 7.51 (d, 1H, NCHCHN,  $^3J_{HH} = 1.65$  Hz), 5.52 (s, 2H,  $N_1-CH_2$ ), 4.11 (t, 2H,  $N_3-CH_2$ ), 1.73 (q, 2H,  $CH_2CH_2CH_2CH_3$ ), (sext, 2H,  $CH_2CH_2CH_2CH_3$ ), 0.87 (t, 3H,  $CH_3$ ); RMN  $^{13}C\{^1H\}$ :  $\delta_C$  180.86 ( $C_2-Ag$ ), 145.53 (d,  $C_{orto}-F$ ,  $^1J_{CF} = 249$  Hz), 137.74 (d,  $C_{meta}-F$ ,  $^1J_{CF} = 252$  Hz), 122.83 (NCHCHN), 122.66 (NCHCHN), 110.96 (t,  $C_{ipso}$ ,  $^2J_{CF} = 16$  Hz), 51.53 ( $N_3-CH_2$ ), 42.72 ( $N_1-CH_2$ ), 33.50 ( $CH_2CH_2CH_2CH_3$ ), 19.59 ( $CH_2CH_2CH_2CH_3$ ), 13.94 ( $CH_3$ ); RMN  $^{19}F$ :  $-\delta_F$  137.05 (dd, 2F,  $F_{orto}$ ,  $^3J_{FF} = 23.7$  Hz,  $^4J_{FF} = 7.6$  Hz), 149.70 (t, 1F,  $F_{para}$ ,  $^3J_{FF} = 22.3$  Hz), 157.67 (td, 2F,  $F_{meta}$ ,  $^3J_{FF} = 22.3$  Hz,  $^4J_{FF} = 7.6$  Hz). EM-FAB $^+$ : m/z (%) 715 ( $M_2-AgBr_2$ , 73), 411 ( $M^+-Br$ , 23), 305 ( $M^+-AgBr$ , 100), 181 ( $C_7H_2F_5$ , 18). Análisis Elem. Calculado: C, 34.17; H, 2.66; N, 5.69; Ag, 21.92; Br, 16.24; F, 19.31 Encontrado: C, 37.88; H, 2.74; N, 6.03.

**[Bromuro de (1-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)-3-fenilimidazol-2-iliden)-plata(I)]**

**85e.** En 30 mL de diclorometano se agrega  $p_F$ BcPhImBr **84e** (0.81 g, 2 mmol) y  $Ag_2O$  (0.232 g, 1 mmol) y se obtienen 0.92 g de producto (90 %), p.f. 164 °C desc. RMN  $^1H$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta_H$  7.56-7.45 (m, 6H, NCHCHN,  $C_6H_5$ ), 7.39 (d, 1H, NCHCHN,  $^3J_{HH} = 1.8$  Hz), 5.57 (s, 2H,  $N-CH_2$ ); RMN  $^{13}C\{^1H\}$ :  $\delta_C$  180.90 ( $C_2-Ag$ ), 143.06 (Ph- $C_{ipso}$ ), 129.95 (Ph- $C_{meta}$ ), 129.20 (Ph- $C_{para}$ ), 123.46 (Ph- $C_{orto}$ ), 144.78 (d,  $C_{orto}-F$ ,  $^1J_{CF} = 259$  Hz), 137.37 (d,  $C_{meta}-F$ ,  $^1J_{CF} = 254$  Hz), 122.21 (NCHCHN), 121.49 (NCHCHN), 108.66 (t,  $C_{ipso}$ ,  $^2J_{CF} = 16.6$  Hz), 42.44 ( $N-CH_2$ ); RMN  $^{19}F$ :  $-\delta_F$  134.62 (dd, 2F,  $F_{orto}$ ,  $^3J_{FF} = 22.5$  Hz,  $^4J_{FF} = 8.4$  Hz), 145.76 (t, 1F,  $F_{para}$ ,  $^3J_{FF} = 22.5$  Hz), 154.33 (m, 2F,  $F_{meta}$ ). EM-FAB $^+$ : m/z (%) 755 ( $M_2-AgBr_2$ , 15), 431 ( $M^+-Br$ , 8), 325 ( $M^+-AgBr$ , 100), 307 ( $M^+-AgBrF$ , 14), 181 ( $C_7H_2F_5$ , 9), 154 (64). Análisis Elem. Calculado: C, 37.53; H, 1.77; N, 5.47; Ag, 21.07; Br, 15.61; F, 18.55 Encontrado: C, 36.22; H, 1.80; N, 5.28.

**[Bromuro de 1-(2,6-difluorobencil)-3-bencilimidazol-2-iliden plata (I)] 88b.** En 30 mL de diclorometano se agrega  ${}_{26F}BcBcImBr$  **87b** (365 mg, 1 mmol) y  $Ag_2O$  (0.116 g, 0.5 mmol) y se obtienen 0.44 g de producto (93 %), p.f. 147-151 °C. RMN  ${}^1H$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta_H$  7.54 (d, 1H, NCHCHN,  ${}^3J_{HH} = 1.6$  Hz), 7.43-7.39 (m, 3H,  $H_{meta}$ ,  ${}_{2,6F}Bc-H_{para}$ ), 7.33-7.27 (m, 4H,  $H_{orto}$ ,  $H_{para}$ , NCHCHN), 7.15 (t, 2H,  ${}_{2,6F}Bc-H_{meta}$ ,  ${}^3J_{HH} = {}^3J_{HF} = 8.3$  Hz), 5.40 (s, 2H,  $N_1-CH_2$ ), 5.31 (s, 2H,  $N_3-CH_2$ ); RMN  ${}^{13}C\{^1H\}$ :  $\delta_C$  181.27 ( $C_2-Ag$ ), 161.37 (dd,  ${}_{2,6F}Bc-C_{orto}$ ,  ${}^1J_{CF} = 252$  Hz,  ${}^2J_{CF} = 7$  Hz), 137.20 ( $C_{ipso}$ ), 132.18 (t,  ${}_{2,6F}Bc-C_{para}$ ,  ${}^3J_{CF} = 10.4$  Hz), 129.58 ( $C_{para}$ ), 129.32 ( $C_{orto}$ ), 128.86 ( $C_{meta}$ ), 123.63 (NCHCHN), 122.97 (NCHCHN), 112.90 (d,  ${}_{2,6F}Bc-C_{meta}$ ,  ${}^2J_{CF} = 10.96$  Hz), 54.94 ( $N_3-CH_2$ ), 43.09 ( $N_1-CH_2$ ); RMN  ${}^{19}F$ :  $-\delta_F$  108.97 (t,  ${}^3J_{FH} = 8.5$  Hz). EM-IE $^+$ : m/z (%) 675 ( $M_2-AgBr_2$ , 68), 391 ( $M^+-Br$ , 34), 285 ( $M^+-AgBr$ , 100), 91 ( $C_7H_7$ , 30).

**Bis[( $\mu_2$ -Bromo)-bis[1-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)-3-bencilimidazol-2-iliden]-diplata(I)] 88d.** En 30 mL de diclorometano se agrega  ${}_pF BcBcImBr$  **87d** (1.26 g, 3 mmol) y  $Ag_2O$  (0.348 g, 1.5 mmol) y se obtienen 1.44 g de producto (92 %), p.f. 172 °C desc. RMN  ${}^1H$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta_H$  7.58 (d, 1H, NCHCHN,  ${}^3J_{HH} = 1.92$  Hz), 7.53 (d, 1H, NCHCHN,  ${}^3J_{HH} = 1.92$  Hz), 7.38-7.28 (m, 5H,  $C_6H_5$ ), 5.50 (s, 2H,  $N_1-CH_2$ ), 5.33 (s, 2H,  $N_3-CH_2$ ); RMN  ${}^{13}C\{^1H\}$ :  $\delta_C$  181.00 ( $C_2-Ag$ ), 145.54 (d,  $C_{orto}-F$ ,  ${}^1J_{CF} = 248$  Hz), 141.59 (d,  $C_{para}-F$ ,  ${}^1J_{CF} = 247$  Hz), 137.75 (d,  $C_{meta}-F$ ,  ${}^1J_{CF} = 252.6$  Hz), 137.42 ( $C_{ipso}$ ), 129.30 ( $C_{orto}$ ), 128.63 ( $C_{para}$ ), 128.17 ( $C_{meta}$ ), 123.24 (NCHCHN), 123.01 (NCHCHN), 110.74 (t,  $C_{ipso}$ ,  ${}^2J_{CF} = 16$  Hz), 55.06 ( $N_3-CH_2$ ), 42.78 ( $N_1-CH_2$ ); RMN  ${}^{19}F$ :  $-\delta_F$  136.80 (dd, 2F,  $F_{orto}$ ,  ${}^3J_{FF} = 22.5$  Hz,  ${}^4J_{FF} = 8.4$  Hz), 149.54 (t, 1F,  $F_{para}$ ,  ${}^3J_{FF} = 22.5$  Hz), 157.46 (td, 2F,  $F_{meta}$ ,  ${}^3J_{FF} = 22.5$  Hz,  ${}^4J_{FF} = 8.4$  Hz). EM-FAB $^+$ : m/z (%) 783 ( $M_2-AgBr_2$ , 18), 445 ( $M^+-Br$ , 12), 339 ( $M^+-AgBr$ , 100), 181 ( $C_7H_2F_5$ , 18), 91 ( $C_7H_7$ , 100).

**[Bromuro de 1,3-bis(2,6-difluorobencil)-imidazol-2-iliden)-plata(I)] 91b.** En 30 mL de diclorometano se agrega bis ${}_{26F}BcImBr$  **90b** (401 mg, 1 mmol) y  $Ag_2O$  (115 mg, 0.5 mmol) y se obtienen 405 mg de producto (80 %), p.f. 205-207 °C desc. RMN  ${}^1H$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta_H$  7.47 (t, 2H,  $H_{para}$ ,  ${}^3J_{HH} = 8.3$  Hz), 7.42 (s, 2H, NCHCHN), 7.13 (t, 4H,



$H_{meta}$ ,  ${}^3J_{HH} = {}^3J_{HF} = 8.3$  Hz), 5.38 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}:  $\delta_C$  181.44 (C<sub>2</sub>-Ag), 161.30 (dd, C<sub>orto</sub>-F,  ${}^1J_{CF} = 250$  Hz,  ${}^3J_{CF} = 7.5$  Hz), 132.21 (t, C<sub>para</sub>,  ${}^3J_{CF} = 7.5$  Hz), 122.93 (NCHCHN), 112.66 (dd, C<sub>meta</sub>-F,  ${}^2J_{CF} = 24$  Hz,  ${}^4J_{CF} = 7$  Hz), 43.26 (N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>19</sup>F:  $-\delta_F$  108.96 (t,  ${}^3J_{FH} = 7$  Hz). EM-FAB<sup>+</sup>: m/z (%) 749 (M<sub>2</sub>-AgBr<sub>2</sub>, 73), 427 (M<sup>+</sup>-Br, 40), 321 (M<sup>+</sup>-AgBr, 100), 127 (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>F<sub>2</sub>, 42).

**[Bromuro de 1,3-bis(3,4,5-trifluorobencil)-imidazol-2-iliden)-plata(I)] 91c.** En 30 mL de diclorometano se agrega bis<sub>345F</sub>BcImBr **90c** (453 mg, 1.03 mmol) y Ag<sub>2</sub>O (120 mg, 0.52 mmol) y se obtienen 320 mg de producto (50 %), 208-210 °C desc. RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta_H$  7.58 (s, 2H, NCHCHN), 7.27 (t, 4H, *H*<sub>orto</sub>,  ${}^3J_{HH} = 7.1$  Hz), 5.35 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}:  $\delta_C$  182.1 (C<sub>2</sub>-Ag), 150.74 (ddd, C<sub>meta</sub>-F,  ${}^1J_{CF} = 248$  Hz,  ${}^2J_{CF} = 10$  Hz,  ${}^3J_{CF} = 4$  Hz), 134.82 (m, C<sub>ipso</sub>), 123.27 (NCHCHN), 113.17 (dd, C<sub>orto</sub>,  ${}^2J_{CF} = 21.3$  Hz,  ${}^3J_{CF} = 7$  Hz), 53.60 (N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>19</sup>F:  $-\delta_F$  130.25 (m, 4F, *F*<sub>meta</sub>), 157.98 (tt, 2F, *F*<sub>para</sub>,  ${}^3J_{FF} = 21$  Hz,  ${}^4J_{FH} = 6.7$  Hz). EM-FAB<sup>+</sup>: m/z (%) 821 (M<sub>2</sub>-AgBr<sub>2</sub>, 1), 465 (M<sup>+</sup>-Br, 1), 357 (M<sup>+</sup>-AgBr, 100), 145 (C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>, 30).

**[Bromuro de 1,3-bis(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)-imidazol-2-iliden-plata(I)] 91d.** En 30 mL de diclorometano se agrega bis<sub>pF</sub>BcImBr **90d** (1.02 g, 2 mmol) y Ag<sub>2</sub>O (232 g, 1 mmol) y se obtienen 1.22 g de producto (99 %), p.f. 134-136 °C desc. RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta_H$  7.55 (s, 2H, NCHCHN), 5.50 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}:  $\delta_C$  181.78 (C<sub>2</sub>-Ag), 145.53 (d, C<sub>orto</sub>-F,  ${}^1J_{CF} = 251$  Hz), 137.76 (d, C<sub>meta</sub>-F,  ${}^1J_{CF} = 251$  Hz), 123.19 (NCHCHN), 110.63 (td, C<sub>ipso</sub>,  ${}^2J_{CF} = 17.3$ ,  ${}^3J_{CF} = 3.5$  Hz), 43.01 (N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>19</sup>F:  $-\delta_F$  134.82 (dd, 2F, *F*<sub>orto</sub>,  ${}^3J_{FF} = 14$  Hz,  ${}^4J_{FF} = 2$  Hz), 146.07 (tt, 1F, *F*<sub>para</sub>,  ${}^3J_{FF} = 19.7$  Hz,  ${}^4J_{FF} = 3$  Hz), 154.66 (m, 2F, *F*<sub>meta</sub>). EM-FAB<sup>+</sup>: m/z (%) 963 (M<sub>2</sub>-AgBr<sub>2</sub>, 44), 535 (M<sup>+</sup>-Br, 28), 429 (M<sup>+</sup>-AgBr, 100), 181 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 61). Análisis Elem. Calculado: C, 33.15; H, 0.98; N, 4.55; Ag, 17.51; Br, 12.97; F, 30.84 Encontrado: C, 33.99; H, 0.95; N, 4.68.

**Carbenos *N*-heterocíclicos Fluorados de Pd(II)****Procedimiento general para la reacción de transmetalación de los complejos de Ag(I) con compuestos de Paladio(II).**

A una disolución del carbeno de plata (NHC)AgBr (2 eq.) en diclorometano o acetonitrilo (20 mL) en un vaso de precipitado con agitador magnético, se agrega [Pd(MeCN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] (1 eq.) y se deja agitar durante 10 h. Posteriormente la mezcla de reacción se filtra sobre celita al vacío para eliminar el AgBr formado haciendo lavados con diclorometano (3 x 15 mL). El disolvente se elimina en el rotavapor y el producto es lavado con MeOH (2 x 30 mL) y posteriormente filtrado por gravedad. La obtención de cristales se da por evaporación lenta (en ocasiones fue necesario refrigerar la disolución) empleando una mezcla de diclorometano-isopropanol, diclorometano-metanol o cloroformo.

**[Bromuro de bis(1-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)-3-metilimidazol-2-iliden)paladio(II)] 86a.** *p*F<sub>5</sub>BcMeNHCAgBr **85a** (200 mg, 0.44 mmol) y [Pd(MeCN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] (76 mg, 0.22 mmol). Se obtiene como producto un polvo amarillo claro (170 mg, 98%), p.f. 276-277 °C. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) se observan dos confórmeros **A**:**B** (1:0.75). **A**: δ<sub>H</sub> 6.83 (aparente t, 4H, NCHCHN), 5.72 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 4.02 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> 170.00 (C<sub>2</sub>-Pd), 145.7 (d, C<sub>orto</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 256 Hz), 141.65 (d, C<sub>para</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 243 Hz), 121.18 (NCHCHN), 120.75 (NCHCHN), 109.79 (t, C<sub>ipso</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 20.7 Hz), 42.26 (N-CH<sub>2</sub>), 38.40 (N-CH<sub>3</sub>); RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub> 133.82 (dd, 4F, F<sub>orto</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 22.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 7.6 Hz), 147.02 (t, 2F, F<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz), 155.42 (m, 4F, F<sub>meta</sub>). **B**: RMN <sup>1</sup>H: δ<sub>H</sub> 6.83 (aparente t, 4H, NCHCHN), 5.68 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 4.07 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> 170.25 (C<sub>2</sub>-Pd), igual δ<sub>C</sub> que **A** para, C<sub>orto</sub>-F, C<sub>para</sub>-F, C<sub>ipso</sub>, y NCHCHN, 41.96 (N-CH<sub>2</sub>), 38.18 (N-CH<sub>3</sub>); RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub> 134.18 (dd, 4F, F<sub>orto</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 22.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 7.6 Hz), 146.95 (t, 2F, F<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz), 155.42 (m, 2F, F<sub>meta</sub>). EM-FAB<sup>+</sup>: m/z (%) 790 (M<sup>+</sup>, 5), 711 (M<sup>+</sup>-Br, 34), 630 (M<sup>+</sup>-2Br, 6), 263 (MeNHC+H, 100), 181 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 20).

Experimento a Temperatura Ambiente: RMN  $^1\text{H}$  (Py- $d_5$ ) a 298 K se observan dos conformeros **A:B** (1:0.75). **A**:  $\delta_H$  7.16 (t, 4H, NCHCHN,  $^3J_{HH} = 1.8$  Hz), 6.10 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 4.24 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>); RMN  $^{19}\text{F}$ :  $-\delta_F$  134.49 (dd, 4F,  $F_{orto}$ ,  $^3J_{FF} = 22.5$  Hz,  $^4J_{FF} = 7.6$  Hz), 149.44 (t, 2F,  $F_{para}$ ,  $^3J_{FF} = 21.5$  Hz), 157.13 (t, 4F,  $F_{meta}$ ,  $^3J_{FF} = 22$  Hz). **B**: RMN  $^1\text{H}$ ,  $\delta_H$  7.26 (s, 2H, NCHCHN), 7.23 (s, 2H, NCHCHN), 6.12 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 4.23 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>); RMN  $^{19}\text{F}$ :  $-\delta_F$  134.88 (dd, 4F,  $F_{orto}$ ,  $^3J_{FF} = 22.3$  Hz,  $^4J_{FF} = 7.6$  Hz), 149.09 (t, 2F,  $F_{para}$ ,  $^3J_{FF} = 21$  Hz), 157.11 (t, 2F,  $F_{meta}$ ,  $^3J_{FF} = 22$  Hz).

Experimento a Alta Temperatura: RMN  $^1\text{H}$  (Py- $d_5$ ) a 363 K:  $\delta_H$  7.14 (s, 2H, NCHCHN), 7.06 (d, 2H, NCHCHN,  $^3J_{HH} = 1.9$  Hz), 6.09 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 3.88 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>); RMN  $^{19}\text{F}$ :  $-\delta_F$  134.59 (señal ancha, 4F,  $F_{orto}$ ), 149.57 (señal ancha, 2F,  $F_{para}$ ), 157.11 (td, 4F,  $F_{meta}$ ,  $^3J_{FF} = 21.5$  Hz,  $^4J_{FF} = 7.4$  Hz, ).

**[Bromuro de bis(1-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)-3-etilimidazol-2-iliden) paladio(II)]**

**86b**.  $p\text{F}_5\text{BcEtNHC}Ag\text{Br}$  **85b** (204 mg, 0.44 mmol) y  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Br}_2]$  (76 mg, 0.22 mmol). Se obtiene como producto un polvo amarillo claro (178 mg, 98%), p.f. 231-235 °C. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) se observan dos conformeros **A:B** (1:1). **A**:  $\delta_H$  6.85 (s, 4H, NCHCHN), 5.68 (s, 4H, N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.51 (c, 4H, N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.52 (t, 6H, CH<sub>3</sub>); RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta_C$  169.70 ( $C_2$ -Pd), 145.67 (d,  $C_{orto}$ -F,  $^1J_{CF} = 249$  Hz), 141.42 (d,  $C_{para}$ -F,  $^1J_{CF} = 281$  Hz), 137.68 (d,  $C_{meta}$ -F,  $^1J_{CF} = 254$  Hz), 121.31 (NCHCHN), 121.01 (NCHCHN), 109.65 (t,  $C_{ipso}$ ,  $^2J_{CF} = 23$  Hz), 46.10 (N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 42.20 (N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 15.92 (CH<sub>3</sub>); RMN  $^{19}\text{F}$ :  $-\delta_F$  138.82 (m, 4F,  $F_{orto}$ ), 151.96 (m, 2F,  $F_{para}$ ), 160,24 (m, 4F,  $F_{meta}$ ). **B**: RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta_H$  6.84 (s, 4H, NCHCHN), 5.66 (s, 4H, N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.50 (c, 4H, N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.46 (t, 6H, CH<sub>3</sub>); RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta_C$  169.46 ( $C_2$ -Pd), igual  $\delta_C$  que **A** para:  $C_{orto}$ -F,  $C_{para}$ -F,  $C_{meta}$ -F,  $C_{ipso}$ , 120.84 (NCHCHN), 120.72 (NCHCHN), 45.93 (N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 41.99 (N<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 16.10 (CH<sub>3</sub>); RMN  $^{19}\text{F}$ : igual  $-\delta_F$  que **A** para  $F_{orto}$ ,  $F_{para}$ ,  $F_{meta}$ . EM-FAB<sup>+</sup>: m/z (%) 818 (M<sup>+</sup>, 0.7), 739 (M<sup>+</sup>-Br, 7), 657 (M<sup>+</sup>-2Br, 6), 277 (MeNHC+H, 100), 181 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 37).

**[Bromuro de bis(1-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)-3-propilimidazol-2-iliden) paladio(II)] 86c.**  $p_F$ BcPrNHCAgBr **85c** (210 mg, 0.44 mmol) y [Pd(MeCN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] (76 mg, 0.22 mmol). Se obtiene como producto un polvo amarillo claro (124 mg, 66%), p.f. 209-212 °C. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) se observan dos conformeros **A**:**B** (1:0.4). **A**: δ<sub>H</sub> 6.90 (d, 4H, NCHCHN, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.5 Hz), 5.79 (s, 4H, N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.49 (t, 4H, N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.09 (sext, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.04 (t, 6H, CH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> 169.99 (C<sub>2</sub>-Pd), 145.73 (d, C<sub>orto</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 251 Hz), 141.30 (d, C<sub>para</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 261 Hz), 137.71 (d, C<sub>meta</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 241 Hz), 121.76 (NCHCHN), 120.55 (NCHCHN), 109.64 (t, C<sub>ipso</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 16 Hz), 52.96 (N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 46.16 (N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 24.17 (CH<sub>2</sub>), 11.48 (CH<sub>3</sub>); RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub>. 138.79 (d, 4F, F<sub>orto</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 22 Hz), 151.64 (t, 2F, F<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz), 160.1 (m, 4F, F<sub>meta</sub>). **B**: RMN <sup>1</sup>H: δ<sub>H</sub> 6.86 (d, 4H, NCHCHN), 5.81 (s, 4H, N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.60 (t, 4H, N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.07 (sext, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.00 (t, 6H, N-CH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> 169.79 (C<sub>2</sub>-Pd), igual δ<sub>C</sub> que **A** para: C<sub>orto</sub>-F, C<sub>para</sub>-F, C<sub>meta</sub>-F, C<sub>ipso</sub>, 121.82 (NCHCHN), 121.00 (NCHCHN), 52.74 (N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 46.04 (N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 24.11 (CH<sub>2</sub>), 11.25 (CH<sub>3</sub>); RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub> 138.51 (dd, 4F, F<sub>orto</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 22 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 7.3 Hz), 151.39 (t, 2F, F<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz), 159.72 (m, 4F, F<sub>meta</sub>). EM-FAB<sup>+</sup>: m/z (%) 845 (M<sup>+</sup>, 2), 767 (M<sup>+</sup>-Br, 6), 686 (M<sup>+</sup>-2Br, 4), 291 (PrNHC+H, 100), 181 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 84).

**[Bromuro de bis(1-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)-3-butylimidazol-2-iliden) paladio(II)] 86d.**  $p_F$ BcBuNHCAgBr **85d** (217 mg, 0.44 mmol) y [Pd(MeCN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] (76 mg, 0.22 mmol). Se obtiene como producto un polvo amarillo claro (144 mg, 75%), p.f. 155 °C. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) se observan dos conformeros **A**:**B** (1:0.65). **A**: δ<sub>H</sub> 6.89 (d, 4H, NCHCHN, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.5 Hz), 5.81 (s, 4H, N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.53 (t, 4H, N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.05 (q, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.44 (sext, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.99 (t, 6H, CH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> 170.00 (C<sub>2</sub>-Pd), 145.76 (d, C<sub>orto</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 251 Hz), 141.76 (d, C<sub>para</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 256 Hz), 137.80 (d, C<sub>meta</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 255 Hz), 121.62 (NCHCHN), 120.54 (NCHCHN), 109.67 (t, C<sub>ipso</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 15 Hz), 51.19 (N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 42.20 (N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 32.81 (CH<sub>2</sub>), 20.20 (CH<sub>2</sub>), 13.88 (CH<sub>3</sub>); RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub>. 138.41 (dd, 4F, F<sub>orto</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 22 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 7.6 Hz), 151.55 (t, 2F, F<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz), 160.1 (td, 4F, F<sub>meta</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 7 Hz). **B**: RMN <sup>1</sup>H: δ<sub>H</sub> 6.85 (d, 4H, NCHCHN),

5.83 (s, 4H, N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.53 (t, 4H, N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.02 (q 4H, CH<sub>2</sub>), 1.43 (sext, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.95 (t, 6H, N-CH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> 169.84 (C<sub>2</sub>-Pd), igual δ<sub>C</sub> que **A** para: C<sub>orto</sub>-F, C<sub>para</sub>-F, C<sub>meta</sub>-F, C<sub>ipso</sub> y NCHCHN, 51.03 (N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 42.20 (N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 32.81 (CH<sub>2</sub>), 20.06 (CH<sub>2</sub>), 13.80 (CH<sub>3</sub>); RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub> 138.75 (dd, 4F, F<sub>orto</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 7.6 Hz), 151.29 (t, 2F, F<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz), 159.66 (td, 4F, F<sub>meta</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 7 Hz). EM-FAB<sup>+</sup>: m/z (%) 873 (M<sup>+</sup>, 0.4), 795 (M<sup>+</sup>-Br, 2.4), 714 (M<sup>+</sup>-2Br, 2.4), 305 (BuNHC+H, 100), 181 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 41).

**[Bromuro de bis(1-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)-3-fenilimidazol-2-iliden) paladio(II)] 86e.** <sup>pF</sup>BcPhNHCAgBr **85e** (226 mg, 0.44 mmol) y [Pd(MeCN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] (76 mg, 0.22 mmol). Se obtiene como producto un polvo blanco (200 mg, 99%), p.f. 241-242 °C. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) se observan dos conformeros **A**:**B** (1:0.33). **A**: δ<sub>H</sub> 7.99 (m, 4H, Ph-*H*<sub>para</sub>), 7.47-7.30 (m, 6H, *H*<sub>meta</sub>, *H*<sub>para</sub>), 7.17 (d, 2H, NCHCHN, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz), 6.81 (d, 2H, NCHCHN, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz), 5.58 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> 170.87 (C<sub>2</sub>-Pd), 145.88 (d, C<sub>orto</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 255 Hz), 140.14 (Ph-C<sub>ipso</sub>), 128.77 (C<sub>meta</sub>), 128.46 (C<sub>para</sub>), 126.34 (C<sub>orto</sub>), 123.05 (NCHCHN), 119.96 (NCHCHN), 42.23 (N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub>. 136.13 (dd, 4F, F<sub>orto</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 7 Hz), 149.10 (t, 2F, F<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz), 157.78 (td, 4F, F<sub>meta</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 7 Hz). **B**: RMN <sup>1</sup>H: δ<sub>H</sub> 7.65 (m, 4H, Ph-*H*<sub>para</sub>), 7.47-7.30 (m, 6H, *H*<sub>meta</sub>, *H*<sub>para</sub>), 7.08 (d, 2H, NCHCHN, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz), 6.91 (d, 2H, NCHCHN, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz), 6.01 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> igual que **A** para C<sub>2</sub>-Pd y C<sub>orto</sub>-F, no se observa Ph-C<sub>ipso</sub>, 129.28 (C<sub>meta</sub>), 128.22 (C<sub>para</sub>), 125.68 (C<sub>orto</sub>), 123.49 (NCHCHN), 120.68 (NCHCHN), 42.84 (N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub>. 136.70 (dd, 4F, F<sub>orto</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 7 Hz), 149.46 (t, 2F, F<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz), 158.11 (td, 4F, F<sub>meta</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 7 Hz). EM-FAB<sup>+</sup>: m/z (%) 914 (M<sup>+</sup>, 0.1), 835 (M<sup>+</sup>-Br, 3), 753 (M<sup>+</sup>-2Br, 5), 325 (PhNHC+H, 35), 181 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 12), 147(50), 73(100).

**Mezcla de compuestos 86e, 93 y 94.** EM-FAB<sup>+</sup> de **94**: m/z (%) 870 (M<sup>+</sup>, 2), 789 (M<sup>+</sup>-Br, 25), 753 (M<sup>+</sup>-BrCl, 67), 325 (PhNHC+H, 100), 181 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 100), 154(100), 77(58). Análisis Elem. Calculado para **94**: C, 44.06; H, 2.08; N, 6.44; Br, 9.16; Cl, 4.06; F, 21.78. Encontrado C, 44.65; H, 1.86; N, 6.51.

**[Bromuro de bis(1-(2,6-difluorobencil)-3-bencilimidazol-2-iliden) paladio(II)] 89b.**

A una disolución de *2,6F*BcBcImBr **87b** (263 mg, 0.72 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) se agrega Ag<sub>2</sub>O (83 mg, 0.36 mmol) y se deja reaccionar en la oscuridad durante 4 h. Posteriormente a la disolución se agrega [Pd(MeCN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] (125 mg, 0.36 mmol) y la reacción se trabaja según el procedimiento general. Se obtiene como producto un polvo amarillo claro (110 mg, 53%), p.f. 243-245 °C desc. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) se observan dos conformeros **A**:**B** (1:0.9). **A**: δ<sub>H</sub> 7.52 (m, 4H, *H*<sub>meta</sub>), 7.41-7.22 (m, 8H, *H*<sub>orto</sub>, *H*<sub>para</sub>, *2,6F*Bc-*H*<sub>para</sub>), 6.95 (t, 4H, *2,6F*Bc-*H*<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 7.7 Hz), 6.79 (s, 4H, NCHCHN), 5.92 (s, 2H, N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 5.85 (s, 2H, N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> 170.00 (C<sub>2</sub>-Pd), 136.34 (C<sub>ipso</sub>), 130.94 (t, *2,6F*Bc-C<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 10.4 Hz), 129.03 (C<sub>para</sub>), 128.83 (C<sub>orto</sub>), 128.13 (C<sub>meta</sub>), 121.16 (NCHCHN), 120.96 (NCHCHN), 111.83 (dd, *2,6F*Bc-C<sub>meta</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 24 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 6 Hz), 54.73 (N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 42.57 (N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>). **B**: RMN <sup>1</sup>H: δ<sub>H</sub> igual que **A** para *H*<sub>meta</sub>, *H*<sub>orto</sub>, *H*<sub>para</sub> y *2,6F*Bc-*H*<sub>para</sub>, 6.87 (t, 4H, *2,6F*Bc-*H*<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 7.7 Hz), 6.63 (s, 4H, NCHCHN), 5.73 (s, 2H, N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>), 5.66 (s, 2H, N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> 170.00 (C<sub>2</sub>-Pd), 136.14 (C<sub>ipso</sub>), 130.93 (t, *2,6F*Bc-C<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 10.4 Hz), 129.03 (C<sub>para</sub>), 128.78 (C<sub>orto</sub>), 128.03 (C<sub>meta</sub>), 121.02 (NCHCHN), 120.78 (NCHCHN), 111.83 (dd, *2,6F*Bc-C<sub>meta</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 24 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 6 Hz), 54.46 (N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 42.29 (N<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub> **A** y **B** 110.67 (m). EM-FAB<sup>+</sup>: m/z (%) 835 (M<sup>+</sup>, 0.2), 755 (M<sup>+</sup>-Br, 7), 390 (M<sup>+</sup>-2Br-*2,6F*BcBcNHC, 5), 154 (100), 136 (65), 127 (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>F<sub>2</sub>, 10), 91(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, 23).

**[Bromuro de bis(1-(3,4,5-trifluorobencil)-3-bencilimidazol-2-iliden) paladio(II)] 89c.**

A una disolución de *3,4,5F*BcBcImBr **87c** (364 mg, 0.95 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL) se agrega Ag<sub>2</sub>O (110 mg, 0.47 mmol) y se deja reaccionar en la oscuridad durante 6 h. Posteriormente a la disolución se agrega [Pd(MeCN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] (166 mg, 0.47 mmol) y la

reacción se trabaja según el procedimiento general. Se obtiene como producto un polvo amarillo claro (271 mg, 67%), p.f. 235-237 °C desc. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) se observan dos conformeros **A**:**B** (1:0.83). **A**:  $\delta_{\text{H}}$  7.42-7.38 (m, 4H,  $H_{\text{meta}}$ ), 7.35-7.28 (m, 6H,  $H_{\text{orto}}$ ,  $H_{\text{para}}$ ), 7.09-7.03 (m, 4H,  ${}_{3,4,5\text{F}}\text{Bc-}H_{\text{meta}}$ ), 6.71-6.69 (m, 4H, NCHCHN), 5.64 (s, 2H, N- $\text{CH}_2$ ), 5.63 (s, 2H, N- $\text{CH}_2$ ); RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta_{\text{C}}$  170.69 ( $\text{C}_2\text{-Pd}$ ), 135.64 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 128.94 ( $\text{C}_{\text{orto}}$ ), 128.82 ( $\text{C}_{\text{para}}$ ), 128.52 ( $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 121.87 (NCHCHN), 121.15 (NCHCHN), 112.55 (dd,  ${}_{3,4,5\text{F}}\text{Bc-}C_{\text{meta}}$ ,  ${}^2J_{\text{CF}} = 22$  Hz,  ${}^3J_{\text{CF}} = 10.4$  Hz), 54.86 (N- $\text{CH}_2$ ), 53.33 (N- $\text{CH}_2$ ). **B**: RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta_{\text{H}}$  igual que **A** para  $H_{\text{meta}}$ ,  $H_{\text{orto}}$ ,  $H_{\text{para}}$  y  $\text{Bc}_{3,4,5\text{F}}\text{-}H_{\text{meta}}$  y NCHCHN, 5.57 (s, 2H, N- $\text{CH}_2$ ), 5.56 (s, 2H, N- $\text{CH}_2$ ); RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta_{\text{C}}$  igual que **A** para  $\text{C}_2\text{-Pd}$ ,  ${}_{3,4,5\text{F}}\text{Bc-}C_{\text{meta}}$ ,  $\text{C}_{\text{orto}}$ ,  $\text{C}_{\text{para}}$ , 135.59 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 128.17 ( $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 121.82 (NCHCHN), 121.15 (NCHCHN), 54.76 (N- $\text{CH}_2$ ), 53.31 (N- $\text{CH}_2$ ); RMN  $^{19}\text{F}$ :  $-\delta_{\text{F}}$  **A** y **B** 132.19 (m, 4F,  $F_{\text{meta}}$ ), 159.80 (m, 2F,  $F_{\text{para}}$ ). EM-FAB $^+$ : m/z (%) no se observa  $\text{M}^+$ , 791 ( $\text{M}^+\text{-Br}$ , 2), 710 ( $\text{M}^+\text{-2Br}$ , 6), 208 ( $\text{M}^+\text{-2Br-}$   ${}_{3,4,5\text{F}}\text{BcBcNHC}$ , 6), 303 ( ${}_{3,4,5\text{F}}\text{BcBcNHC+H}$ , 65), 154 (45), 146 ( $\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_3$ , 45), 136 (53), 91 ( $\text{C}_7\text{H}_7$ , 42).

**[Bromuro de bis(1-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)-3-bencilimidazol-2-iliden) paladio(II)] 89d.**  ${}_{p\text{F}}\text{BcBcNHCAgBr}$  **88d** (243 mg, 0.44 mmol) y  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Br}_2]$  (76 mg, 0.22 mmol). Se obtiene como producto un polvo blanco (110 mg, 53%), p.f. 256-259 °C desc. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) se observan dos conformeros **A**:**B** (1:1). **A**:  $\delta_{\text{H}}$  7.45-7.23 (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.86 (señal ancha, 4H, NCHCHN), 5.82 (s, 4H,  $\text{N}_1\text{-CH}_2$ ), 5.68 (s, 4H,  $\text{N}_3\text{-CH}_2$ ); RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta_{\text{C}}$  (sólo se distingue un conformero) no se observa  $\text{C}_2\text{-Pd}$ , 129.13 ( $\text{C}_{\text{orto}}$ ), 128.77 ( $\text{C}_{\text{para}}$ ), 128.48 ( $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 121.55 (NCHCHN), 121.41 (NCHCHN), 55.55 ( $\text{N}_3\text{-CH}_2$ ), 43.03 ( $\text{N}_1\text{-CH}_2$ ). **B**: RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta_{\text{H}}$  7.45-7.23 (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.75 (d, 2H, NCHCHN,  ${}^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz), 6.73 (d, 2H, NCHCHN,  ${}^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz), 5.76 (s, 4H,  $\text{N}_1\text{-CH}_2$ ), 5.63 (s, 4H,  $\text{N}_3\text{-CH}_2$ ); RMN  $^{19}\text{F}$ :  $-\delta_{\text{F}}$  **A** y **B** 135.87 (señal ancha, 4F,  $F_{\text{orto}}$ ), 149.01 (t, 2F,  $F_{\text{para}}$ ,  ${}^3J_{\text{FF}} = 22$  Hz), 157.83 (señal ancha, 4F,  $F_{\text{meta}}$ ). EM-FAB $^+$ : m/z (%) no se observa  $\text{M}^+$ , 863 ( $\text{M}^+\text{-Br}$ , 0.5), 339 ( $\text{BcNHC+H}$ , 8), 154 (62), 136 (72), 73(100).

**[Bromuro de bis(1,3-bis(2,6-difluorobencil)-imidazol-2-iliden) paladio(II)] 92b.** bisBC<sub>2,6F</sub>NHC AgBr **91b** (405 mg, 0.8 mmol) y [Pd(MeCN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] (138 mg, 0.4 mmol). Se obtiene como producto un polvo amarillo claro (360 mg, 99%), p.f. 269 °C desc. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) se observan dos conformeros **A:B** (1:0.1). **A:** δ<sub>H</sub> 7.34-7.28 (m, 4H, *H*<sub>para</sub>), 6.94 (t, 8H, *H*<sub>meta</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = <sup>3</sup>*J*<sub>HF</sub> = 7.8 Hz), 6.77 (s, 4H, NCHCHN), 5.95 (s, 8H, N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> (sólo se distingue **A**) 169.95 (*C*<sub>2</sub>-Pd), 161.98 (dd, *C*<sub>orto</sub>-F, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 251 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>CF</sub> = 7.5 Hz), 130.94 (t, *C*<sub>para</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>CF</sub> = 10.4 Hz), 120.69 (NCHCHN), 112.02 (d, *C*<sub>ipso</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>CF</sub> = 16.7 Hz), 111.85 (dd, *C*<sub>meta</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 23.6 Hz), 42.69 (N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub> 110.77 (t). **B:** RMN <sup>1</sup>H: δ<sub>H</sub> no se distingue *H*<sub>meta</sub> y *H*<sub>para</sub>, 6.76 (s, 4H, NCHCHN), 5.99 (s, 8H, N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub> 110.97 (t). EM-FAB<sup>+</sup>: m/z (%) no se observa M<sup>+</sup>, 827 (M<sup>+</sup>-Br, 2), 746 (M<sup>+</sup>-2Br, 0.3), 427 (M<sup>+</sup>-2Br-bis<sub>2,6F</sub>BcNHC, 3.5), 321 (bis<sub>2,6F</sub>BcNHC+H, 100), 154 (50), 127 (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>F<sub>2</sub>, 44), 73 (30).

**[Bromuro de bis(1,3-bis(3,4,5-trifluorobencil)-imidazol-2-iliden) paladio(II)] 92c.** bis<sub>3,4,5F</sub>BcNHC AgBr **91c** (544 mg, 1 mmol) y [Pd(MeCN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] (174 mg, 0.5 mmol). Se obtiene como producto un polvo amarillo claro (250 mg, 51%), p.f. 246 °C desc. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) se observan dos conformeros **A:B** (1:0.62). **A:** δ<sub>H</sub> 7.20 (t, 8H, *H*<sub>orto</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HF</sub> = 6.8 Hz), 6.79 (s, 4H, NCHCHN), 5.71 (s, 8H, N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> no se observa *C*<sub>2</sub>-Pd, 122.21 (NCHCHN), 113.37 (dd, *C*<sub>orto</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 22 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>CF</sub> = 7.5 Hz), 53.95 (N-CH<sub>2</sub>). **B:** RMN <sup>1</sup>H: δ<sub>H</sub> 7.03 (t, 8H, *H*<sub>orto</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HF</sub> = 7.4 Hz), 6.78 (s, 4H, NCHCHN), 5.54 (s, 8H, N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> no se observa *C*<sub>2</sub>-Pd, 121.92 (NCHCHN), 112.43 (dd, *C*<sub>orto</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 22 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>CF</sub> = 7 Hz), 53.43 (N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub> **A** y **B** 131.77 (dd, 8F, *F*<sub>meta</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>FF</sub> = 20 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>FH</sub> = 7.3 Hz), 159.29 (m, 4F, *F*<sub>para</sub>). EM-FAB<sup>+</sup>: m/z (%) no se observa M<sup>+</sup>, 899 (M<sup>+</sup>-Br, 7), 818 (M<sup>+</sup>-2Br, 2), 461 (M<sup>+</sup>-2Br-bis<sub>3,4,5F</sub>BcNHC, 12), 357 (bis<sub>3,4,5F</sub>BcNHC+H, 100), 154 (60), 145 (C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>, 45).



**[Bromuro de bis(1,3-bis(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)-imidazol-2-iliden)paladio(II)] 92d.** bis<sub>*pF*</sub>BcNHCAgBr **91d** (271 mg, 0.44 mmol) y [Pd(MeCN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] (76 mg, 0.22 mmol). Se obtiene como producto un polvo amarillo claro (240 mg, 97%), p.f. 269 °C desc. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub> 6.89 (s, 4H, NCHCHN), 5.91 (s, 8H, N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> 170.90 (C<sub>2</sub>-Pd), 145.81 (d, C<sub>orto</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 255 Hz), 142.00 (d, C<sub>para</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 262 Hz), 137.78 (d, C<sub>meta</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 252 Hz), 121.36 (NCHCHN), 109.24 (t, C<sub>ipso</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 16 Hz), 42.58 (N-CH<sub>2</sub>); RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub> 17.12 (dd, 8F, F<sub>orto</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 22.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 8.5 Hz), 149.40 (t, 4F, F<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz), 158.06 (td, 8F, F<sub>meta</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 8.5 Hz). EM-FAB<sup>+</sup>: m/z (%) 1122 (M<sup>+</sup>, 1), 1043 (M<sup>+</sup>-Br, 10), 962 (M<sup>+</sup>-2Br, 1.2), 863 (M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>Br, 10), 615 (M<sup>+</sup>-bis<sub>*pF*</sub>BcNHCBBr, 10), 429 (bis<sub>*pF*</sub>BcNHC+H, 74), 181 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 53), 154 (100), 136 (75).

**[Cloruro de bis(1-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)-3-metilimidazol-2-iliden)paladio(II)] 93.** <sub>*pF*</sub>BcMeNHCAgBr **85a** (200 mg, 0.44 mmol) y [Pd(cod)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (76 mg, 0.22 mmol). Se obtiene como producto un polvo amarillo claro (170 mg, 98%), p.f. 271 °C desc. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) se observan dos conformeros **A:B** (1:0.66). **A:** δ<sub>H</sub> 6.87 (aparente t, 4H, NCHCHN), 5.87 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 4.18 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> 170.65 (C<sub>2</sub>-Pd), 145.75 (d, C<sub>orto</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 247 Hz), 141.87 (d, C<sub>para</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 236 Hz), (d, C<sub>meta</sub>-F, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 248 Hz), 122.84 (NCHCHN), 109.98 (C<sub>ipso</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 20.7 Hz), 41.67 (N-CH<sub>2</sub>), 38.09 (N-CH<sub>3</sub>); RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub> 138.70 (dd, 4F, F<sub>orto</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 22.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 7.6 Hz), 151.44 (t, 2F, F<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz), 159.8 (m, 4F, F<sub>meta</sub>). **B:** RMN <sup>1</sup>H: δ<sub>H</sub> 6.87 (aparente t, 4H, NCHCHN), 5.83 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 4.14 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ<sub>C</sub> 170.25 (C<sub>2</sub>-Pd), igual δ<sub>C</sub> que **A** para, C<sub>orto</sub>-F, C<sub>para</sub>-F, C<sub>meta</sub>-F, y C<sub>ipso</sub>, 122.31 (NCHCHN), 42.17 (N-CH<sub>2</sub>), 37.83 (N-CH<sub>3</sub>); RMN <sup>19</sup>F: -δ<sub>F</sub> 139.02 (dd, 4F, F<sub>orto</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 22.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 7.6 Hz), 151.36 (t, 2F, F<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz), 159.90 (m, 2F, F<sub>meta</sub>). EM-FAB<sup>+</sup>: m/z (%) 704 (M<sup>+</sup>, 5), 669 (M<sup>+</sup>-Br, 32), 632 (M<sup>+</sup>-2Br, 7), 263 (MeNHC+H, 100), 181 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 21).

**Procedimiento para los experimentos de catálisis en reacciones de acoplamiento cruzado Suzuki–Miyaura:**

En una serie de tubos Schlenk equipados con agitadores magnéticos, se agregan los reactivos siguientes: (633 mg, 1.16 eq.)  $K_2CO_3$  como base, una disolución de ácido fenilborónico (596 mg, 1.2 eq.) en DMF (1.5 mL), el bromoareno *para*-sustituido correspondiente (1.0 eq.), y por último una disolución del catalizador **86a** (0.0115 moles %, 3 mg) en DMF (1 mL). Los tubos son sellados y sumergidos completamente en un baño de aceite a 70 °C durante 25 horas. Una vez terminado el tiempo, los tubos son sacados del aceite y al haber alcanzado la temperatura ambiente, se les agrega diclorometano (10 mL) y se dejan agitar durante 2 h. Después de este tiempo, una vez que han reposado para permitir que los sólidos insolubles se asienten, la disolución resultante es analizada por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG–EM).

## Referencias

1. a) Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42; b) Wanzlick, H.-W. Schönherr, H.-J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141.
2. Arduengo III, A. J; Harlow, R. L; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
3. a) Nair, V.; Bindu, S; Sreekumar, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5130; b) Enders, D., Balensiefer, T. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 534 c) Zeitler, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7506; c)
4. Herrmann, W.A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1290.
5. Garrison, J. C.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978.
6. Nicolaou, K. C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442.
7. a) Corberán, R.; Sanaú, M.; Peris, E. *Organometallics*, **2006**, *25*, 4002, b) Hanasaka, F.; Tanabe, Y.; Fujita, K.; Yamaguchi, R. *Organometallics*, **2006**, *25*, 826, c) Prinz, M.; Grosche, M.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. A. *Organometallics*, **2000**, *19*, 1692.
8. a) Rouhi, A. M. *Chem. Eng. News*, **2005**, *83*, 8; Revisiones del tema: b) Nicolaou, K. C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490; c) Dragutan, V., Dragutan, I. *Platinum Metals Rev.*, **2005**, *49*, 123, d) Dragutan, V., Dragutan, I. *Platinum Metals Rev.*, **2005**, *49*, 183; e) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18; f) Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012; g) Schuster, M., Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2036.
9. a) Albretch, M.; Miecznikowski, J. R.; Crabtree, R. H. *Polyhedron*, **2004**, *23*, 2857; b) Sprengers, J. W.; Wassenaar, J.; Clément, N. D.; Cavell, K. J.; Elsevier, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2026; c) Dharmasena, U. L.; Foucault, H. M.; Dos Santos, E. N.; Fogg, D. E.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2005**, *24*, 1056 , d) Jurkauskas, V.; Sadighi, J. P.; Buchwald, S. L. *Organic Lett.* **2003**, *5*, 2417.
10. a) Larsen, A. O.; Leu, W.; Oberhuber, C. N.; Campbell, J. E.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11130, b) Kaur, H.; Kauer Zinn, F.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2004**, *23*, 1157, c) Díez-González, S.; Kaur, H.; Kauer

## Referencias

- Zinn, F.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4787, d) Marion, N.; de Frémont, P.; Lemièrre, G.; Stevens, E. D.; Fensterbank, L.; Malacriab, M.; Nolan, S. P. *Chem. Commun.*, **2006**, 2048, e) Ray, L.; Katiyar, V.; Raihan, M. J.; Nanavati, H.; Shaikh, M. M.; Ghosh, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3724.
11. a) Sentman, A. C.; Szilárd, C.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 2391, b) Samantaray, M. K.; Katiyar, V.; Roy, D.; Pang, K.; Nanavati, H.; Stephen, R.; Sunoj, R. B.; Ghosh, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2975.
12. a) Melaiye, A.; Simons, R.S.; Milsted, A.; Pingitore, F. C.; Wesdemiotis, F.; Tessier, C.A.; Youngs, W.J. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 973, (b) Barnard, P.J.; Baker, M.V.; Berners-Price, S.J.; Day, D.A. *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 1642, (c) Barnard, P.J.; Baker, M.V.; Skelton, B.W.; White, A.H.; Berners-Price, S.J. *J. Inorg. Biochem.* **2003**, *96*, 99, (d) Quezada, C.A.; Garrison, J.C.; Panzner, M.J.; Tessier, C.A.; Youngs, W.J. *Organometallics*, **2004**, *23*, 4846, (e) Özdemir, I.; Denizci, A.; Öztürk, H.T.; Çetinkaya, B. *Appl. Organometal. Chem.* **2004**, *18*, 318.
13. a) Lansdown, A. B. G. Br. *J. Nurs.* **2004**, *13*, S6; b) *The Chemistry of Organic Derivatives of Gold and Silver*. Chapter 7. Edited by Patai, S., Rappoport, Z. J. Wiley & Sons. **1999**. England; c) para información en general relacionada con la plata visitar el sitio web: <http://en.wikipedia.org/wiki/silver>.
14. a) Dolbier Jr. W. R. *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 157; b) Isanbor, C., O'Hagan, D. *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 303; c) Kirk, K. L. *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 1013; d) Bégué, J.-P., Bonnet-Delpon, D. *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 992; e) Thayer, A. M. *Chem. Eng. News*, **2006**, *84*, 15.
15. Doering, W. v. E.; Hoffmann, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6162, b) Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.
16. Bourissou, D; Guerret, O.; Gabbai, F.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2002**, *100*, 39.
17. Hu, X.; Castro-Rodriguez, I.; Olsen, K.; Meyer, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 755, b) Nemcsok, D.; Wichmann, K.; Frenking, G. *Organometallics* **2004**, *23*, 3640.
18. Gridnev, A. A.; Mihaltseva, I.M. *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 1547.

## Referencias

19. Buchwald, S. L.; Mauger, C.; Mignani, G.; Scholz, U.; *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 23.
20. Hahn, F. E.; Wittenbecher, L.; Van, D. L.; Fröhlich, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 541; b) Hahn, F. E.; Wittenbecher, L.; Boese, P.; Bläser, D. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1931.
21. Enders, D.; Breuer, K.; Raabe, G.; Runsink, J.; Teles, J. H.; Melder, J.-P.; Ebel, K.; Brode, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1021.
22. Herrmann, W.A.; Köcher, C.; Goossen, L.; Artus, G. R. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627.
23. Grimmet, M. R. *Imidazole and Benzimidazole Synthesis. Best Synthetic Methods Key Systems and Functional Groups Series.* Academic Press **1997**.
24. a) Arduengo III, A. J.; Dias, H. V. R.; Calabrese, J. C.; Davidson, F. *Organometallics* **1993**, *12*, 3405, b) Caballero, A.; Diez-Barra, E.; Jalón, F. A.; Merino, S.; Tejada, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 395, c) Caballero, A.; Diez-Barra, E.; Jalón, F. A.; Merino, S.; Rodriguez, A. M.; Tejada, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *627*, 263, d) Fox, M. A.; Mahon, M. F.; Patmore, N. J.; Weller, A. S. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4567, e) Chung, M. C. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, *23*, 921.
25. a) Guerret, O.; Solé, S.; Gornitzka, H.; Trinquier, G.; Bertrand, G. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 112. b) McGuinness, D. S.; Cavell, K. J. *Organometallics* **2000**, *19*, 741. c) César, V.; Bellemin-Laponnaz, S.; Gade, L. H. *Organometallics* **2002**, *21*, 5204. d) Chen, W.; Wu, B.; Matsumoto, K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *654*, 233.
26. de Frémont, P.; Scott, N. M.; Stevens, E. D.; Ramnial, T.; Lightbody, O. C.; Macdonald, C. L. B.; Clyburne, J. A. C.; Abernethy, C. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2005**, *24*, 6301.
27. a) Pytkowicz, J.; Roland, S.; Mangeney, P. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *631*, 157, b) Lee, C. K.; Vasam, C. S.; Huang, T. W.; Wang, H. M. J.; Yang, R. Y.; Lee, C. S.; Lin, I. J. B. *Organometallics* **2006**, *25*, 3768; c) Lee, C. K.; Lee, K. M.; Lin, I. J. B. *Organometallics* **2002**, *21*, 10, d) Bonnet, L. G.; Douthwaite, R. E.; Hodgson, R.;

## Referencias

- Houghton, J.; Kariuki, B. M.; Simonovic, S. *Dalton Trans.* **2004**, 3528, e) Chen, W.; Liu, F. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 673, 5.
28. Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. *Organometallics* **1998**, 17, 972.
29. a) Tulloch, A. A. D.; Danopoulos, A. A.; Winston, S.; Kleinhenz, S.; Eastham, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4499, b) Van Veldhuizen, J. J.; Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4954.
30. Guerret, O.; Solé, S.; Gornitzka, H.; Teichert, M.; Trinquier, G.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6668.
31. a) Garrison, J. C.; Simons, R. S.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 673, 1, b) Kascatan-Nebioglu, A.; Panzner, M. J.; Garrison, J. C.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Organometallics* **2004**, 23, 1928, c) Quezada, C. A.; Garrison, J. C.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Organometallics* **2004**, 23, 4846.
32. Pyykkö, P. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597.
33. para más información sobre las propiedades periódicas de la plata visitar el sitio web: <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Ag/radii.html>.
34. Lee, K.M.; Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2852.
35. Arnold, P. L. *Heteroat. Chem.* **2002**, 13, 534.
36. Chiu, P. L.; Chen, C. Y.; Lee, C.-C.; Hsieh, M.-H.; Chuang, C.-H.; Lee, H. M. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2520.
37. El estado del arte de estos compuestos fue revisado en *J. Organomet. Chem.* **2000**, 600, 12 por Weskamp, T; Böhm, V. P.W.; Herrmann W. A.
38. Littke, A. F., Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4176.
39. a) Peris, E., Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* 2004, 248, 2239, b) Lee, H. M.; Zeng, J. Y.; Hu, C.-H.; Lee, M.-T. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6822-6829.
40. a) Bonnet, L. G.; Douthwaite, R. E.; Hodgson, R.; Houghton, J.; Kariuki, B. M.; Simonovic, S. *Dalton Trans.* **2004**, 3528., b) Roland, S.; Audouin, M.; Mangeney, P. *Organometallics* **2004**, 23, 3075.
41. Tulloch, A. A. D.; Winston, S.; Danopoulos, A. A.; Eastham, G.; Hursthouse, M. B. *Dalton Trans.* **2003**, 699.

## Referencias

42. Quezada, C. A.; Garrison, J. C.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 4846.
43. McGrandle, S.; Saunders, G. C. *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 451.
44. Burling, S.; Mahon, M. F.; Reade, S. P.; Whittlesey, M. K. *Organometallics* **2006**, *25*, 3761.
45. Arnold, P. L.; Scarisbrick, A. C. *Organometallics* **2004**, *23*, 2519.
46. Van Veldhuizen, J. J.; Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4954.
47. Revisiones del tema: a) Hashmi, A. S. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6990; b) Hoffmann-Röder, A., Krause, N. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 387; c) Arcadi, A., Di Giuseppe, S. *Curr. Org. Chem.* **2004**, *8*, 795; d) Hashmi, A. S. K. *Gold Bull.* **2004**, *37*, 51; e) Hashmi, A. S. K. *Gold Bull.* **2003**, *36*, 3; f) Dyker, G. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*, 4237.
48. Ito, Y.; Sawamura, M.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 6405.
49. Shi, Z., He, C. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3669.
50. Lin, I.J.B., Vasam, C.S. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 812.
51. Catalano, V. J.; Malwitz, M. A.; Etogo, A. O. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5714.
52. Schneider, S. K.; Herrmann, W. A.; Herdtweck, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003** *629*, 2363.
53. Fructos, M. R.; de Frémont, P.; Nolan, S. P.; Díaz-Requejo, M. M.; Pérez, P. J. *Organometallics* **2006**, *25*, 2237.
54. Fructos, M. R.; Belderrain, T. R.; de Frémont, P.; Scott, N. M.; Nolan, S. P.; Díaz-Requejo, M. M.; Pérez, P. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5284.
55. de Frémont, P.; Scott, N. M.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2005**, *24*, 2411.
56. a) O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147; b) B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2215. c) K. A. M. Thakur, R. T. Kean, E. S. Hall, J. J. Kolstad, E. J. Munson, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1487.

## Referencias

57. Laitar, D. S.; Müller, P.; Gray, T. G.; Sadighi, J. P. *Organometallics* **2005**, *24*, 4503.
58. Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
59. Van Santen, R. A., Kuipers, H. P. C. E. *Adv. Catal.*, **1987**, *35*, 265 y referencias ahí citadas.
60. a) Burgess, K.; Lim, H.-J.; Porte, A. M.; Sulikowski, G. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 220; b) Dias, H. V. R.; Browing, R. G.; Richey, S. A.; Lovely, C. J. *Organometallics*, **2004**, *23*, 1200.
61. Youn, S. W., Eom, J. I. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6705.
62. Dias, H. V. R.; Browing, R. G. S.; Polach, A.; Diyabalanage, H. V. K.; Lovely, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 9270.
63. Cui, Y., He, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 16202.
64. Cirakovic, J.; Driver, T. G.; Woerpel, K. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 9370.
65. Momoyama, N., Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 6038.
66. Josephsohn, N. S.; Snopper, M. L.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 4018.
67. a) Zhang, Y.; Santos, A. M.; Herdtweck, E.; Mink, J.; Kühn, F. E. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 366; b) Wei, C.; Li, Z.; Li, C.-J. *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 4473 y referencias ahí citadas.
68. Ramírez, J.; Corberán, R.; Sanaú, M.; Peris, E.; Fernández, E. *Chem. Commun.* **2005**, 3056.
69. a) Kaye, E. T. *Infect. Dis. Clin. North Am.* **2000**, *14*, 321; b) *J. Clin. Toxicol.* **1996**, *34*, 119.
70. Bell, T. A.; Grayston, J. T.; Krohn, M. A.; Kronmal, R. A. *Pediatrics* **1993**, *92*, 755.
71. a) Melaiye, A.; Youngs, W. J. *Expert Opin. Ther. Pat.* **2005**, *15*, 125; b) Lansdown, A. B. G. *J. Wound Care* **2002**, *11*, 125; c) Klasen, H. J. *Burns* **2000**, *26*, 131.
72. Baenziger, N. C.; Struss, A. W. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1807.
73. Melaiye, A.; Sun, Z.; Hindi, K.; Milsted, A.; Ely, D.; Reneker, D. H.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2285.



## Referencias

74. *Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Synthesis. Inorganic Synthesis* Vol. 28. Edited by Robert. J. Angelici. John Wiley & Sons **1990**. United States p.61 y 348.
75. a) Lebel, H.; Janes, M. K.; Charette, A. B.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5046; b) Tudose, A.; Maj, A.; Sauvage, X.; Delaude, L.; Demonceau, A. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *257*, 158.
76. Silverstein, R. M.; Bassler, C. G., Morrill, T.C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5<sup>th</sup> Edition John Wiley & Sons **1991**, USA, p.35.
77. Díez-Barra, E.; de la Hoz, A.; Sánchez-Migallón, A.; Tejeda, J. *Synth. Comm.* **1993**, *23*, 1783.
78. Vygodskii, Y. S.; Lozinskaya, E. I.; Shaplov, A. S.; Lyssenko, K. A.; Antipin, M. Y.; Urman, Y. G. *Polymer*, **2004**, *45*, 5031.
79. Cristau, H.,J.; Cellier, P. P.; Spindler, J. F.; Taillefer, M.; *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5607.
80. Verras, A.; Kuntz, I. D.; Ortiz de Montellano, P. R. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 3572.
81. a) Aubagnac, J.,L.; Enjalbal,C.; Elguero, J. *J. Heterocyclic Chem.* **1997**, *34*, 367; b) Alcalde, E.; Mesquida, N.; Vilaseca, M. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2000**, *14*, 1443.
82. Skeltonc, B. W.; Nielsen, D. J.; Pettinari, C.; Whitec, A. H. *Acta Cryst. C60*, **2004**., 542.
83. Patrick, C. R., Prosser, G. S. *Nature* **1960**, *187*, 1021.
84. a) Collings, J. C.; Roscoe, K. P.; Thomas, R. Ll.; Batsanov, A.S.; Stimson, L. M.; Howard, J. A. K.; Marder, T. B. *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 1410; b) Collings, J. C.; Roscoe, K. P.; Thomas, R. Ll.; Batsanov Robins, E. G.; Stimson, L. M.; Clark, S. J.; Marder, T. B. *New J. Chem.*, **2002**, *26*, 1740 y referencias citadas.
85. a) Williams, J. H. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 593; b) Hernández-Trujillo, J.; Costas, M.; Vela, A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 2441 y referencias citadas.
86. a) Williams, J. H.; Cockcroft, J. K.; Fitch, A. N. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, 1655; b) Coates, G. W.; Dunn, A. R.; Henling, L. M.; Ziller, J. W.; Lobkovsky,

## Referencias

- E. B.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3641; c) Meyer, E. A.; Castellano, R. K. Diederich, F. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*, 1210.
87. Valdés-Martínez, J.; Serrano-Becerra, J. M.; Hernández-Ortega, D. Morales-Morales, D. *Design and Serendipity in the Construction of a Non-centrosymmetric Network Through  $\pi\cdots\pi$  Interactions*, Mid-Atlantic Macromolecular Crystallography Meeting, ACA, Honolulu, Hawaii Julio, **2006**.
88. a) Amyes, T. L.; Diver, S. T.; Richard, J. P.; Rivas, F. M.; Toth, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4366; b) Schatz, J.; Fahlbusch, T.; Frank, M.; Schühle, D. T. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1688.
89. Breitmaier, E., Voelter, W. *Carbon-13 NMR Spectroscopy. High-Resolution Methods and Applications in Organic Chemistry and Biochemistry*. 3<sup>rd</sup> Edition New York, VCH, **1990**, p. 80-84.
90. Boehme, C., Frenking, G. *Organometallics* **1998**, *17*, 5801.
91. Sandstrom, J. *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London, **1982**.
92. a) Jacobsen, H.; Correa, A.; Costabile, C.; Cavallo, L. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5407; b) Jacobsen, H.; Correa, A.; Costabile, C.; Cavallo, L. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4350.
93. Baba, E.; Cundari, T. R.; Firkin, I. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 2867.
94. Gstöttmayr, C. W. K.; Böhm, V. P. W.; Herdtweck, E.; Grosche, M.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1363.
95. a) Gstöttmayr, C. W. K.; Böhm, V. P. W.; Herdtweck, E.; Grosche, M.; Reisinger, C.-P.; Weskamp, T.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 616–628; b) Navarro, O.; Marion, N.; Mei, J.; Nolan, S. P. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5142; c) Navarro, O.; Marion, N.; Mei, J.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4101.

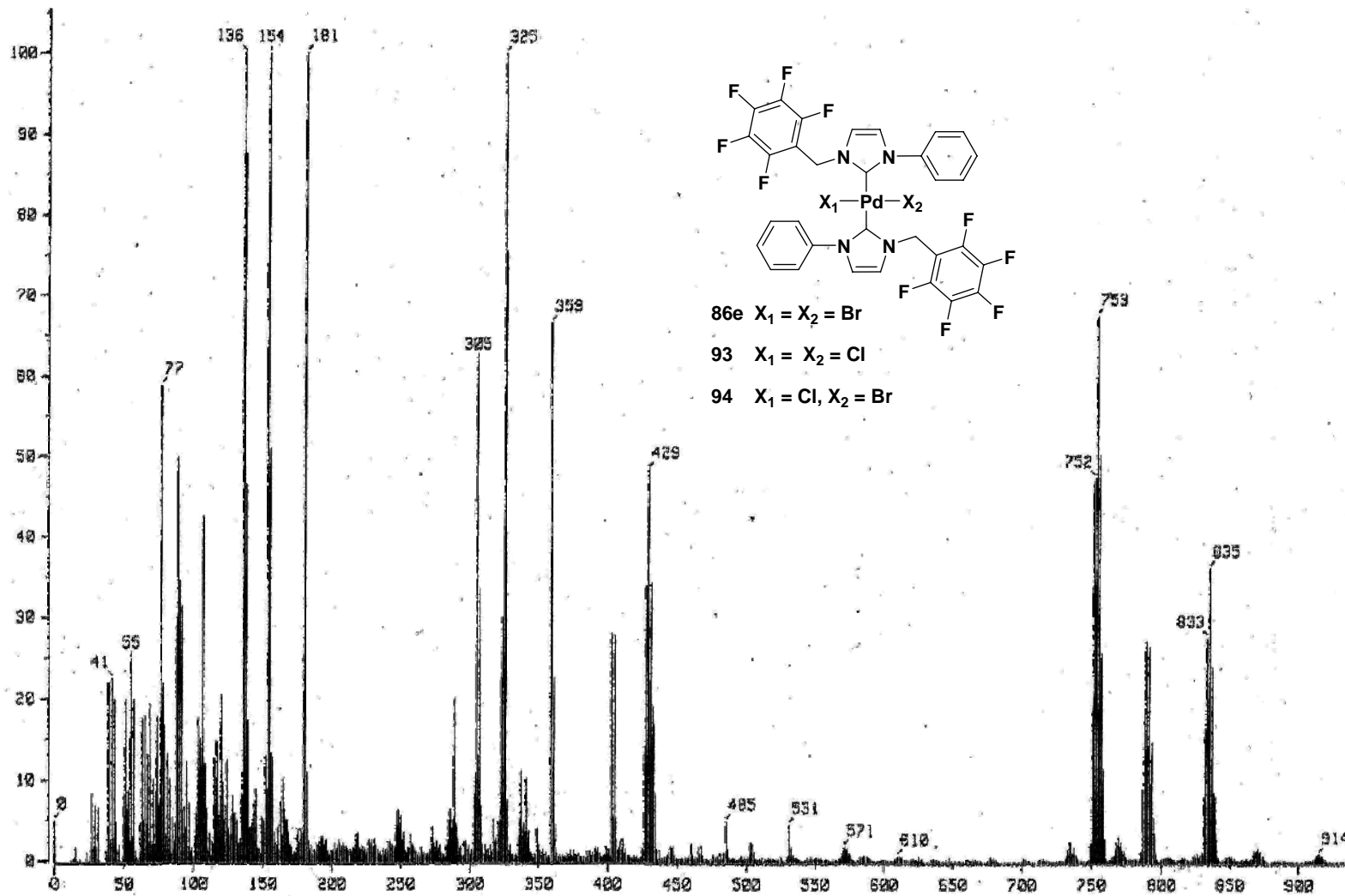
## *Abreviaturas y Símbolos*

${}_{4F}Bc$	4-fluorobencil(o)
${}_{2,6F}Bc$	2,6-difluorobencil(o)
${}_{3,4,5F}Bc$	3,4,5-trifluorobencil(o)
${}_{pF}Bc$	2,3,4,5,6-pentafluorobencil(o)
desc.	punto de descomposición
p.f.	punto de fusión
ccf	cromatografía en capa fina
NHC	Carbeno <i>N</i> -Heterocíclico
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
DAE	diazoacetato de etilo
cod	1,5-ciclooctadieno
tht	tetrahidrotiofeno
Cp	ciclopentadieno
Cp*	pentametil-ciclopentadieno
e <sup>-</sup>	electrón
TfO	trifluoroacetato (triflato)
Bu <sup>n</sup>	<i>n</i> -butil
Bu <sup>t</sup>	<i>tert</i> -butil
Pr <sup>n</sup>	<i>n</i> -propil
Pr <sup>i</sup>	<i>iso</i> -propil
Ph	fenil
TA	temperatura ambiente
PTFE	politetrafluoroetileno (Teflón <sup>®</sup> )
EM	Espectrometría de Masas
IE <sup>+</sup>	Impacto Electrónico

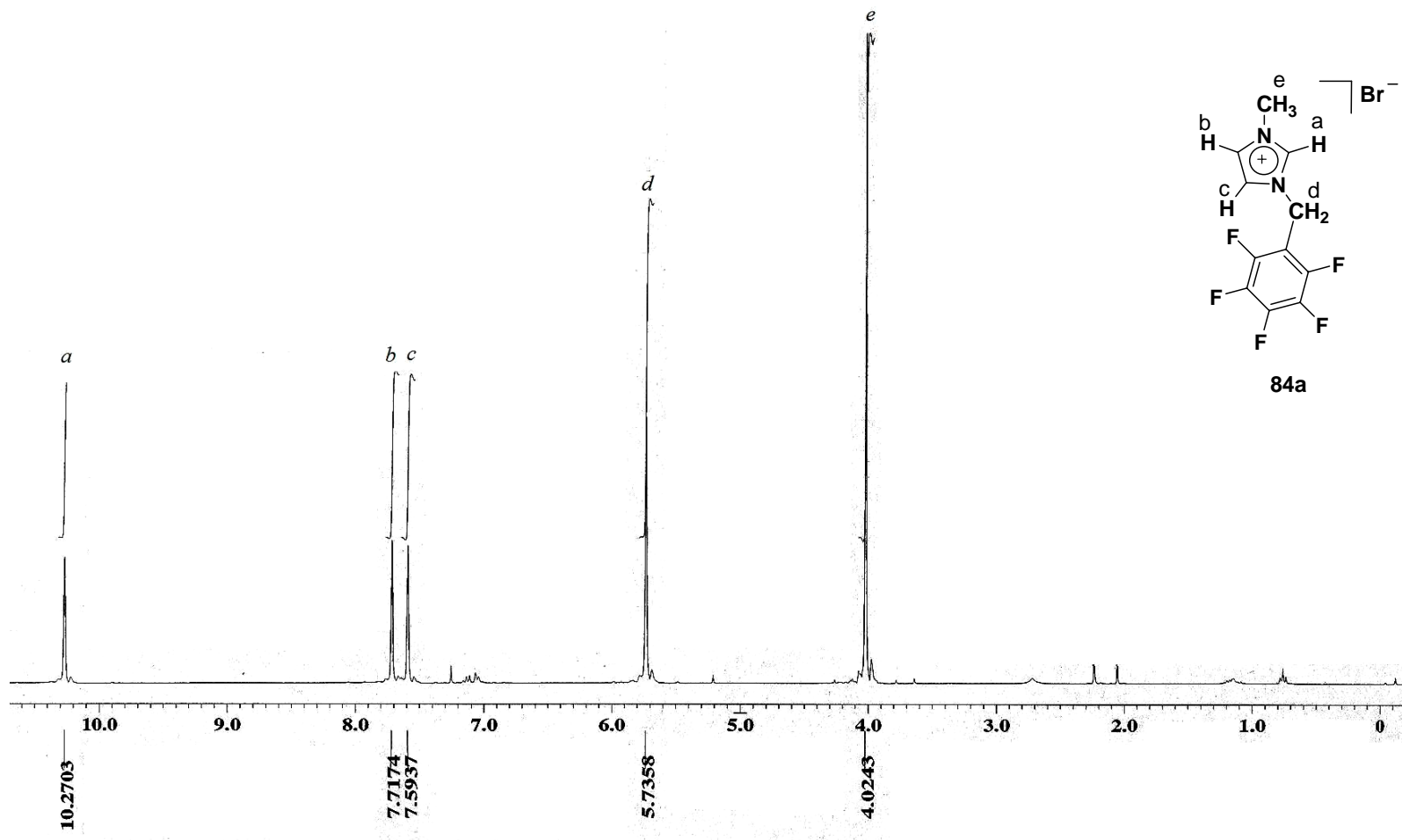
## Abreviaturas y Símbolos

FAB <sup>+</sup>	Bombardeo de Átomos Rápidos (Fast Atom Bombardment)
ESI	Ionización por Electrospray (Electrospray Ionization)
M <sup>+</sup>	Ion Molecular
PM	Peso Molecular
m/z	relación masa/carga
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
DEPT	Disminución de la Distorsión por Transferencia de Polarización Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
NOESY	Espectroscopía del Efecto Nuclear Overhauser Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
ppm	partes por millón
$\delta_H$	desplazamiento químico de <sup>1</sup> H
$\delta_C$	desplazamiento químico de <sup>13</sup> C
$\delta_F$	desplazamiento químico de <sup>19</sup> F
${}^nJ_{AB}$	<i>J</i> constante de acoplamiento <sup>n</sup> número de enlaces entre los átomos acoplados <i>A</i> y <i>B</i>
Å	Angstrom (10 <sup>-10</sup> m)
pm	picómetro (10 <sup>-12</sup> m)
$\mu$	mu, descriptor de enlace de átomo puente
$\sigma$	sigma, descriptor de enlace
$\pi$	pi, descriptor de nube electrónica o de enlace
°	grados

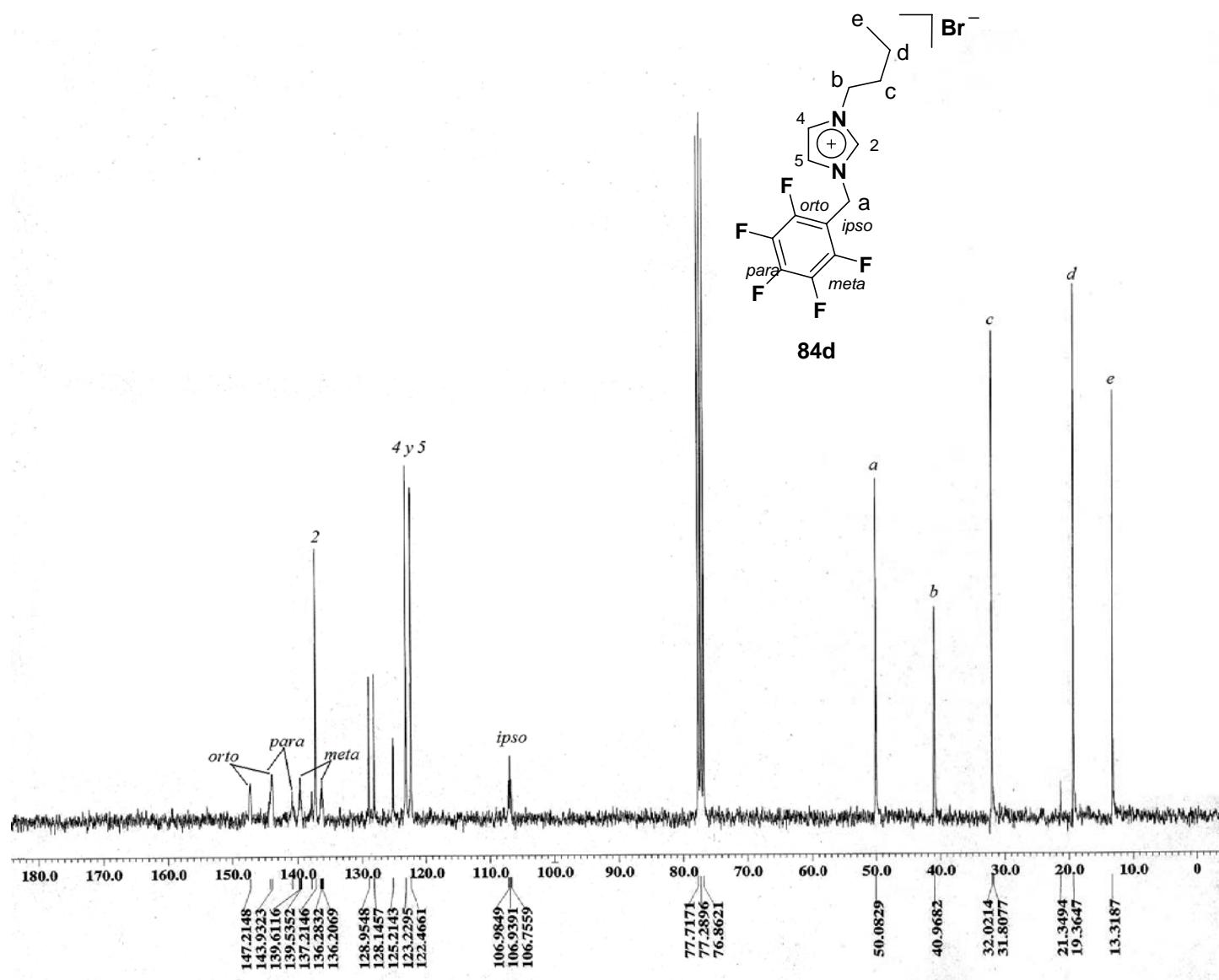
# *Apéndices*



Apéndice I. EM-FAB<sup>+</sup> de la mezcla de compuestos 86e, 93 y 94.

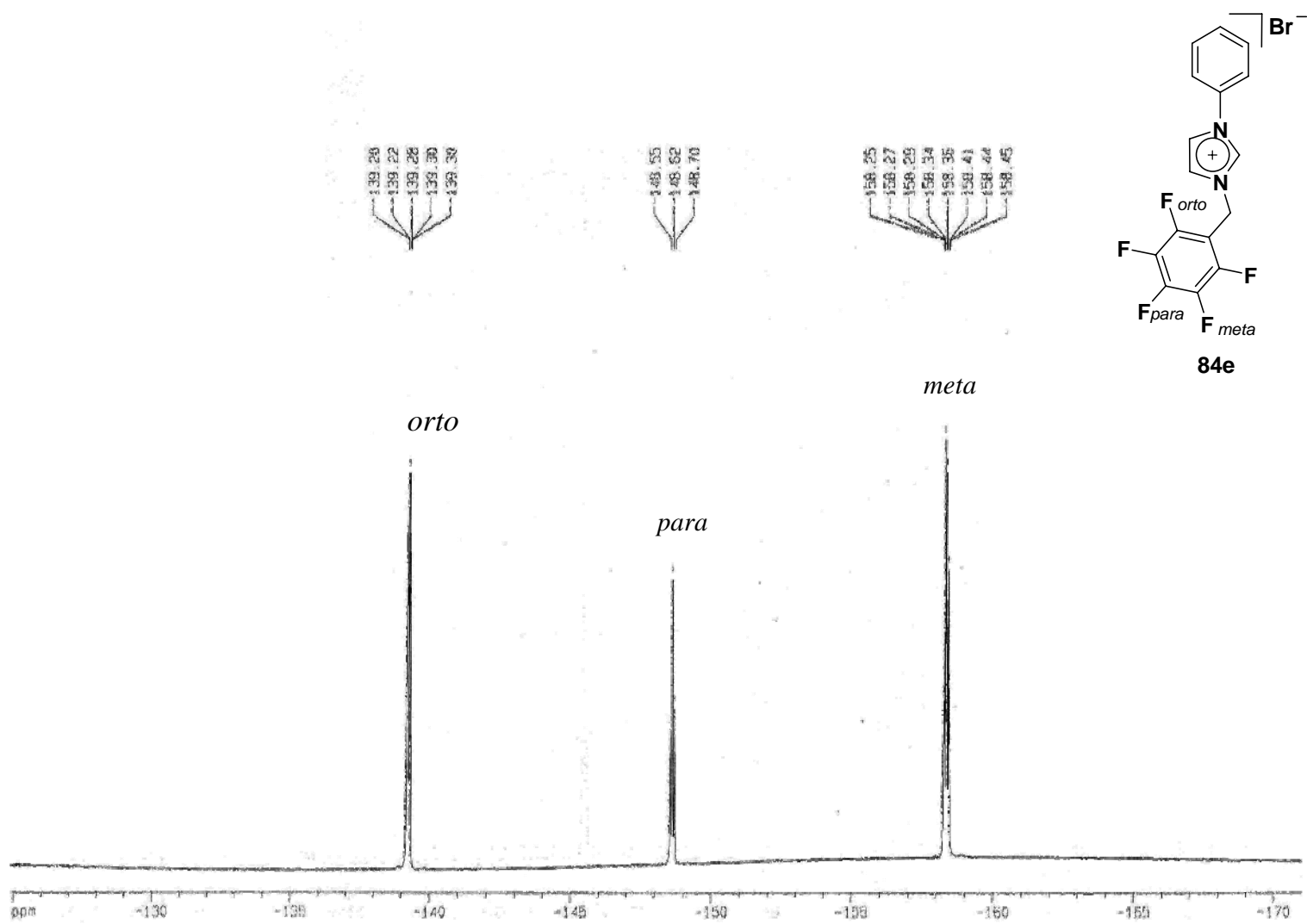


Apéndice II. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) del compuesto **84a**.

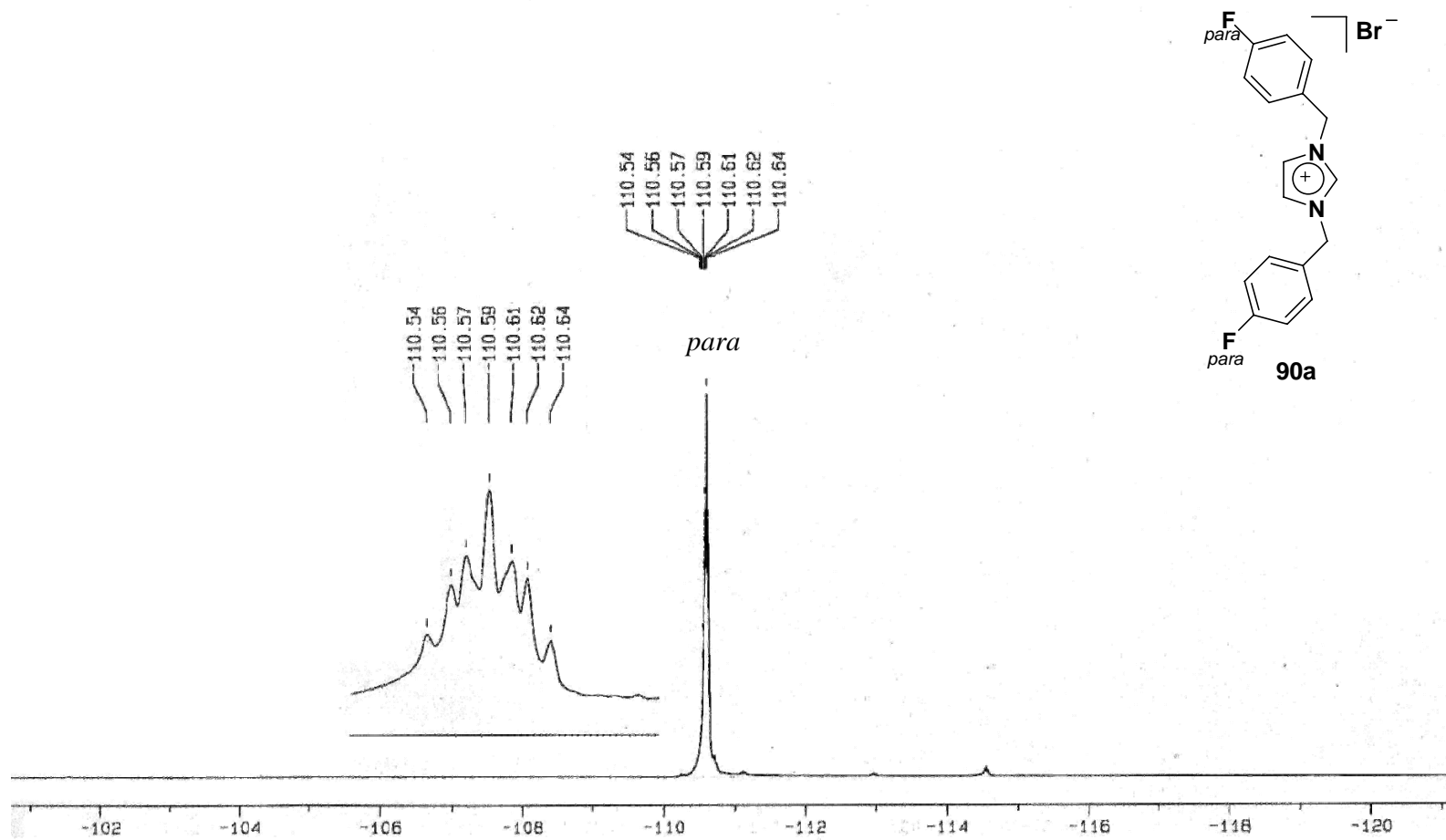


Apéndice III. RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto **84d**.

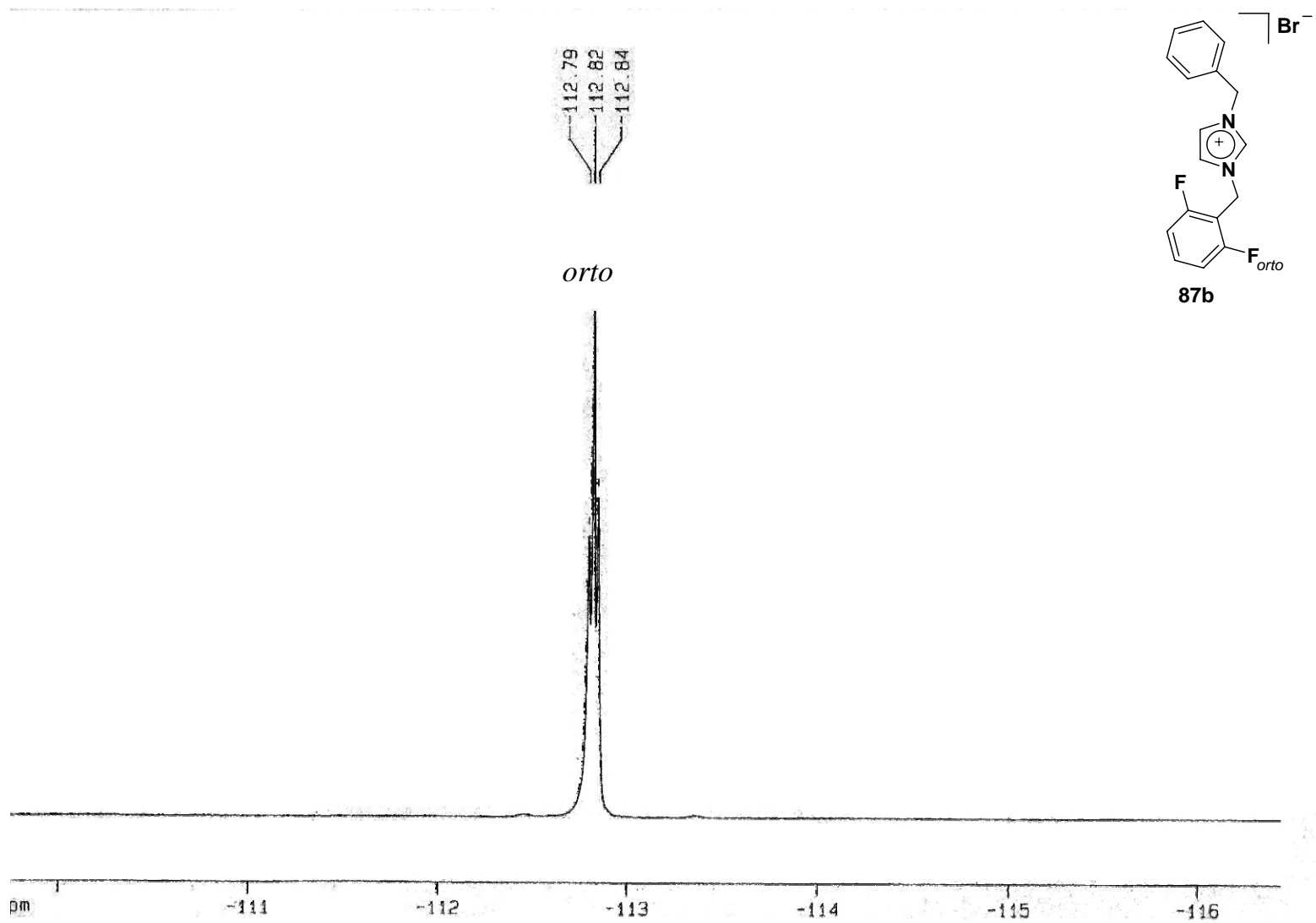




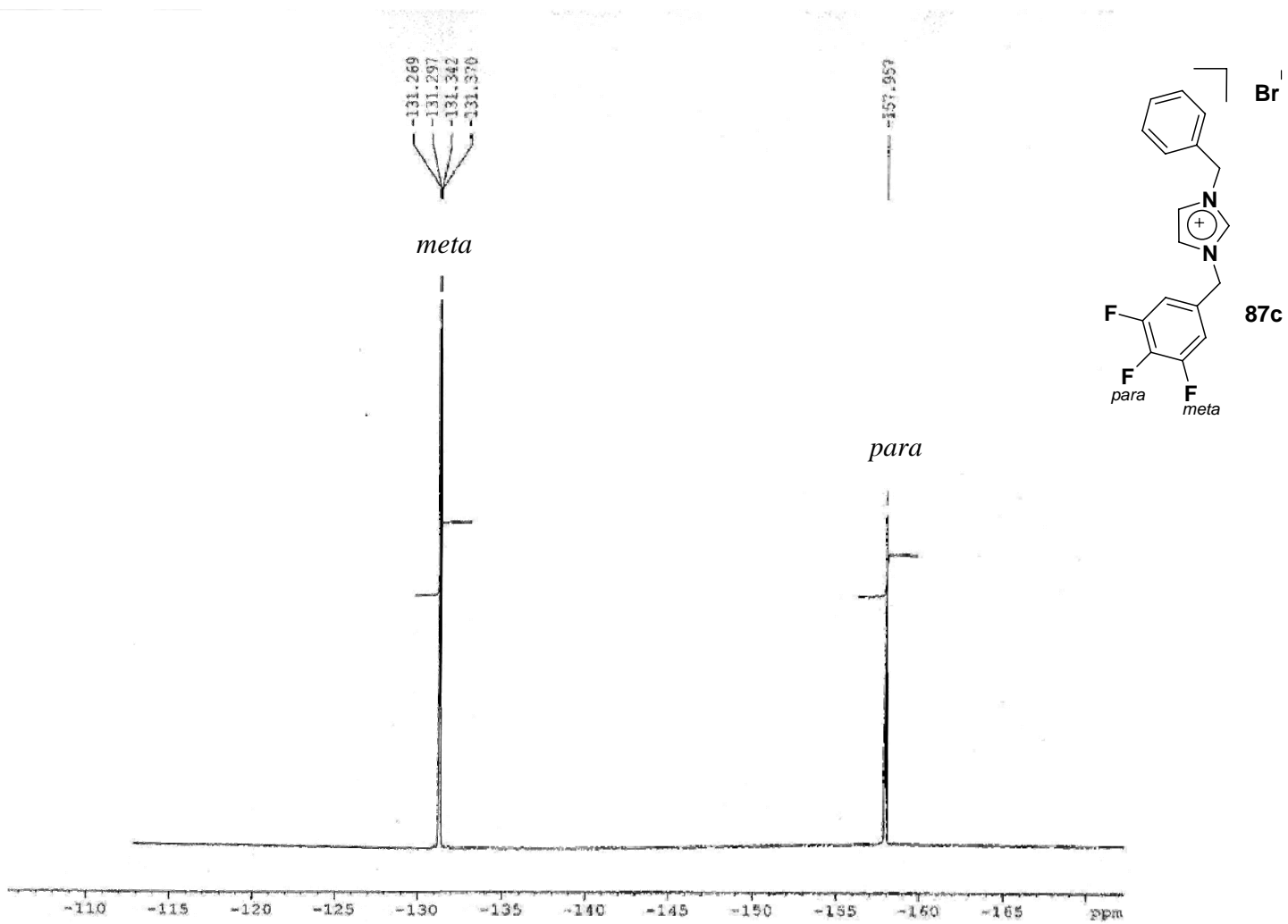
Apéndice IV. RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto **84e**.



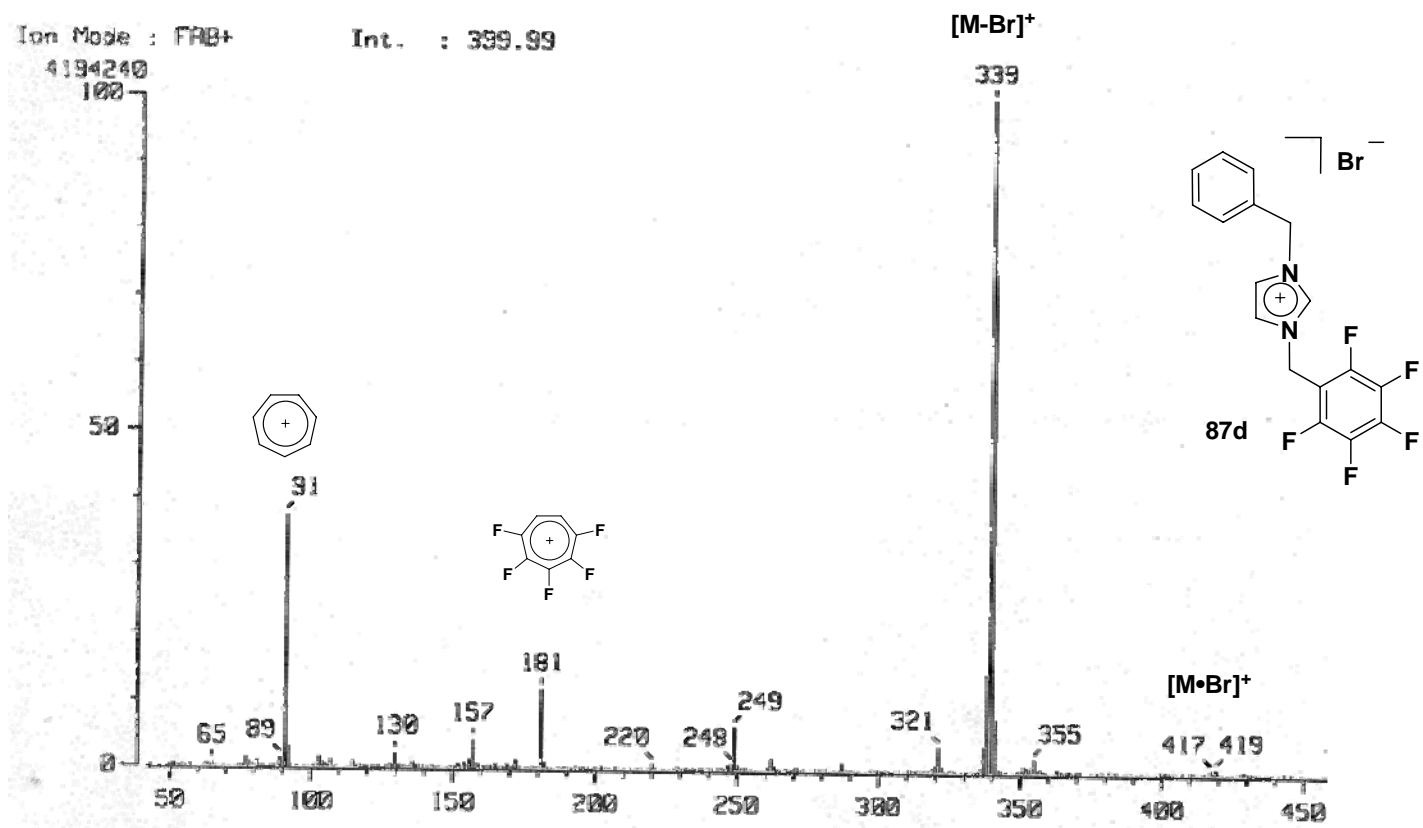
Apéndice V. RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto 90a.



Apéndice VI. RMN <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>) del compuesto **87b**.



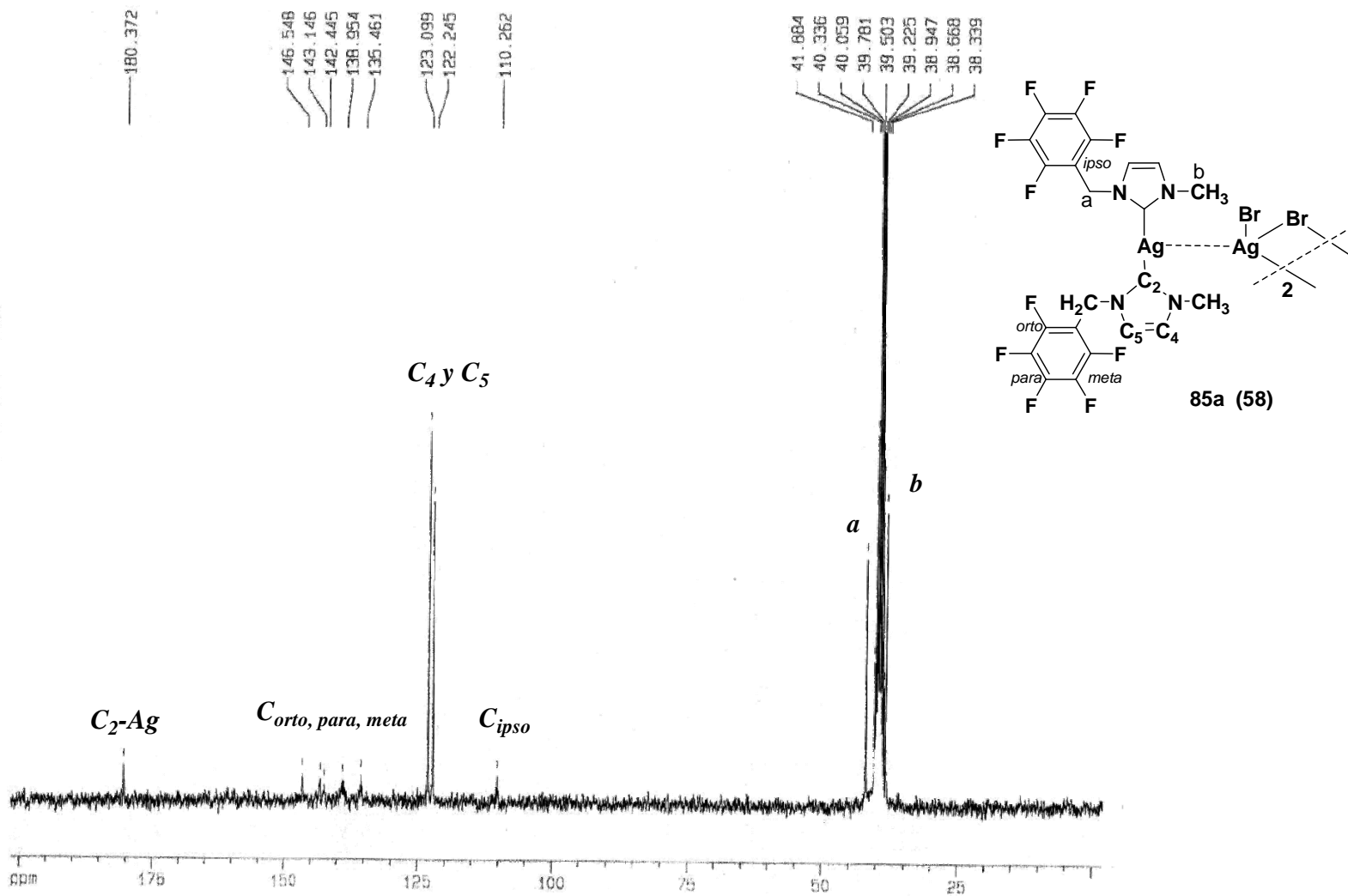
Apéndice VII. RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto **87c**.



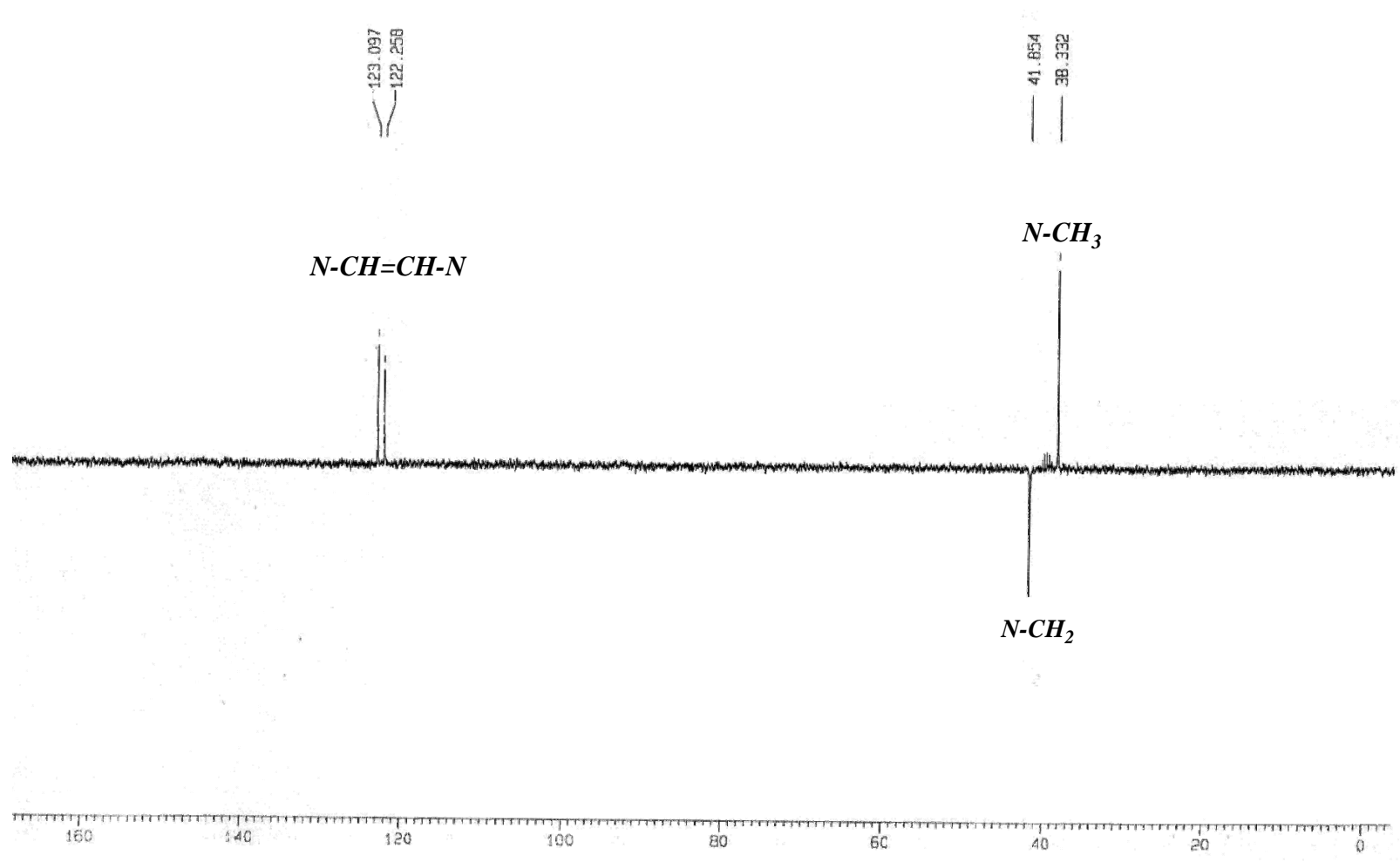
Apéndice VIII. EM-FAB<sup>+</sup> del compuesto 87d.

Compuesto NHC•HBr	84e	87b	87d	90b	90d
Formula empírica	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> BrF <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> BrF <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> BrF <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> BrF <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>7</sub> BrF <sub>10</sub> N <sub>2</sub>
PM	405.17	365.22	419.20	401.20	509.16
Sist. Crist.	Ortorómbico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico	Ortorómbico
Grupo spac.	<i>Pbca</i>	<i>P 21/c</i>	<i>P1</i>	<i>P 21/c</i>	<i>P2(1)2(1)2</i>
<i>a</i> (Å)	15.150(1)	7.5660(5)	6.4341(12)	7.5104(4)	8.6329(5)
<i>b</i> (Å)	7.6755(6)	20.7962(13)	7.3046(14)	20.820(1)	25.9511(16)
<i>c</i> (Å)	26.197(2)	10.2815(6)	8.8257(17)	10.424(1)	7.8633(5)
$\alpha$ (deg)	90	90	85.980(4)	90	90
$\beta$ (deg)	90	99.2340	88.527(4)	99.842(1)	90
$\gamma$ (deg)	90	90	83.187(4)	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3046.3(4)	1596.77(17)	410.79(14)	1605.98(19)	1761.64(19)
<i>Z</i>	8	4	1	4	4
$\rho_{\text{calcd}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.767	2.592	1.695	1.659	1.920
<i>F</i> <sub>000</sub>	1600	736	208	800	992
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) (cm <sup>-1</sup> )	2.754	2.901	2.556	2.602	2.442
Transmission min.	0.553	0.4195	0.5244	0.4404	0.4795
Transmission max.	0.967	0.6110	0.7161	0.4953	0.8649
$2\theta_{\text{max}}$ (deg)	25.01	25.03	25.00	25.37	25.00
no. meads reflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	20790 (0.0796)	12862 (0.0423)	3387 (0.0450)	13311 (0.0395)	14519 (0.0578)
no uniqs reflns	2677	2802	2776	2936	3113
no params	217	199	226	217	271
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> $\geq$ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0510	0.0351	0.0363	0.0357	0.0322
<i>wR</i> 2 (all data)	0.1099	0.0782	0.0501	0.0890	0.0457
GOF	1.059	1.046	0.0765	1.046	0.806
Residuals (eÅ <sup>-3</sup> )	0.388, -0.250	0.514, -0.159	0.509, -0.214	0.443, -0.517	0.720, -0.254

Apéndice IX. Datos cristalográficos para algunas sales de azolio fluoradas.

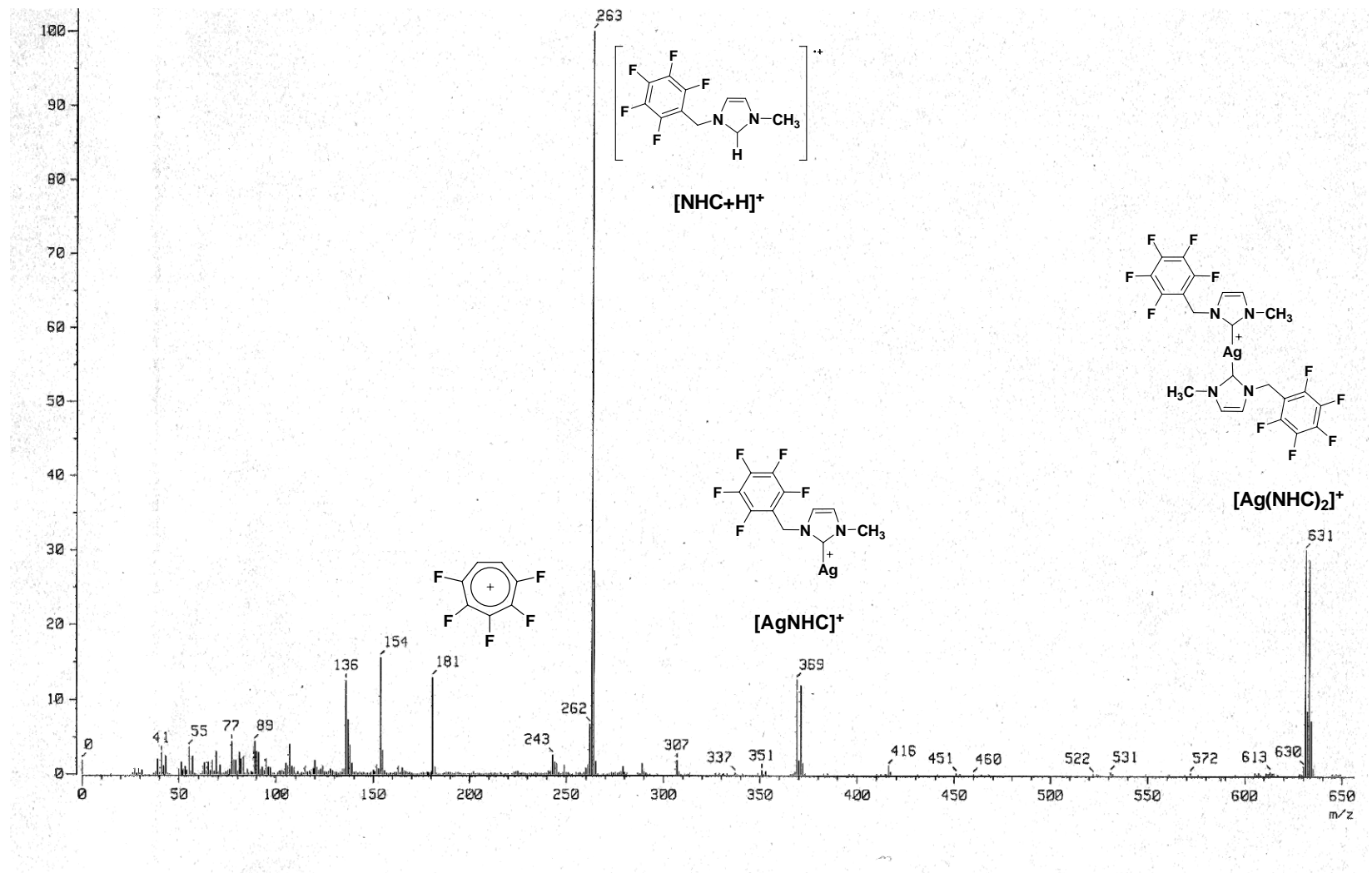


Apéndice X. RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (DMSO-*d*<sub>6</sub>) del compuesto (NHC)AgBr 85a (58).

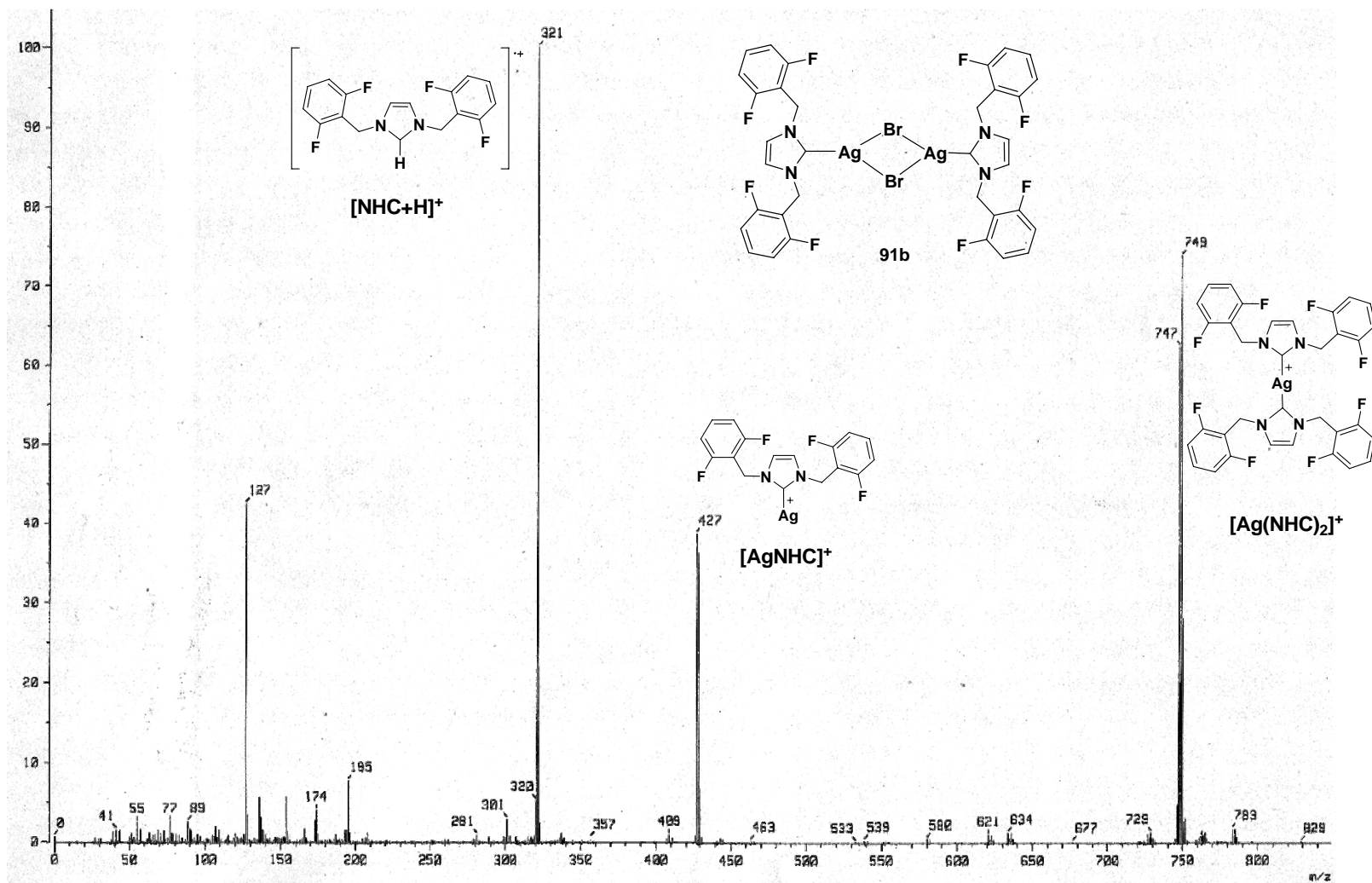


Apéndice XI. RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (DMSO-*d*<sub>6</sub>) DEPT 135 del compuesto (NHC)AgBr **85a**.





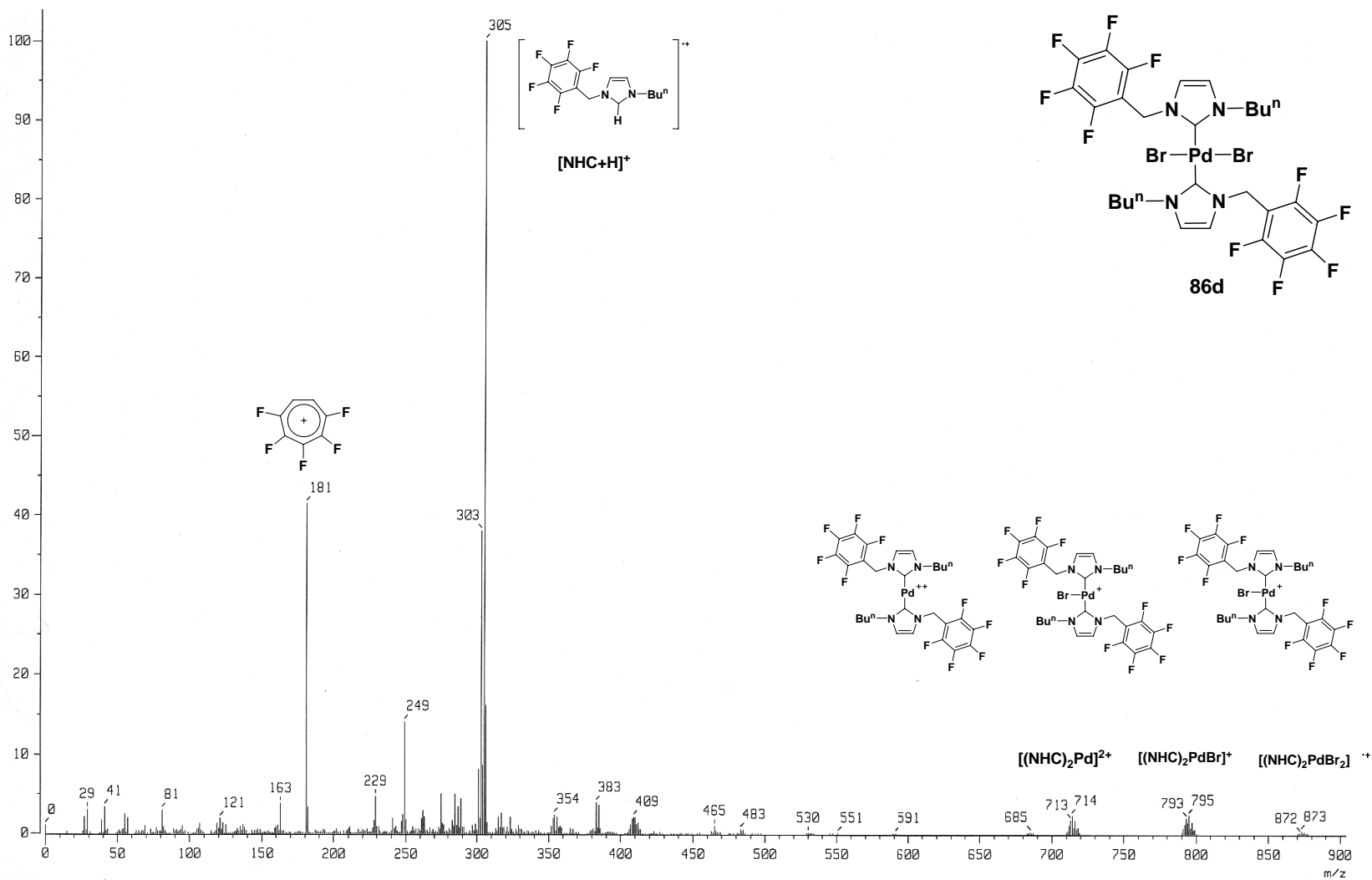
Apéndice XII. EM-FAB<sup>+</sup> del compuesto (NHC)AgBr 85a.



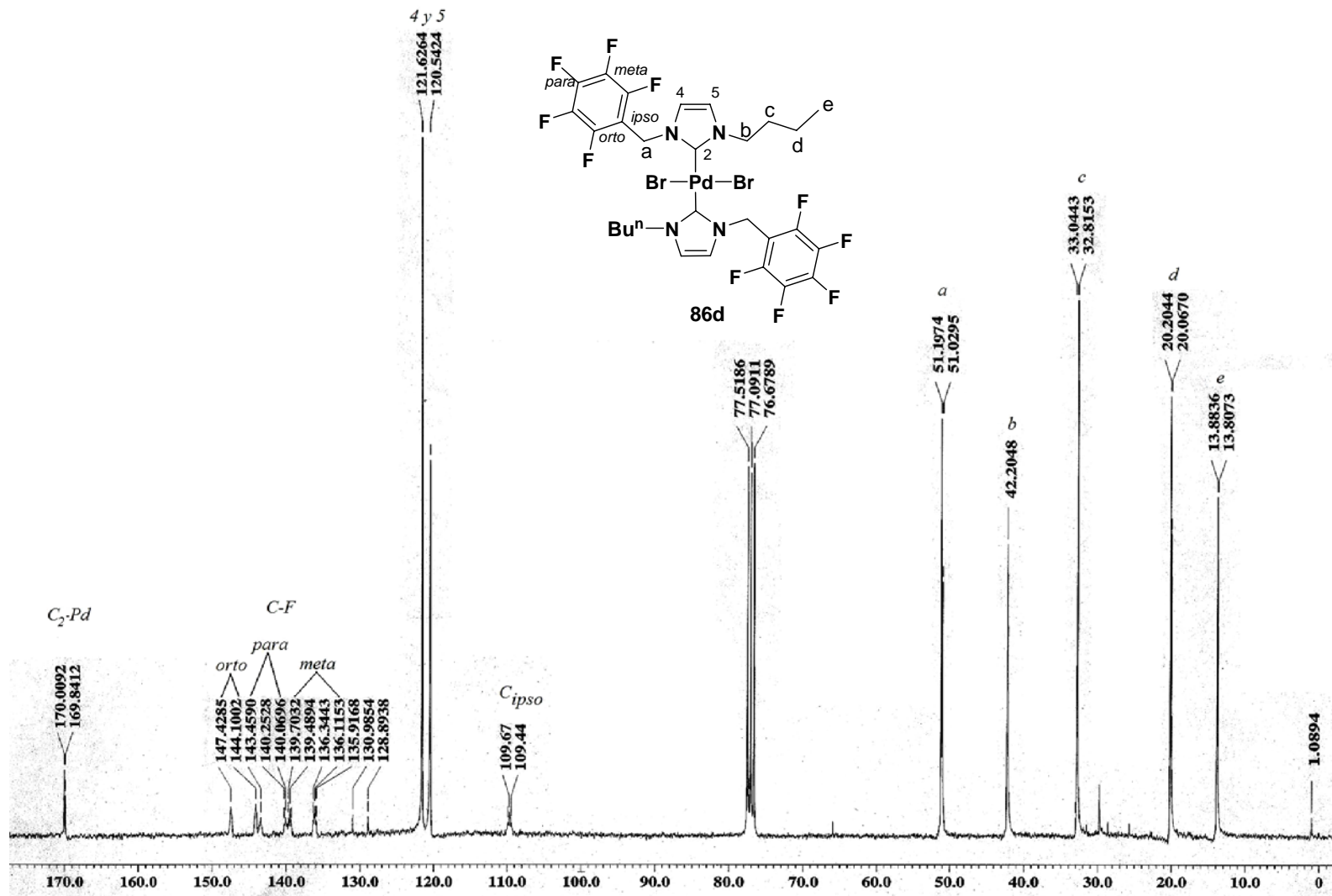
Apéndice XIII. EM-FAB<sup>+</sup> del compuesto (NHC)AgBr 91b.

(NHC)Ag(I)	85e	88d	91b	85a	88b
Formula	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> Ag	C <sub>34</sub> H <sub>22</sub> Ag <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>24</sub> Ag <sub>2</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>28</sub> Ag <sub>4</sub>	C <sub>68</sub> H <sub>56</sub> Ag <sub>4</sub>
Empirica	BrF <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub> F <sub>10</sub> N <sub>4</sub>	Br <sub>2</sub> F <sub>8</sub> N <sub>4</sub>	Br <sub>4</sub> F <sub>20</sub> N <sub>8</sub>	Br <sub>4</sub> F <sub>8</sub> N <sub>8</sub>
PM	512.03	1052.12	1016.13	1799.86	1888.33
Sist. Crist.	orthorhombic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Grupo Espc.	<i>Pbca</i>	<i>P 2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P 2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P 2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P 2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> (Å)	16.474(1)	13.218(1)	5.6912(3)	11.405(1)	11.671(1)
<i>b</i> (Å)	7.4173(5)	5.892(1)	22.042(1)	8.643(1)	22.350(2)
<i>c</i> (Å)	26.863(2)	22.922(2)	13.923(1)	27.014(2)	13.807(1)
$\alpha$ (deg)	90	90	90	90	90
$\beta$ (deg)	90	102.872(2)	100.987(1)	90.106(2)	105.907(2)
$\gamma$ (deg)	90	90	90	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3282.5(4)	1740.3(2)	1714.6(2)	2662.9(4)	3463.6(5)
<i>Z</i>	8	2	2	2	2
$\rho_{\text{calcd}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	2.072	2.008	1.968	2.245	1.811
<i>F</i> <sub>000</sub>	1968	1016	984	1712	1840
$\mu$	3.716	3.507	3.548	4.563	3.489
(Mo K $\alpha$ ) (cm <sup>-3</sup> )					
Transmisión Min.	0.558	0.469	0.376	0.548	0.4370
Transmisión Max.	0.941	0.951	0.709	0.895	0.8643
$2\theta_{\text{max}}$ (deg)	25.36	25.36	25.35	25.37	25.38
no meads reflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	25731 (0.0929)	13891 (0.0599)	14264 (0.0485)	21656 (0.0564)	25820 (0.0886)
no uniqs reflns	2998	3183	3135	4881	6338
No params	226	235	226	363	558
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0489	0.0377	0.0272	0.0414	0.0636
<i>wR</i> 2 (all data)	0.0625	0.0501	0.0507	0.0929	0.1690
GOF	1.039	0.923	0.893	1.003	0.834
Residuals (eÅ <sup>-3</sup> )	1.288, -0.674	0.822, -0.490	0.410, -0.466	0.735, -0.388	0.794, -0.971

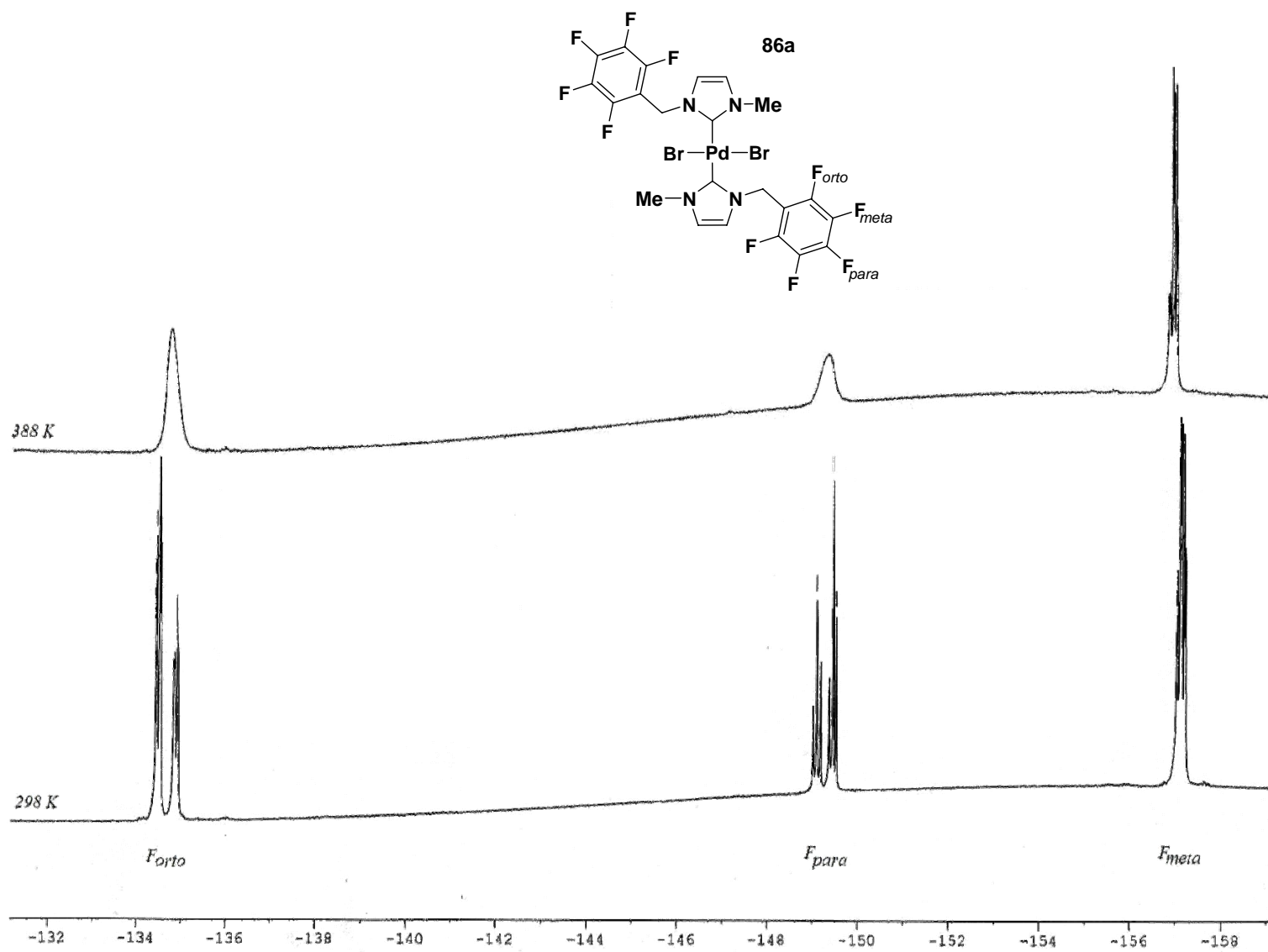
Apéndice XIV. Datos cristalográficos para carbenos *N*-heterocíclicos fluorados de Ag(I).



Apéndice XV. EM-FAB<sup>+</sup> del compuesto (NHC)Pd(II) 86d.



Apéndice XVI. RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>) del compuesto (NHC)Pd(II) 86d.

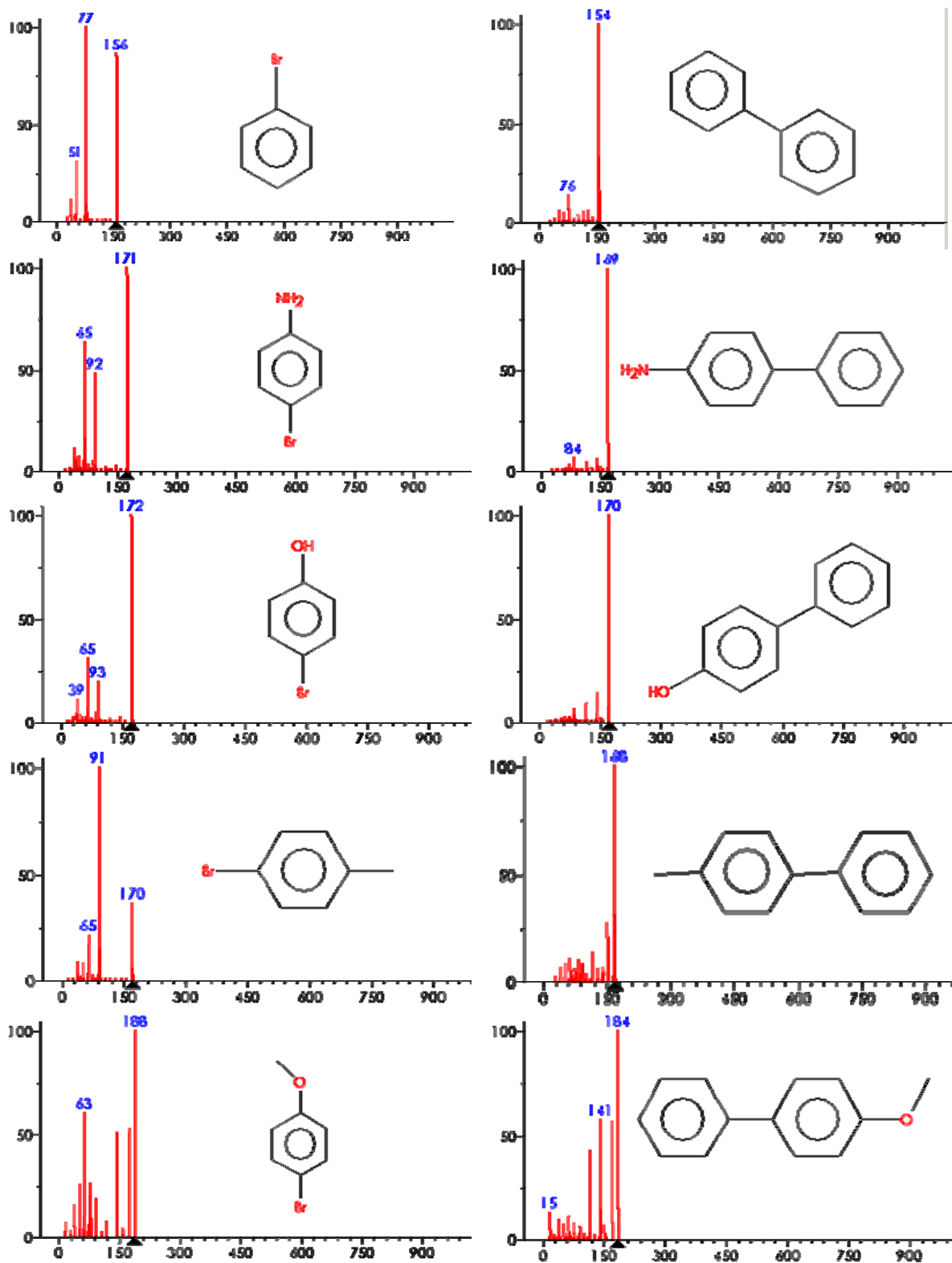


Apéndice XVII. RMN  $^{19}\text{F}$  (  $\text{CDCl}_3$  ) a alta temperatura del compuesto (NHC)Pd(II) **86a**.

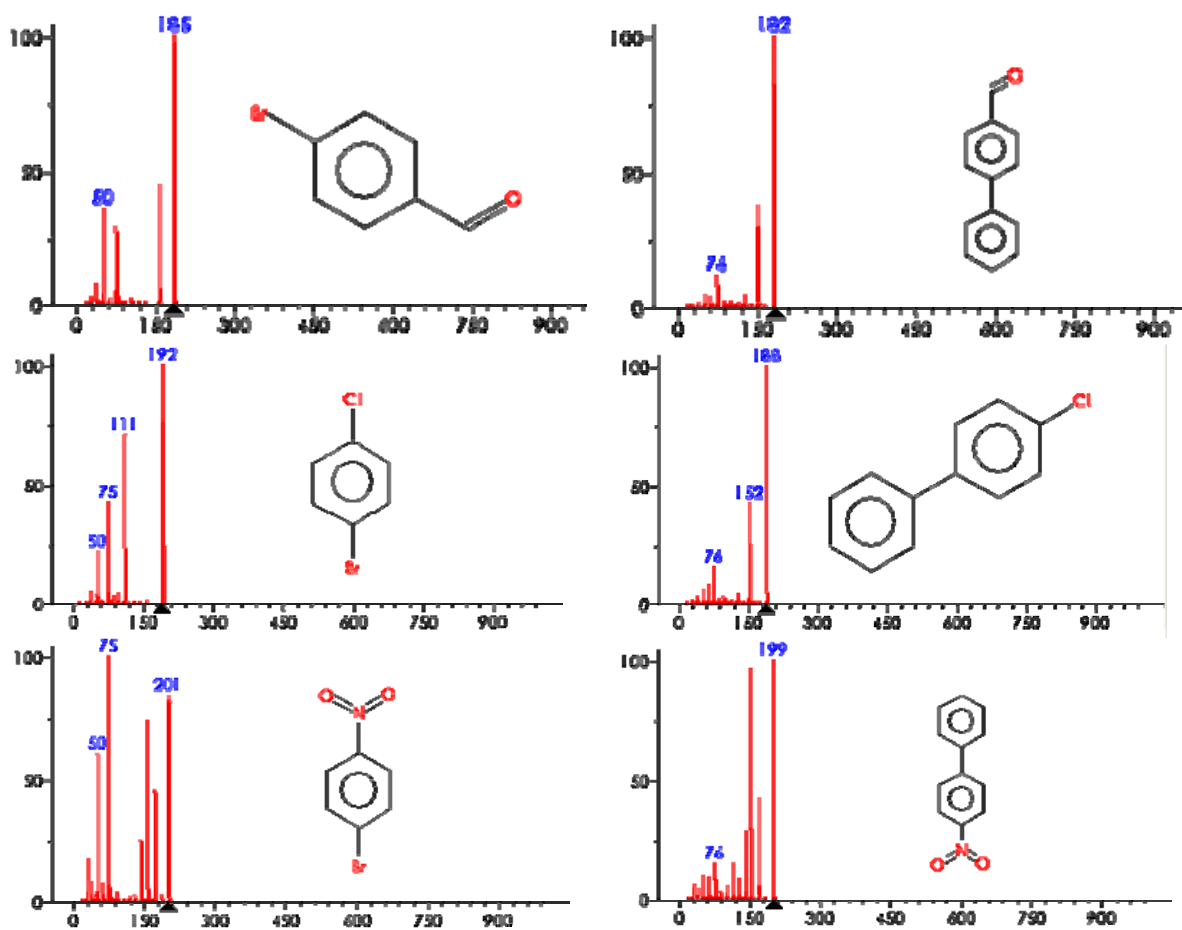
(NHC)Pd(II)	85e	86e•94•95	89d	92d	93
Formula	C <sub>32</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>0.97</sub> Cl <sub>1.03</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>22</sub> Br <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub>
Empírica	F <sub>10</sub> N <sub>4</sub> Pd	F <sub>10</sub> N <sub>4</sub> Pd	F <sub>10</sub> N <sub>4</sub> Pd	F <sub>20</sub> N <sub>4</sub> Pd	F <sub>10</sub> N <sub>4</sub> Pd
PM	914.72	869.10	942.78	1122.70	701.96
Sist. Crist.	Triclinico	Triclinico	Triclinico	monoclinico	Triclinico
Grupo Espc.	P-1	P-1	P-1	P2 1/c	P-1
<i>a</i> (Å)	8.437(5)	8.3225(6)	8.344(1)	14.4500(10)	7.7938(11)
<i>b</i> (Å)	9.745(5)	9.6678(7)	8.625(1)	7.9300(10)	7.8589(11)
<i>c</i> (Å)	10.454(5)	10.5985(8)	14.100(1)	16.1830(10)	11.2962(15)
$\alpha$ (deg)	72.382(5)	71.631(1)	103.414(1)	90	73.773(3)
$\beta$ (deg)	79.446(5)	79.230(1)	96.134(1)	93.7880(10)	72.414(3)
$\gamma$ (deg)	86.758(5)	86.134(1)	115.498(1)	90	77.797(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	805.3(7)	795.02(10)	865.87(16)	1850.3(3)	627.17(15)
<i>Z</i>	1	1	1	2	2
$\rho_{\text{calcd}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.886	1.815	1.808	2.015	1.858
<i>F</i> <sub>000</sub>	444	426	460	1080	344
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) (cm <sup>-3</sup> )	3.146	1.983	2.929	2.796	1.048
Transmisión Min.	0.3333	0.6010	0.4577	0.53519	0.8507
Transmisión Max.	0.7135	0.7322	0.6327	0.83205	0.9631
2 $\theta_{\text{max}}$ (deg)	25.00	25.34	25.38	27.50	25.00
no meads reflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	6655 (0.0512)	6761 (0.0351)	9720 (0.0458)	17829 (0.0406)	5170 (0.0554)
no uniqs reflns	2843	2907	3161	4237	2213
No params	223	227	232	386	167
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0349	0.0327	0.0289	0.0409	0.0808
<i>wR</i> 2 (all data)	0.0736	0.0539	0.0656	0.0992	0.2238
GOF	0.917	0.975	0.919	1.017	0.985
Residuals (eÅ <sup>-3</sup> )	0.654, - 0.393	0.586, -0.389	0.594, -0.316	0.763, -0.325	1.834, -0.749

Apéndice XVIII. Datos cristalográficos para carbenos *N*-heterocíclicos fluorados de Pd(II).

Apéndices







Apéndice XIX. Espectros de masas de bromobencenos *para*-sustituídos (izquierda) y productos del acoplamiento C-C (derecha) Suzuki-Miyaura observados mediante CG-EM.