



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TÍTULO

Síntesis y caracterización de los complejos
trans-dicloro-bis(1,3-dipropilimidazolidin-2-iliden)níquel(II)
y 1,3-dipropil-4,5-dihidroimidazolino
tricloro(trifenilfosfina)niquelato(II).

TESIS

Que para obtener el título de

QUÍMICO

PRESENTA:

Joab Josué Vázquez Serralde

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Jorge Morgado Moreno



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017



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 ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: José Manuel Méndez Stivalet**

VOCAL: **Profesor: Blas Flores Pérez**

SECRETARIO: **Profesor: Jorge Morgado Moreno**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Baldomero Gómez Reyes**

2° SUPLENTE: **Profesor: Armando Cortés Lozada**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Facultad de Química, Edificio C, Laboratorios C1 y C2

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Jorge Morgado Moreno

SUSTENTANTE:

Joab Josué Vázquez Serralde

ÍNDICE

RESUMEN	1
PREFACIO	2
INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVOS.....	5
OBJETIVO GENERAL.....	5
OBJETIVOS PARTICULARES.....	5
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES HISTÓRICOS.....	6
DEFINICIÓN	10
TIPOS DE CARBENOS	11
COMPLEJOS METAL-CARBENO	12
CLASIFICACIÓN DE LOS COMPLEJOS METAL-CARBENO.....	14
Complejos metal-carbeno tipo Schrock	14
Complejos metal-carbeno tipo Fischer	15
Complejos metal-carbeno tipo N-heterocíclicos (NHC)	17
MÉTODOS DE SÍNTESIS	19
Reacción de transmetalación	20
Método directo	21
Método a partir de olefinas ricas en electrones	22
Método a partir de imidazolina-2-ilideno y triazolina-2-ilideno	23
PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCÓPICAS	24
APLICACIONES DE LOS COMPLEJOS METAL-CARBENO	24
Reacciones de acoplamiento cruzado carbono-carbono	25
CAPÍTULO II. COMPUESTOS METAL-CARBENO DE NÍQUEL	29
NÍQUEL(II).....	29
INTERACCIÓN NÍQUEL-NHC.....	30
CAPÍTULO III. SECCIÓN EXPERIMENTAL	32
PROCEDIMIENTO GENERAL.....	32
Síntesis de diclorobis-(trifenilfosfina)níquel(II), 1.	32
Síntesis de <i>N, N'</i> -dipropil etilendiamina, 2.....	33
Síntesis de 1,3-dipropil-2-dimetilaminoimidazolidino, 3.	34

Síntesis de <i>trans</i> -diclorobis(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno)níquel(II), 4.....	34
Síntesis de 1,3-dipropil-4,5-dihidroimidazolino tricloro(trifenilfosfina)níquelato(II), 5.....	35
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
Caracterización de diclorobis-(trifenilfosfina)níquel(II), 1.	36
Caracterización <i>N,N'</i> -bis(propil)etilendiamina, 2.	39
Caracterización del amina 1,3-dipropil-dimetilamino-imidazolidino, 3.....	44
Caracterización de <i>trans</i> -dicloro-bis(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno)níquel(II), 4.....	45
Caracterización de 1,3-di(propil)-4,5-dihidroimidazolino tricloro(trifenilfosfina)níquelato(II), 5.	51
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	56
REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA.....	57
ANEXO 1.....	60

ABREVIATURAS

NHC = carbeno *N*-heterocíclico.

M-NHC = complejo metal-carbeno *N*-heterocíclico.

IR = Espectroscopia de infrarrojo.

RMN de ^1H = Resonancia Magnética Nuclear de Protón.

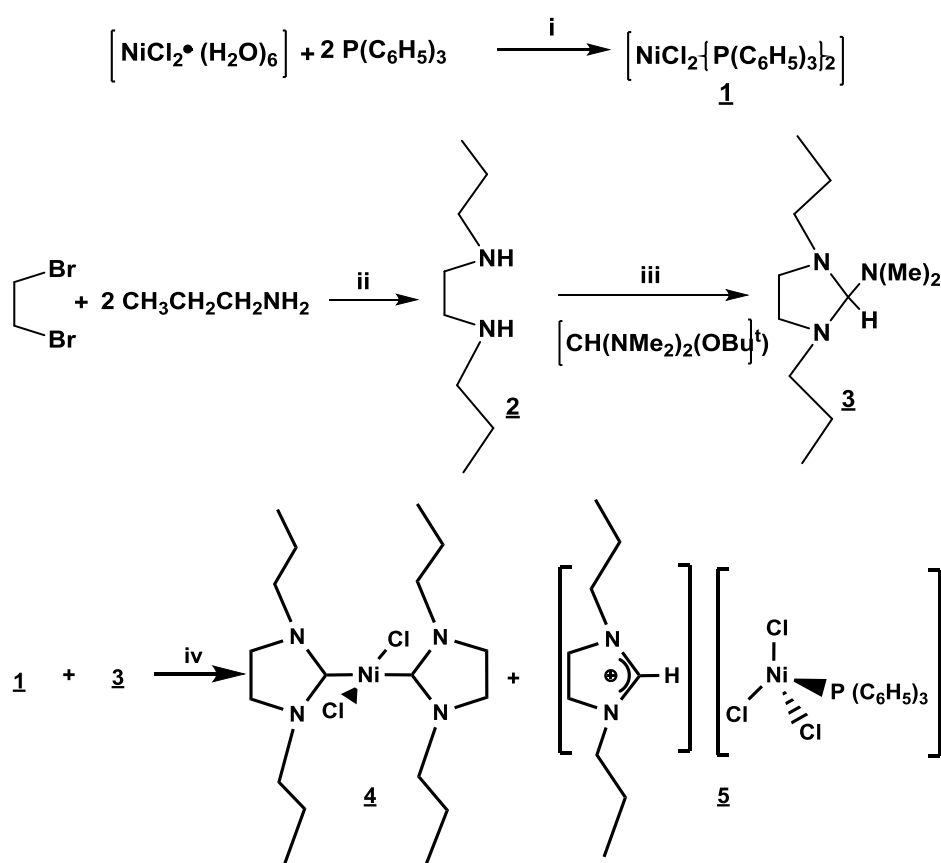
RMN de ^{13}C = Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 desacoplado de protón.

$\text{C}_{\text{carbénico}}$ = Carbono Carbénico.

Ores = Olefinas ricas en electrones

RESUMEN

Los compuestos diclorobis-(trifenilfosfina)níquel(II) **1**, *N,N'*-dipropiletildiamina **2**, 1,3-dipropil-dimetilamino-imidazolidino (ortoamida) **3**, *trans*-diclorobis(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno)níquel(II) **4** y la nueva sal 1,3-di(propil)-4,5-dihidroimidazolino tricloro(trifenilfosfina)níquelato(II) **5**, se prepararon por el procedimiento que se muestra en el siguiente esquema:



Esquema. Condiciones: i) ácido acético glacial, temperatura ambiente, 24h.; ii) H_2O , reflujo durante 4 días, NaOH .; iii) benceno, reactivo de Bredebeck, 2h.; iv) THF, temperatura ambiente, 2h.

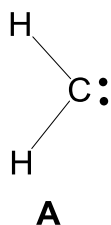
Todos los compuestos se caracterizaron por una o más de las diferentes técnicas espectroscópicas comunes, IR y RMN de ^1H o ^{13}C . Además, la estructura molecular de **4** y **5** se determinó por difracción de rayos X de cristal único.

PREFACIO

El presente trabajo, inicia describiendo algunos hechos históricos relevantes de los complejos metal-carbeno. Continúa con una breve revisión general de los complejos metal-carbeno *N*-heterocíclicos para después discutir algunos aspectos de su síntesis, caracterización y propiedades espectroscópicas. Finalmente, en la sección experimental se muestra cómo a través del procedimiento empleado es posible preparar complejos carbeno *N*-heterocíclicos de Ni, Ni-NHC, bajo condiciones suaves de reacción.

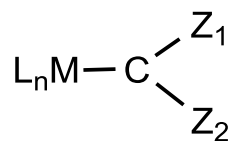
INTRODUCCIÓN

Los carbenos del tipo **A**, son especies con un átomo de carbono divalente, usualmente muy reactivos con tiempos de vida muy cortos. Sin embargo, la presencia de átomos de nitrógeno unidos directamente al carbón carbénico ($C_{\text{carbénico}}$) le confiere una mayor estabilidad.

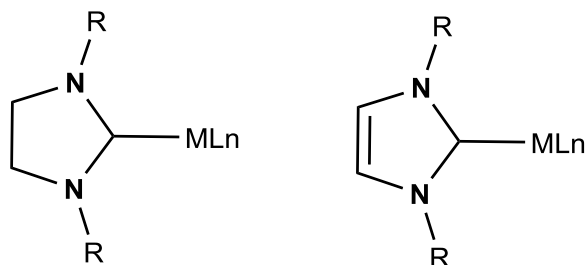


Los carbenos se definen como compuestos donde un átomo de carbono se encuentra enlazado directamente a dos sustituyentes y además posee un par de electrones libres, es decir, es un carbono divalente con seis electrones en su capa de valencia denominado carbono carbénico, $C_{\text{carbénico}}$, por lo cual su octeto de electrones está incompleto.¹

El término complejos metal-carbeno se refiere a los compuestos del tipo $[L_n M C_{\text{carbénico}}(Z_1)Z_2]$, en donde el $C_{\text{carbénico}}$ está unido directamente a un metal de transición y a los sustituyentes Z_1 y Z_2 , donde estos pueden ser C, H y/o heteroátomos como oxígeno, nitrógeno, azufre o cloro.



Los complejos metal-carbeno han despertado gran interés dentro de la investigación en la química moderna, en particular los carbenos del tipo *N*-heterocíclicos, NHC, con metales de transición, M-NHC.



En sus inicios, los complejos metal-carbeno se consideraban como curiosidades meramente académicas, sin embargo, en nuestros días se encuentran entre las herramientas de mayor utilidad en la síntesis química. En la actualidad se conocen complejos metal-carbeno para la mayoría de los metales de transición y los elementos de los grupos principales.²

Entre las diversas aplicaciones de los complejos M-NHC se encuentra la catálisis homogénea, puesto que los complejos metal-carbeno *N*-heterocíclicos sirven como catalizadores en reacciones que ayudan a la formación de enlaces carbono-carbono y carbono-nitrógeno (reacciones de acoplamiento cruzado), los cuales son de gran ayuda en procesos farmacéuticos, comerciales e industriales para la elaboración de nuevos productos.

Se conocen diferentes procedimientos para preparar complejos M-NHC,³ uno de ellos consiste en utilizar olefinas ricas en electrones, ores,⁴ para generar el ligante NHC⁵. Se sabe que las ortoamidas fueron inicialmente descubiertas como intermediarios para la obtención de ores y se ha demostrado que son útiles como fuentes de carbenos muy en especial para metales del grupo 10 con estados de oxidación 2⁺; aminaes cíclicas (ortoamidas) del tipo 1,3-disustituido-dimetilamino-imidazolidino, son intermediarios en la preparación de ores.⁶ En nuestro grupo hemos utilizado estas ortoamidas como fuente de NHC para preparar complejos M-NHC, M=Ni, Pd., conteniendo el ligante 1,3-dialilimidazolidin-2-ilideno.⁷

Para saber más sobre el procedimiento de preparación y debido a que los complejos M-NHC que contienen níquel resultan por demás atractivos debido a su bajo costo, nos hemos planteado los objetivos enunciados a continuación.

OBJETIVOS

❖ OBJETIVO GENERAL

- Utilizar la ortoamida 1,3-dipropil-dimetilamino-imidazolidino como fuente del ligante carbeno para preparar complejos metal-carbeno del tipo *N*-heterocíclicos con níquel, Ni-NHC, y que además, contenga sustituyentes saturados de cadena corta por ejemplo, el grupo propilo.

❖ OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar y caracterizar el compuesto diclorobis-(trifenilfosfina)níquel(II), 1.
- Sintetizar y caracterizar el compuesto *N, N'*-dipropil etilendiamina, 2.
- Sintetizar y caracterizar el compuesto 1,3-dipropil-dimetilamino-imidazolidino, 3.
- Utilizar el diclorobis-(trifenilfosfina)níquel(II) y la ortoamida 1,3-dipropil-dimetilamino-imidazolidino obtenidos para la obtención del complejo Ni-NHC, 4.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

Los complejos metal-carbeno fueron reportados por primera vez por Dumas en 1835⁸ describiendo los primeros intentos de generar metileno por deshidratación de metanol.⁹ Años más tarde en 1855, gracias a los trabajos de Geuther y Herrmann se sugiere la formación de una especie no identificada con un átomo de carbono divalente denominada diclorocarbeno a partir de la eliminación de cloruro de hidrógeno en la reacción de hidrólisis alcalina de cloroformo.¹⁰

Durante las siguientes décadas se intentaron preparar y aislar carbenos estables libres, sin coordinar, pero todos los intentos fueron fallidos.

El primer complejo metal-carbeno con un ligando carbeno estabilizado con un heteroátomo llegó años más tarde con Chugaev y Skanavy-Grigorizeva en 1915¹¹ Figura 1.1 pero debido a que en aquella época no se disponía de las técnicas espectroscópicas necesarias que ahora existen, fue imposible demostrar su existencia.¹²

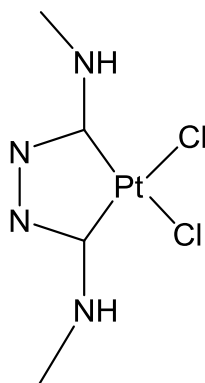


Figura 1.1. Primer complejo metal-carbeno (Sal de Chugaev-Skanavy-Grigorizeva).

Fue hasta 1954 cuando los compuestos metal-carbeno consiguieron colocarse dentro de la química orgánica, cuando Doering y Hoffmann probaron la existencia de dibromometileno como un intermediario de reacción en la primera ciclopropanación, por adición de bromoformo a un alqueno.¹³

Casi una década después, en 1962, la entrada triunfante de los complejos metal-carbeno en la química de coordinación tuvo lugar cuando Wanzlick y colaboradores predicen la estabilidad de los carbenos nucleofílicos que llevan sustituyentes donadores de electrones,¹⁴ dos años después fue publicado el primer complejo metal-carbeno Figura 1.2 a partir de un complejo carbonílico metálico por Fischer y Maasböl.¹⁵

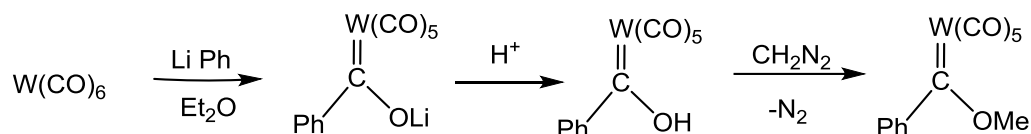


Figura 1.2. Síntesis del primer complejo metal-carbeno reconocido.

Más adelante, en 1968 Wanzlick **A** y Öfele **B** comunicaron en experimentos independientes los primeros complejos metal-carbeno con un carbeno *N*-heterocíclico (NHC) como ligando Figura 1.3,^{16,17} en ambos casos, un ligando del complejo actuó como base en la desprotonación de la sal del imidazolio con la posterior estabilización por coordinación al centro metálico. Cabe mencionar que en la actualidad, se sigue usando este método como una de las principales vías para la síntesis de complejos metal-carbeno.

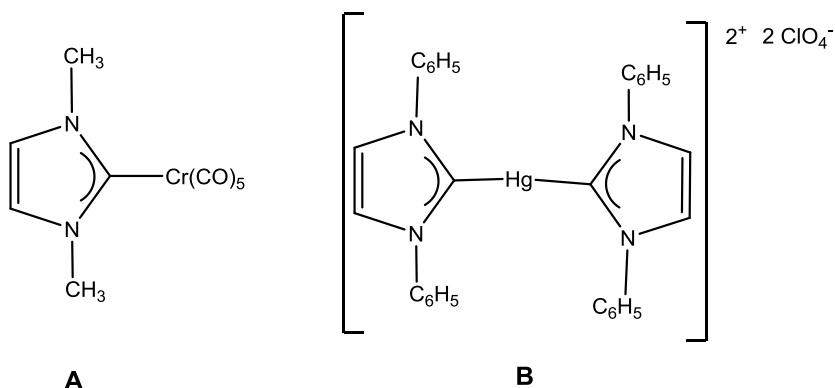


Figura 1.3. Complejo de Wanzlick **A**; Complejo de Öfele **B**.

Es preciso mencionar y resaltar, el extenso y relevante trabajo que realizaron Lappert y colaboradores en 1973 para generar complejos metal-carbeno con carbenos *N*-heterocíclicos como ligandos¹⁸ a partir de ores mediante la ruptura del enlace doble C=C

por vía térmica Figura 1.4, método general que sirve para distintos metales con diferentes estados de oxidación.^{19,20}

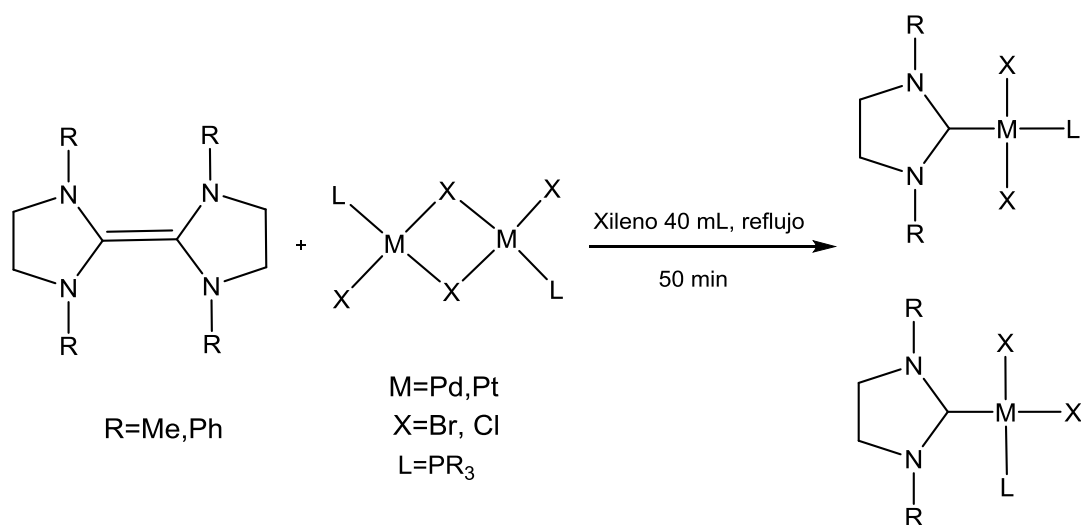


Figura 1.4. Carbenos a partir de olefinas ricas en electrones sintetizados por Lappert.

El primer carbeno libre estable, aislado y caracterizado en la historia fue el fosfosililcarbeno acíclico por Bertrand en 1988, obtenido mediante fotólisis de un diazo-derivado Figura 1.5.²¹

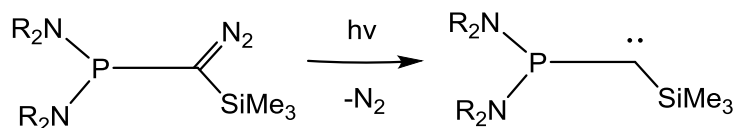


Figura 1.5. Síntesis del primer carbeno libre estable, aislado y caracterizado.

Un hecho importante en la química de los carbenos llegó cuando Arduengo y colaboradores en 1991 obtuvieron la primera estructura de rayos X de un carbeno *N*-heterocíclico libre insaturado, el 1,3-bis(adamantil)imidazol-2-ilideno, estabilizado gracias a los grupos voluminosos sobre los átomos de nitrógeno que protegen estéricamente al carbeno Figura 1.6.²²

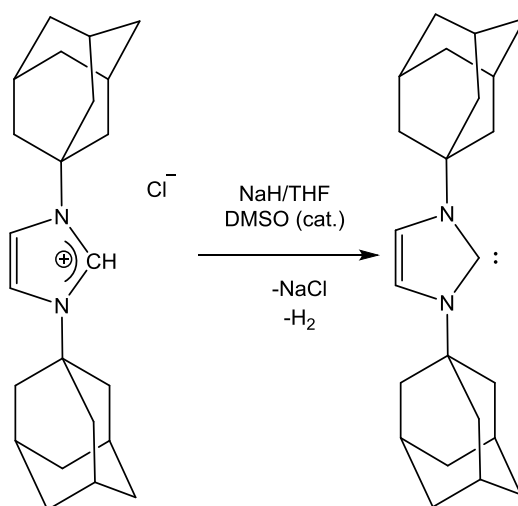


Figura 1.6. Síntesis del primer carbeno *N*-heterocíclico insaturado estable.

Este hecho puso de manifiesto que los carbenos libres no tienen por qué ser sólo intermediarios de reacción, impulsándose así la investigación de carbenos estables y elevándose sobre todo los estudios de carbenos NHC. Desde entonces, a este tipo de diaminocarbenos cíclicos de cinco átomos se les conoce también con el nombre de carbenos de Arduengo.

Posteriormente, en 1995 Arduengo obtuvo el primer carbeno libre saturado Figura 1.7.²³

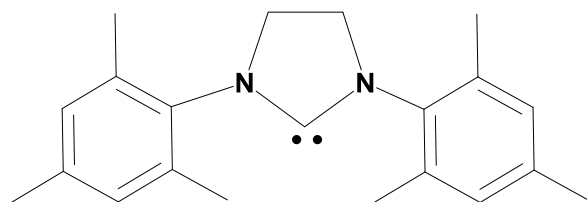


Figura 1.7. Síntesis del primer carbeno *N*-heterocíclico saturado estable.

Años más adelante, de manera independiente, Denk y colaboradores en 1997 obtuvieron la estructura de rayos X de un carbeno libre saturado el 1,3-bis(terbutil)imidazolidin-2-ilideno Figura 1.8.²⁴

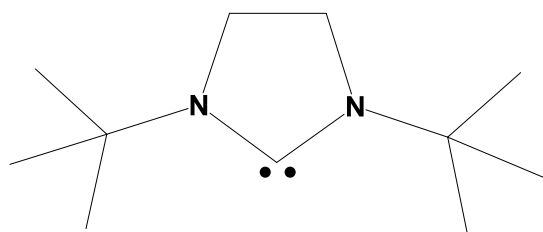


Figura 1.8. Síntesis del carbeno *N*-heterocíclico saturado el 1,3-bis(terbutil)imidazolidin-2-ilideno.

Hasta aquí se ha descrito sólo un poco de la historia de los complejos metal- carbeno destacando el inicio en la investigación de los complejos tipo *N*-heterocíclicos. Para comprender y analizar la química de estos carbenos es necesario profundizar en su definición, geometría y tipos existentes, razón por la que por ahora nos detendremos en los hechos históricos más importantes, retomando más adelante sucesos de gran relevancia como lo son las primeras aplicaciones catalíticas de los complejos NHC desarrolladas por Herrmann.²⁵

❖ DEFINICIÓN

Los carbenos se definen como moléculas neutras que contienen un átomo de carbono divalente es decir, con tan sólo seis electrones en su capa de valencia, lo que lleva a que sean especies donadoras de un par de electrones.^{26,27}

Debido a estas características los carbenos fueron considerados especies altamente reactivas con tiempos de vida muy cortos, sin embargo, la presencia de diferentes átomos unidos directamente al carbón carbénico como sustituyentes, R_1 o R_2 , que pueden ser compuestos orgánicos o un heteroátomo como oxígeno, nitrógeno, cloro o azufre, Figura 1.9, les confiere una mayor estabilidad, dando como resultado excelentes especies nucleófilicas.

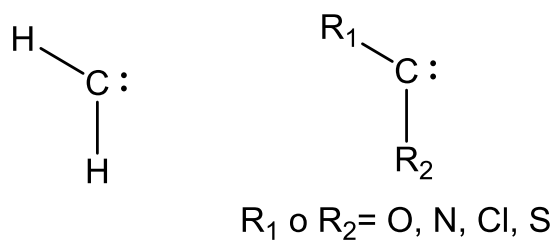


Figura 1.9. Tipos de carbeno.

Los carbenos del tipo *N*-heterocíclico (NHC) son especies nucleófilas ricas en electrones, en las que el carbón carbénico es divalente y está unido directamente al menos a un átomo de nitrógeno en el heterociclo, sus características, como fuertes donadores σ y pobres aceptadores π , los destacan en la química organometálica como excelentes ligandos que pueden unirse con diferentes metales de transición.^{27, 28, 29}

❖ TIPOS DE CARBENOS

Los carbenos libres presentan una hibridación sp^2 pero tiene diferentes estados de espín,³⁰ los dos principales son triplete y singulete Figura 1.10.

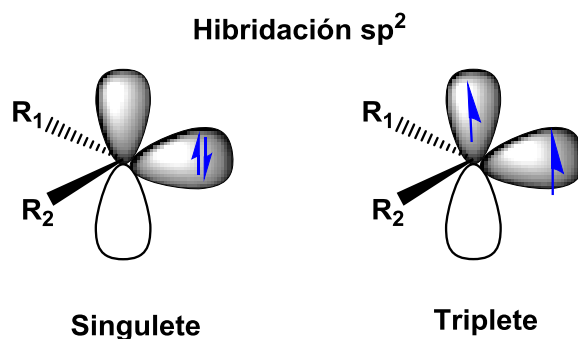
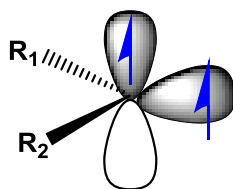


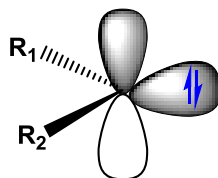
Figura 1.10. Estados de espín de los carbenos libres.

CARBENO TRIPLETE. Con un electrón en cada orbital con espines paralelos (desapareados), donde el átomo de carbón carbénico presenta hibridación sp^2 y contiene dos electrones desapareados, uno en el orbital híbrido orbital σ y otro en el orbital p_π , obteniéndose un compuesto paramagnético. En general son carbenos electrofílicos con sustituyentes R_1 y R_2 que no son electrodonadores.³¹



Carbena triplete

CARBENO SINGULETE. Con dos electrones en el nivel de más baja energía (orbital σ) dejando un orbital (p_π) vacío con espines anti-paralelos (apareados), obteniéndose un compuesto diamagnético. La estructura electrónica de un carbena singulete se explica admitiendo una hibridación sp^2 en el carbón carbénico, de forma que la geometría del carbena es trigonal.³²



Carbena singulete

La diferencia energética entre estos dos niveles se establece por el estado de espín en el carbena y viene determinada por las características estereoelectrónicas de los grupos sustituyentes.

Los carbonos del tipo singulete angular se estabilizan por grupos fuertemente dadores de densidad electrónica como ($-NR_2$, $-OR_2$, $-SR_2$). En cuanto a los efectos estéricos los ligandos voluminosos estabilizan cinéticamente a los carbonos.³³

❖ COMPLEJOS METAL-CARBENO

Además de la estabilización aportada por los sustituyentes, los carbonos también se pueden estabilizar mediante la formación de complejos con metales de transición (complejos metal-carbena). El enlace entre estas dos especies es casi perfecto ya que el metal posee orbitales ocupados y vacantes con simetría idónea para interactuar con los orbitales de los carbonos.³⁴

Se ha desarrollado una gran cantidad de complejos metal-carbeno con diferentes metales de transición y estados de oxidación que presentan características muy variadas, dando como resultado el desarrollo de la química de los complejos metal-carbeno.³⁵

Un carbeno unido a un metal de transición, ya sea por donación σ ó retrodonación π , se conoce comúnmente como complejo metal-carbeno. Estos complejos se pueden formar a partir de los carbenos con metales de transición. Los complejos metal-carbeno se establecen por la formación directa de dos enlaces, uno es un enlace dador tipo σ del ligando al metal, y un enlace del tipo π , dado por la retrodonación desde un orbital d ocupado del metal hacia un orbital vacío del carbeno, Figura 1.11.³⁶

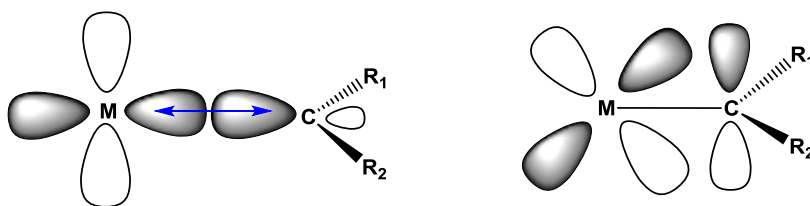


Figura 1.11. Formación del enlace metal-carbeno.

Esta unión directa del metal con el ligando tiene consecuencias estructurales en el carbeno, alterando especialmente los ángulos de enlace alrededor del átomo de carbono, para el caso de los carbenos estabilizados por grupos electrodonadores, como son los diaminocarbenos, forman un pequeño ángulo de enlace en el carbono central y se favorece la formación de un enlace muy estable y fuerte con el metal.³⁷

Por el contrario, los carbenos alquilidenos y los del tipo triplete amplían el ángulo de enlace y tienden a ser lineales, por lo que no se favorece la unión al metal, ya que cualquier cambio de conformación para reducir su ángulo de valencia es desfavorable energéticamente y en consecuencia evitan formar el enlace metal-carbeno o se forma un enlace muy débil.

❖ CLASIFICACIÓN DE LOS COMPLEJOS METAL-CARBENO

Como consecuencia de sus consideraciones geométricas y electrónicas los complejos metal-carbena se pueden dividir en varios grupos, donde se resalta la capacidad del metal para aceptar los electrones σ que vienen del carbena y de la retrodonación π del metal de su orbital d al orbital p vacío del carbena.

Dentro de los tipos de carbenos teniendo en cuenta las consideraciones electrónicas del metal encontramos:

▪ Complejos metal-carbena tipo Schrock

Son compuestos que presentan deficiencia electrónica donde el carbena se encuentra enlazado con metales de transición con altos estados de oxidación. En estos complejos no hay presente algún sustituyente dador en el carbena y ligandos no aceptores que hacen o forman un campo débil o moderado. En estos casos son típicos los metales de transición como el niobio, tantalio y wolframio, Figura 1.12, asociados con ligandos como grupos alquilo, halógenos, ciclopentadienilos y fosfinas.³⁸

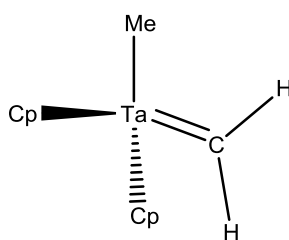


Figura 1.12. Complejo de tipo Schrock.

Este tipo de carbenos forman un enlace de naturaleza covalente creado por el acoplamiento de dos fragmentos del triplete.

Los electrones π tienen una distribución cercana entre el metal y el carbena, por lo que es visto como un típico enlace doble. Los carbenos tipo Schrock son de naturaleza nucleofílica, por lo que son propensos a reaccionar en el centro del carbena con electrófilos, Figura 1.13.³⁹

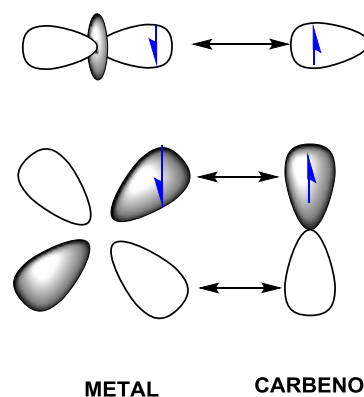


Figura 1.13. Interacción metal-carbena en el carbena de Schrock.

- **Complejos metal-carbena tipo Fischer**

Contienen un heteroátomo que suele ser oxígeno, nitrógeno, cloro y azufre, que generan una gran estabilidad al $C_{\text{carbénico}}$ en su estado singlete, algunos son los aminocarbonos y los alcoxycarbonos. Se caracterizan por formar un enlace metal-carbono constituido por la interacción donador-aceptor del metal y el carbena, dicha unión se da por la donación y retrodonación simultánea de electrones, Figura 1. 14.⁴⁰

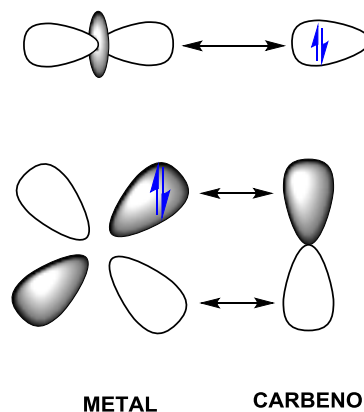


Figura 1.14. Interacciones metal-carbena en el carbena de Fischer.

La densidad electrónica del enlace metal-carbena por lo general se encuentra localizada hacia el metal y el enlace metal-carbono tiene un carácter parcial de doble enlace que disminuye con la presencia de grupos que estabilizan el carbena. Por ejemplo, en los diaminocarbonos, incluyendo los carbonos-*N*-heterocíclicos, el enlace metal-carbono es visto como un enlace sencillo debido a que la retrodonación es generalmente débil, producto de un mayor carácter nucleofílico del carbena, donde el HOMO está más

centrado en el carbeno. Por otro lado, para el caso del metal la presencia de ligandos electro-aceptores, como por ejemplo los grupos CO, disminuyen la capacidad de retrodonación del metal, con lo cual la transferencia de electrones desde el metal al carbeno es menos eficiente que en los carbenos de Schrock.

Los complejos metal-carbeno del tipo Fischer están asociados con metales de transición con bajo estado de oxidación, preferentemente del grupo 6 al 8. Su $C_{\text{carbénico}}$ es electrófilo por lo cual es propenso a ser atacado por nucleófilos.⁴¹

En estos complejos tipo Fischer el heteroátomo, que habitualmente es oxígeno, nitrógeno, cloro o azufre, compensa o equilibra la deficiencia de carga por conjugación, Figura 1.15.

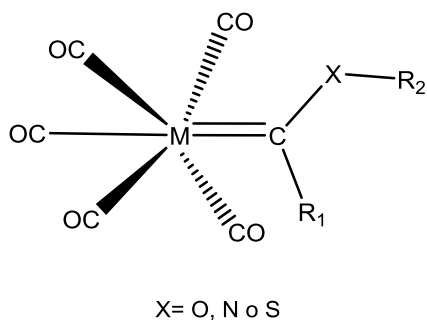


Figura 1.15. Complejo de tipo Fischer.

En cuanto a su geometría los complejos del tipo Fischer tienen al $C_{\text{carbénico}}$ en una hibridación sp^2 . Diversas estimaciones haciendo cálculos teóricos y también con datos de difracción de rayos-X, indican que el orden del enlace que se da entre el $C_{\text{carbénico}}$ y el heteroátomo corresponde a un valor intermedio entre uno doble y uno sencillo. Por lo que el enlace del metal-carbeno puede interpretarse, en términos del modelo de enlace valencia,⁴² como un híbrido de resonancia, como se ve en las estructuras de la A a la C, Figura 1.16.

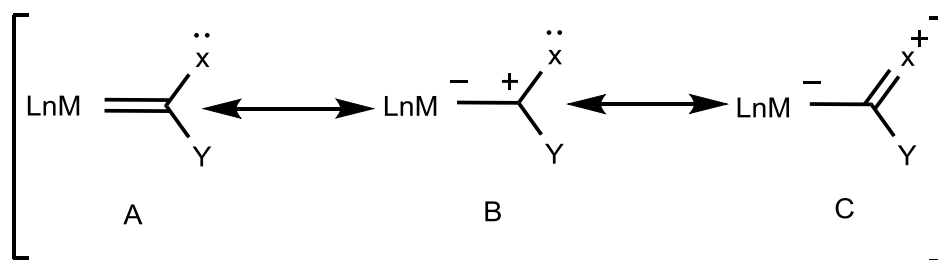


Figura 1.16. Híbrido de resonancia entre las estructuras A-C del carbeno tipo Fischer.

- **Complejos metal-carbeno tipo N-heterocíclicos (NHC)**

Otra clase importante de carbenos como ligandos son los diaminocarbenos cíclicos mejor conocidos como carbenos *N*-heterocíclicos (NHC), que presentan características electrónicas muy distintas a los complejos metal-carbeno de Fischer y Schrock, aunque se pueden clasificar dentro los carbenos del tipo Fischer.

Los carbenos NHC están estabilizados por al menos un átomo de nitrógeno en el anillo y son especies muy nucleófilicas, Figura 1.17.

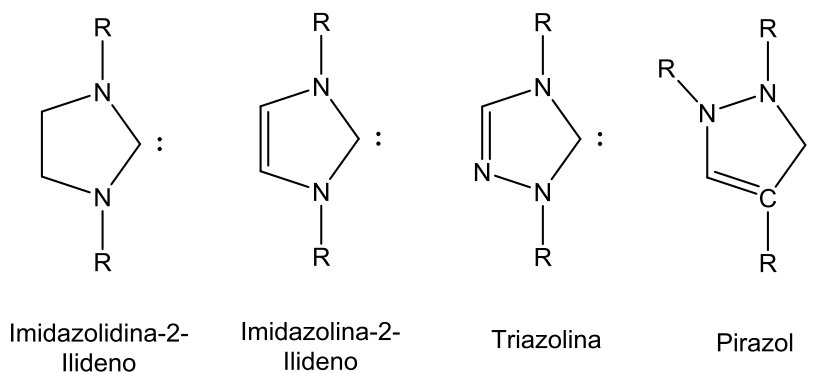


Figura 1.17. Esquema de carbenos *N*-heterocíclicos.

Descritos por primera vez por Wanzlick,¹⁶ tienen en la actualidad gran interés en el desarrollo de nuevas metodologías en la síntesis orgánica. Los carbenos NHC han servido a la vez como ligandos en sistemas catalíticos organometálicos y como catalizadores orgánicos (organocatalizadores), son usados en reacciones de obtención de amidas, alcoholes, ésteres, entre otros grupos.

En la historia, los primeros NHC unidos a complejos metálicos fueron descritos en 1968, pero no fue hasta principios de los años 90 cuando Arduengo y sus colaboradores gracias a la síntesis y aislamiento del primer NHC insaturado estable, el 1,3-diadamantil-imidazolina-2-ilideno, a partir de las sales de imidazol desarrollaron su química de coordinación.⁴³ Figura 1.18.

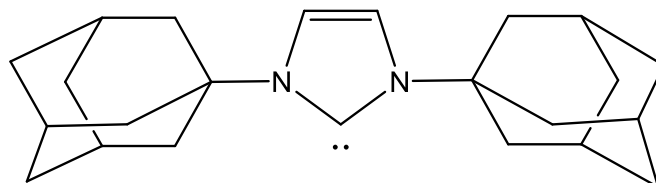


Figura 1.18. Carbeno de Arduengo: 1,3-diadamantil-imidazolina-2-ilideno.

Estos carbenos actúan como típicos dadores de dos electrones, con gran similitud con las fosfinas, siendo igual o mejor que estas, pero además muestran tener mejor estabilidad térmica y un mayor efecto estérico y fortaleza de los enlaces formados con los metales.

Los carbenos *N*-heterocíclicos de 5 miembros, en especial los derivados de la imidazolina-2-ilideno (**A**) y de la imidazolidina-2-ilideno (**B**), Figura 1.19, han tenido un amplio desarrollo en sus métodos de síntesis, debido a la elevada estabilidad y de la facilidad con que pueden funcionar como catalizadores, lo que permite introducir quiralidad en su estructura o preparar carbenos NHC con diferentes funciones que les permitan comportarse como ligandos polidentados.

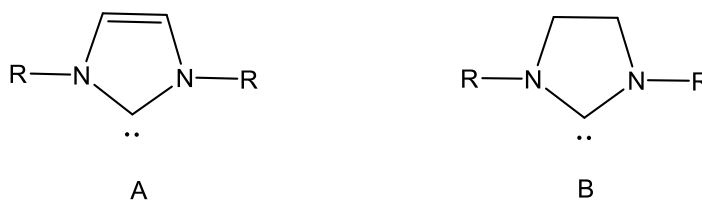


Figura 1.19. Carbenos derivados de la imidazolina-2-ilideno (**A**), y de la imidazolidina-2-ilideno (**B**).

Por otra parte, es necesario mencionar que en la década de los noventa el grupo de Alder y colaboradores trabajaron con carbenos acíclicos, concretamente con diaminocarbenos acíclicos (ADCs), consiguiendo sintetizar y aislar en 1996 el primer diaminocarbeneo acíclico libre por desprotonación de la sal de formamidinio correspondiente, Figura 1.20.

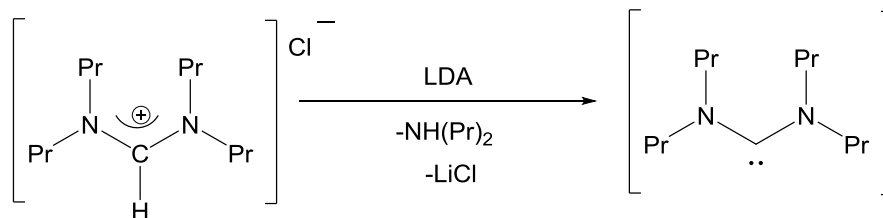


Figura 1.20. Síntesis del primer diaminocarbeno acíclico libre.

❖ MÉTODOS DE SÍNTESIS

Uno de los hechos que han permitido el desarrollo tan extraordinario de los NHC, especialmente del tipo imidazol-2-ilideno, es el aumento en el número de estrategias sintéticas existentes en la literatura.⁴⁵ A continuación se muestra una selección de algunos de los métodos más utilizados en la síntesis de diaminocarbeno cíclicos.

Los compuestos NHC (diaminocarbeno cíclicos) son moléculas en donde Z_1 y Z_2 , son átomos de nitrógeno que forman parte de un anillo que contiene al átomo $C_{\text{carbénico}}$, Figura 1.21.

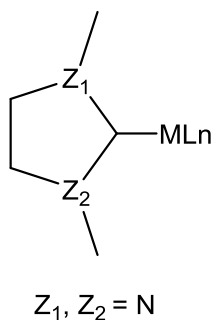


Figura 1.21. Compuestos NHC (diamino carbenos cíclicos)

Algunos carbenos *N*-heterocíclicos pueden ser derivados de la imidazolidina **1**, imidazolina **2** y triazolina **3**. Figura 1.22.

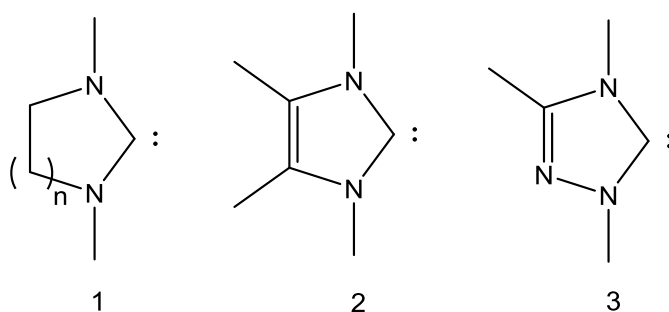
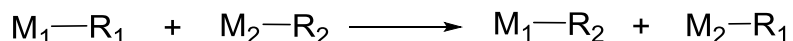


Figura 1.22. Estructuras de los carbenos tipo Imidazolidina **1**, Imidazolina **2** y triazolina **3**.

Se conocen diversos procedimientos para preparar carbenos *N*-heterocíclicos, sin embargo, por razones de espacio, en este trabajo sólo nos enfocaremos en algunos métodos relevantes en la síntesis de complejos M-NHC con níquel(II).

▪ **Reacción de transmetalación**

Este método implica la síntesis de los complejos Ni-NHC a partir de otros complejos de M-NHC, donde M son metales de transición como Ag, Cu o In. La transmetalación es un tipo de reacción que describe el intercambio de ligandos entre dos centros metálicos.



Esta reacción es importante para la síntesis de diversos compuestos organometálicos, los complejos carbeno *N*-heterocíclicos de plata se forman fácilmente y a menudo se utilizan para transferir los ligandos carbeno NHC mediante un compuesto precursor de níquel(II) adecuado, Figura 1.23.⁴⁶

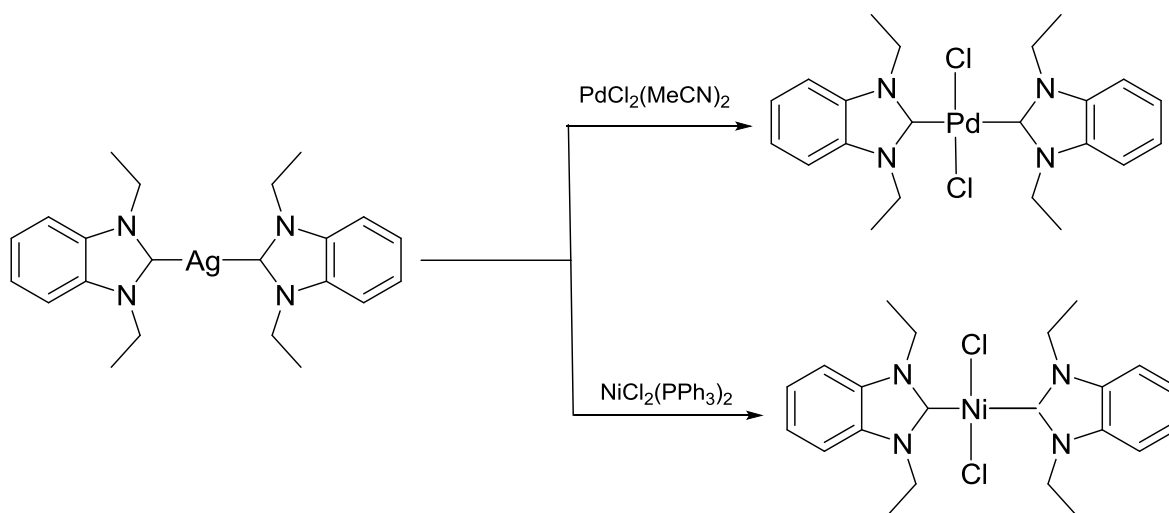


Figura 1.23. Síntesis de complejos Ni-NHC a partir de la reacción de transmetalación.

▪ **Método directo**

Este método consiste en generar el carbeno libre por desprotonación de su correspondiente sal, por desulfuración reductiva o por eliminación térmica a partir de precursores de NHC apropiados, seguido de la coordinación del carbeno libre a un centro metálico como se muestra, Figura 1.24.⁴⁷

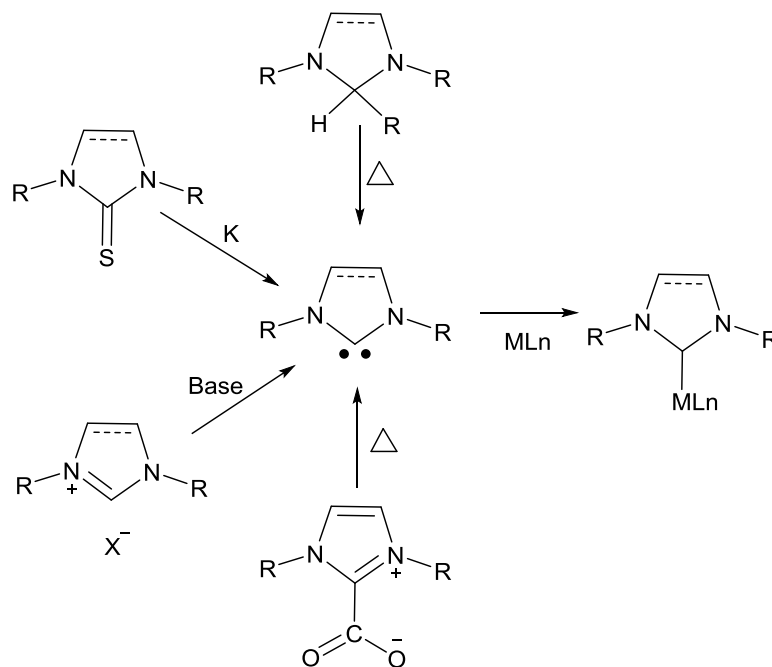
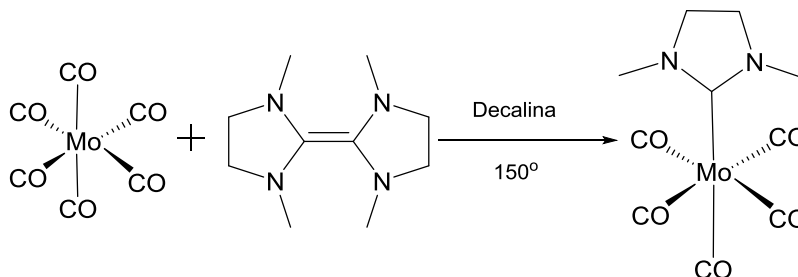


Figura 1.24. Síntesis de complejos Ni-NHC a partir de la reacción del carbeno libre.

- **Método a partir de olefinas ricas en electrones**

Como ya se ha mencionado anteriormente, Lappert y colaboradores desarrollaron una síntesis general de complejos metal-carbeno conteniendo ligandos NHC saturados, imidazolidina-2-ilideno, y consiste en tratar ores con complejos de metales de transición. Figura 1.25.



▪ **Figura 1.25.** Síntesis de complejos Ni-NHC a partir de ores.

Se ha sugerido que la reacción procede por la formación inicial del complejo olefina-*N*-metal, seguido por la subsecuente transposición a una especie enlazada a través del carbono de la olefina, la cual posteriormente se puede fragmentar para producir el complejo metal-carbeno y la expulsión de un fragmento de carbeno libre, NHC, que podría estar estabilizado por resonancia y tal vez dimerizar o bien, ser capturado por otro centro metálico presente en el medio, por ejemplo $[\text{Mo(CO)}_6]$,^{48,49} Figura 1.26.

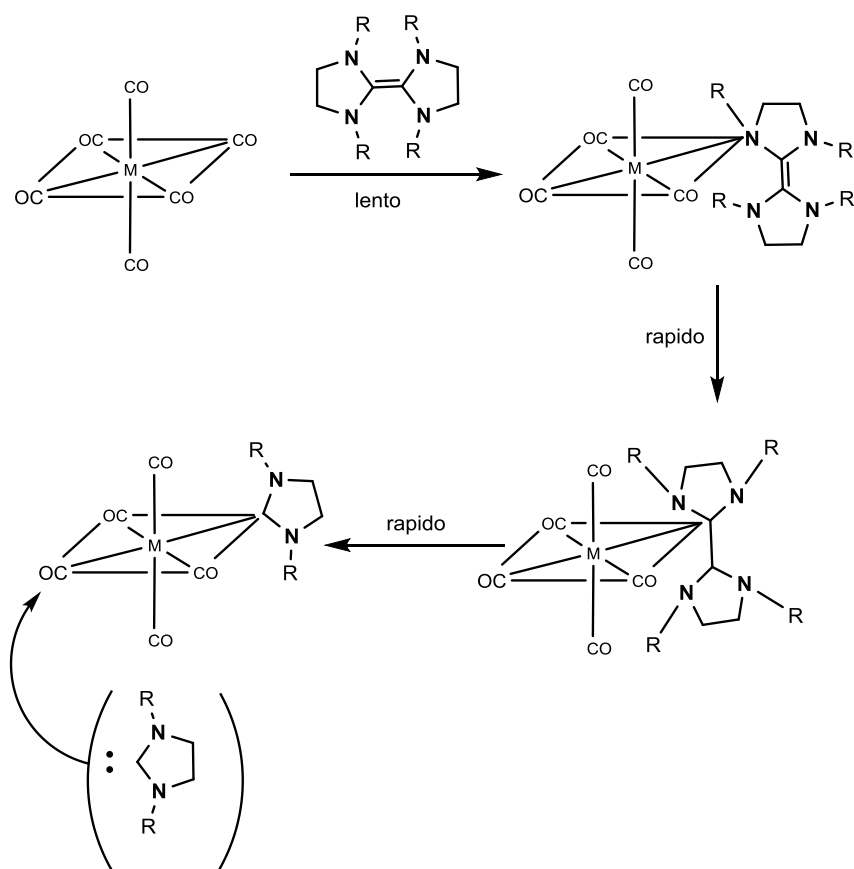


Figura 1.26. Camino propuesto para la formación de complejos M-NHC (M=Cr, Mo o W)

▪ **Método a partir de imidazolina-2-ilideno y triazolina-2-ilideno**

Este tipo de compuestos se pueden preparar a partir de una gran variedad de precursores metálicos para producir el correspondiente complejo después del remplazo de un donador de dos electrones por ejemplo: tetrahidrofurano, monóxido de carbono, nitrilos, fosfinas o piridina, Figura 1.27.⁵⁰

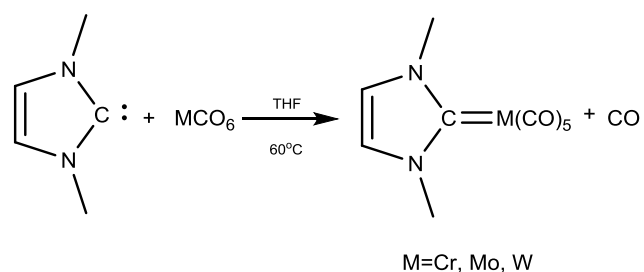


Figura 1.27. Carbeno a partir de fragmentos de Imidazolina-2-ilideno y triazolina-2-ilideno.

❖ PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCÓPICAS

Una de las técnicas de mayor utilidad para la detección de compuestos M-NHC es la RMN de ^{13}C .

De la información disponible para distintos carbenos, se sabe que el desplazamiento químico para el núcleo $\text{C}_{\text{carbénico}}$ se presenta en un intervalo amplio de valores, por ejemplo, cerca de 200 ppm para aminocarbenos. Para carbenos libres el desplazamiento del carbono divalente aparece en el intervalo de 210-220 ppm.

Estos valores son similares a los encontrados para carbocationes, lo que indica la presencia carbono altamente desprotegido. Lo cual concuerda con la visión de considerar a los carbenos de Fischer como centros electrofílicos.

Los desplazamientos químicos en carbenos de Fischer, se pueden correlacionar con las propiedades donadoras-aceptoras de los sustituyentes. El mayor grado de enlace π $\text{C}_{\text{Carbénico}}\text{-Z}$ cuando $\text{Z} = \text{nitrógeno}$ en vez de oxígeno, se refleja en el menor desplazamiento a campo bajo del $\text{C}_{\text{Carbénico}}$ en amino carbenos.³⁰

❖ APLICACIONES DE LOS COMPLEJOS METAL-CARBENO

La creciente demanda de nuevas sustancias para el desarrollo de medicamentos, materiales o compuestos biológicamente activos ha hecho de los complejos metal-carbeno una importante herramienta para los químicos, dándoles la capacidad de atender estas necesidades con la creación de moléculas complejas de utilidad industrial.⁵⁰

Los complejos metal-carbeno han sido explorados ampliamente por su gran utilidad, lo que ha llevado al desarrollo de nuevas reacciones y un sinnúmero de productos químicos, muchas de esas transformaciones son de gran interés para la síntesis orgánica día a día. En la Figura 1.28, se muestra un panorama amplio de los complejos M-NHC y sus aplicaciones, algunas de ellas como materiales organometálicos, metalofarmacéuticos y catálisis homogénea.^{30,51}

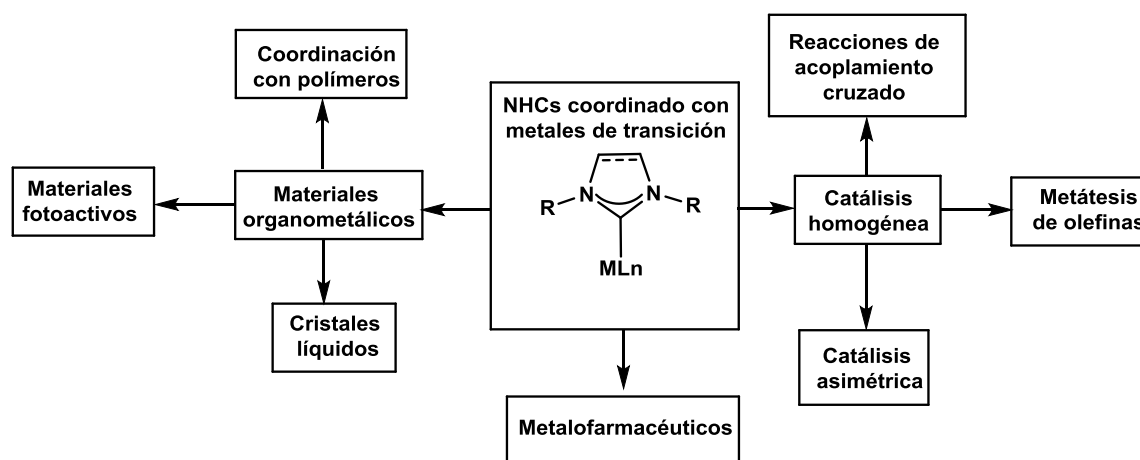


Figura 1.28. Algunas aplicaciones de los complejos M-NHC.

Sin duda alguna, la investigación y aplicación más sobresaliente que involucra complejos M-NHC es la *catálisis homogénea* debido a que el catalizador implementado es un complejo metal-carbeno. En este sentido, el premio Nobel en Química en 2005 se otorgó a los investigadores estadounidenses Robert H. Grubbs y Richard R. Schrock, y al investigador francés Yves Chauvin, quienes utilizaron complejos metal-carbeno como catalizadores en la reacción de “Metátesis de Olefinas”. En 2010 el premio Nobel en Química se otorgó a los estadounidenses Richard Heck y Ei-ichi Negishi y al investigador japonés Akira Suzuki, por sus aportaciones a las “Reacciones de acoplamiento cruzado”, abriendo así un panorama para usar complejos metal-carbeno como catalizadores en dichas reacciones.

Dado que los complejos metal-carbeno tienen diversas aplicaciones en distintas áreas de la química, y muchas de estas incluyen diferentes metales de transición, en este trabajo sólo se hace referencia a las aplicaciones de los complejos Níquel-NHC utilizados como catalizadores, particularmente en las reacciones de acoplamiento cruzado.

- **Reacciones de acoplamiento cruzado carbono-carbono**

Las reacciones de acoplamiento cruzado son aquellas donde dos fragmentos se unen en un nuevo enlace químico para formar una sola molécula, con la ayuda de un catalizador metal-carbeno. Éstas representan un tipo de reacción muy importante en síntesis orgánica puesto que permiten crear enlaces Carbono-Carbono o Carbono-Heteroátomo.

A continuación se describen algunas de las reacciones de acoplamiento cruzado Carbono-Carbono donde el catalizador empleado es un complejo Níquel-NHC.

Reacción de Kumada-Corrius. Es un tipo de reacción útil para generar enlaces Carbono-Carbono mediante la reacción de un reactivo de Grignard y un halogenuro orgánico.

Las reacciones de acoplamiento cruzado de Kumada-Corrius, en donde se utilizó un complejo de Níquel-NHC como catalizador por primera vez, fueron realizadas por Herrmann y colaboradores⁵², Figura 1.29. En el informe original, reportaron el acoplamiento de numerosos cloruros de arilo con varios reactivos de aril Grignard para producir productos bifenilo.

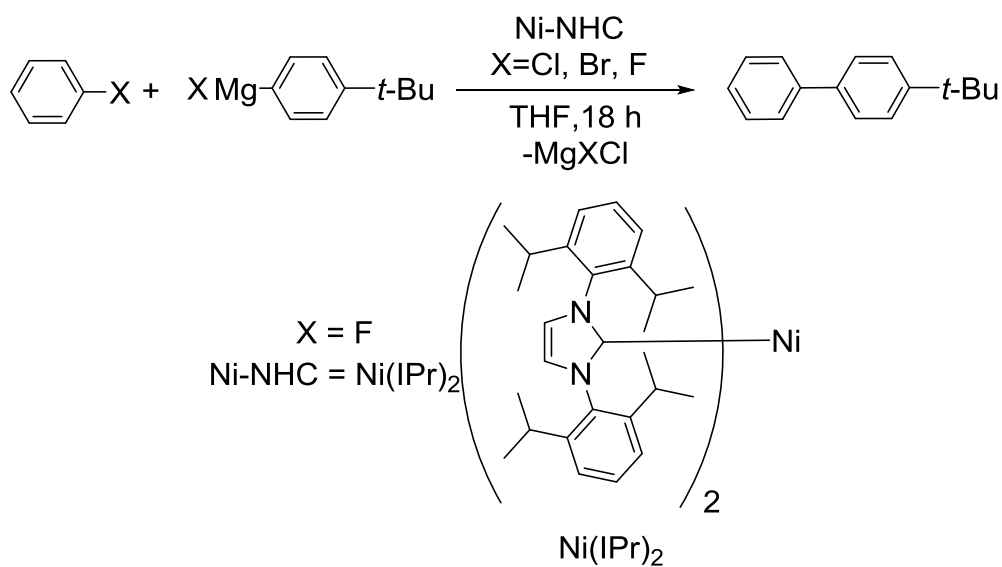


Figura 1.29. Reacción de Kumada–Corrius utilizando un complejo Ni-NHC.

Reacción de Suzuki-Miyaura. Se encuentra entre los métodos más frecuentes para formar enlaces Carbono-Carbono, es una reacción de acoplamiento entre un ácido fenilborónico y un haluro orgánico.

Desde sus inicios, las versiones catalizadas por paladio han tenido un desarrollo más significativo; sin embargo, también se han estudiado acoplamientos Suzuki-Miyaura catalizados por complejos Níquel-NHC.

Cavell y colaboradores⁵³ informaron por primera vez un acoplamiento de este tipo utilizando un complejo Níquel-NHC como catalizador, no obstante, el catalizador empleado mostró una reactividad poco eficiente con rendimientos muy bajos, Figura 1.30.

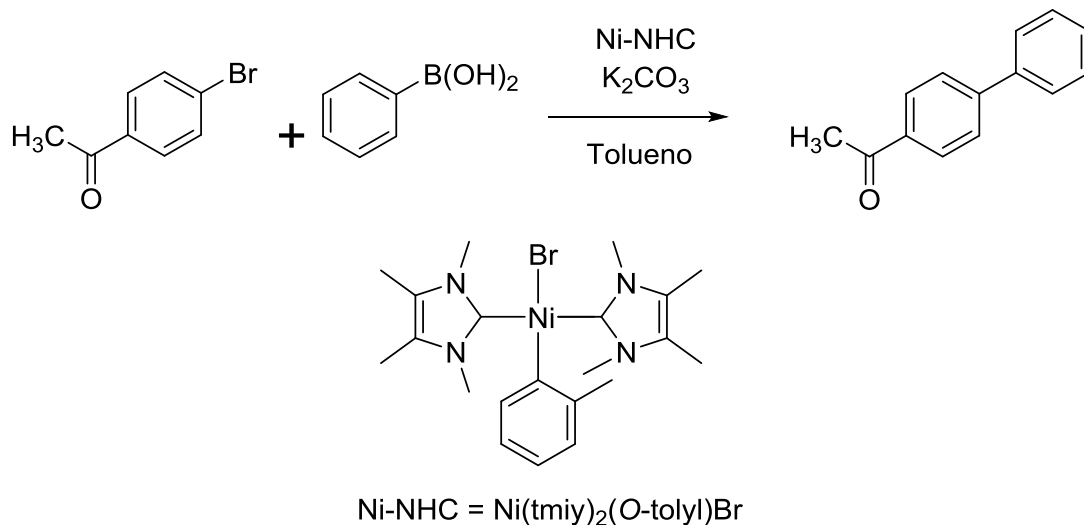


Figura 1.30. Reacción de *Suzuki-Miyaura* utilizando un complejo Ni-NHC

Reacción de Heck. Es una reacción química entre un haluro insaturado o un triflato con un alqueno, en presencia de un catalizador metal-carbeno para formar un alqueno sustituido.

El primer informe de un complejo M-NHC como catalizador en la reacción de Heck fue hecho por Herrmann y colaboradores⁵⁴ utilizando un complejo de paladio-NHC. Más adelante los trabajos de Inamoto y colaboradores mostraron la eficiencia de las reacciones de Heck catalizadas por complejos Níquel-NHC formados *in situ*,⁵⁵ Figura 1.31B. Sin embargo, el uso de complejos níquel-NHC no se ha investigado ampliamente para esta reacción.

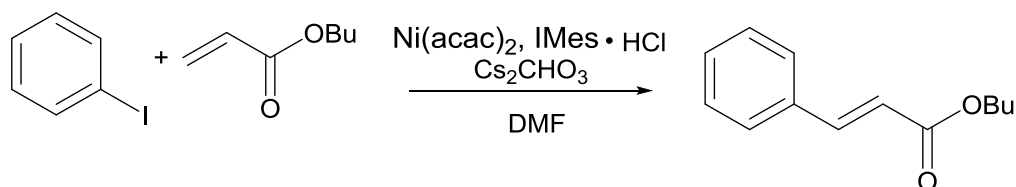


Figura 1.31. Reacción de Heck donde se utiliza un complejo Ni-NHC.

Otra reacción de acoplamiento donde el catalizador empleado es un complejo Níquel-NHC es la **Reacción de acoplamiento cruzado de Negishi** donde se ha observado que se tienen excelentes rendimientos con complejos bimetálicos-NHC (NHC-Níquel-Níquel-NHC). Profundizar en este tipo de acoplamiento requeriría una investigación más detallada por lo que se considera sólo mostrar el complejo biníquel-NHC para esta aplicación, Figura 1.32.⁵⁶

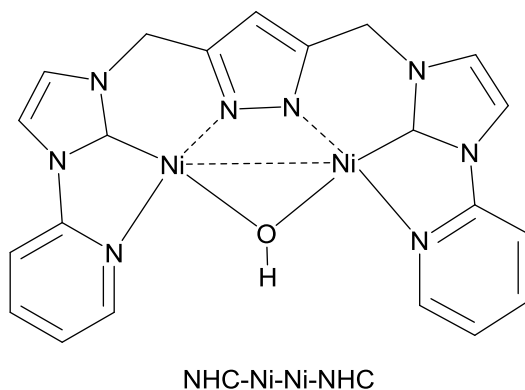


Figura 1.32. Complejo biníquel-NHC

CAPÍTULO II. COMPUESTOS METAL-CARBENO DE NÍQUEL

❖ NÍQUEL(II)

Para entender mejor la interacción metal-carbeno, que en nuestro caso el metal es Níquel, es necesario tomar en cuenta la naturaleza química del metal. El níquel 2 tiene una configuración electrónica de $[\text{Ar}]3d^8$, por lo cual la química del níquel es d^8 , debido a que el níquel tiende a la disminución de la estabilidad en los estados de oxidación más altos da como resultado que el Níquel(II) sea el estado de oxidación más común, estable y abundante en la química de este elemento.

El níquel(II), con configuración d^8 , tiene un número de coordinación de 4 y puede tener sólo dos tipos de geometrías (tetraédrica y cuadrada).

Los complejos tetraédricos son principalmente de los siguientes tipos estequiométricos NiX_4^{2-} , NiX_3L^- , NiL_2X_2 , donde X representa un halógeno y L representa un ligando neutro como una fosfina o un carbeno (NHC). Los complejos tetraédricos con este tipo de estequiometría y configuración d^8 son generalmente de colores fuertes, con tendencia a ser azules o verdes, como el estado fundamental posee un alto grado de momento angular los compuestos de este estilo son paramagnéticos con un momento magnético alrededor de 4.2MB.

Los complejos cuadrados tetra coordinados de níquel(II) obtienen esta geometría debido a su configuración d^8 , pues el conjunto de ligandos hace que uno de los orbitales d sea extraordinariamente alto en su energía, dejándolo libre y fuertemente de antienlace, por lo tanto los complejos cuadrados de níquel(II) son diamagnéticos, con frecuencia poseen colores rojo, amarillo o café.⁵⁷

❖ INTERACCIÓN NÍQUEL-NHC

Es importante considerar la unión Ni-NHC, ya que influye significativamente en la estabilidad y la reactividad de estos complejos. En este sentido, la interacción de los complejos Ni-NHC ha sido investigada tanto por estudios teóricos como experimentales. En particular, los estudios computacionales encontraron que la interacción Ni-NHC ocurre principalmente por la unión que existe en la donación de electrones σ que aporta el ligando NHC al Níquel.

Es importante considerar también el volumen de los sustituyentes de los nitrógenos, ya que sustituyentes muy grandes y voluminosos influyen en la estabilidad estérica de los complejos. Las propiedades estéricas de los NHC se pueden cuantificar convenientemente usando el **porcentaje de volumen enterrado** $\%V_{bur}$, desarrollado por Nolan, Cavallo y colaboradores.⁵⁸

Como se muestra en la Figura 1.33, M es el metal, el valor de $\%V_{bur}$ de un NHC se refiere al porcentaje de una esfera ocupada o “cubierta” por el ligando en coordinación con un metal en el centro de la esfera.⁵⁹

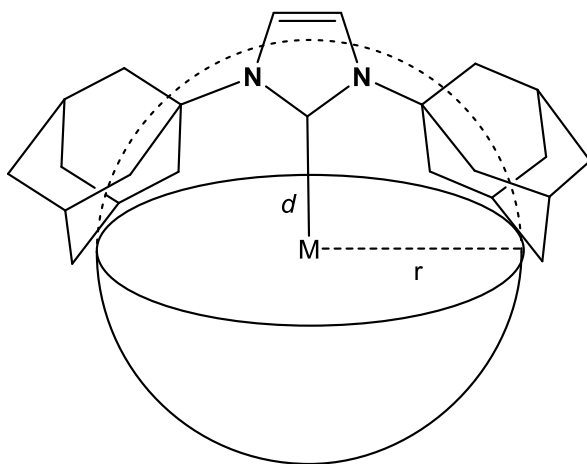


Figura 1.33. Porcentaje de Volumen enterrado.

Parámetros fijos de 2Å para la distancia de enlace metal-carbeno, 3Å o 3,5Å para el radio r de la esfera se usan típicamente con un mayor valor de $\%V_{bur}$, que indica una mayor influencia estérica del ligando en el centro de metal.

El porcentaje de volumen enterrado se determina a partir de datos cristalográficos o de cálculos teóricos con el NHC libre, diversos complejos de metal-NHC o el precursor de sal de azolio son fuentes de datos adecuadas. Sin embargo, los valores de $\%V_{bur}$ derivados pueden variar mucho dependiendo del sistema utilizado y se debe tener cuidado para comparar solamente los valores determinados usando el mismo enfoque.⁶⁰

Las propiedades electrónicas de los complejos metal-NHC se describen con mayor frecuencia usando el Parámetro Electrónico de Tolman (TEP), éste desarrollado originalmente para las fosfinas, el TEP evalúa específicamente la capacidad donante de electrones de un ligando L, midiendo las frecuencias de estiramiento en el espectro de infrarrojo de los ligandos.^{40,61.}

CAPÍTULO III. SECCIÓN EXPERIMENTAL

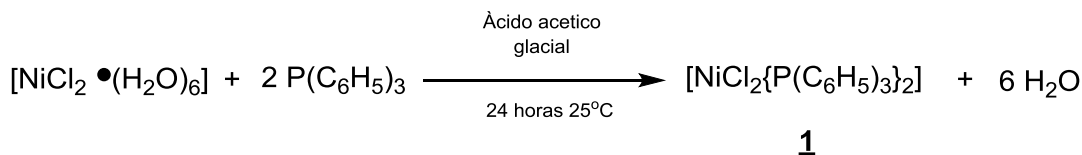
Todas las reacciones se realizaron de manera rutinaria por medio de la técnica estándar Schlenk.⁶² Utilizando atmosfera de nitrógeno y disolventes secos libres de O₂. Los compuestos cloruro de níquel hexahidratado [NiCl₂•(H₂O)₆] 98%, trifenilfosfina P(C₆H₅)₃ 99%, propilamina (C₃H₇NH₂) 98%, 1,2-dibromoetano (C₂H₄Br₂) 99% y tert-butoxi bis(dimetilamino)metano (CH(NMe₂)₂(OBU^t)) «reactivo de Bredereck» grado técnico, se compraron y se utilizaron tal como se recibieron de Aldrich Chemical Co. Se utilizó silicagel para cromatografía en capa fina: GF₂₅₄ seg. Stahl (tipo 60) de la marca Merck.

Para la caracterización de los compuestos por espectroscopia infrarroja (IR), todas las muestras fueron analizadas en estado sólido mezcladas con KBr, utilizando un equipo Bruker modelo Vector 22 MIR FT-IR en el intervalo de (4000-400) cm⁻¹.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN), se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrómetro de 9.4 T Marca Varian Modelo MR, utilizando CDCl₃ como disolvente y TMS (δ) como estándar interno para ¹H (400 MHz) y ¹³C (100 MHz).

❖ PROCEDIMIENTO GENERAL

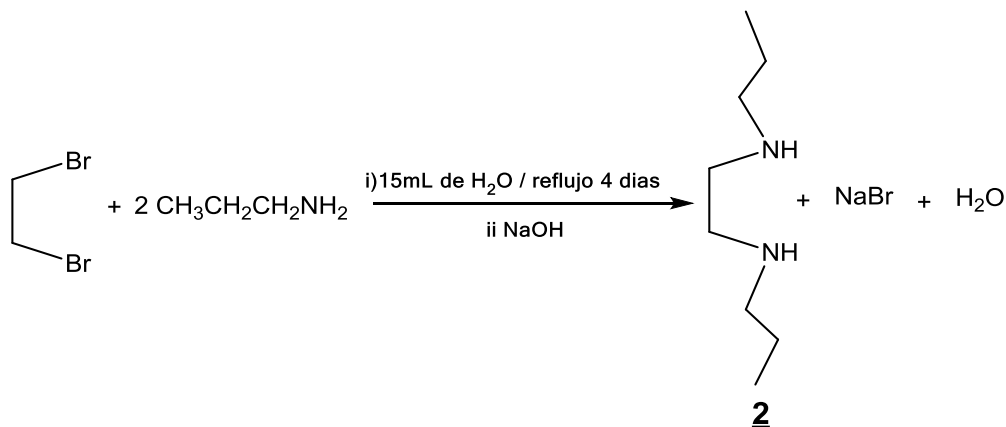
- Síntesis de diclorobis-(trifenilfosfina)níquel(II), **1**.



La síntesis del compuesto **1**, se realizó de acuerdo al procedimiento informado en la literatura⁶³ como sigue: A una disolución de [NiCl₂•(H₂O)₆] (2.38g, 10 mmol) en 2 mL de agua, se le añade 50 mL de ácido acético glacial, se agita y se adiciona una disolución de trifenilfosfina (5.25g, 20 mmol) en 25 mL de ácido acético glacial. Inmediatamente se forma un precipitado de color verde intenso. La mezcla se deja en agitación durante 24

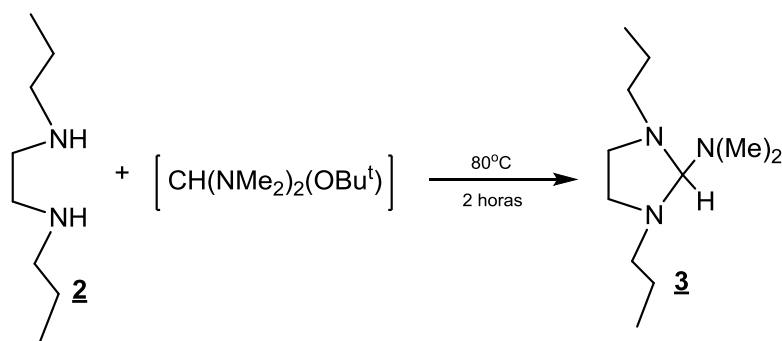
horas a temperatura ambiente. El sólido de color azul intenso que se obtiene se lava con ácido acético glacial (5 x 15 mL) y se seca por medio de vacío. El producto final es un sólido cristalino de color verde olivo (1.78 g, 63 %).

▪ Síntesis de *N, N'*-dipropil etilendiamina, **2**.



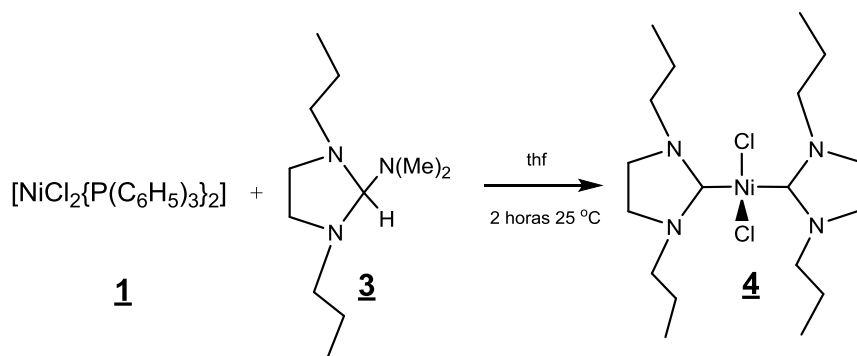
El compuesto **2** se preparó de la siguiente manera.⁶⁴ A una disolución de propilamina (59.11 g, 1 mol) en 15 mL de agua destilada se le añade, gota a gota y con agitación vigorosa, 1,2-dibromoetano (37.5 g, 0.2 mol). Se requiere que la adición sea lenta debido a que la reacción es muy exotérmica. La mezcla de reacción se coloca en calentamiento a reflujo durante 4 días. Al término de este tiempo, se suspende el calentamiento y se adiciona un exceso de hidróxido de sodio al 32%. El exceso de amina primaria, CH₃CH₂CH₂NH₂, que permanece sin reaccionar se elimina por destilación a presión reducida y la disolución remanente se destila hasta sequedad. El compuesto **2**, se obtiene como un líquido incoloro y cristalino con un punto de ebullición de 77°C (23.72 g, 82 %). La sal [Propil-NHCH₂]₂•2HCl derivada de **2**, presenta un punto de fusión de 239-241°C.

▪ Síntesis de 1,3-dipropil-2-dimetilaminoimidazolidino, **3**.



El compuesto **3**, se preparó de acuerdo al procedimiento informado en la literatura⁶⁵ como sigue: A una disolución de *N, N'*-dipropil etilendiamina **2** (1.7 g, 12 mmol) en benceno (20 mL) se trata con tert-butoxi-bis-(dimetiamino)-metano (2.2 g, 13 mmol) bajo agitación. La mezcla resultante, se mantiene a reflujo durante 2 horas. Al término de este tiempo, se suspende el calentamiento para eliminar el disolvente y las especies volátiles por medio de vacío. El compuesto **3** (1.24 g, 6.2 mmol) se obtiene como un líquido de color amarillo pálido que fuma al contacto con el aire por lo cual, no fue posible caracterizarlo.

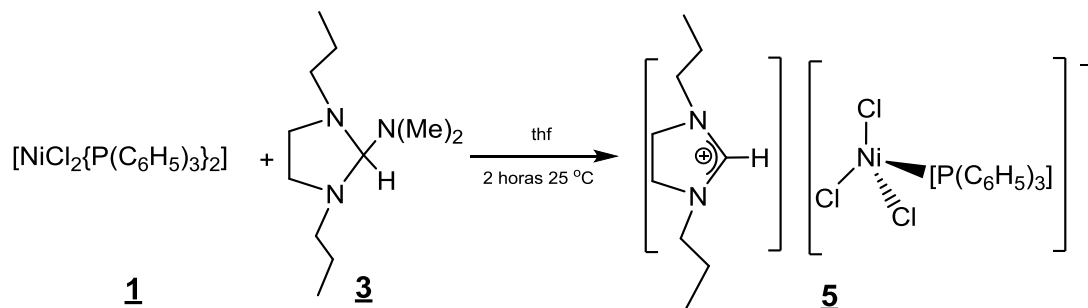
▪ Síntesis de *trans*-diclorobis(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno)níquel(II), **4**.



Siguiendo el procedimiento informado en la literatura⁷ el compuesto **4**, se obtiene cuando a una suspensión de $[\text{NiCl}_2\{\text{P}\{\text{C}_6\text{H}_5\}_3\}_2]$ (1.2 g, 1.85 mmol) en THF (20 mL) se le adiciona el compuesto **3**, (0.4 g, 2.0 mmol) a temperatura ambiente y con agitación vigorosa por 2 h. Inicialmente se observa la formación de un precipitado que rápidamente se redissuelve para dar un sobrenadante de color rojo-anaranjado y un aceite denso de color azul rey que

se deposita en el fondo del matraz. Las dos fracciones se separan por filtración. Cuando la fracción rojo-anaranjado se trata con hexano, se deposita un sólido de color rojo en el fondo del matraz. El sólido se filtra, se lava con hexano (2 x 5 mL) y se seca por medio de vacío para dar el compuesto **4**, como un sólido cristalino (0.25 g, 61.7%) estable al medio ambiente.

▪ Síntesis de 1,3-dipropil-4,5-dihidroimidazolino tricloro(trifenilfosfina)níquelato(II), **5**.



El compuesto **5**, se obtiene como un subproducto en la preparación de **4** como un aceite denso de color azul rey. La evaporación lenta a 0 °C de una disolución en etanol del aceite azul, produce cristales de color azul del compuesto **5** (0.10 g, 25.3%), Punto de fusión 191-192 °C.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

▪ Caracterización de diclorobis-(trifenilfosfina)níquel(II), **1**.

El compuesto **1**, es un sólido cristalino de color verde olivo y muestra en su espectro de IR, Figura 1, tres bandas de intensidad media entre 2000-1650 debidas a los sobretonos característicos del anillo aromático⁶⁶ las cuales, si se comparan con el espectro de IR de la $P(C_6H_5)_3$ libre⁶⁷ Figura 2, sugieren que la trifenilfosfina se encuentra presente en el compuesto. Una asignación más detallada se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Información espectroscópica de infrarrojo^a del compuesto **1**.

Compuesto	C-H	C-H	C=C	C=C	Sobretonos
$P(C_6H_5)_3$ ^b	3129.8 3058.0 3004.0	745.3	1582.3	694.7	2000-1650
$NiCl_2\{P(C_6H_5)_3\}_2$ 1	3139.0 3054.6	744.3	1583.2	694.2	2000-1650

^aFrecuencia de absorción ν (cm^{-1}). Emulsión en nujol, ventana de KBr.; ^b para comparar.

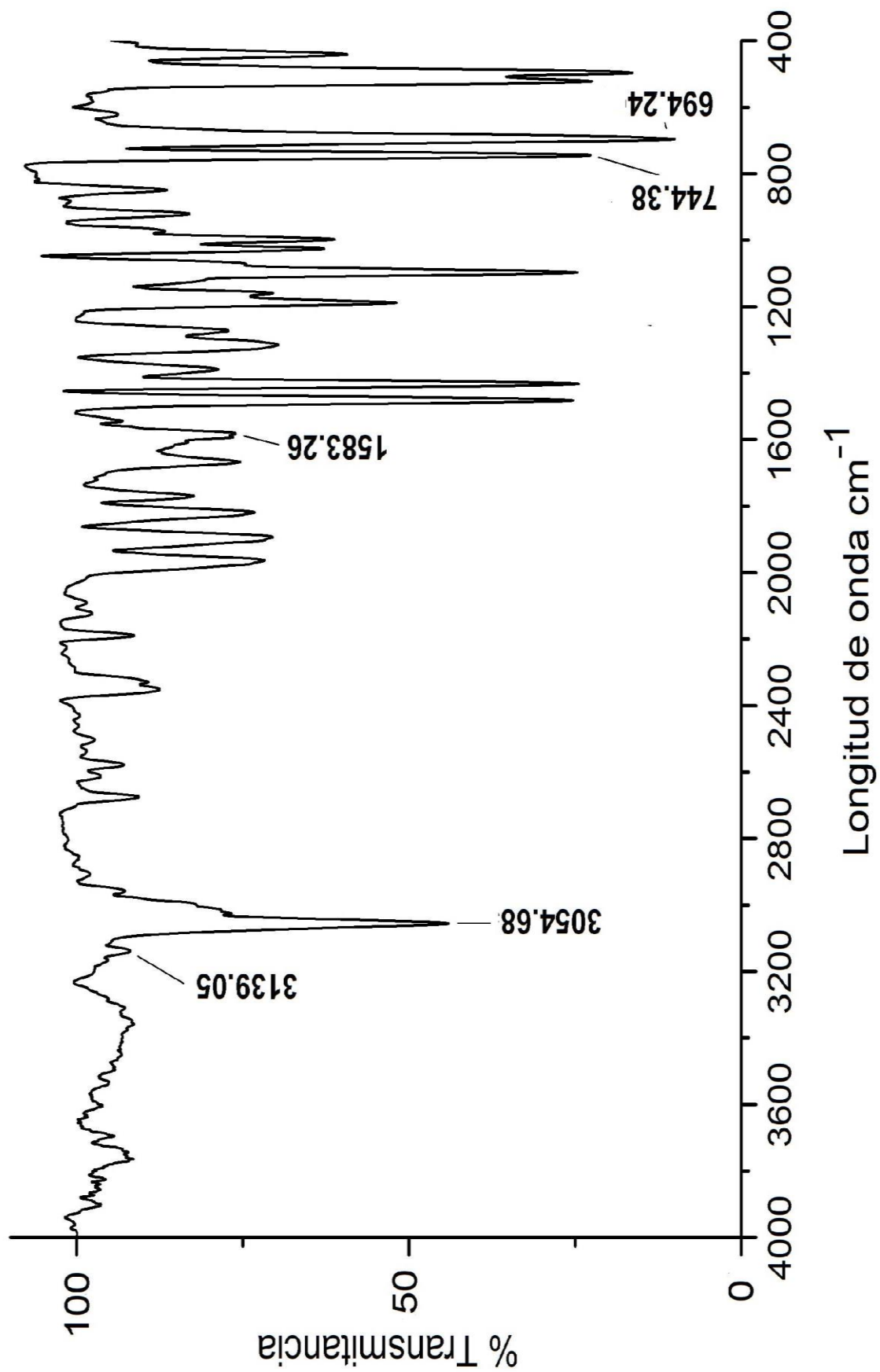


Figura 1. Espectro de IR (4000-400 cm⁻¹) del diclorobis-(trifenilfosfina)níquel(II), **1**, en KBr.

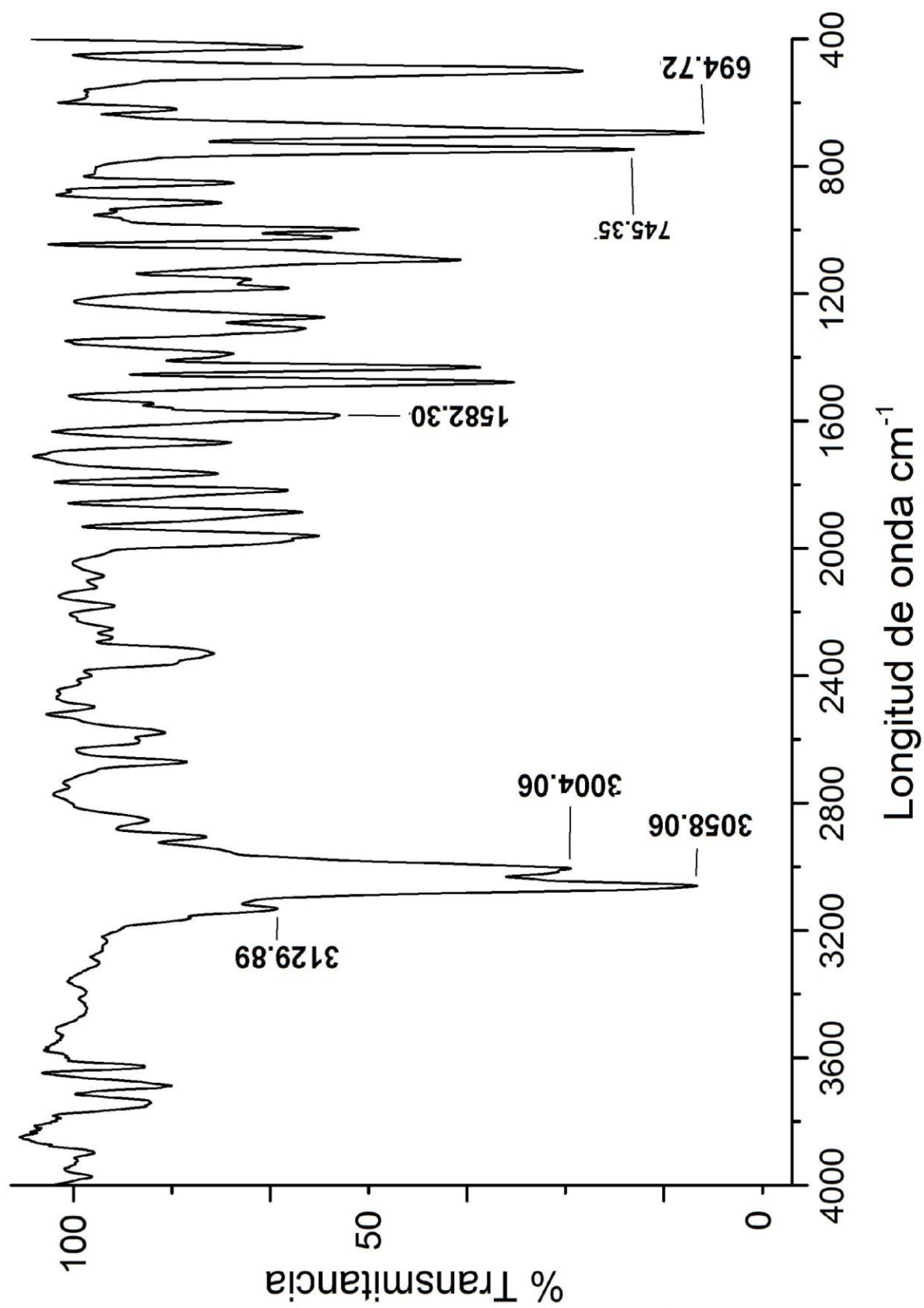


Figura 2. Espectro de IR (4000-400 cm⁻¹) de trifenilfosfina, en KBr.

▪ Caracterización *N,N'*-bis(propil)etilendiamina, 2.

Las propiedades físicas del compuesto 2, se muestran en la Tabla 2. Su caracterización por espectroscopia vibracional, a través de su sal [propil-NHCH₂]₂•2HCl, Figura 3, muestra, además de las señales características del grupo propilo (759.8 $\nu(\text{CH}_2)$, 1397.6, 801.2 $\nu(\text{CH}_3)$ cm^{-1}), dos señal de intensidad media que hemos asignado a la vibración de tensión $\nu(\text{N-H})$ en 2938.4 cm^{-1} y en 1456.5 cm^{-1} a la vibración de deformación $\nu(\text{NH})$, lo que sugiere la presencia de una sal de amina secundaria ($\text{R}_2\text{N}^+\text{-H}_2$), Tabla 3.

Tabla 2. Propiedades físicas de propilamina^a y del compuesto 2.

Compuesto	Propiedades	P. Ebullición	P. Fusión	Rendimiento
Propil-NH ₂	Líquido incoloro y cristalino	48°C	-83 °C	-----
[Propil-NHCH ₂] ₂ <u>2</u>	Líquido incoloro y cristalino	77°C	239-241°C	23.72g, 82%

^a para comparar.

Tabla 3. Información espectroscópica de infrarrojo^a del cloruro de la propilamina^b y del compuesto 2•2HCl.

Compuesto	$\text{R}_2\text{N}^+\text{-H}_2$	C-N	-CH ₂ -	-CH ₃ -
Propil-NH ₂ •HCl	2990.0, 1483.0	1339.0	760.0	1399.0, 806.0
[Propil-NHCH ₂] ₂ •2HCl <u>2</u> •2HCl	2938.4, 1456.9	1281.9	759.8	1397.6, 801.2

^aFrecuencia de absorción ν (cm^{-1}). Emulsión en nujol, ventana de KBr.; ^b para comparar.

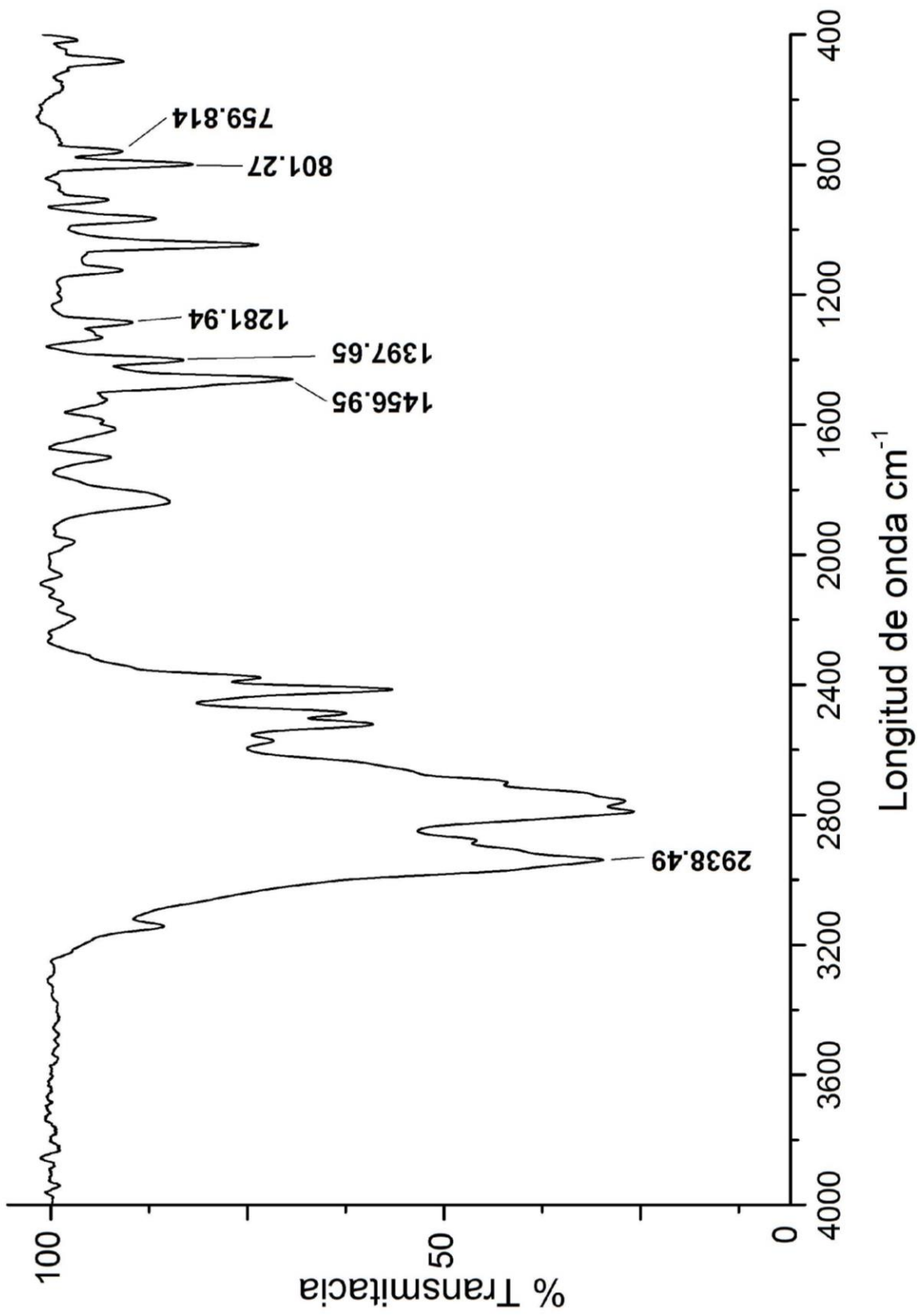


Figura 3. Espectro de IR (4000-400 cm⁻¹) de dipropiletilendiamina **2**, en KBr.

En el espectro de RMN de ^1H de **2**, Figura 4, se pueden ver cinco señales principales: un singlete, señal sencilla y ancha para el protón unido nitrógeno en 1.2 ppm que integra para 2H. Las señales esperadas para el grupo propilo se observan como un triplete en 0.7 ppm que integra para 6H (CH_3), un sextuplete en 1.4 ppm ($-\text{CH}_2-$) y un triplete en 2.4 ppm debidas a los protones $-\text{CH}_2-\text{N}$ que integran para 4H respectivamente. A campo más bajo, los protones del puente etilénico ($\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$) se observan como un singlete en 2.7 ppm e integra para 4H. La asignación se resume en la tabla 4.

Tabla 4. Información espectroscópica de RMN de $^1\text{H}^a$ para propilamina^b y el compuesto **2**.

Compuesto	R-NH	R- CH_2 -N	N-(CH_2) ₂ -N	Otros
Propil- NH_2	1.8 (s, 2H)	2.7 (t, 2H)	-----	- CH_2- 1.4 (sx, 2H) CH_3- 0.7 (t, 3H)
[Propil- NHCH_2] ₂ 2	1.2 (s, 2H)	2.4 (t, 4H)	2.7 (s, 4H)	- CH_2- 1.4 (sx, 4H) CH_3- 0.7 (t, 6H)

^a Desplazamientos químicos δ en ppm relativos a $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ como referencia interna en CDCl_3 . ^b Para comparar en CDCl_3 . Tomado de Catalogo Aldrich.

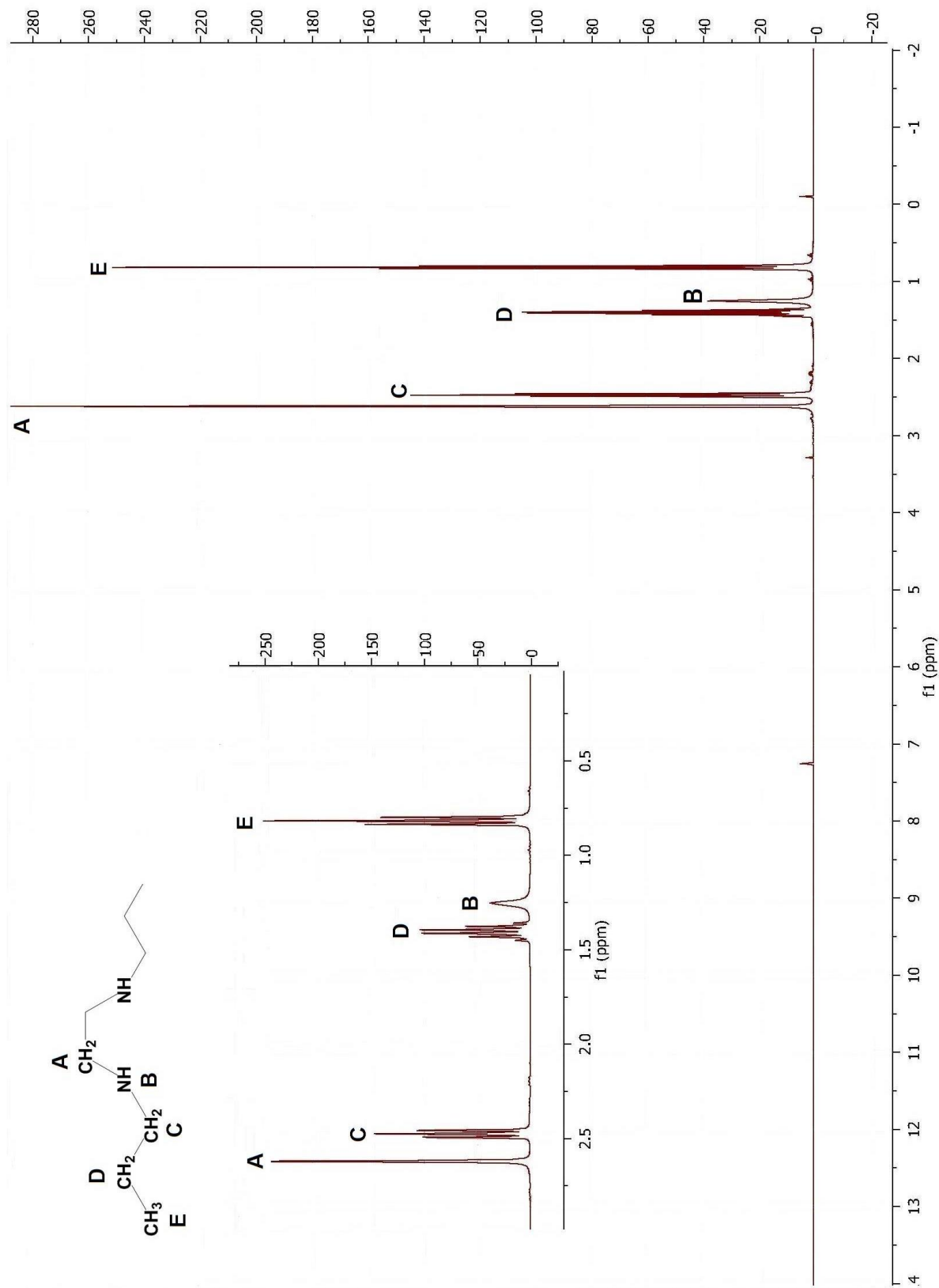


Figura 4. Espectro de RMN de ¹H del compuesto N,N'-bis(propil)etilendiamina, **2**, en CDCl₃

Debido a que nuestra diamina **2** es simétrica, se esperan 4 señales en su espectro de ^{13}C en CDCl_3 . Así, para el grupo propilo, a campo alto dos señales son distinguibles una en 11.3 ppm y otra en 22.8 ppm debidas a los carbonos CH_3 -y $-\text{CH}_2-$ respectivamente. A campo bajo se puede observar una señal en 51.5 ppm debida al átomo de carbono unido al nitrógeno $\text{CH}_2\text{-N}$. En esta misma región, la señal en 49.1 ppm la hemos asignado a los átomos de carbono del puente etilénico, Tabla 5.

Tabla 5. Información espectroscópica de RMN de $^{13}\text{C}^a$ para propilamina^b y el compuesto **2**.

Compuesto	N-(CH_2) ₂ -N	R- CH_2 -N	Otros
Propil- NH_2	-----	42.0	CH_3 - 11.0; $-\text{CH}_2-$ 22.0
[Propil- NHCH_2] ₂ 2	49.1	51.5	CH_3 - 11.3; $-\text{CH}_2-$ 22.8

^a Desplazamientos químicos δ en ppm relativos a $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ como referencia interna en CDCl_3 . ^b Para comparar en CDCl_3 . Tomado de Catalogo Aldrich.

- **Caracterización del amina 1,3-dipropil-dimetilamino-imidazolidino, 3.**

Aminales del tipo 1,3-dialquil-2-dimetilaminoimidazolidino, son intermediarios en la preparación de ores las cuales, se han utilizado como materiales de partida en la síntesis de carbenos *N*-heterocíclicos con una amplia variedad de elementos de la tabla periódica. De manera alternativa, en nuestro grupo de trabajo hemos empleado aminales cíclicos como fuente de ligandos carbénicos en lugar de ores. El amina 1,3-dipropil-2-dimetilaminoimidazolidino, que empleamos en este trabajo ha sido sintetizado previamente y se puede preparar como sigue:

Cuando una mezcla de *N, N'*-bis(propil)etilendiamina y el reactivo de Brederick (terbutoxi-bis(dimetil-amino)metano) se ponen a reflujo de benceno por 2 horas, se obtiene el compuesto 1,3-dipropil-2-dimetilaminoimidazolidino 3 como un líquido incoloro el cual, debido a su alta reactividad frente al oxígeno y a la humedad del medio ambiente, no fue posible caracterizarlo. Sin embargo con base en la información espectroscópica de los compuestos organometálicos que se preparan más adelante, su preparación queda de manifiesto.

▪ Caracterización de *trans*-dicloro-bis(1,3-dipropilimidazolidin-2-iliden)níquel(II), **4**.

Cuándo una disolución de $\text{NiCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2$, en tetrahidrofurano (20 mL), se trata con el amina **3** a temperatura ambiente, se obtiene un sólido cristalino de color rojo y, en menor proporción, un aceite de color azul rey. Sus propiedades físicas se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Propiedades físicas del *trans*-dicloro-bis(1,3-dipropilimidazolidin-2-iliden)níquel(II) y del nuevo compuesto 1,3-di(propil)-4,5-dihidroimidazolino tricloro(trifenilfosfina)níquelato (II).

Compuesto	Propiedades	P. Fusión	Rendimiento
$\text{trans}[\text{NiCl}_2(\text{L}^{\text{Propil}})_2]$ 4	Cristales de color Rojo	205.5°C (Descompone)	61.7%
$[\text{H-L}^{\text{Propil}}][\text{NiCl}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)]$ 5	Cristales de color Azul	191-192°C	25.3%

El sólido rojo muestra en su espectro de IR, una señal de intensidad media en 1511.0 cm^{-1} que hemos asignado de acuerdo a la literatura⁶⁸ a la vibración al grupo $\nu(\text{CN}_2)$, Figura 5, Tabla 7. En su espectro de RMN de ^1H , se puede ver que se conservan las señales características de la diamina **2**, Figura 4, y Tabla 8. En adición, en su espectro de ^{13}C , Figura 6 y Tabla 9, se pueden ver, además de las señales correspondientes del grupo propilo (R- $\text{CH}_2\text{-N}$, 47.48), ($\text{CH}_3\text{-R-N}$, 11.16), una señal en 52.0 ppm debida a los carbonos etilénicos del anillo N-(CH_2)₂-N que concuerdan con las mismas señales observadas para la diamina **2**, Tabla 5, en 49.1 ppm y una señal en δ 192.3 ppm lo que sugiere la presencia de un átomo de carbono carbénico ($\text{C}_{\text{carbénico}}$).⁶⁸

Para confirmar la naturaleza del sólido rojo, realizamos el estudio de rayos equis de cristal único. Su estructura molecular se muestra en la Figura 7, ahí se puede ver que se encuentra en un arreglo cuadrado donde los sustituyentes Cl-Ni-Cl y $\text{NHC}^{\text{propil}}\text{-Ni-NHC}^{\text{propil}}$ se encuentran *trans* entre sí.

Los sustituyentes Ni, N(1), y N(2) que se encuentran rodeando al C_{carbénico} (C1) son coplanares, los ángulos alrededor del C_{carbénico} N(1)-C(1)-N(2) 108,60, N(1)-C(1)-Ni 125,67, N(2)-C(1)-Ni 125.73 sugieren un carácter *sp*² del C_{carbénico}. La longitud del enlace Ni-C_{carbénico} (1.912(2) Å) se encuentra en el intervalo del valor común que se ha informado para otros carbenos Ni-NHC.⁷

En la literatura se encuentra que la distancia de enlace Ni-C en [Ni(CO)₄] es de 1.84 Å esto sugiere que el enlace Ni-C_{carbénico} (1.912(2) Å) presenta un carácter de enlace sencillo.⁶⁹

Si comparamos la distancia de enlace promedio C_{carbénico}-N(1,2), 1.33 Å con la misma distancia en el saturado NHC, 1,3-dimetilimidazolidin-2-iledeno 1.34 Å⁷⁰, sugiere un cierto carácter de enlace deslocalizado.

Tabla 7. Información espectroscópica de infrarrojo^a del *trans*-dicloro-bis(1,3-dipropilimidazolidin-2-iliden)níquel(II) y del nuevo compuesto 1,3-dipropil-4,5-dihidroimidazolino tricloro(trifenilfosfina)níquelato(II).

Compuesto	-CN ₂ -
<i>trans</i> -[NiCl ₂ (L ^{Propil}) ₂]	1511.0
<u>4</u>	
[H-L ^{Propil}] [NiCl ₃ P(C ₆ H ₅)]	1661.85
<u>5</u>	

^aFrecuencia de absorción ν (cm⁻¹). Emulsión en nujol, ventana de KBr.

Tabla 8. Información espectroscópica de RMN de ^1H para del *trans*-dicloro-bis(1,3-dipropilimidazolidin-2-iliden)níquel(II), **4**.

Compuesto	N-(CH ₂) ₂ -N	R-CH ₂ -N	CH ₃ -R-N	Otros
[Propil-NHCH ₂] ₂ ^a 2	2.7 (s, 4H)	2.4 (t, 4H)	0.7 (t, 6H)	-CH ₂ - 1.4 (sext, 4H)
<i>trans</i> -[NiCl ₂ (L ^{Propil}) ₂] 4	2.6 (s, 8H)	4.4 (m, 8H)	0.9 (t, 12H)	-CH ₂ - 1.9 (m, 8H)

^a Para comparar.

Tabla 9. Información espectroscópica^a de RMN de ^{13}C para el *trans*-dicloro-bis(1,3-dipropilimidazolidin-2-iliden)níquel(II), **4** y del nuevo compuesto 1,3-di(propil)-4,5-dihidroimidazolino tricloro(trifenilfosfina)níquelato(II), **5**.

Compuesto	N-(CH ₂) ₂ -N	R-CH ₂ -N	CH ₃ -R-N	Otros
[Propil-NHCH ₂] ₂ ^b 2	49.12	51.53	11.38	-CH ₂ - 22.86
<i>trans</i> -[NiCl ₂ (L ^{Propil}) ₂] 4	52.02	47.48	11.16	C _{carbénico} 192.3
[H-L ^{Propil}][NiCl ₃ P(C ₆ H ₅)] 5	49.39	51.47	11.80	H-CN ₂ 156.45

^aDesplazamientos químicos δ en ppm relativos a CDCl₃ como referencia interna.; ^b para comparar.

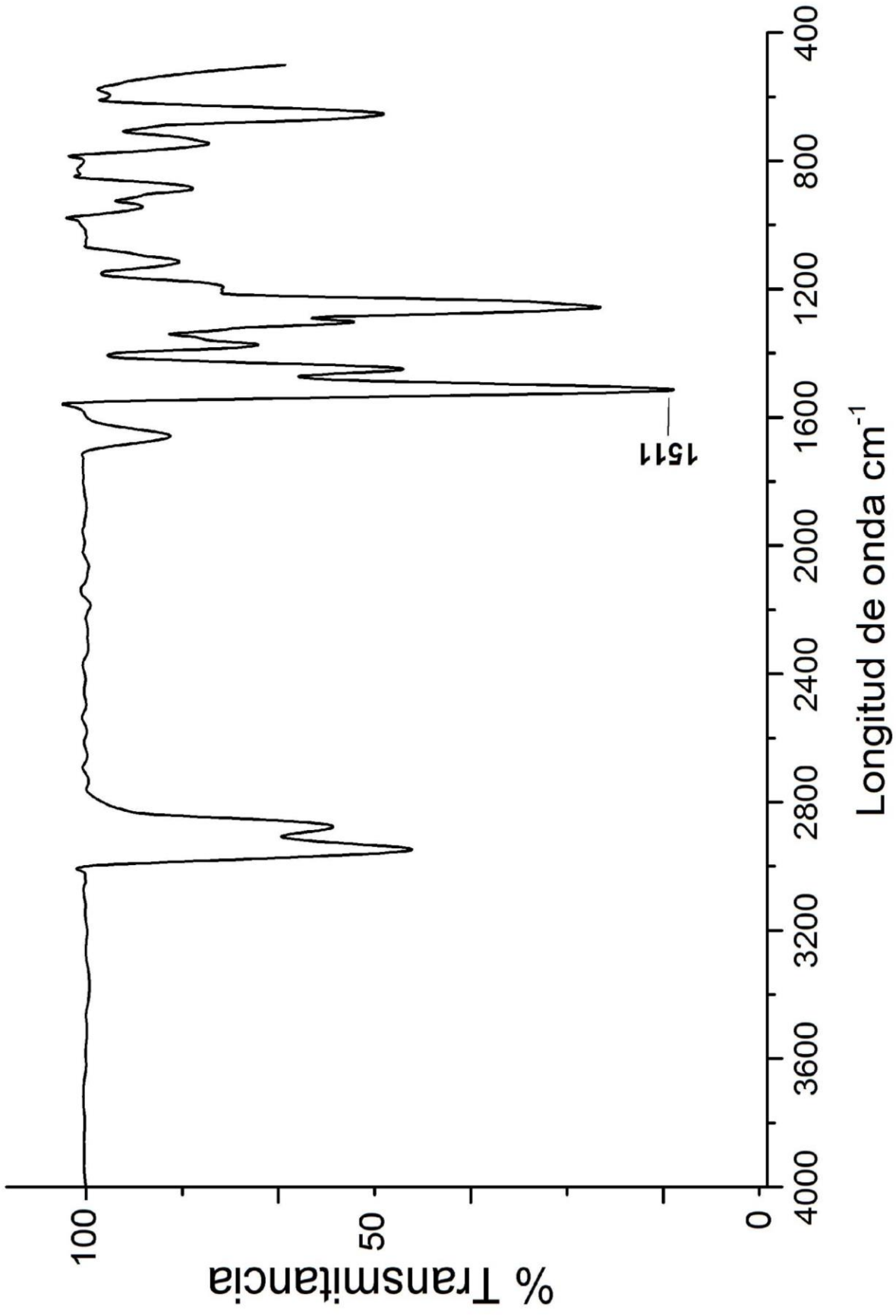


Figura 5. Espectro de IR (4000-400 cm⁻¹) del compuesto *trans*-dicloro-bis(1,3-dipropylimidazolidin-2-iliden)níquel(II),4, en KBr.

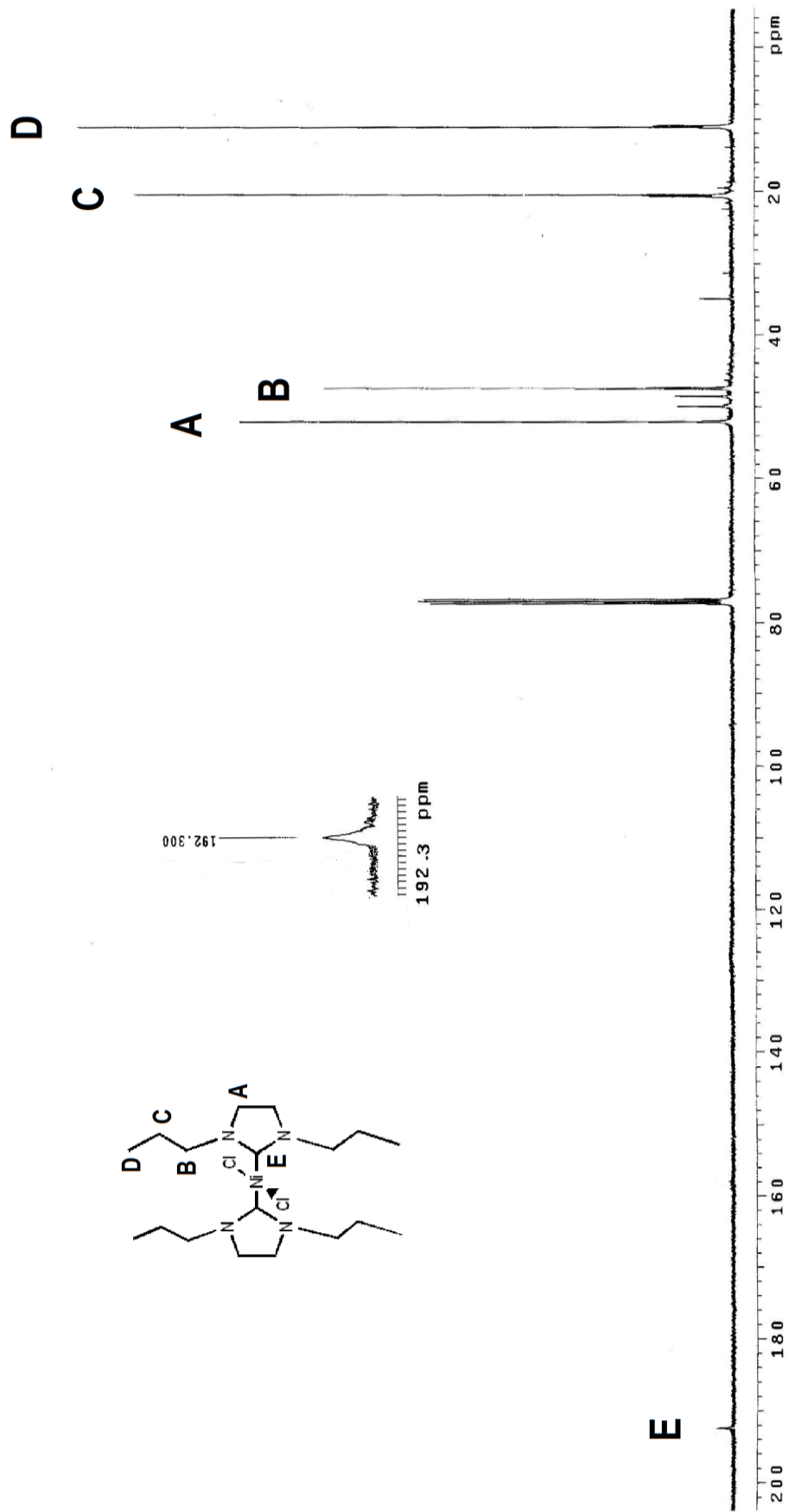


Figura 6. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto $\text{trans}[\text{NiCl}_2(\text{L}^{\text{Propil}})_2]$ en CDCl_3

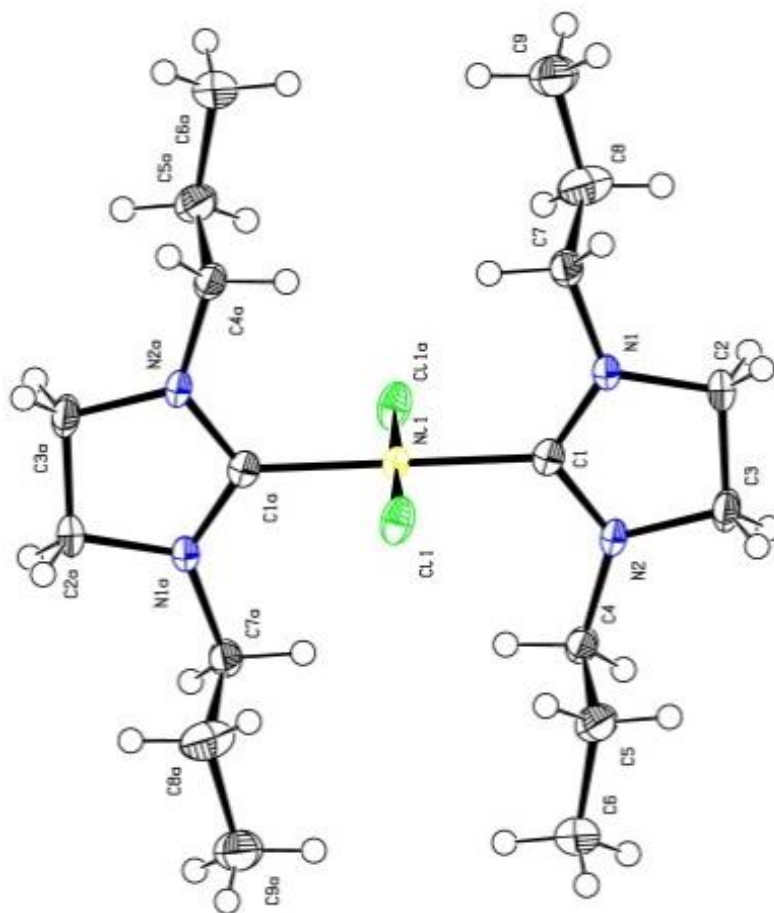


Figura 7. Estructura molecular de compuesto *trans*-dicloro-bis(1,3-dipropilimidazolidin-2-iliden)níquel(II), $trans\text{-}[\text{NiCl}_2(\text{L}^{\text{Propil}})_2]$, las desviaciones estándar se encuentran entre paréntesis. Longitudes de enlace seleccionadas (Å): Ni(1)-C(1) 1.912(2), Ni(1)-Cl(1) 2.182(5), C(1)-N(1) 1.326(3), C(1)-N(2) 1.336(3). Ángulos de enlace seleccionados (°): C(1)-Ni-C(1a) 180.0, C(1)-Ni-Cl(1) 90.05(6), Cl(1)-Ni-Cl(1a) 180.00(2), N(1)-C(1)-N(2) 108,60(18), N(1)-C(1)-Ni 125,67(15), N(2)-C(1)-Ni 125.73(15). Constantes de celda: $a = 7.513(3)$, $b = 10.737(6)$, $c = 13.863(7)$. $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.43(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

▪ **Caracterización de 1,3-di(propil)-4,5-dihidroimidazolino tricloro(trifenilfosfina)níquelato(II), 5.**

El compuesto 5 se obtiene como subproducto en la preparación del *trans*-[NiCl₂(L^{Propil})₂], 4, como un aceite de color azul rey. Después de diversas recristalizaciones con etanol, es posible obtener cristales de color azul rey del compuesto.

Compuestos de níquel de la forma [NiX₂(PR₃)₂] que muestran una geometría cuadrada, son de color rojo o amarillo y son diamagnéticos, mientras que los que presentan una geometría tetraédrica usualmente son de color azul y son paramagnéticos ⁷¹

El aceite azul rey muestra una señal de intensidad media en 1661.85 cm⁻¹ que hemos asignado, de acuerdo a la literatura a la vibración del grupo ν(CN₂)⁷², Figura 8, Tabla 7. Su espectro de RMN de ¹H, muestra señales anchas difíciles de asignar. Sin embargo, en su espectro de ¹³C, Figura 9 y Tabla 9, se pueden ver, además de las señales características del grupo propilo (R-CH₂-N, 51.47), (CH₃-R-N, 11.80), una señal en 49.39 ppm debida a los carbonos etilénicos del anillo N-(CH₂)₂-N y una señal en δ 156.45, lo que sugiere la presencia de un ion carbenio.⁷³ A campo más bajo, no se observa ninguna señal adicional, lo que sugiere que no se encuentran presentes átomos de carbono carbénico (C_{carbénico}).

Para confirmar la naturaleza del compuesto 5, realizamos el estudio de rayos equis de cristal único. Su estructura molecular se muestra en la Figura 10, ahí se puede ver que el compuesto 5 consiste de dos iones discretos [H-L^{Propil}]⁺ [NiCl₃P(C₆H₅)]⁻. En el anión, [NiCl₃P(C₆H₅)]⁻, el átomo de Ni se encuentra tetraédricamente coordinado por tres átomos de cloro y un ligante trifenilfosfina, con ángulos promedio Cl-Ni-Cl y Cl-Ni-P de 114.30° y 104.07°, respectivamente, y longitudes de enlace promedio Ni-Cl de 2.236 Å y Ni-P de 2,319 Å. El catión [H-L^{Propil}]⁺ muestra un anillo de imidazolidina con un ángulo de enlace N-C-N de 114.2(3)° y longitudes de enlace C-N de 1.296(5) y 1.308(5) Å.

Compuestos relacionados que contienen el mismo anión han sido previamente preparados⁷⁴, el compuesto [Net₄] [NiCl₃{P(C₆H₅)₃}] es azul⁷⁵, [As(C₆H₅)₄] [NiBr₃{P(C₆H₅)₃}] es verde⁷⁶ y [As(C₆H₅)₄] [NiI₃{P(C₆H₅)₃}] es rojo⁷⁷, todos ellos son tetraédricos y paramagnéticos. La estructura cristalina de [Net₄] [NiCl₃{P(C₆H₅)₃}]⁷⁵ y [PH(C₆H₁₁)₃] [NiCl₃{P(C₆H₅)₃}]⁷⁸ han sido reportadas.

Por otra parte, compuestos relacionados que contienen cationes de cadena corta similares a **5** han sido previamente preparados⁷⁹ [H-L^{Me}] BF₄, [H-L^{Et}] BF₄, [H-L^{i-Prop}] BF₄, [H-L^{i-Prop}] BF₆, [H-L^{t-But}] BF₄ [H-L^{i-Prop}] PF₆, [H-L^{Me}] PF₆ [H-L^{i-Prop}] PF₆ [H-L^{Et}] PF₆. Sin embargo, los informes de sus estructuras cristalinas es menos frecuente por ejemplo⁸⁰ [C₂₆H₂₉N₂]⁺ Br⁻.

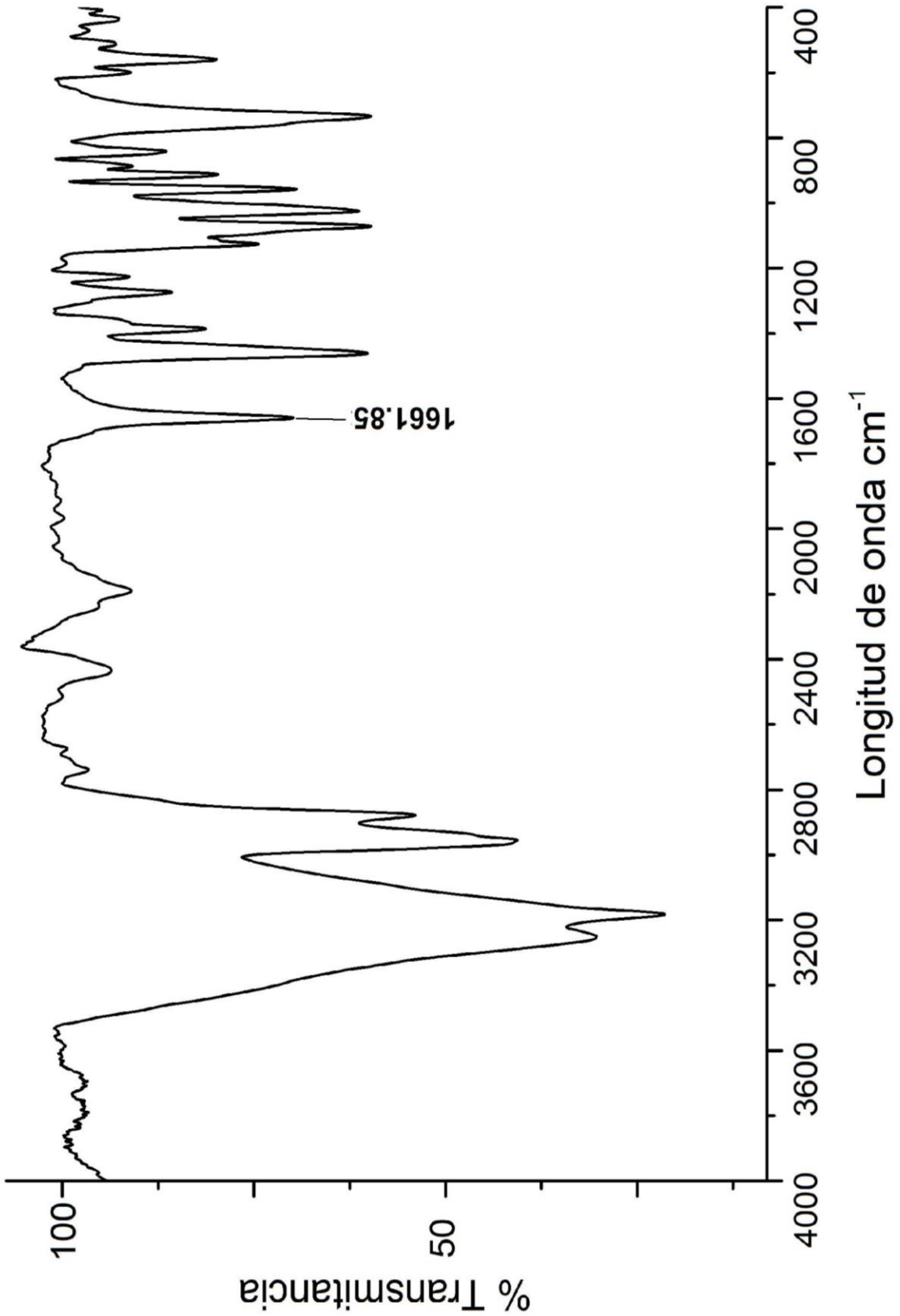


Figura 8. Espectro de IR (4000-400 cm⁻¹) del compuesto [H-L^{Propil}] [NiCl₃P(C₆H₅)] en

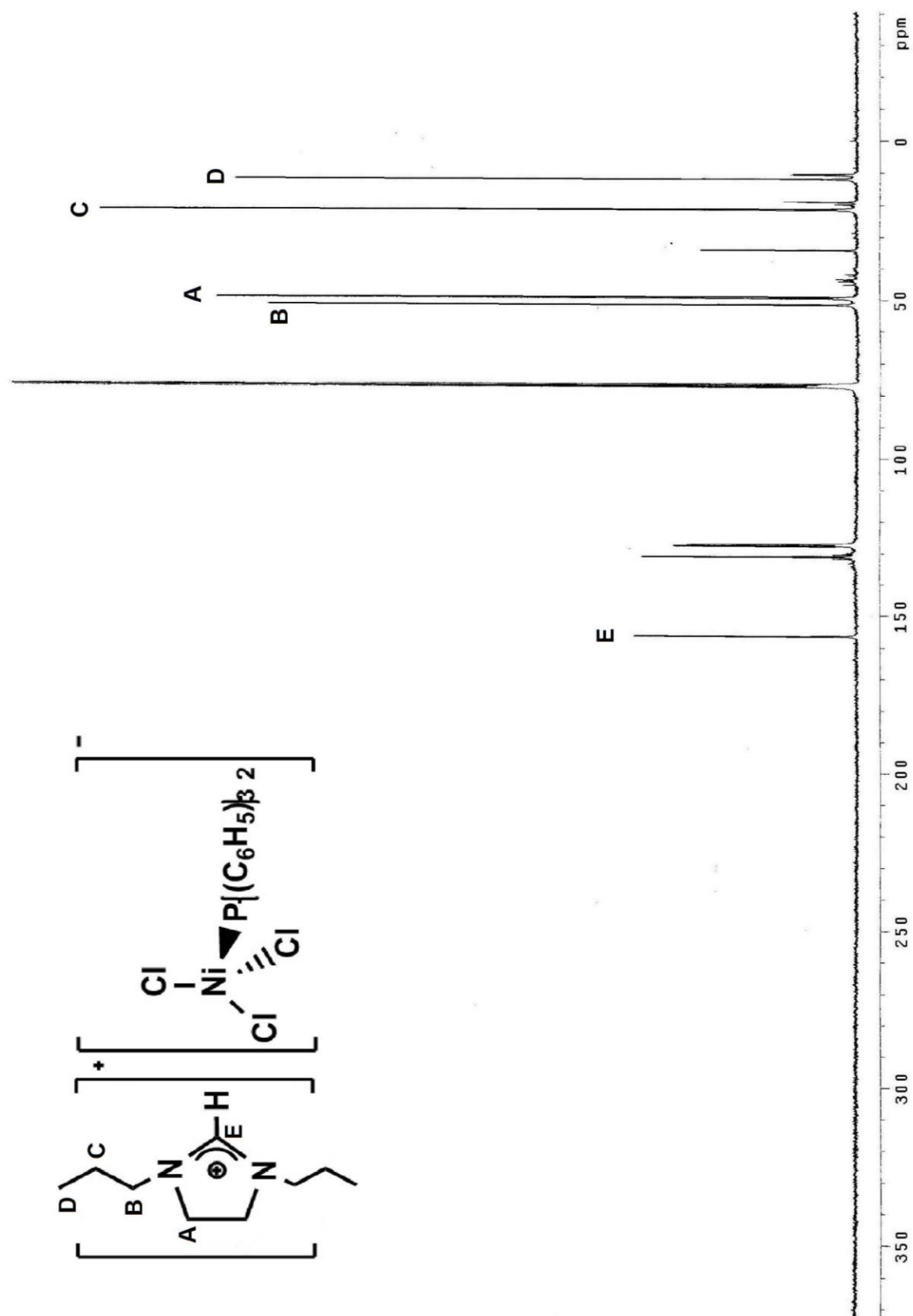


Figura 9. Espectro de IR de ¹³C del compuesto [H-L^{Propil}][NiCl₃P(C₆H₅)₂] en CDCl₃

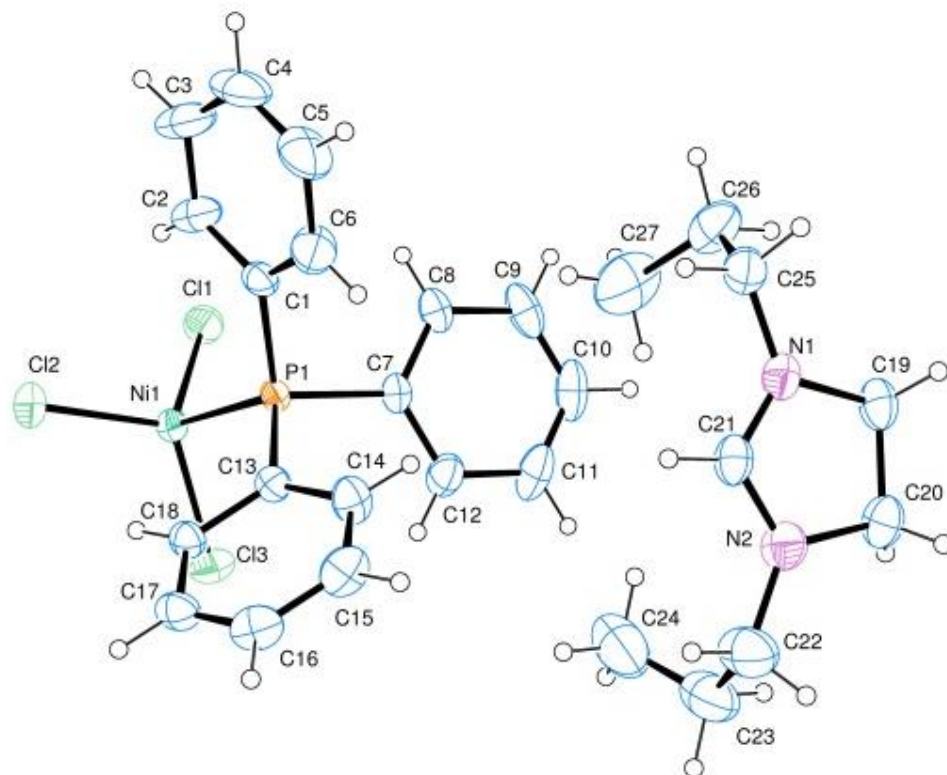


Figura 10. Estructura molecular de compuesto 1,3-di(propil)-4,5-dihidroimidazolino tricloro(trifenilfosfina)níquelato(II), $[\text{H-L}^{\text{Propil}}] [\text{NiCl}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)]$, las desviaciones estándar se encuentran entre paréntesis. Longitudes de enlace seleccionadas (Å): C(21)-N(1) 1.296(5), C(21)-N(2) 1.308(5), N(1)-C(19) 1.475(4), C(19)-C(20) 1.536(6), N(2)-C(20) 1.477(5), Ni(1)-P(1) 2,319(9), Ni(1)-Cl(1) 2,243(10), Ni(1)-Cl(2) 2,226(9), N(1)-Cl(3) 2,240(9). Ángulos de enlace seleccionados ($^\circ$): N(1)-C(21)-N(2) 114.2(3), Cl(2)-Ni-Cl(3) 117.64(4), Cl(2)-Ni(1)-Cl(1) 112.36(4), Cl(3)-Ni(1)-Cl(1) 112.92(4), Cl(2)-Ni(1)-P(1) 104.31(3), Cl(3)-Ni(1)-P(1) 101.80(4), Cl(1)-Ni(1)-P(1) 106.10(4). Constantes de celda: $a = 9.5870(14)$, $b = 16.4160(17)$, $c = 18.330(2)$. $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

Con la evidencia espectroscópica mostrada en este trabajo podemos concluir lo siguiente:

- Se prepararon y caracterizaron los materiales de partida, diclorobis-(trifenilfosfina)níquel(II), 1 y *N, N'*-dipropil etilendiamina, 2.
- Si bien, no fue posible caracterizar la ortoamida 1,3-dipropil-dimetilamino-imidazolidino, 3, su preparación queda de manifiesto con la obtención del carbeno *N*-heterocíclico de níquel *trans*-[NiCl₂(L^{Propil})₂], 4.
- El nuevo compuesto [H-L^{Propil}] [NiCl₃P(C₆H₅)], 5, se obtiene en menor cantidad en la preparación 4 y es de llamar la atención su aislamiento ya que, hasta donde sabemos, bajo el procedimiento empleado no se había detectado un compuesto similar. La formación de 4, es posible que transcurra por un mecanismo similar al mostrado en la Figura 1.26 (página 23), en tanto que la formación de 5 no es posible explicarlo por el mismo mecanismo.
- En este trabajo hemos mostrado que es posible utilizar ortoamidias que contienen sustituyentes saturados de cadena corta como el grupo propilo del tipo 1,3-dialquil-dimetilamino-imidazolidino como fuente de ligantes NCH, para preparar complejos de níquel con un rendimiento aceptable, en condiciones suaves y corto tiempo de reacción.

REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA

1. Doering, W. Von, E.; Knox, L. H. *J. Am. Chem.Soc.* **1956**, *78*, 4947.
2. Herrmann, W. A.; Kocher, Ch. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *36*, 2162.
3. Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. *Chem Rev.* **2009**, *253*, 862.
4. Cardin, D. J.; Çetinkaya, B.; Çetinkaya, E.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc. Dalton Tran.* **1973**, 514.
5. Cardin, D. J.; Çetincaya, B.; Lappert, M. F.; Manojlović-Muir, L.; Muir, K. W. *Chem. Commun.* **1971**, 400.
6. Çetincaya, B.; Çetincaya, E.; Chamizo, J. A.; Hitchcock, P. B.; Jasim, H. A.; Küçükbay, H.; Lappert, F. L. *J. Chem.Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 2047.
7. Chamizo, J. A.; Morgado, J. *Transition Metal Chem*, **2000**, *25*, 161.
8. Dumas, J. B. *Ann. Chem Phys.* *58*, **1835**, 28.
9. Kirmese, W. *Carbene Chemistry. Academic Press.* **1964**, p.5.
10. Geuther, A.; Herrmann, M., Liebigs *Ann. Chem.* **1855**, *95*, 211.
11. Chugaev, L.; Skanavy-Grigorizeva, M. *J. Russ. Chem. Soc.* **1915**, *47*, 776.
12. Chugaev, L.; Skanavy- Grigorizeva, M.; Posniak, A. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1925**, *148*, 37.
13. Doering, W. von E.; Hoffmann, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6162.
14. Wanzlick, H.W.; Fjedor, E., Jerg, K.H. *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 1208.
15. Fischer, E. O; Maasböl, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.
16. Wanzlick, H. W.; Schoenherr, H. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141.
17. Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42.
18. Cardin, D. J.; Çetinkaya, B.; Çetinkaya, E.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc. Dalton Tran.* **1973**, 514.
19. Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 185.
20. Cetinkaya, B.; Hitchcock, P. B.; Kuecukbay, H.; Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *89*, 481.
21. Igau, A.; Grutzmacher, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463.
22. Arduengo III, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
23. Arduengo III, A.J.; Georlich, J. R.; Marschall, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027.
24. Denk, M.K.; Hatano, K.; Lough, A. J. *Angew. Chem Int.. Ed Engl.* **1997**, *36*, 2607.
25. Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Köcher, C.; Artus, G. R. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371.
26. Geuther, A.; Hermann M., Liebigs. *Ann. Chem.* **1855**, *95*. 211
27. Bourissou, D.; Guerret, O., Gabbai, F. P., Bertrand, G. *Stable carbenes. Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
28. Wanzlick, H.W.; Lachmann, B., Schikora, E. *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 3170.

29. Wanzlick, H.W., Schikora, E. Patent DE 1240086. **1967**.
30. Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature*. **2014**, 510, 485.
31. Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S.P. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 862.
32. Tomioka, H. Approach to A Persistent Triplet Carbene. En Bertrand G., Ed.; Marcel Dekker and Fontis Media. *Netherlands Carbene chemistry: from fleeting intermediates to powerful reagents*, **2002**; 103.
33. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
34. Schrock, R.R., *Chem. Rev.* **2002**, 102, 145.
35. Tomioka, H. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 315.
36. Jolly, P.W., Pettit, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5044.
37. Wanzlick, H. W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1962**, 1, 75.
38. Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S.P. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 862.
39. Bohm, V. P. W.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int.* **2000**, 39, 4036.
40. Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
41. Nelson, D. J.; Nolan, S.P. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 6723.
42. Heinz Dotz, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 587.
43. Arduengo, A. J., III, Harlow, R. L. & Kline, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
44. Prakasham, A.P., Prasenjit .G. *Inorg Chim Acta.* **2015**, 43,161.
45. Osakada, K. Kurosawa, H.; Yamamoto, A. *Elsevier*, **2003**.
46. Hahn F.E, Jahnke M.C. *Angew Chem Int.* **2008**, 47, 3122.
47. Frémont, P., Marion, N.; Nolan S.P. *Coord Chem Rev.* **2009**, 253,862.
48. By Peter B. Hitchcock, Michael F. Lappert, and Peter L. Pye. *J. Chem. Soc. Dalton*, **1977**, 11, 2160.
49. Ofele, K; Herrmann, W,A.; Mihalios, D.; Elison, M;Herdtweck, E.; Scherer, W.; Mink, *J Organomet. Chem*, **1993**, 459, 177.
50. Nolan, S.P. *N-heterocyclic Carbenes in Synthesis*, **2006**. John Wiley and Sons, New York.
51. Tapu D, Dixon DA, Roe. *Chem Rev* **2009**, 109,3385.
52. Böhm, V.P.W., Weskamp, T., Gstöttmayr, C.W.K., and Herrmann, W.A. *Angew. Chem., Int Ed.*, , **2000**, 39,1602.
53. Mcguinness, D.S., Cavell, K.J., Skelton, B.W., and White, A.H, *Organometallics*, **1999**, 18, 1596.
54. Herrmann, W.A., Elison, M., Kocher, C., Artus, G.R.J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2371.
55. Inamoto, K., Kuroda, J., Danjo, T., Sakamoto, T. *Synlett.*, **2005**, 1624.
56. Zhou, Y., Xi, Z., Chen, W., and Wang, D. *Organometallics*, 27, **2008**, 5911.

57. James E. Huheey, Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter, Okhil K. Medhi, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Pearson Education, **2006**.
58. Clavier, H. Nolan, S.P. *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 841.
59. Steven P. Nolan, *N-heterocyclic Carbenes Effective Tools for Organometallic Synthesis*, Ed Wiley-VCH, **2014**.
60. Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
61. Dorta, R., Stevens, E.D., Scott, N.M., Costabile, C., Cavallo, L., Hoff, C.D., Nolan, S.P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 2485.
62. Shriver, D. F; Drezdson. *The manipulation of Air-sensitive Compounds*, 2nd Ed. John Wiley and Sons, Inc, USA; **1986**.
63. Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.*, **1958**, 719.
64. Boon, W. R. *J. Chem. Soc.*, **1947**, 307.
65. Chamizo, J. A.; Morgado, J.; Álvarez, C.; Toscano, R. A. *Transition Met. Chem*, 20, **2000**, 508-5010.
66. Silvers, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. **2005**, 7, John Wiley and Sons, Inc. USA.
67. Deacon, G. B.; Green, J. H. S. *Chemical Acta*, **1968**, 24A, 845.
68. Lappert, M. F.; Pye, P. L. *J. Chem. Soc. Dalton*. **1977**, 2172.
69. Elschenbroich, Ch.; Salzer, A. *Organometallics. A Concise Introduction*. 2. 223.
70. Arduengo, A. J.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J. *J. Am. Chem. Soc*, **1995**, 117, 11027.
71. Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., Bochmann, M. , *Advanced Inorganic Chemistry*, New York, John Wiley and Sons, Inc, **1999**, 961.
72. Lappert, M. F.; Pye, P. L. *J. Chem. Soc. Dalton*, **1977**, 2172.
73. a) Lappert, M. F.; Pye, P. L. *J. Chem. Soc. Dalton*, **1977**, 2172. b) Tapu, D.; Dixon, D. A.; Roe, *Ch. J. Chem. Rev*, **2009**, 109, 3385.
74. a) Yamamoto, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1954**, 27, 501. b) Smith, W. E. *Spectrochim. Acta*, **1982**, 1063.
c) Brenndörfer, M.; Brune, H. A.; Debaerdemaeker, T.; Hemmer, R., *Z. Natureforsch. Teil B*, **1985**, 40, 357.
75. Smith, M. C.; Davies, S. C.; Hughes, D. L.; Evans, D. J. *Acta Cryst*, **2001**, E57, 509.
76. Hanton, L. R.; Raithby, P. R. *Acta Crystallograf*, **1980**, B36, 2417.
77. Taylor, R. P.; Templeton, D. H.; Zalkin, A.; Horrocks, W. *Inorg. Chem*, **1968**, 7, 2629.
78. Ref 74 (c)
79. Saba, S.; Brescia, A-M.; Kaloustian, M. K. *Tetrahedron Lett*, **1991**, 32, 5031.
80. Arslan, H.; Van Derveer, D.; Yasar, S.; Özdemir, I.; Cetinkaya, B. *Acta Cryst*, **2009**, E65, 121.

ANEXO 1

NOMENCLATURA²

La nomenclatura de los NHC se construye a partir de otros compuestos de estructura similar como los compuestos **A** (1H-Imidazol), **B** (ion 1,3-dihidroimidazolium) y **C** (2,3-dihidro-1H-imidazol) que también puede ser llamado imidzolina. La adenda ilideno se refiere a compuestos en que dos sustuyentes hidrogeno han sido cambiados por dos electrones o por un par de electrones. Teniendo esto en mente los nombres que recibe el fragmento **D** son 1,3-di-R-2,3-dihidro-1H-imidazol-2-ilideno y 1,3-di-R-imidazolina-2-ilideno. Y para el fragmento **E** con un enlace C-C saturado son 1,3-di-R-2,3,4,5-tetrahidro-1H-imidazol-2-ilideno o 1,3-di-R-imidazolidina-2-ilideno.

La nomenclatura sistemática para este tipo de compuestos utiliza el sufijo –ilideno, el ligante es considerado como neutral con respecto al estado de oxidación del metal.

