



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS PENTACARBONIL (1,3-DIDODECILIMIDAZOLIDIN-2-ILIDENO) MOLIBDENO (0) Y PENTACARBONIL (1,3-DIHEXADECILIMIDAZOLIDIN-2-ILIDENO) MOLIBDENO (0)

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Fernando Martínez López

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: Juventino José García Alejandre

VOCAL: Profesor: Jorge Morgado Moreno

SECRETARIO: Profesor: Blas Flores Pérez

1er. SUPLENTE: Profesor: Victor Barrera Guzmán

2° SUPLENTE: Profesor: Mariana Lizeth Diaz Ramirez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO C, LABORATORIOS C1 Y C2

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Jorge Morgado Moreno

SUSTENTANTE:

Fernando Martínez López

ABREVIATURAS UTILIZADAS EN ESTA TESIS:

M-NHC = COMPLEJO METAL CARBENO *N*-HETEROCÍCLICO

NHC = CARBENO *N*-HETEROCÍCLICO

OLED = DIODO ORGÁNICO EMISOR DE LUZ

L^R = LIGANTE CARBENO *N* HETEROCÍCLICO = $\text{:CN(R)CH}_2\text{CH}_2\text{NR}$

RMN DE ¹H = RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN

RMN DE ¹³C{¹H} = RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO 13 DESACOPADO DE PROTÓN

OCT = ORGANIC CATION TRANSPORTERS = TRANSPORTADORES DE CATIONES ORGÁNICOS

ADN = ÁCIDO DESOXIRRIBONUCLEICO

IR = ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO EN LA REGIÓN DEL ESPECTRO DE 4000- 400 cm⁻¹

C_{carb} = CARBONO CARBÉNICO

CO = CARBONILO

EROS = OLEFINAS RICAS EN ELECTRONES

Índice

RESUMEN	1
Esquema 1. Resumen de la ruta de síntesis:.....	1
INTRODUCCIÓN	2
Carbenos en el estado triplete.....	2
Carbenos en el estado singulete.....	3
Complejos metal-carbeno	3
Carbenos de Schrock	4
Figura 1. Enlace metal-carbono carbénico para cada tipo de carbeno.	4
Carbenos de Fischer.....	4
Carbenos <i>N</i> -Heterocíclicos (NHC).....	5
Figura 2. Modelo para la medición de la contribución estérica del ligante.....	6
Figura 3. Reacciones de hidrólisis ³⁷ para los NHC saturado 7-1 e insaturado 8-1	7
Figura 4. Equilibrio de Wanzlick.	7
Algunas aplicaciones de los complejos NHC con metales de transición en otras áreas:.....	8
ANTECEDENTES	10
Figura 5. Representación de las unidades que componen un NHC,	10
Síntesis de <i>N,N'</i> -bis(substituyente)etilendiaminas (dorso y unidad amino)	10
Esquema 2. Diferentes métodos de síntesis para la obtención de <i>N,N'</i> -bis(substituyente)etilendiaminas.....	11
Tabla 1. Comparación de tres métodos sintéticos para la obtención de las <i>N,N'</i> -bis(substituyente)etilendiamina.	13
Síntesis de las 2-dimetilamino-1,3-di(substituyente)imidazolidinas como precursores de carbenos <i>N</i> -heterocíclicos (unidad precarbénica)	14
Esquema 3. Algunas reacciones útiles para la formación de las olefinas ricas en electrones.....	15
Síntesis de compuestos metal-carbeno con elementos del grupo 6.....	16
Esquema 4. Tres métodos de síntesis para la obtención del complejo monosustituido $[M(CO)_5L^R]$	17
Tabla 2.1 Información seleccionada de IR para complejos de Cr^0 , Mo^0 y W^0 conteniendo el ligante NHC 1,3-di(substituyente)imidazolidin-2-ilideno (L^R) 7	21
Tabla 2.2 Información seleccionada ^a de RMN de 1H para complejos de Cr^0 , Mo^0 y W^0 conteniendo el ligante NHC 1,3-di(substituyente)imidazolidin-2-ilideno (L^R) 7	22
Tabla 2.3 Información seleccionada ^a de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ para complejos de Cr^0 , Mo^0 y W^0 conteniendo el ligante NHC 1,3-di(substituyente)imidazolidin-2-ilideno (L^R) 7	23
OBJETIVO GENERAL.....	24

OBJETIVOS PARTICULARES	24
SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	25
Esquema 5. Ruta sintética seguida para la obtención de los compuestos pentacarbonil (1,3-didodecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) 3a y pentacarbonil (1,3-dihexadecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) 3b	25
Síntesis de <i>N,N'</i> -bis(dodecil)etilendiamina (1a):.....	26
Síntesis de <i>N,N'</i> -bis(hexadecil)etilendiamina (1b):	26
Síntesis in situ de la 2-dimetilamino-1,3-didodecilimidazolidina (2a):.....	27
Síntesis in situ de la 2-dimetilamino-1,3-dihexadecilimidazolidina (2b):.....	27
Síntesis del complejo pentacarbonil (1,3-didodecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) (3a):....	28
Síntesis del complejo pentacarbonil (1,3-dihexadecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) (3b)	28
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
<i>N,N'</i> -bis(sustituyente)etilendiaminas	30
Propiedades físicas	30
Tabla 3.1 Propiedades físicas observadas y reportadas ⁵³ en la literatura de las <i>N,N'</i> -bis(sustituyente)etilendiaminas 1a y 1b	30
Espectroscopía Infrarroja	31
Grupo metilo, metileno y vinilo, vibraciones C–H.	31
Tabla 4.1 Vibraciones de alargamiento (ν) para el enlace C–H.....	32
Tabla 4.2 Vibraciones de tijera (δ), oscilación (ρ), torsión (τ) y abanico (ω) para el enlace C–H.....	32
Grupo amina, vibraciones N–H y C–N	32
Tabla 4.3 Vibraciones de alargamiento (ν) y de abanico (ω) para los enlaces N–H y C–N.	33
Figura 6. Espectro de IR (4000-400) cm^{-1} de la <i>N,N'</i> -bis(dodecil)etilendiamina 1a en KBr..	34
Figura 7. Espectro de IR (4000-400) cm^{-1} de la <i>N,N'</i> -bis(hexadecil)etilendiamina 1b en KBr	35
Resonancia Magnética Nuclear de ^1H	36
Tabla 5.1 Valores de desplazamiento δ , multiplicidades y números de integración de ^1H para las diaminas <i>N,N'</i> -bis(sustituyente)etilendiaminas 1a y 1b	36
N-(CH₂)₂-N	37
NH-R	37
N-CH₂-····-CH₃	37
N-CH₂-····-CH₃	37
Figura 8. Espectro de ^1H para el compuesto <i>N,N'</i> -bis(dodecil)etilendiamina 1a en CDCl_3 ; $\text{SiMe}_4 = 0$; 400 MHz; 25 °C	38

Figura 9. Espectro de ^1H para el compuesto <i>N,N'</i> -bis(hexadecil)etilendiamina 1b en CDCl_3 ; $\text{SiMe}_4 = 0$; 400 MHz; 25 °C	39
Pentacarbonil (1,3-di(substituyente)imidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0).....	40
Esquema 6. Ruta sintética seguida para la obtención de los compuestos pentacarbonil (1,3-didodecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) 3a y pentacarbonil (1,3-dihexadecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) 3b a partir de las diaminas 1a y 1b respectivamente.	40
Espectroscopía Infrarroja	41
Grupo metilo y metileno, vibraciones C–H	41
Tabla 6.1 Vibraciones de alargamiento (ν) para el enlace C–H.....	41
Tabla 6.2 Vibraciones de tijera (δ), oscilación (ρ), torsión (r) y abanico (ω) para el enlace C–H.....	41
Grupo amina, vibración C–N	42
Vibraciones de enlace CO y CN₂	42
Tabla 6.3 Vibraciones de alargamiento (ν) para los carbonilos y los enlaces N–C–N.....	42
Vibración CN₂	43
Vibraciones CO	43
Figura 10. Espectro de IR (4000-400) cm^{-1} del pentacarbonil (1,3-didodecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) 3a en KBr.....	44
Figura 11. Espectro de IR (4000-400) cm^{-1} del pentacarbonil (1,3-dihexadecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) 3b en KBr	45
Resonancia Magnética Nuclear de ^1H	46
Tabla 7.1 Valores de desplazamiento § , multiplicidades y números de integración de ^1H para los complejos pentacarbonil (1,3-disustituyenteimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) 3a y 3b	46
N-(CH₂)₂-N	46
Ausencia de NH-R	46
N-CH₂-···-CH₃	47
N-CH₂-···-CH₃	47
Figura 12. Espectro de ^1H para el compuesto pentacarbonil (1,3-didodecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) 3a en CDCl_3 ; $\text{SiMe}_4 = 0$; 400 MHz; 25 °C	48
Figura 13. Espectro de ^1H para el compuesto pentacarbonil (1,3-dihexadecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) 3b en CDCl_3 ; $\text{SiMe}_4 = 0$; 400 MHz; 25 °C	49
Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	50
Tabla 8.1 Señales de desplazamiento ‡ de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos 3a y 3b	50
Figura 14. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto pentacarbonil (1,3-didodecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) 3a en CDCl_3 ; $\text{SiMe}_4 = 0$; 400 MHz; 25 °C	52

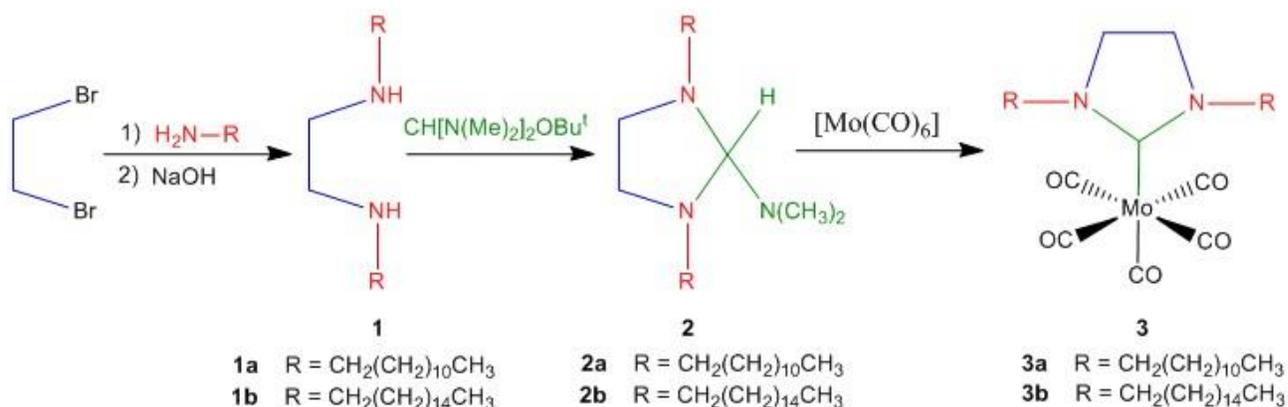
Figura 15. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto pentacarbonil (1,3-dihexadecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) **3b** en CDCl_3 ; $\text{SiMe}_4 = 0$; 400 MHz; 25 °C. 53

CONCLUSIONES	54
REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA	56
APÉNDICE	60

RESUMEN

Varios hechos han acrecentado el interés hacia los carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) como ligantes y su coordinación con diferentes metales, entre ellos el aislamiento del primer NHC libre,¹ lo que condujo al renacimiento de los estudios sintéticos y teóricos sobre estos compuestos,^{2,3} posteriormente su utilización como catalizadores⁴ y las diferentes aplicaciones que se le han encontrado como medicamentos anticancerígenos⁵ y leds orgánicos,⁶ entre otros.

En nuestro grupo de trabajo hemos estado interesados en la preparación de compuestos NHC con metales de transición del grupo 6 utilizando ortoamidias, **2**, como fuente de carbenos.⁷ En este trabajo mostramos la síntesis y caracterización de los nuevos compuestos **3a** y **3b**, (ver Esquema 1).

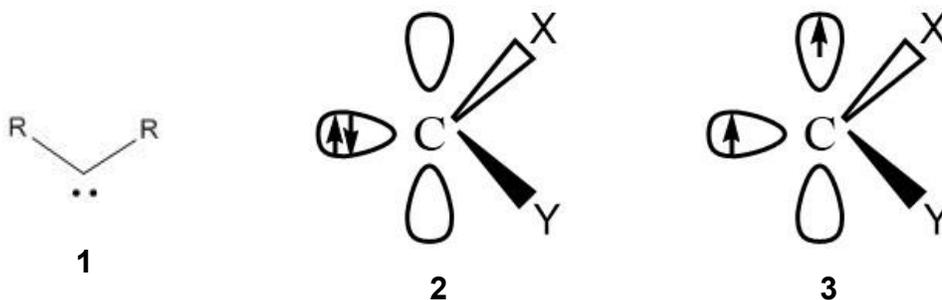


Esquema 1. Resumen de la ruta de síntesis: *N,N'*-bis(alquil)etilendiamina **1**, 2-dimetilamino-1,3-dialquilimidazolidina **2** y pentacarbonil (1,3-dialquilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) **3**.

Todos los compuestos fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas comunes: IR, RMN ¹H y ¹³C{¹H} y por análisis elemental.

INTRODUCCIÓN

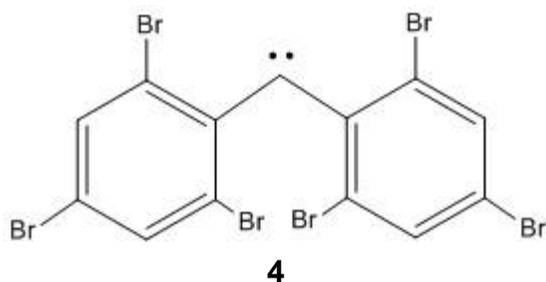
Los carbenos son compuestos que poseen un átomo de carbono neutro y divalente con seis electrones en su capa de valencia **1**, este carbono es llamado carbono carbénico y debido a su octeto incompleto el compuesto es inherentemente inestable,² por lo cual, en el pasado, se consideraban como intermediarios altamente lábiles.⁸



Existen dos estados electrónicos para el carbono carbénico que dependen de la orientación relativa de spin de los dos electrones no enlazados que posee y de los sustituyentes X, Y unidos al carbono carbénico; el estado singulete **2** y el estado triplete **3**, ambos estados poseen diferente reactividad y estabilidad.⁹ A continuación se dará una descripción muy general de cada tipo de carbeno y sus características:

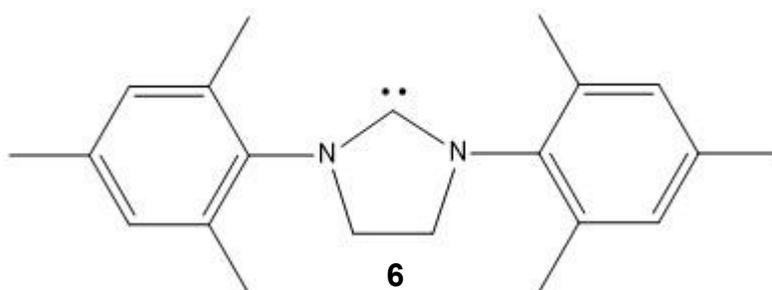
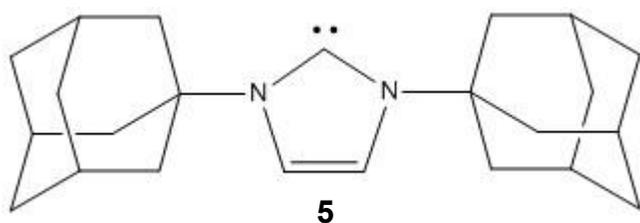
Carbenos en el estado triplete.

En el estado triplete los dos spines están paralelos (desapareados) obteniéndose un compuesto paramagnético.¹⁰ Su comportamiento como diradical los hace muy reactivos y difíciles de aislar.⁹ Son carbenos electrofílicos $:CR^1R^2$ con sustituyentes R^1 y R^2 que no son electrodonadores y pueden estabilizarse por protección estérica¹¹ o por deslocalización de los electrones desapareados en una red aromática. Son generados a muy baja temperatura y en disolventes altamente viscosos. En 1995 Tomioka y sus colaboradores¹² obtuvieron el primer carbeno libre **4** en estado triplete estable a temperatura ambiente, sin notable descomposición. Su principal aplicación es en la elaboración de policarbenos con interesantes propiedades ferromagnéticas.⁹



Carbenos en el estado singlete.

En el estado singlete los spins están antiparalelos (apareados), obteniéndose un compuesto diamagnético.¹⁰ Contienen hetero átomos (O, S, N) enlazados al carbono carbénico que le donan densidad electrónica estabilizando el estado singlete y le otorgan propiedades nucleofílicas, debido a la baja electronegatividad del carbono, los carbenos singletes son electrodonadores más fuertes que las aminas.¹¹ El primer carbeno libre y estable **5** en estado singlete fue aislado en 1991 y su análogo saturado **6** en 1995 ambos informados por Arduengo.^{1,8}



Complejos metal-carbeno

Antes de su aislamiento, los carbenos eran estables solo como ligantes en complejos metálicos¹³ y dependiendo del estado electrónico del carbono carbénico enlazado al metal, era el tipo de complejo metal-carbeno que se obtenía, para ello existen tres clasificaciones: carbenos de Schrock, carbenos de Fischer y *N*-heterocíclicos.

Carbenos de Schrock

Los complejos metal-carbenos de Schrock son menos estabilizados. Ellos forman un enlace covalente Metal-carbono carbénico creada por el acoplamiento de dos fragmentos tripletes (ver figura 1) Los electrones π son casi igualmente distribuidos entre el carbono carbénico y el metal, por lo que el enlace metal-carbono carbénico es visto como un doble enlace. Estos complejos son nucleofílicos en el enlace carbono carbénico-metal y son susceptibles de reaccionar en el carbono carbénico con electrófilos. Estos compuestos son encontrados exclusivamente entre los primeros metales de transición con el más alto estado de oxidación.⁹

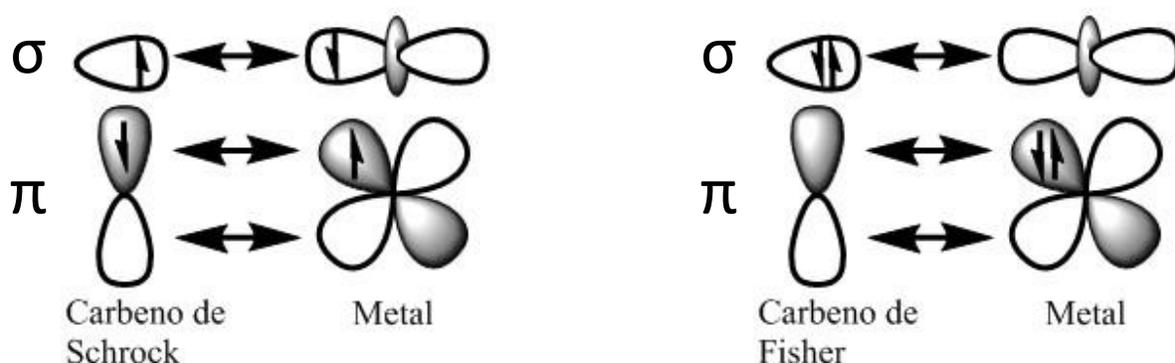


Figura 1. Enlace metal-carbono carbénico para cada tipo de carbeno.

Carbenos de Fischer

Los complejos metal-carbenos de Fisher son estabilizados por la presencia del heteroátomo del carbeno singulete unido al metal, el tipo de enlace es de donación σ del carbeno al metal y simultáneamente ocurre una retrodonación π del metal al carbeno (ver figura 1), los electrones π son usualmente polarizados hacia el metal, por lo que el enlace metal-carbono carbénico tiene un carácter parcialmente doble que disminuye con la estabilización del carbeno por sus heteroátomos. Los carbenos de Fisher son electrofílicos en el enlace carbono carbénico-metal lo que lo hace propenso a ataques nucleofílicos. Estos complejos están asociados con bajos estados de oxidación en metales.⁹ En los diamino carbenos, como lo son los NHC, el enlace carbono carbénico-metal es visto como un enlace simple

debido a que la retrodonación π es usualmente débil, porque el carbono carbénico es estabilizado por la donación de densidad electrónica π de los grupos amino.²

Carbenos *N*-Heterocíclicos (NHC)

Los carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) se caracterizan por contener al carbono carbénico y al menos un átomo de nitrógeno dentro de la estructura del anillo que los compone y que le confiere un mayor grado de estabilidad,² son bases de Lewis muy fuertes y están entre las bases neutras más fuertes que se conocen,¹¹ por estas propiedades son alternativas preferibles frente a los ligantes fosfina debido a que poseen enlaces metal-ligante más fuertes, de corta longitud y con alta energía de disociación, brindando una notable estabilidad en los complejos con metales de transición (M-NHC) a temperaturas y presiones elevadas y con un bajo costo de producción.¹⁴

Otra ventaja que tienen los NHC es la fácil modificación de sus propiedades estéricas y electrónicas de forma independiente, característica que los hace diferentes de las fosfinas.² La influencia estérica se modifica fácilmente por los sustituyentes del nitrógeno u otros grupos situados de forma adyacente al carbono carbénico, este parámetro puede ser cuantificado por el porcentaje de volumen cubierto¹⁵ ($\%V_{bur}$) que es el porcentaje ocupado o cubierto de una esfera por el ligante NHC enlazado al metal, el cual se sitúa en el centro de la esfera (figura 2). La influencia electrónica se modifica por el tipo de heterociclo y por el patrón de sustitución en el dorso del NHC (ver figura 5, página 11) se puede medir por el parámetro electrónico de Tolman¹⁶ (TEP) que evalúa la donación electrónica del ligante midiendo la vibración de estiramiento de los ligantes carbonilo enlazados al metal, entre más electrodonador sea el ligante de interés más rico en electrones se volverá el centro metálico del complejo, incrementando el grado de retrodonación π en los ligantes carbonilos reduciendo así el orden de enlace y sus vibraciones de estiramiento en el infrarrojo, por último el valor se compara con algún complejo modelo.

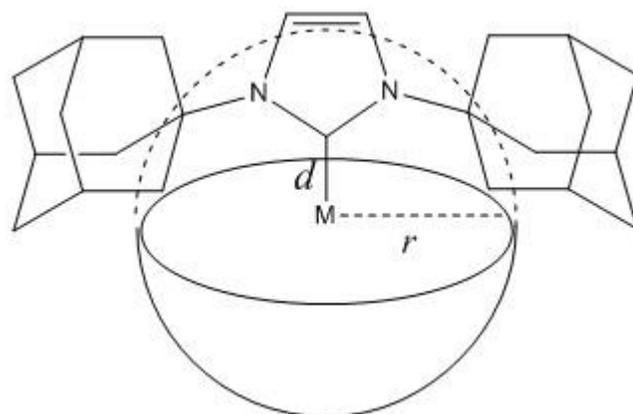
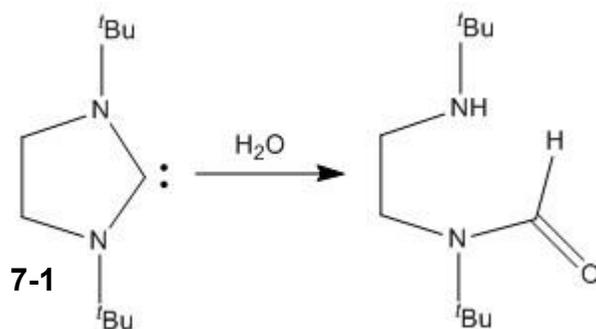


Figura 2. Modelo para la medición de la contribución estérica del ligante, donde d es la distancia del enlace metal-carbono carbénico y r es el radio de la esfera, estas distancias pueden ser determinadas por datos cristalográficos o por cálculos teóricos.

Después de su éxito como ligantes los NHC son intensamente investigados,¹⁷ ya sea en su forma saturada (imidazolin-2-ilideno) **7** o insaturada (imidazol-2-ilideno) **8**, y por su fácil modelado en sus propiedades estructurales o electrónicas.²



Algunas diferencias entre los fragmentos **7** y **8** son su sensibilidad al aire que de hecho es una reacción de hidrólisis (ver figura 3) dando productos acíclicos por la ruptura del enlace C-N, en el cual el fragmento **7** se hidroliza instantáneamente y el fragmento **8** es mucho más fuerte debido a su estabilización aromática.¹⁸



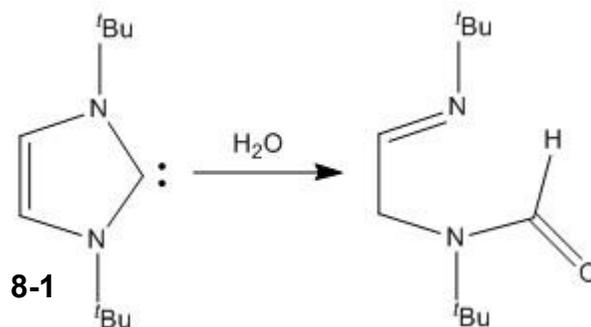


Figura 3. Reacciones de hidrólisis³⁷ para los NHC saturado **7-1** e insaturado **8-1**.

Otro fenómeno que presentan es el llamado “equilibrio de Wanzlick” que consiste en el equilibrio entre el monómero (carbeno) y el dímero (enetetramina u olefina rica en electrones **9**) (ver figura 4). En este equilibrio los monómeros del tipo **8** son estables independientemente del sustituyente¹⁹ R y sus dímeros solo son observados en sistemas puenteados. Los dímeros del tipo **7** son favorecidos, por lo que si se desea el monómero deben de utilizarse sustituyentes R voluminosos para evitar la dimerización.¹³

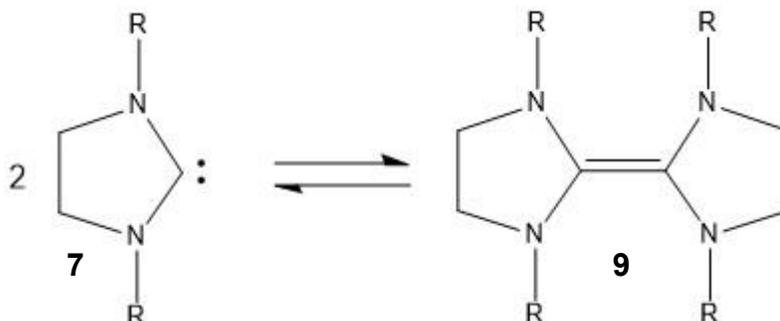
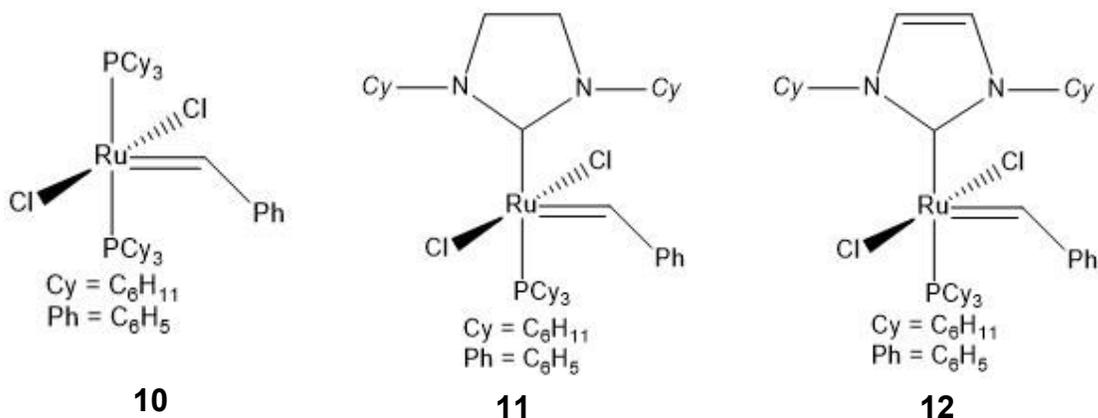


Figura 4. Equilibrio de Wanzlick. Los sustituyentes R estéricamente menos demandantes favorecen el equilibrio hacia el dímero.¹³

Una de sus aplicaciones es en catalizadores que contienen NHC como ligantes, un ejemplo son los catalizadores tipo Grubbs, especialmente de segunda generación, **11** y **12**, mostrando mejoras en su actividad catalítica²⁰ en reacciones de metátesis olefínica, comparado con el complejo **10** que es el catalizador más activo de la serie de las fosfinas y superando en este proceso a otros ligantes, como lo son las aminas terciarias,²¹ y aunque la única diferencia de los catalizadores **11** y **12** es la insaturación del ligante NHC se observó que el catalizador **11** es el más activo.⁴ Así los carbenos han jugado un papel crítico en el

desarrollo de la metátesis olefínica por lo que Schrock, Grubbs, y Chauvin compartieron el premio nobel de química en 2005.



Se han utilizado NHC libres como catalizadores en procesos de polimerización, debido a que reducen los costos de producción ya que se evita la adquisición de metales preciosos o de metales de transición, además ofrecen las ventajas de que la toxicidad y la purificación de los polímeros son minimizadas.²²

Se han utilizado NHC libres extensivamente para la activación de enlaces fuertes contenidos en moléculas pequeñas,²³ tipo H-X, donde X = B, C, N, P o Si. Por su bien establecida tendencia a enlazarse y a estabilizar una gran fracción de elementos de la tabla periódica, se emplean como sujetadores para la modificación de superficies.²⁴

Sin embargo, la conveniencia de los NHC en la síntesis de catalizadores se ve comprometida por su descomposición al aire y a la humedad, necesitando técnicas especiales para su manipulación.¹⁷ Los NHC son usualmente considerados como ligantes espectadores, pero los últimos desarrollos han demostrado que no siempre son inertes,²⁵ en algunos casos experimentando la completa destrucción de su estructura característica.

Algunas aplicaciones de los complejos NHC con metales de transición en otras áreas:

Medicina

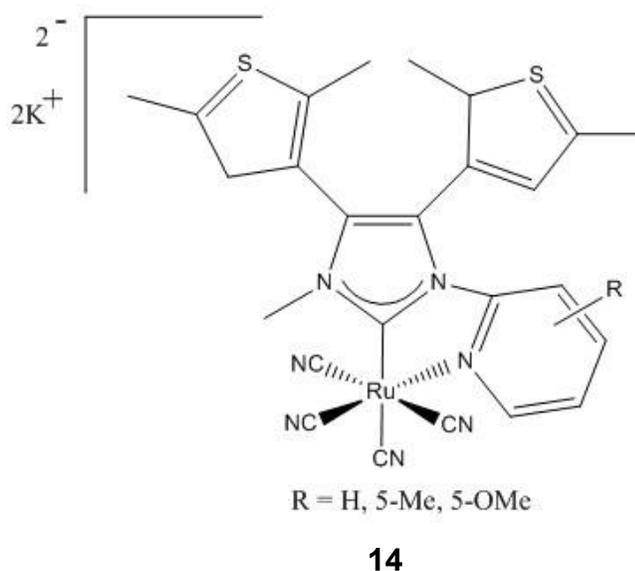
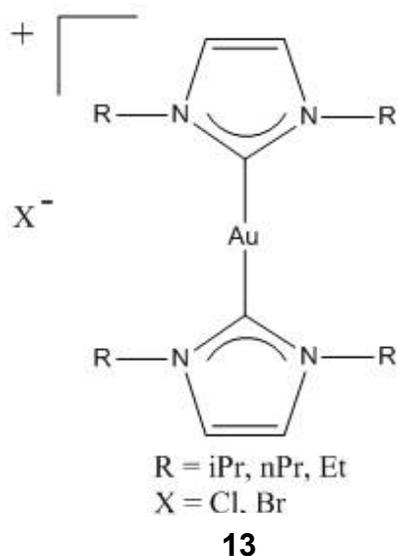
Desde el año 2000 se han investigado las propiedades anticancerígenas⁵ y antitumorales²⁶ de los complejos M-NHC **13**, que contienen diferentes metales como Ag, Au, Pt, Pd y Cu

porque han demostrado ser selectivos a las células anticancerígenas disminuyendo el crecimiento o provocando la muerte de las mismas. Esto debido a que el carácter iónico del NHC le ayuda a traspasar las células cancerígenas, ya que sus mecanismos de transporte, en especial el transporte de cationes orgánicos (Organic Cation Transporters, OCT), es más pronunciado en éstas que en las células sanas, lo que le ayuda a enlazarse al ácido desoxirribonucleico (ADN) de la célula cancerígena, haciéndolo menos reconocible ante la maquinaria reparadora de ADN, esto explica su selectividad en varias líneas de células cancerígenas como las que se encuentran en los ovarios, cerebro, próstata, tumores sólidos, etc.

Fotoluminiscencia

Se han preparado diodos⁶ orgánicos emisores de luz (OLED) con complejos M-NHC **14** conteniendo metales como Re, Mn, Ru, Os, Ir, Rh, Ni, Pd y Pt.

Teniendo en cuenta todo lo mencionado anteriormente y dada la importancia de los NHC en la actualidad, nuestro equipo de trabajo se ha dedicado desde hace algunos años a estudiar la síntesis y aplicaciones de estos compuestos. Algunos métodos de síntesis seleccionados se describen más adelante.



ANTECEDENTES

Los sucesos antes descritos han motivado intensos esfuerzos por investigar el diseño y desarrollo de nuevas arquitecturas sobre NHC, en donde aparentemente el verdadero reto recae en la construcción de sus precursores. Para la construcción de un NHC se deben tener en cuenta tres unidades distintas que lo componen, estas son: el dorso, la unidad amino y la unidad precarbénica.²⁷ (figura 5)

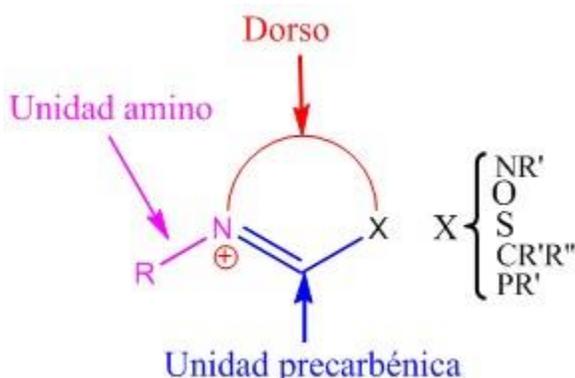
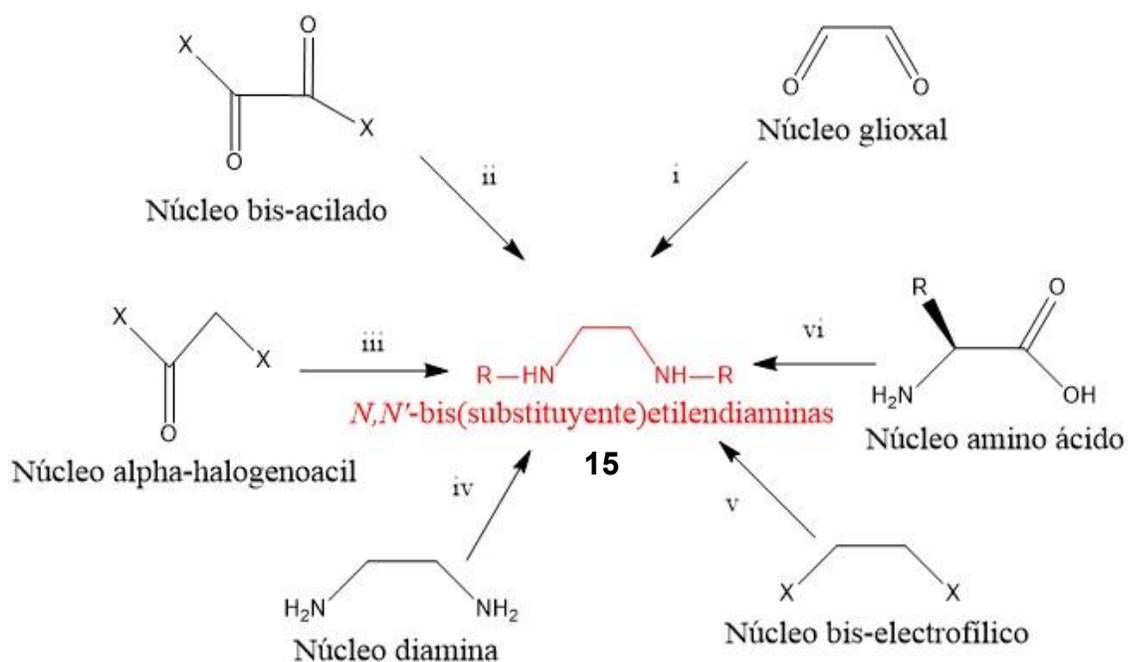


Figura 5. Representación de las unidades que componen un NHC, todas ellas definidas por sus precursores.

A continuación hablaremos muy brevemente sobre algunos métodos que se informan en la literatura, para la síntesis de cada una de las unidades con las que se construyen los NHC's.

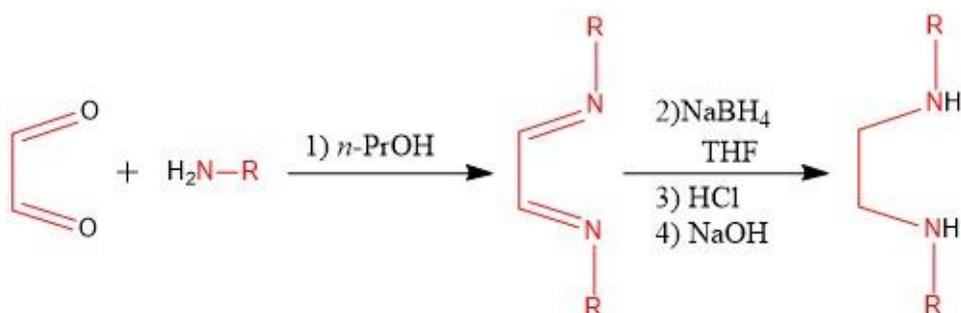
Síntesis de *N,N'*-bis(substituyente)etilendiaminas (dorso y unidad amino)

Una etapa crucial para la síntesis de NHC es la elaboración de sus precursores como lo son las *N,N'*-bis(substituyente)etilendiaminas **15**, en la reseña publicada por Lavigne y colaboradores²⁷ se resumen distintos métodos para prepararlas, describiendo las ventajas y desventajas de cada método (ver esquema 2), nosotros sólo nos enfocaremos en los métodos utilizados **i**, **iv** y **v** para la síntesis de diaminas simétricas.



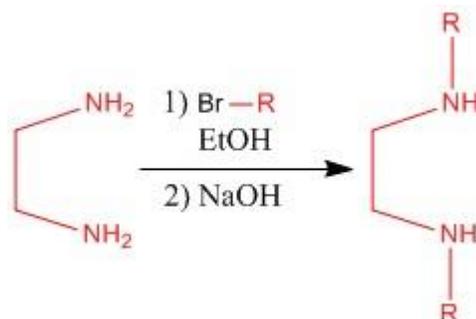
Esquema 2. Diferentes métodos de síntesis para la obtención de *N,N'*-bis(substituyente)etilendiaminas.²⁷

Método i



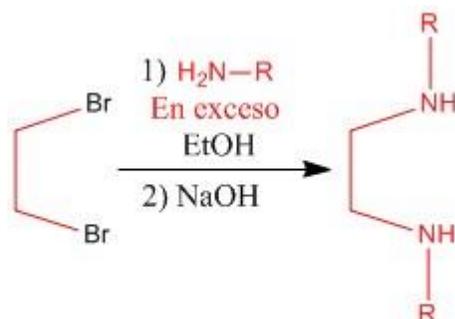
Descrito por Arduengo y colaboradores,²⁸ este método es el más popular y es aplicable a una amplia variedad de aminas primarias, incluso conteniendo sustituyentes extremadamente voluminosos o quirales. Desafortunadamente su alcance se ve limitada a la elaboración de *N,N'*-bis(substituyente)etilendiaminas simétricas. Los últimos dos pasos de protonación y desprotonación con HCl y NaOH, respectivamente, es para facilitar la separación de la diamina de la disolución al formar la sal y precipitarla.

Método iv



Este método reportado por Klemm,²⁹ emplea aminas primarias como bloques de construcción, debido a que muchas están disponibles comercialmente o son obtenidas por algún procedimiento sencillo, sin embargo el método se ve limitado a la síntesis de *N,N'*-bis(substituyente)etilendiaminas simétricas, en donde los átomos de carbono unidos al nitrógeno son primarios o secundarios.

Método v



Esta síntesis fue desarrollada por Boon.³⁰ Las aminas primarias reaccionan rápidamente con los haluros de alquilo para producir sales de amonio secundarias, aunque es conocido que estas reacciones no se detienen después de que ocurre la mono alquilación, la directa alquilación de las aminas con 1,2-dibromoetano es un camino eficiente para acceder a las *N,N'*-bis(substituyente)etilendiaminas.

Las *N,N'*-bis(substituyente)etilendiaminas aparte de utilizarse como precursores para la construcción de NHC, también se utilizan como ligantes al complejarse con platino en posición *cis*, compuestos que son utilizados como agentes medicinales en quimioterapias,

reduciendo la toxicidad y la resistencia al medicamento y utilizándose como sustitutos de cisplatino.³¹ También se utilizan como precursores para surfactantes.³²

La comparación de los tres métodos de síntesis **i**, **iv** y **v**, para obtener *N,N'*-bis(substituyente)etilendiaminas simétricas **15**, tomando como criterio el número de pasos de síntesis que requiere cada método y por aquel que resulte ser el más barato en la cuestión de la compra de reactivos, cuyos resultados quedan resumidos en la tabla 1, escogiéndose el método **v** que cumple satisfactoriamente estas dos condiciones.

Tabla 1. Comparación de tres métodos sintéticos para la obtención de las *N,N'*-bis(substituyente)etilendiamina.

Procedimiento	Costo de reactivos utilizados (MN*)	Costo total de la síntesis (MN*)	Núm. de pasos de síntesis
i	1) Aminas primarias ^a \$6257.00 2) Glioxal \$973.00 3) n-propanol \$2,219.00 4) THF \$2,774.00 5) NaBH ₄ \$2,380.00 6) HCl \$3,962.00	\$ 18,565.00	4
iv	1) 1-Bromododecano \$1511.00 2) 1-Bromohexadecano \$1620.00 3) Etanol \$5305.00 4) 1-Bromopropano \$1372.00 5) Bromoalil \$2171.00 6) Etilendiamina \$2800.00	\$ 14,779.00	2
v	1) Aminas primarias ^a \$6257.00 2) 1,2-dibromoetano \$785.00 3) Etanol \$5305.00	\$ 12,347.00	2

^a alil amina \$3,026.00, propil amina \$962.00, dodecil amina \$1422.00, hexadecil amina \$847.00
costo total: \$6257.00

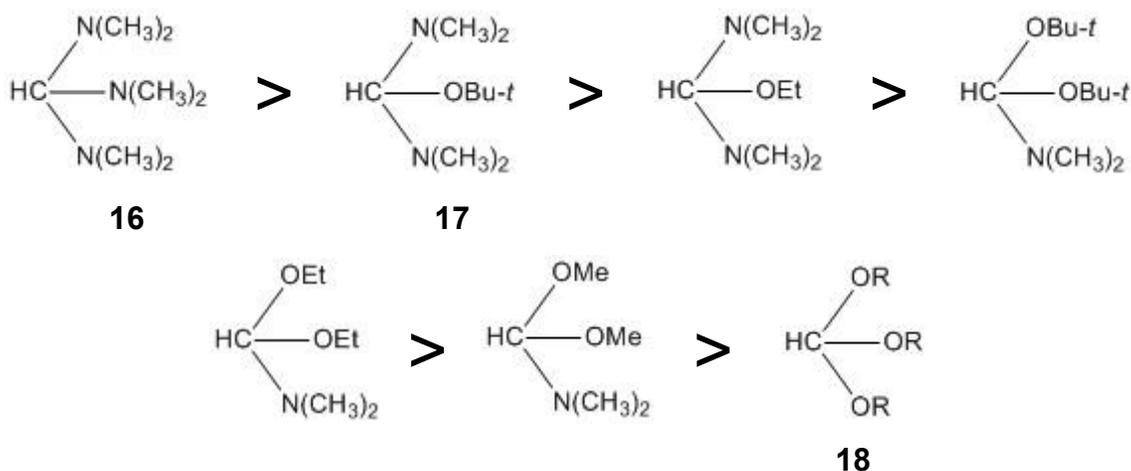
*MN = moneda nacional

El siguiente paso en la construcción de NHC's es la introducción de la unidad precarbénica (ver figura 5, página 10), objetivo que se logra con la ciclación de las *N,N'*-bis(substituyente)etilendiaminas, cabe mencionar que aún es la estrategia más utilizada por

su alto rendimiento, su facilidad para llevarse a cabo y porque tolera varios sustituyentes,²⁷ la reacción se describe a continuación.

Síntesis de las 2-dimetilamino-1,3-di(substituyente)imidazolidinas como precursores de carbenos *N*-heterocíclicos (unidad precarbénica)

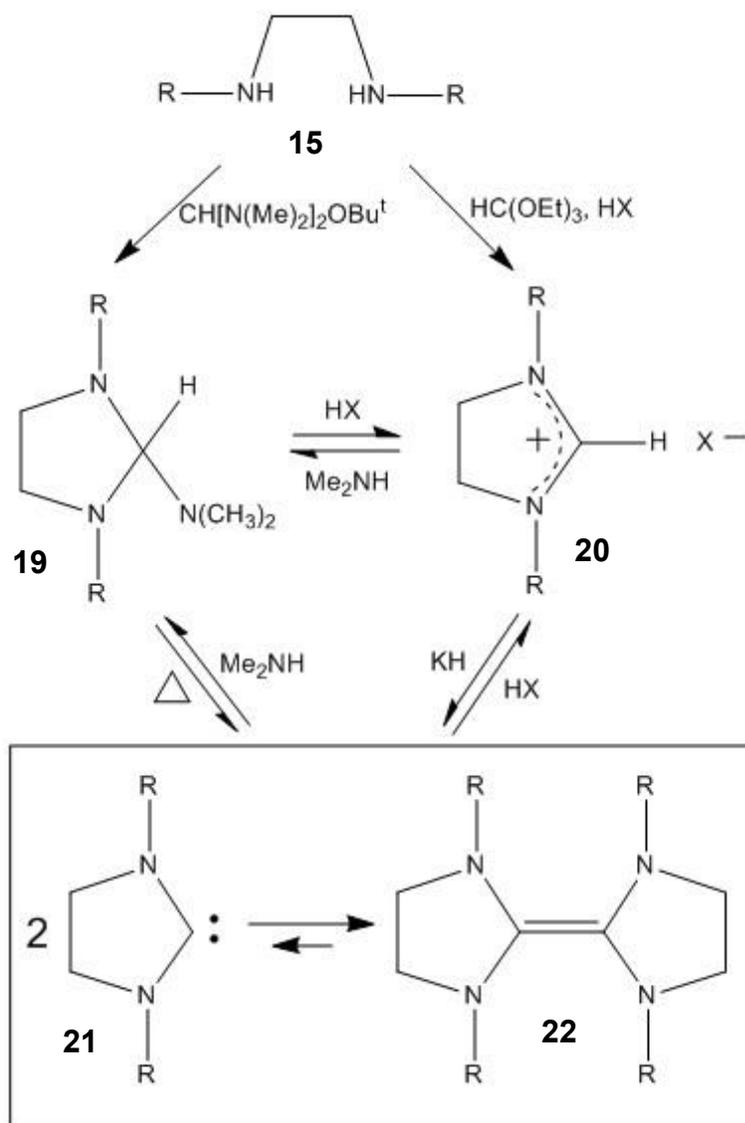
Para la ciclación de las *N,N'*-bis(substituyente)etilendiaminas **15** unos de los reactivos más útiles para este objetivo son las ortoamidias **16** y ortoésteres³³ **18**, que fueron examinados ampliamente por Kantlehner,³⁴ proponiendo la siguiente serie de reactividad de estas especies como agentes formilantes hacia compuestos con fragmentos ácidos -YH₂ o -YH (donde Y = C, N, O) la cual coincide con el costo de los reactivos.³⁵



Esta serie de reactividad se debe a la alta basicidad que poseen las ortoamidias **16** en comparación con los ortoésteres³⁷ **18** y como muestra la serie, el reactivo de Bredereck **17** [*tert*-butoxibis(dimetilamino)metano] presenta una alta reactividad con respecto a las demás especies y en nuestro caso conducirá a la formación del heterociclo debido a la geometría de la *N,N'*-bis(substituyente)etilendiamina que presenta dos grupos amino.³⁶

Una vez insertada la unidad precarbénica dando paso a los heterociclos **15**→**19** y **15**→**20**, (ver esquema 3) el siguiente paso es producir el carbeno libre, ya sea por termólisis **19**→**21** o desprotonándolo con una base muy fuerte **20**→**21**, el carbeno libre experimentará el

equilibrio de Wanzlick $21 \rightleftharpoons 22$, dando lugar a las olefinas ricas en electrones¹⁹ (EROS), las cuales fueron utilizadas por Lappert para preparar complejos metal-NHC.¹¹

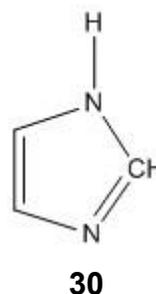
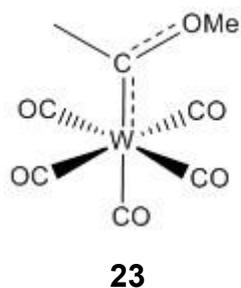


Esquema 3. Algunas reacciones útiles para la formación de las olefinas ricas en electrones. Desarrolladas por Lappert³⁹ $15 \rightarrow 19 \rightarrow 21 \rightleftharpoons 22$ y Arduengo²⁸ $15 \rightarrow 20 \rightarrow 21 \rightleftharpoons 22$. Ambos métodos son utilizados solo con diaminas simétricas.²⁷

En este trabajo hemos escogido las ortoamidas cíclicas: 2-dimetilamino-1,3-didodecilimidazolidina **2a** y 2-dimetilamino-1,3-dihexadecilimidazolidina **2b** como precursoras de NHC por mostrar condiciones de reacción más suaves comparadas con otros métodos comunes⁴¹ y por ser un tema de investigación de nuestro grupo de trabajo.^{48,49}

Una vez que hemos revisado cómo se construyen las unidades NHC, ahora mostraremos algunos ejemplos para preparar complejos metal-NHC, para nuestro estudio hemos escogido a los carbonilos del grupo 6 (Cr, Mo, W) debido a que son relativamente baratos y la identificación de los productos se puede seguir por las técnicas espectroscópicas comunes por ejemplo: IR, RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

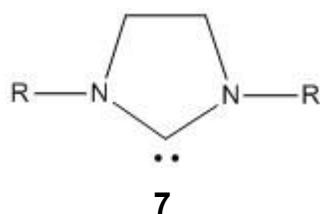
También los complejos metal-NHC del grupo 6 han jugado un rol central en el desarrollo de la química de los carbenos, como nota histórica el primer complejo metal-carbeno que se conoce⁴¹ es un complejo de pentacarbonilo de wolframio que contiene un carbeno de Fisher como ligante **23**, reportado en 1964 por Fischer y Maasböl.⁴⁰ Curiosamente hasta el año 2000 la química de los complejos metal carbenos de Fisher del grupo 6 estuvo bastante abandonada⁹ y aunque existe una amplia variedad de ligantes NHC los complejos metal-NHC del grupo 6 están restringidos en su mayoría a los ligantes NHC con núcleo de imidazol **30** más comunes.⁴¹



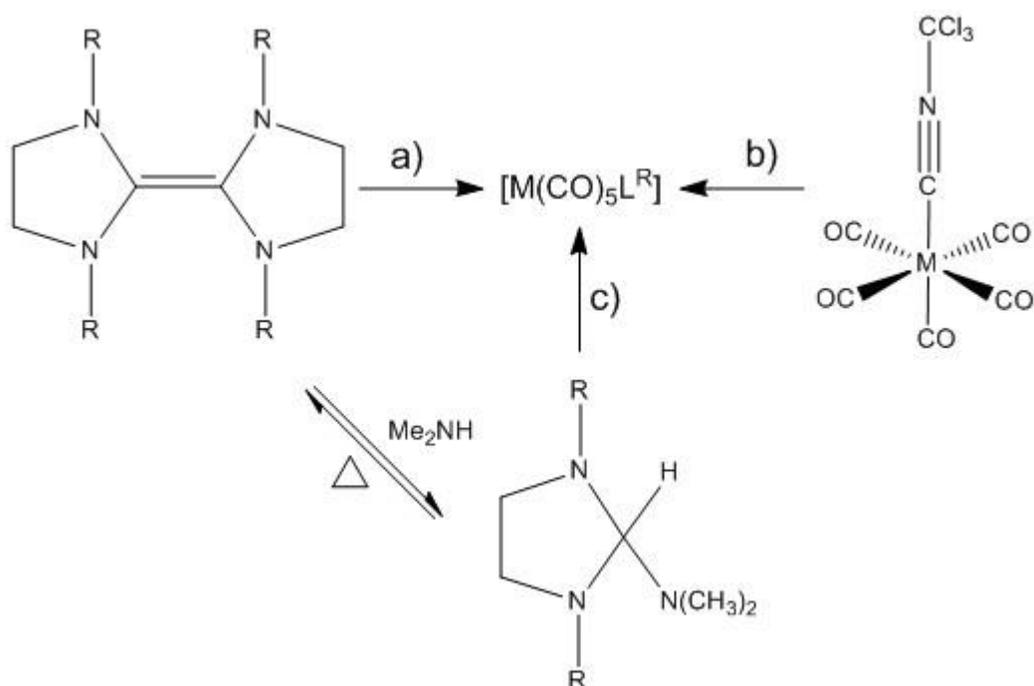
A continuación se darán algunos ejemplos selectos sobre diferentes métodos de síntesis para la obtención de complejos metal-NHC con elementos del grupo 6.

Síntesis de compuestos metal-carbeno con elementos del grupo 6

Una notación muy útil para la identificación de los complejos de carbonilo metal-NHC del grupo 6 es la utilizada por Lappert el cual se enfocó en los ligantes del tipo **7** = L^{R}

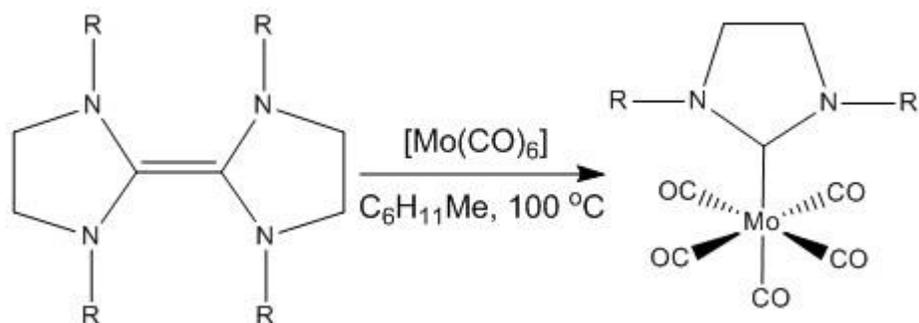


Existen varios métodos para preparar los complejos $[M(CO)_5L^R]$ en nuestro caso un buen resumen se puede encontrar en la revisión de Jin Zhao, Andy Hor y colaboradores.⁴¹ Aquí describiremos brevemente tres: (ver esquema 4)



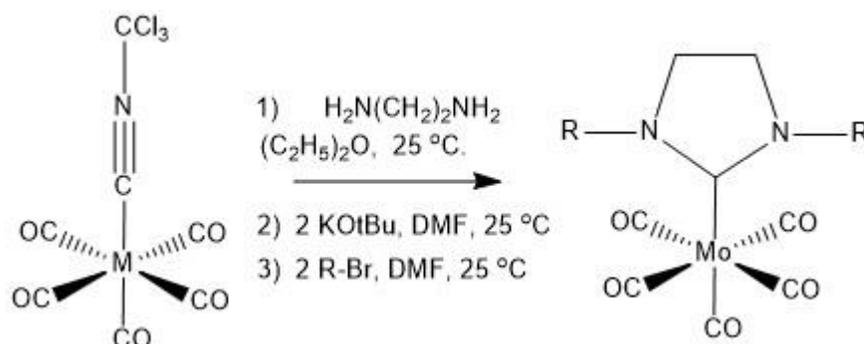
Esquema 4. Tres métodos de síntesis para la obtención del complejo monosustituido $[M(CO)_5L^R]$. **a)** Método utilizado por Lappert, **b)** Método desarrollado por Fehlhammer y **c)** Apartir de ortoamidias cíclicas.

a) Método utilizado por Lappert



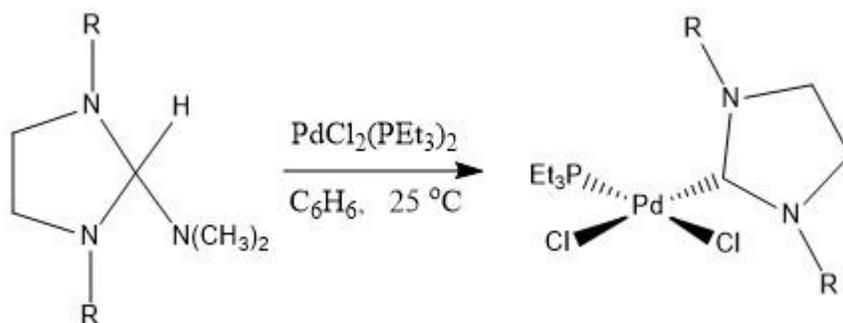
Las olefinas ricas en electrones (EROS), además de ser poderosos agentes reductores,³⁹ sirven para producir complejos carbonílicos metal-NHC, tanto mono como disustituidos (cis o trans)⁴³ y en algunas ocasiones aunque muy inestables los trisustituidos (fac).⁴⁴

b) Método desarrollado por Fehlhammer.⁴⁵



Una de las desventajas que presenta es que el paso de ciclación intramolecular, para formar la especie carbénica, a veces no se logra y además de que por este método no se obtienen las especies di-carbénicas (cis o trans),⁴⁶ es la reacción a la que más variantes se le han implementado para la obtención de complejos M-NHC.^{41,47}

c) A partir de ortoamidias cíclicas



Inicialmente descubiertas como intermediarios para la obtención de las olefinas ricas en electrones³⁹ se ha demostrado ser útiles como fuentes de carbenos,^{48,49} especialmente para metales del grupo 10 con estados de oxidación de 2⁺, como Pt, Pd y Ni, sin embargo hay muy poca información disponible sobre su aplicación hacia metales del grupo 6 para la

obtención de complejos monosustituídos metal-NHC, que es uno de los motivos para el desarrollo de esta tesis.

Nosotros utilizamos el método **c**, preparando los precursores correspondientes **6** *in situ* 2-dimetilamino-1,3-didodecilimidazolidina **2a** y 2-dimetilamino-1,3-dihexadecilimidazolidina **2b** que no se encuentran reportados en la literatura, al igual que los complejos correspondientes: pentacarbonil (1,3-didodecilimidazolidin-2-ilideno)molibdeno(0) **3a** y pentacarbonil (1,3-dihexadecilimidazolidin-2-ilideno)molibdeno(0) **3b**.

Decidimos trabajar con el hexacarbonilo de molibdeno $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ debido a que la reacción de sustitución del ligante carbonilo en la triada $\text{Cr} < \text{Mo} > \text{W}$ es más rápida para el elemento central del grupo³⁸ por lo cual esperamos condiciones suaves de reacción.

Algunas de las aplicaciones que se le dan a los complejos $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}^{\text{R}}]$ del grupo 6, aparte de ser utilizados como reacciones modelo enfocados al estudio de rutas sintéticas y de caracterización estructural,⁴¹ son como agentes de transferencia del ligante L^{R} en reacciones de transmetalación hacia metales como Pd(II), Pt(II), Rh(I), Ir(I), Pd(0), Cu(I), Ag(I), Au(I), Au(III), como receptores.^{9,42}

En las tablas 2.1, 2.2 y 2.3 hacemos una recopilación de datos espectroscópicos útiles para la identificación de complejos $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}^{\text{R}}]$ donde M es un metal de transición del grupo 6.

Como se puede apreciar en la tabla 2.1 la vibración de estiramiento (ν) de los enlaces (CN_2), el cual contiene al carbono carbénico, se encuentra comprendida en el intervalo de 1510-1480 cm^{-1} para los complejos⁴⁴ de $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}^{\text{R}}]$, de 1500-1480 cm^{-1} para los complejos⁵⁰ de $[\text{W}(\text{CO})_5\text{L}^{\text{R}}]$ y de 1500-1480 cm^{-1} para los complejos⁵¹ de $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}^{\text{R}}]$. Esta banda y la que producen las vibraciones de los carbonilos unidos al metal, son las principales indicadoras de que se obtuvo el complejo metal-NHC deseado.

La RMN de ^1H sólo aporta información sobre el aspecto conformacional⁴⁴ de los ligantes, cuya presencia se puede apreciar desde sus precursores, y en nuestro caso la característica

más relevante es que se aprecian los átomos de hidrógeno unidos a la columna del NHC (tabla 2.2).

La prueba espectroscópica más útil para la dilucidación⁵¹ del complejo de pentacarbonilo Metal-NHC es la RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ los cuales se aprecian en la tabla 2.3, en donde los desplazamientos químicos del carbono carbénico (C_{carb}) y carbonilos (CO) se encuentran en el rango de 230-210 ppm para los complejos⁴⁴ de $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}^{\text{R}}]$, de 220-200 ppm para complejos⁵⁰ de $[\text{W}(\text{CO})_5\text{L}^{\text{R}}]$ y de 230-215 ppm para los complejos⁵¹ de $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}^{\text{R}}]$, en todos los casos utilizando $\text{SiMe}_4 = 0$ como referencia.

Tabla 2.1 Información seleccionada de IR para complejos de Cr⁰, Mo⁰ y W⁰ conteniendo el ligante NHC 1,3-di(sustituyente)imidazolidin-2-ilideno (L^R) **7**

Compuesto	Color	v(CO) (cm ⁻¹)	v(CN ₂) (cm ⁻¹)	Referencia
[Cr(CO) ₅ L ^H]	Sólido incoloro; p.f.: 105°C	2056m ^e , 1965s ^e , 1894vs ^e		24
[Cr(CO) ₅ L ^{Me}]	Blanco; p.f.: 108-109°C	2061m, 1928vs ^b	1495m v(CN ₂)	25
[Cr(CO) ₅ L ^{Et}]	Blanco; p.f.: 100-102°C	2056m, 1924vs ^b	1482m v(CN ₂)	25
[Cr(CO) ₅ L ^{Allil}]	Amarillo; p.f.: 88-89°C	2056 ^f , 1923 ^f		22
[Cr(CO) ₅ L ^{CH₂Ph}]	Amarillo; p.f.: 172-173°C (descompone)	2056 ^f , 1924 ^f		26
[Mo(CO) ₅ L ^H]	Amarillo claro; p.f.: 109-110 °C	2064 ^f , 1928 ^f		22
[Mo(CO) ₅ L ^{Me}]	Blanco p.f.: 108-109°C	2064m, 1931vs ^b	1496m ^a v(CN ₂)	23
[Mo(CO) ₅ L ^{Et}]	Blanco p.f.: 93°C	2060m, 1928vs ^b	1485m ^a v(CN ₂)	23
[Mo(CO) ₅ L ^{Allil}]	Amarillo; p.f.: 85-87°C	2064 ^f , 1928 ^f		22
[Mo(CO) ₅ L ^{CH₂Ph}]	Blanco p.f.: 150°C	2065m, 1933vs ^b	1482m ^a v(CN ₂)	23
[W(CO) ₅ L ^H]	Amarillo claro, p.f.: 129-130°C	2064 ^f , 1921 ^f		22
[W(CO) ₅ L ^{Me}]	Blanco p.f.: 118°C	2063w, 1932vs ^b	1496 ^a v(CN ₂)	27
[W(CO) ₅ L ^{Et}]	Crema; p.f.: 102°C	2060w, 1927vs ^b	1485 ^a v(CN ₂)	27
[W(CO) ₅ L ^{Allil}]	Amarillo; p.f.: 107-108°C	2063 ^f , 1924 ^f		22
[W(CO) ₅ L ^{4-Pentenil}]	Líquido amarillo viscoso	2062 ^f , 1919 ^f		26
[W(CO) ₅ L ^{CH₂Ph}]	Amarillo p.f.: 147-149°C (descompone)	2064 ^f , 1922 ^f		26

^a Emulsión en nujol, ^b disolución en hexano, ^c disolución de THF,

^d disolución de tolueno, ^e KBr, ^f disolución de CH₂Cl₂,

^g isomeriza a la estructura cis 140-160°C., ^h isomeriza a la forma cis: 160-180°C.

Las abreviaciones para las intensidades de los picos son los siguientes:

vw = muy débil, w = débil, m = media, s = fuerte, vs = muy fuerte

Tabla 2.2 Información seleccionada^a de RMN de ¹H para complejos de Cr⁰, Mo⁰ y W⁰ conteniendo el ligante NHC 1,3-di(sustituyente)imidazolidin-2-ilideno (L^R) **7**

Compuesto	-N-(CH ₂) ₂ -N-	N-R	Referencia
[Cr(CO) ₅ L ^H]	3.63	6.01 N-H	24
[Cr(CO) ₅ L ^{Me}]	3.59	3.37 N-CH ₃	25
[Cr(CO) ₅ L ^{Et}]	3.55	3.85(q) N- <u>CH₂</u> -CH ₃ 1.25(t) N-CH ₂ - <u>CH₃</u>	25
[Cr(CO) ₅ L ^{Allil}]	3.46	4.38 N- <u>CH₂</u> -CH=CH ₂ 5.82 N-CH ₂ - <u>CH</u> =CH ₂ 5.26 N-CH ₂ -CH= <u>CH₂</u>	22
[Cr(CO) ₅ L ^{CH₂Ph}]	3.29 (m)	5.08 N- <u>CH₂</u> -Ph 7.46-7.30 N-CH ₂ - <u>Ph</u>	26
[Mo(CO) ₅ L ^H]	3.59	6.02(br) N-H	22
[Mo(CO) ₅ L ^{Me}]	3.60	3.35 N-CH ₃	23
[Mo(CO) ₅ L ^{Et}]	3.55	3.85(q) N- <u>CH₂</u> -CH ₃ 1.25(t) N-CH ₂ - <u>CH₃</u>	23
[Mo(CO) ₅ L ^{Allil}]	3.49	4.36 N- <u>CH₂</u> -CH=CH ₂ , 5.80 N-CH ₂ - <u>CH</u> =CH ₂ 5.25 N-CH ₂ -CH= <u>CH₂</u>	22
[Mo(CO) ₅ L ^{CH₂Ph}]	3.33	5.08 N- <u>CH₂</u> -R	23
[W(CO) ₅ L ^H]	3.65	5.97 N-H	22
[W(CO) ₅ L ^{Me}]	3.60	3.33 N-CH ₃	27
[W(CO) ₅ L ^{Et}]	3.65	3.85(q) N- <u>CH₂</u> -CH ₃ 1.28(t) N-CH ₂ - <u>CH₃</u>	27
[W(CO) ₅ L ^{Allil}]	3.51	4.36 N- <u>CH₂</u> -CH=CH ₂ , 5.81 N-CH ₂ - <u>CH</u> =CH ₂ 5.25 N-CH ₂ -CH= <u>CH₂</u>	22
[W(CO) ₅ L ^{4-Pentenil}]	3.54		26
[W(CO) ₅ L ^{CH₂Ph}]	3.32	5.02 N- <u>CH₂</u> -Ph 7.43-7.23 N-CH ₂ - <u>Ph</u>	26

^a Todos los valores están en δ (ppm), relativos a SiMe₄ = 0. En todos los experimentos se utilizó CDCl₃ como disolvente. Todas las señales son singuletes a menos que se indique otra cosa entre paréntesis.

Las abreviaciones para las multiplicidades de los picos son las siguientes:

m = multiplete, q = cuarteto, t = triplete, br = singulete ancha

Tabla 2.3 Información seleccionada^a de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para complejos de Cr^0 , Mo^0 y W^0 conteniendo el ligante NHC 1,3-di(sustituyente)imidazolidin-2-ilideno (L^{R}) **7**

Compuesto	$\text{C}_{\text{carb.}}$	CO Ecuat.	CO Axial	N-(CH ₂) ₂ -N	N-R	Disol. / Ref.
[Cr(CO) ₅ L ^H]	221.4	217.8	221.7	44.8		c / 24
[Cr(CO) ₅ L ^{Me}]	219.6	221.1	218.7	51.3	38.3 N- CH₃	b / 25
[Cr(CO) ₅ L ^{Et}]	217.6	222.5	218.4	47.4		b / 25
[Cr(CO) ₅ L ^{Allil}]	220.6	221.7 ^f y 217.6 ^f		48.4	54.5 N- CH₂ -CH=CH ₂ 133.2 N-CH ₂ - CH =CH ₂ 119.0 N-CH ₂ -CH= CH₂	c / 22
[Cr(CO) ₅ L ^{CH₂Ph}]	221.6	221.5 ^f y 217.5 ^f		48.5	55.8 N- CH₂ -Ph 136.0, 128.8, 127.9, 127.5 N-CH ₂ - Ph	c / 26
[Mo(CO) ₅ L ^H]	213.5	206.6 ^f y 211.9 ^f		44.6		c / 22
[Mo(CO) ₅ L ^{Me}]	215.1	212.5	207.4	51.2	38.8 N- CH₃	b / 23
[Mo(CO) ₅ L ^{Et}]	213.3	212.5	207.1	47.1	46.5 N- CH₂ -CH ₃	b / 23
[Mo(CO) ₅ L ^{Allil}]	215.9	211.9 ^f y 206.2 ^f		48.3	54.9 N- CH₂ -CH=CH ₂ , 133.2 N-CH ₂ - CH =CH ₂ 118.8 N-CH ₂ -CH= CH₂	c / 22
[Mo(CO) ₅ L ^{CH₂Ph}]	216.6	211.8	206.8	47.9	56.2 N- CH₂ -Ph	b / 23
[W(CO) ₅ L ^H]	204.0	198.0	201.8	45.1		c / 22
[W(CO) ₅ L ^{Me}]	206.6	198.8	201.8	51.1		b / 27
[W(CO) ₅ L ^{Et}]	205.4	198.7	201.7	47.5		b / 27
[W(CO) ₅ L ^{Allil}]	208.0	197.9	201.1	48.1	55.8 N- CH₂ -CH=CH ₂ , 133.1 N-CH ₂ - CH =CH ₂ 119.0 N-CH ₂ -CH= CH₂	c / 22
[W(CO) ₅ L ^{4-Pentenil}]	207.2	201.1 ^f y 198.0 ^f		48.0		c / 26
[W(CO) ₅ L ^{CH₂Ph}]	209.1	200.8 ^f y 197.8 ^f		48.1	57.1 N- CH₂ -Ph 135.9, 128.8, 128.0, 127.6 N-CH ₂ - Ph	c / 26

^a Todos los valores están en δ (ppm), relativos a $\text{SiMe}_4 = 0$.

Las claves de los disolventes son las siguientes: b = C_6D_6 , c = CDCl_3 , d = CD_2Cl_2 ,

^f = los autores no hacen distinción entre carbonilos cis o trans.

OBJETIVO GENERAL

- Sintetizar y caracterizar por métodos espectroscópicos los complejos: pentacarbonil (1,3-didodecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) **3a** y pentacarbonil (1,3-dihexadecilimidazolidin-2-illideno) molibdeno (0) **3b**.

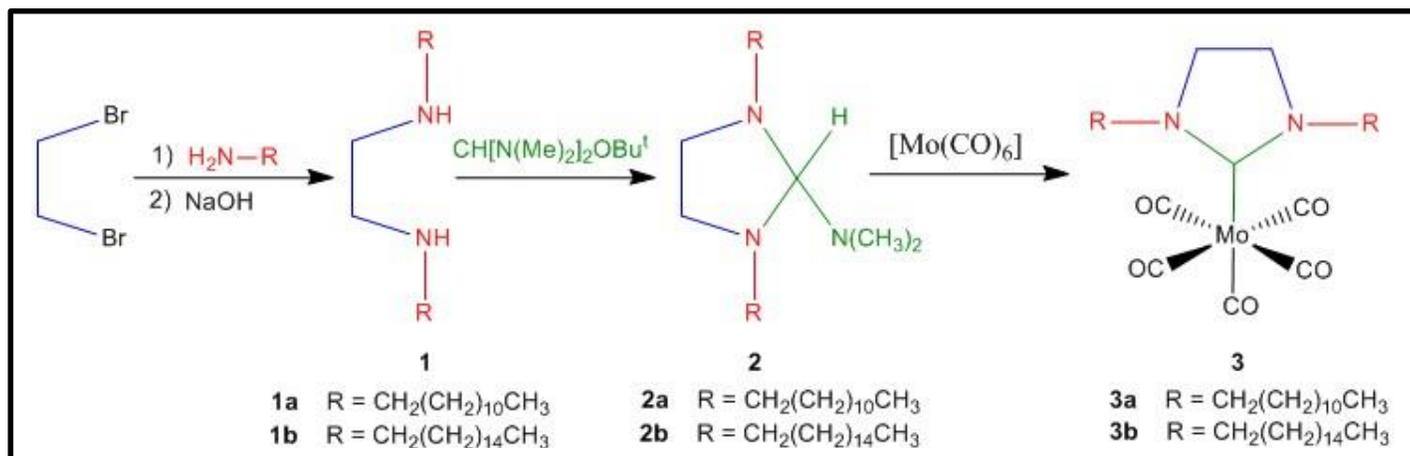
OBJETIVOS PARTICULARES

- 1) Sintetizar y caracterizar las diaminas: *N,N'*-bis(dodecil)etilendiamina **1a** y *N,N'*-bis(hexadecil)etilendiamina **1b** como precursores para la síntesis de ortoamidas.
- 2) Sintetizar las ortoamidas cíclicas: 2-dimetilamino-1,3-didodecilimidazolidina **2a** y 2-dimetilamino-1,3-dihexadecilimidazolidina **2b** como precursoras de complejos metal-NHC.
- 3) Sintetizar y caracterizar por métodos espectroscópicos los complejos: pentacarbonil (1,3-didodecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) **3a** y pentacarbonil (1,3-dihexadecilimidazolidin-2-illideno) molibdeno (0) **3b**.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Todas las síntesis se llevaron a cabo en atmósfera inerte, bajo la técnica Schlenck.⁵² Se utilizó benceno como disolvente previamente seco, recién destilado y desgasificado. Las materias primas como, alilamina, propilamina, dodecilamina, hexadecilamina, 1,2-dibromoetano, $\text{CH}[\text{N}(\text{Me})_2]_2\text{OBU}^\dagger$ «reactivo de Brederick», $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ se compraron en Aldrich Chemical Co. y se utilizaron tal como se recibieron. Se utilizó la silicagel para cromatografía en capa fina: GF₂₅₄ seg. Stahl (tipo 60) de la marca Merck.

Los espectros de IR en el intervalo de $(4000-400) \text{ cm}^{-1}$ se obtuvieron en un equipo Bruker modelo Vector 22 MIR FT-IR y los compuestos se mezclaron con KBr como blanco; los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrómetro de RMN de 9.4 T Marca Varian Modelo MR, se utilizó CDCl_3 como disolvente y TMS (δ) como estándar interno para ^1H (400 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz). Para análisis elemental se utilizó un equipo Analizador Elemental Perkin Elmer 2400 para CHNS. Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Fisher-Johns sin calibrar. La ruta de síntesis se ilustra en el esquema 5:



Esquema 5. Ruta sintética seguida para la obtención de los compuestos pentacarbonyl (1,3-didodecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) **3a** y pentacarbonyl (1,3-dihexadecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) **3b**.

N,N'-bis(sustituyente)etilendiaminas

Para la síntesis de las diaminas *N,N'*-bis(dodecil)etilendiamina **1a** y *N,N'*-bis(hexadecil)etilendiamina **1b** nos basamos en la metodología desarrollada por Boon,³⁰ aunque implementamos ligeros cambios como en el tipo de disolvente utilizado, y la proporción de los reactivos utilizados y así como los tiempos de reflujo empleados, descritas a continuación:

Síntesis de *N,N'*-bis(dodecil)etilendiamina (1a):

A una mezcla de dodecilamina (59.18 g, 320 mmol) y etanol (250 mL), se le agrega 1,2-dibromoetano (29.98 g, 160 mmol) bajo agitación vigorosa; el sistema se calienta a reflujo por 4 días, posteriormente se filtra la disolución en caliente y se lava el precipitado con etanol caliente, se adiciona un exceso de hidróxido de sodio al 32%, para regenerar la diamina libre, el producto se lava con H₂O (2 x 15 mL) y se lleva a sequedad para dar un compuesto sólido, blanco, opaco y cristalino en forma de agujas. (12.57 g, 14.11%), punto de fusión 54-55 °C, olor característico a amina.

Síntesis de *N,N'*-bis(hexadecil)etilendiamina (1b):

A una mezcla de hexadecilamina (74.91 g, 310 mmol) y etanol (250 mL), se le agrega 1,2-dibromoetano (30.52 g, 160 mmol) bajo agitación vigorosa; el sistema se calienta a reflujo por 4 días, posteriormente se filtra en caliente la disolución y se lava el precipitado con etanol caliente, se adiciona un exceso de hidróxido de sodio al 32%, para regenerar la diamina libre, el producto se lava con H₂O (2 x 15 mL) y se lleva a sequedad para dar un compuesto sólido, blanco, opaco y cristalino en forma de hojuelas. (26.35 g, 25.33%), punto de fusión 59-60 °C, olor característico a amina.

2-dimetilamino-1,3-disustituyenteimidazolidina

Para la síntesis de las ortoamidas cíclicas: 2-dimetilamino-1,3-didodecilimidazolidina **2a** y 2-dimetilamino-1,3-dihexadecilimidazolidina **2b** como precursoras de complejos metal-NHC, se utilizó la metodología reportada en la literatura,^{48,49} implementándose cambios en el tipo de disolvente utilizado y en la proporción de los reactivos empleados, descritas a continuación:

Síntesis in situ de la 2-dimetilamino-1,3-didodecilimidazolidina (2a):

A una disolución de la diamina **1a** (0.9148 g, 2.31 mmol), en benceno (30 mL), se agregan 0.5 mL (2.42 mmol) de reactivo de Bredereck **9**. La mezcla se mantiene a reflujo por 24 horas, tornándose amarillo paja cristalino con el paso del tiempo para dar la ortoamida **2a**.

Síntesis in situ de la 2-dimetilamino-1,3-dihexadecilimidazolidina (2b):

A una disolución de la diamina **1b** (1.1726 g, 2.30 mmol), en benceno (30 mL), se agregan 0.5 mL (2.42 mmol) de reactivo de Bredereck **9**. La mezcla se mantiene a reflujo por 24 horas, tornándose amarillo paja cristalino con el paso del tiempo para dar la ortoamida **2b**.

2-dimetilamino-1,3-disustituyenteimidazolidina

Para la síntesis de los complejos: pentacarbonil (1,3-didodecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) **3a** y pentacarbonil (1,3-dihexadecilimidazolidin-2-illideno) molibdeno (0) **3b**. nos basamos en la metodología reportada en la literatura⁷ e implementamos cambios como

el tipo de disolvente utilizado y la proporción de los reactivos utilizados, descritas a continuación:

Síntesis del complejo pentacarbonil (1,3-didodecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) (3a):

A una disolución de hexacarbonilo de molibdeno (0) (0.6401 g, 2.43 mmol) en benceno, se le agrega la mezcla de reacción **2a** y se lleva a reflujo por 2 horas, al término de este tiempo se elimina el disolvente y el hexacarbonilo de molibdeno (0) que no reaccionó por medio de vacío a 30 °C. El sólido remanente se pasa por una columna de cromatografía, utilizando hexano como fase móvil, para dar el nuevo compuesto **3a** (0.2617 g, 0.407 mmol) como un sólido blanco cristalino, punto de fusión 39-40 °C. Análisis elemental: Calculado para $C_{32}H_{54}MoN_2O_5$: C, 59.80; H, 8.47; N, 4.36. Encontrado: C, 59.55; H, 8.92; N, 4.35.

Síntesis del complejo pentacarbonil (1,3-dihexadecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) (3b)

A una disolución de hexacarbonilo de molibdeno (0) (0.6356 g, 2.41 mmol) en benceno, se le agrega la mezcla de reacción **2b** y se lleva a reflujo por 2 horas, al término de este tiempo se elimina el disolvente y el hexacarbonilo de molibdeno (0) que no reaccionó por medio de vacío a 30 °C. El sólido remanente se pasa por una columna de cromatografía, utilizando hexano como fase móvil, para dar el nuevo compuesto **3b** (0.1224 g, 0.162 mmol) como un sólido amarillo claro, punto de fusión 60-61 °C. Análisis elemental: Calculado para $C_{40}H_{70}MoN_2O_5$: C, 63.64; H, 9.35; N, 3.71. Encontrado: C, 62.85; H, 10.09; N, 3.84.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados y su discusión se dividirá en dos partes, en la primera parte para las $\{N,N'$ -bis(sustituyente)etilendiaminas} se muestran las propiedades físicas, los espectros de IR y RMN ^1H de las diaminas: N,N' -bis(dodecil)etilendiamina **1a** y N,N' -bis(hexadecil)etilendiamina **1b**.

En la segunda parte para el {Pentacarbonil (1,3-di(substituyente)imidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0)} se muestran las propiedades físicas, los espectros de IR, RMN ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos: pentacarbonil (1,3-didodecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) **3a** y pentacarbonil (1,3-dihexadecilimidazolidin-2-illideno) molibdeno (0) **3b**.

N,N'-bis(sustituyente)etilendiaminas

Propiedades físicas

La formación de las diaminas *N,N'*-bis(sustituyente)etilendiaminas se realiza a través de una reacción de sustitución nucleofílica al hacer reaccionar las respectivas aminas primarias con el compuesto 1,2-dibromoetano, dando como resultado la sal dihidrobromada de cada una, las cuales son insolubles en la mezcla de reacción lo que facilita su separación por filtración para posteriormente liberarlas con NaOH obteniéndose los compuestos **1a** y **1b**. Las propiedades físicas de los compuestos obtenidos comparadas con las reportadas en la literatura se muestran en la tabla 3.1

Tabla 3.1 Propiedades físicas observadas y reportadas⁵³ en la literatura de las *N,N'*-bis(sustituyente)etilendiaminas **1a** y **1b**.

Propiedades físicas observadas		Propiedades físicas reportadas	
1a	Sólido blanco, cristaliza en forma de agujas; 14.11 % Rendimiento	P. fus.: 54-55 °C* P. fus.: 256-257 °C [‡] Descompone	Sólido blanco 68 % P. fus.: 55-56 °C*
1b	Sólido blanco, cristaliza en forma de hojuelas; 25.33 % Rendimiento	P. fus.: 59-60 °C* P. fus.: 234-235 °C [‡] Descompone	Sólido blanco 70 % P. fus.: 69-70 °C*

[‡] Punto de fusión correspondiente a la sal dihidrobromada

* Libre

Aunque nuestro termómetro no estaba calibrado los puntos de fusión observados como los reportados en la literatura son muy parecidos.

La apariencia física de nuestras diaminas *N,N'*-bis(dodecil)etilendiamina **1a** y *N,N'*-bis(hexadecil)etilendiamina **1b** y coinciden con las reportadas en la literatura,⁵³ a diferencia de los rendimientos debido a que las diaminas reportadas se obtuvieron por una reacción diferente, es de mucha importancia asegurarnos de que obtuvimos estas diaminas debido a que las utilizaremos como precursoras para la elaboración de NHC.

Espectroscopía Infrarroja

La espectroscopía infrarroja es una técnica espectroscópica complementaria cuyo rango del espectro electromagnético de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ es de gran interés para los químicos orgánicos porque nos proporciona la evidencia de la presencia de los grupos funcionales contenidos en la molécula que se analiza. El espectro se obtiene midiendo la absorción de los modos vibraciones del compuesto a analizar y en algunos casos se puede obtener información estructural.⁵⁴

Las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 muestran la asignación de los picos la cual se hizo consultando valores previamente reportados en tablas como las que se encuentran en el libro de Silverstein y colaboradores,⁵⁴ que indican el intervalo en que se esperan las señales correspondiente a cada grupo funcional, valores que hemos colocado en negrillas en los encabezados de las columnas, también se hizo uso de artículos⁵³ para la asignación de los picos de las diaminas *N,N'*-bis(sustituyente)etilendiaminas de las cuales **1a** y **1b** se muestran neutras. (Figuras 6 y 7).

En todas las tablas de IR las abreviaciones para las intensidades de los picos son las siguientes: vw = muy débil, w = débil, m = media, s = fuerte, vs = muy fuerte

Grupo metilo, metileno y vinilo, vibraciones C–H.

En todos los compuestos se considera la presencia del grupo metilo y metileno, cuyos valores de vibración reportados (en negrillas) y los observados en nuestros espectros se encuentran reunidos en las tablas 4.1 y 4.2

Tabla 4.1 Vibraciones de alargamiento (ν) para el enlace C–H

Compuesto	2962 cm ⁻¹	2872 cm ⁻¹	2926 cm ⁻¹	2853 cm ⁻¹
	$\nu_{as}CH_3$	ν_sCH_3	$\nu_{as}CH_2$	ν_sCH_2
1a	2957.8m	2871.0m	2916.8vs	2845.9vs
1b	2955.4s	----*	2912.9vs	2849.3vs

* La señal del metilo se traslapa con la vibración de estiramiento simétrico del metileno (ν_sCH_2).

Tabla 4.2 Vibraciones de tijera (δ), oscilación (ρ), torsión (r) y abanico (ω) para el enlace C–H.

Compuesto	1450 cm ⁻¹	1375 cm ⁻¹	1465 cm ⁻¹	720 cm ⁻¹	1350-1150 cm ⁻¹
	$\delta_{as}CH_3$	δ_sCH_3	δ_sCH_2	ρCH_2	ωCH_2 y rCH_2
1a	----*	1386.6w	1464.7s	724.1m	1302.2-1170.6 \pm vw
1b	----*	1381.3w	1471.9vs	717.4s	1299.3-1198.6 \pm vw

* La señal del metilo se traslapa con la vibración de torsión del metileno (δ_sCH_2).

\pm Una serie de bandas en esta región es característico de muestras sólidas y de cadena larga.

La cercanía de los valores de vibración reportados y los observados para cada tipo de vibración, correspondiente a cada grupo funcional, se encuentran cerradamente cercanos sugiriendo la presencia de los grupos metilo y metileno en los compuestos **1a**, **1b**.

Grupo amina, vibraciones N–H y C–N

La presencia del grupo amino se corrobora en todos los compuestos obtenidos, los valores de vibración reportados (en negrillas) para el grupo amino y los observados en nuestros espectros se encuentran reunidos en la tabla 4.3

Tabla 4.3 Vibraciones de alargamiento (ν) y de abanico (ω) para los enlaces N–H y C–N.

Compuesto	3350-3310 cm^{-1} $\nu\text{N-H}\phi$	Puente de hidrógeno	1250-1020 cm^{-1} $\nu\text{C-N}$	909-666 cm^{-1} ωNH
1a	3242.7m	3059.5m	1133.5m	904.5m
1b	3267.8s	3110.1s	1129.6s	886.6s

ϕ Estas bandas son desplazadas a longitudes de onda más grandes por la formación de puentes de hidrógeno.

La gran cercanía entre los valores reportados y los observados para cada tipo de vibración nos sugieren la presencia del grupo amino para los compuestos **1a** y **1b**, que presentan una sola vibración de estiramiento del enlace N–H ($3350\text{-}3310\text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{N-H}$), característico de las aminas secundarias, también se observa la formación de puentes de hidrógeno cuya banda se caracteriza por ser ancha y se aprecia la vibración del enlace C–N ($1250\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{C-N}$), que nos sugiere que la reacción de sustitución nucleofílica se llevó a cabo.

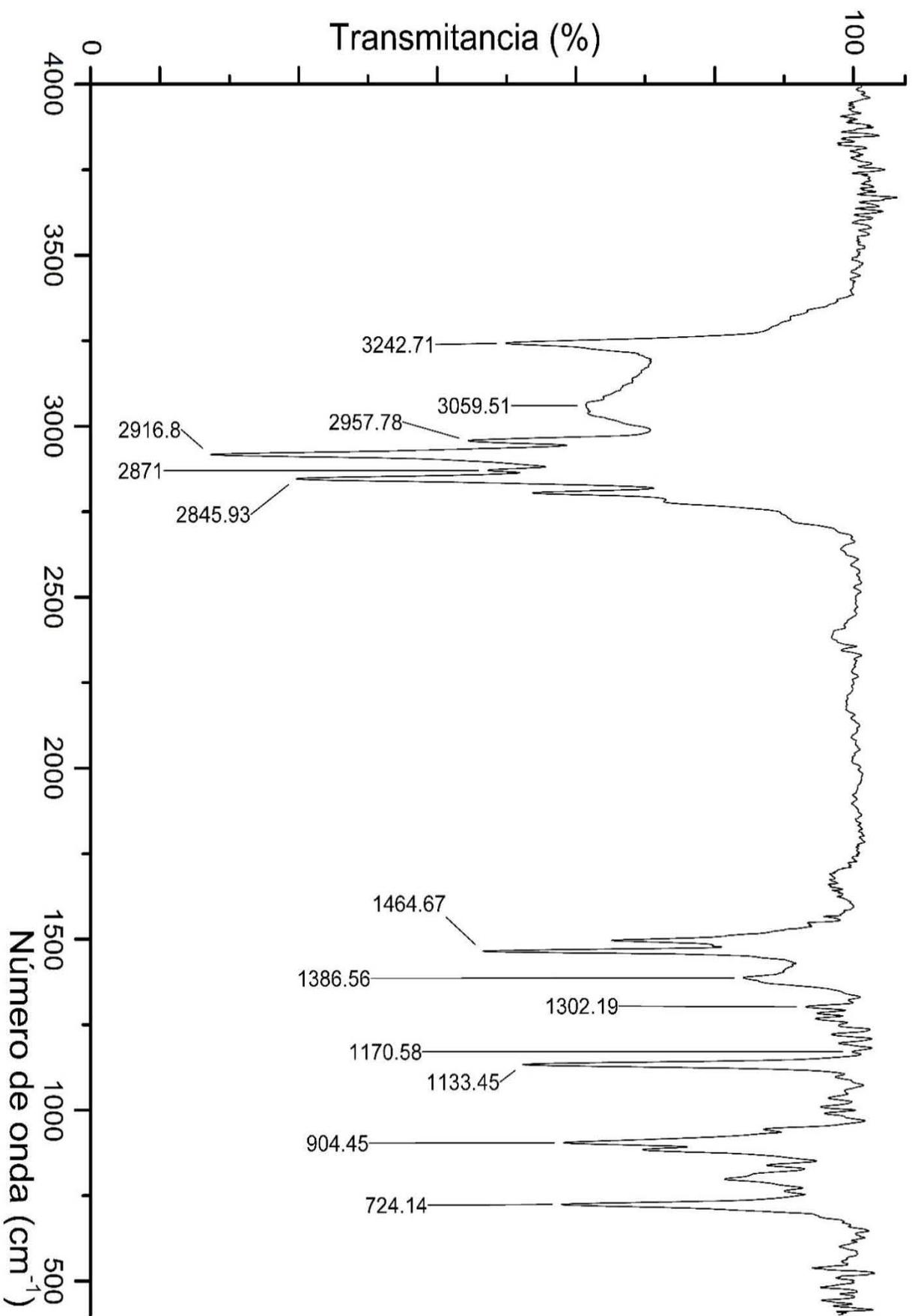


Figura 6. Espectro de IR (4000-400) cm⁻¹ de la N,N'-bis(dodecil)etilendiamina **1a** en KBr

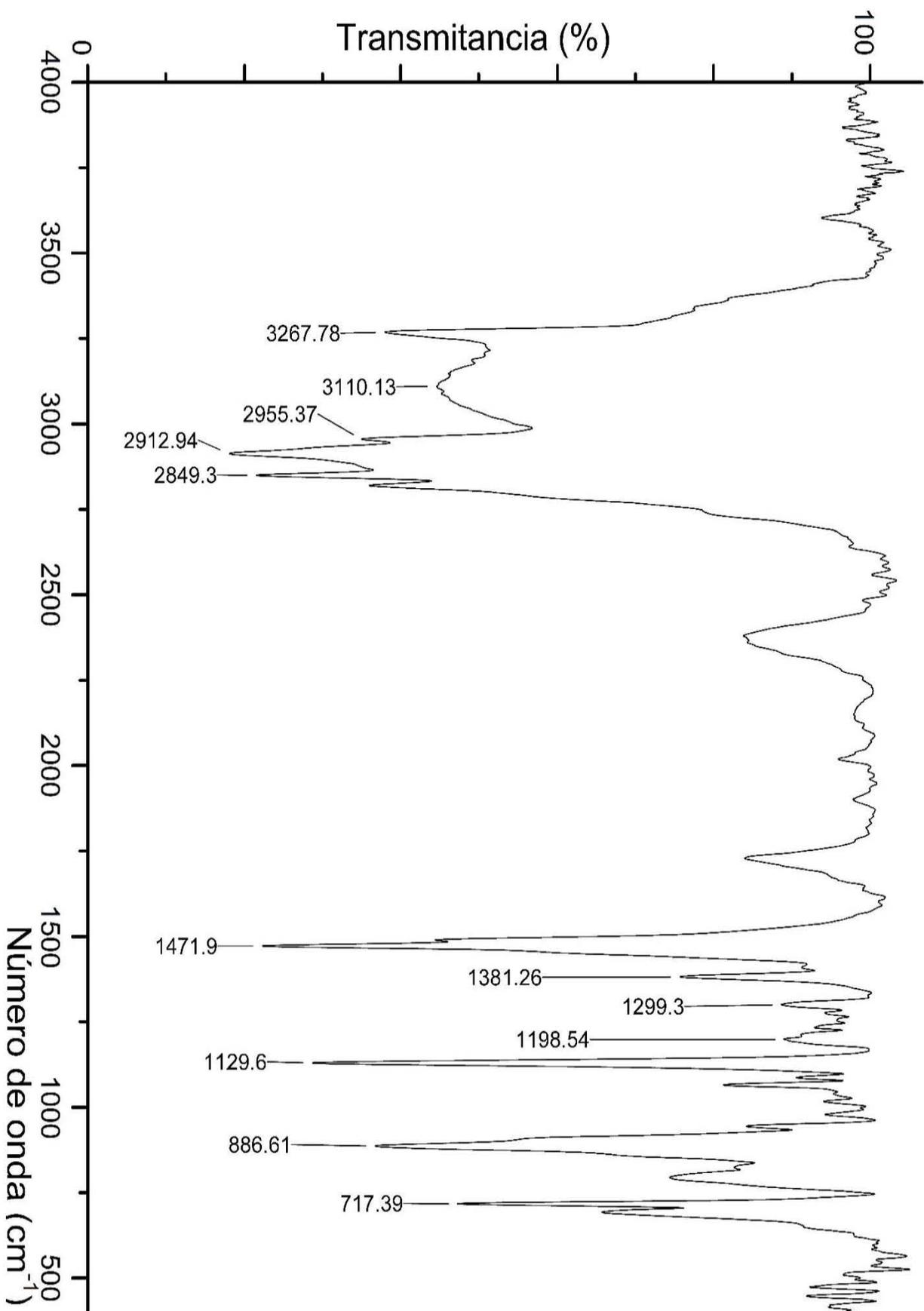


Figura 7. Espectro de IR (4000-400) cm⁻¹ de la N,N'-bis(hexadecil)etilendiamina **1b** en KBr

Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

La interpretación de los espectros se hizo considerando tres tipos interrelacionados de información, como la integración de las señales de los picos; el acoplamiento spin-spin para cada señal de ^1H que da sustento al concepto de multiplicidad, representado por la fórmula $m = 2n+1$, donde n es el número de protones presentes en los átomos de carbono vecinos; y el desplazamiento químico de cada señal comparándolo con valores previamente reportados en tablas como las que se encuentran en el libro de Silverstein y colaboradores,⁵⁴ que indican el intervalo en que se esperan las señales correspondientes a cada grupo funcional, valores que hemos colocado en negrillas en los encabezados de las columnas, también se hizo uso de artículos⁵³ para la asignación de los picos de las diaminas N,N' -bis(sustituyente)etilendiaminas **1a** y **1b**, cuya asignación se muestra en la tabla 5.1 y los espectros se muestran en las figuras 8 y 9.

Las abreviaturas utilizadas para las multiplicidades de las señales observadas son las siguientes: s = singulete, t = triplete, c = cuarteto, q= quinteto, sx =sexteto, m = multiplete.

Tabla 5.1 Valores de desplazamiento[§], multiplicidades y números de integración de ^1H para las diaminas N,N' -bis(sustituyente)etilendiaminas **1a** y **1b**

	N-(CH₂)₂-N	NH-R† 3.0-0.5 ppm	N-CH₂-...-CH₃ ≈2.5 ppm	N-CH₂-...-CH₃ ≈0.87 ppm	Otras señales
1a	2.71 (s, 2H)	1.66 (s, ancha)	2.60-2.57 (t, 2H)	0.90-0.86 (t, ≈3H)	-CH ₂ -CH ₂ -(CH ₂) ₉ -CH ₃ 1.51-1.44 (q, ≈2H) -CH ₂ -CH ₂ -(CH ₂) ₉ -CH ₃ 1.26 (s, ≈18H)
1b	2.71 (s, 2H)	1.62 (s, ancha)	2.61-2.57 (t, 2H)	0.90-0.86 (t, ≈3H)	-CH ₂ -CH ₂ -(CH ₂) ₁₃ -CH ₃ 1.51-1.44 (q, ≈2H) -CH ₂ -CH ₂ -(CH ₂) ₁₃ -CH ₃ 1.26 (s, ≈26H)

[§] desplazamientos relativos a SiMe₄ ($\delta=0$, ppm)

N-(CH₂)₂-N

La primera columna de la tabla 5.1 muestra las señales de los dos metilenos pertenecientes al fragmento de la etilendiamina, observándose un singulete para ambas diaminas **1a** y **1b**, indicando que ambos metilenos poseen el mismo ambiente químico, debido a que nuestros compuestos son simétricos, estas señales también muestran un desplazamiento químico de 2.71 ppm y una integración de 2 para ambas diaminas **1a** y **1b**. Esta señal es el principal indicador que sugiere la exitosa síntesis de nuestras diaminas **1a** y **1b** debido a que no la poseen sus precursoras las respectivas aminas primarias.

NH-R

La posición de esta señal cuya principal característica que la hace fácilmente identificable es su anchura del pico, tiene un desplazamiento químico que puede variar dentro del intervalo de 3.5-0.5 ppm debido a la presencia de puentes de hidrógeno y a la velocidad de intercambio del protón del nitrógeno con el disolvente,⁵⁴ en nuestros espectros esta señal aparece en 1.66 ppm para la diamina **1a** y en 1.62 ppm para la diamina **1b**

N-CH₂- ···-CH₃

La señal de este metileno perteneciente a la cadena del alquilo, cuyo desplazamiento químico es de 2.60-2.57 ppm para **1a** y de 2.61-2.57 ppm para **1b**, se ubican cerca del valor esperado de ≈2.5 ppm que es el valor reportado en la literatura,⁵⁴ presentando una multiplicidad de un triplete, debido a que se acopla con los protones del metileno vecinal (n=2) y presentando una integración de 2 para ambos compuestos.

N-CH₂-····-CH₃

La señal perteneciente a este metilo terminal de la cadena alquílica, cuyo desplazamiento químico es de 0.98-0.86 ppm para ambas diaminas **1a** y **1b**, se ubican cerca del valor esperado de ≈0.87 ppm, presentando una multiplicidad de un triplete debido a que se acopla con los protones del metileno vecinal (n=2), es de notar que la integración de esta señal resulta aproximadamente de 3H en ambas diaminas.

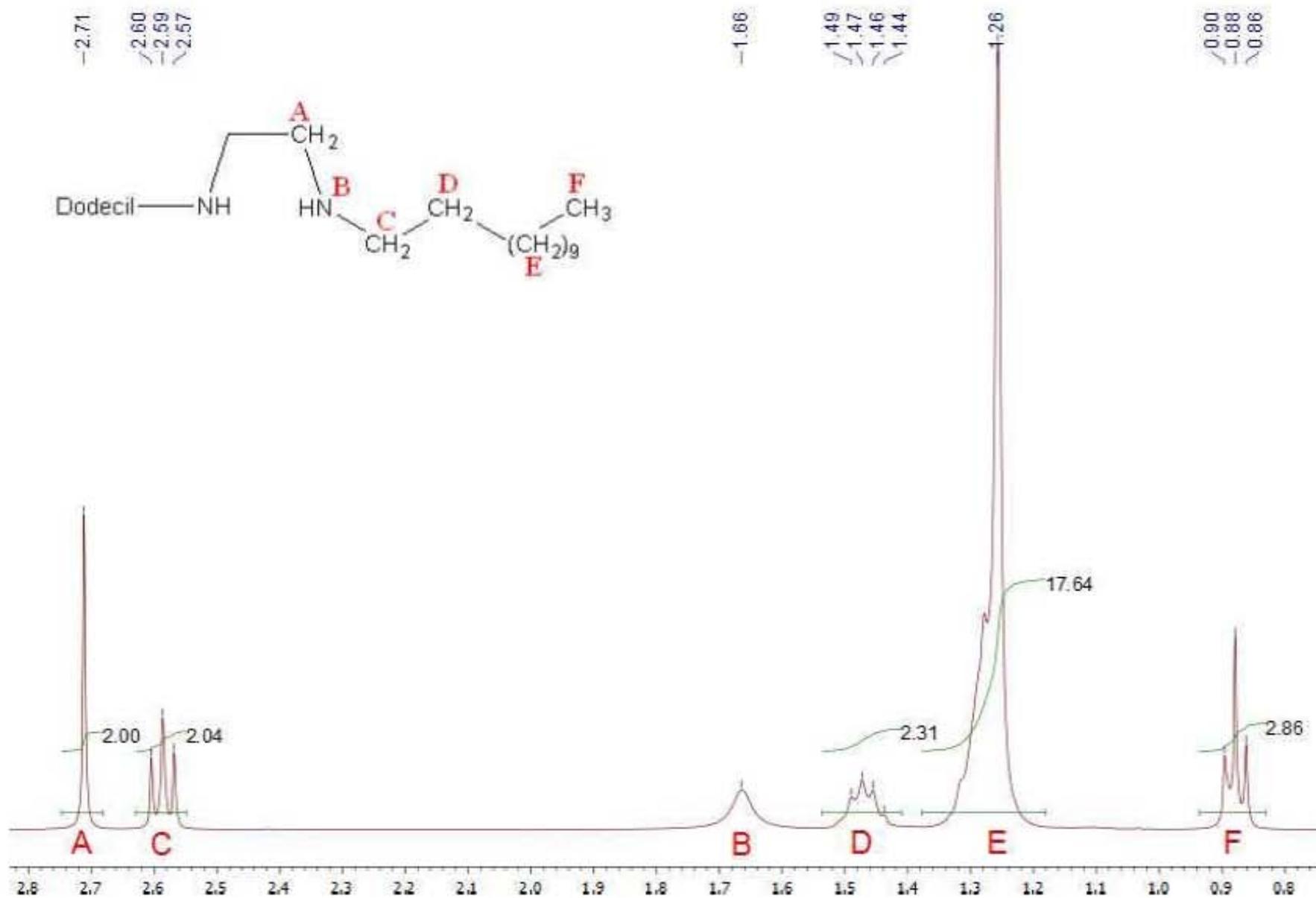


Figura 8. Espectro de ¹H para el compuesto *N,N'*-bis(dodecil)etilendiamina **1a** en CDCl₃; SiMe₄ = 0; 400 MHz; 25 °C

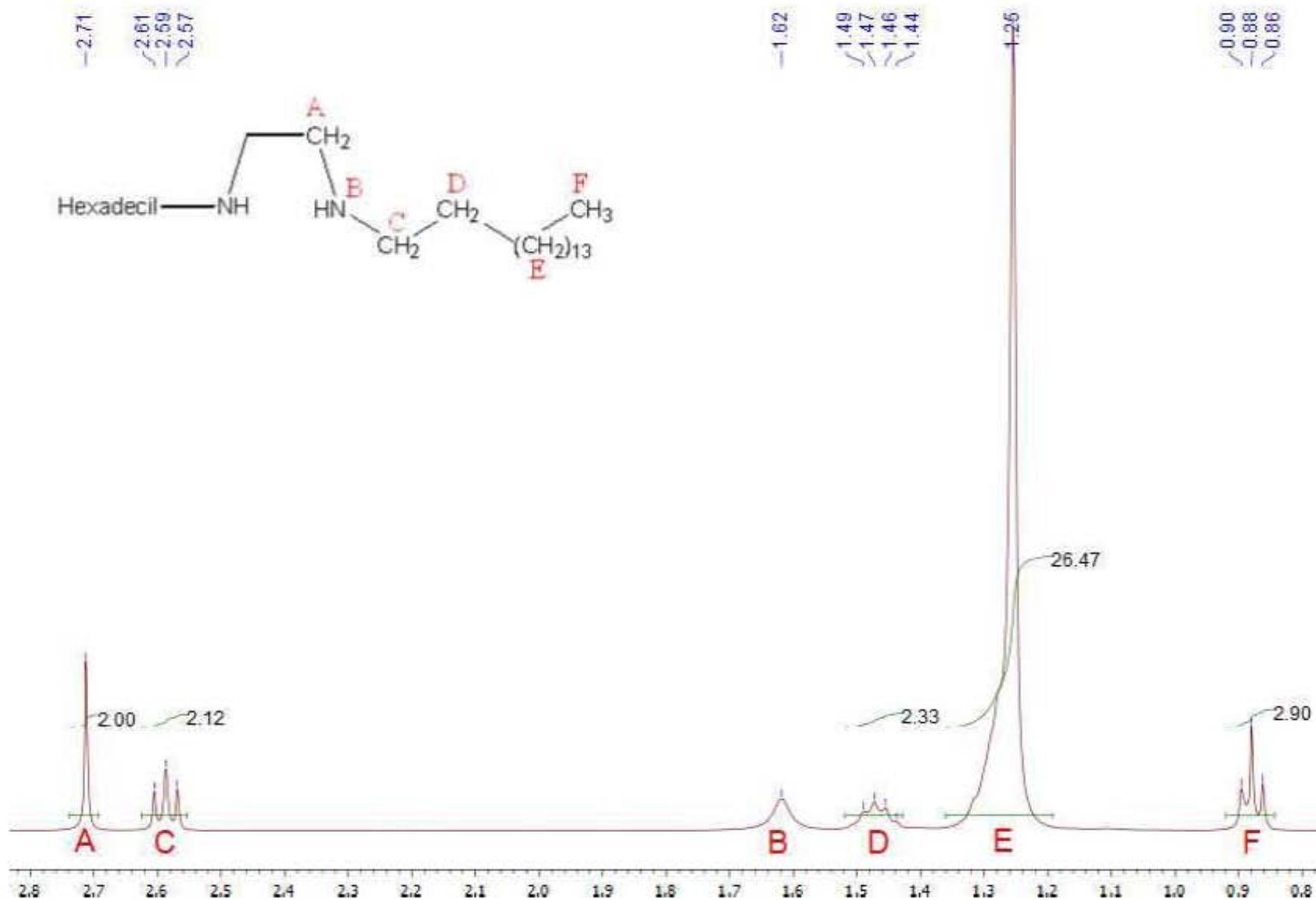
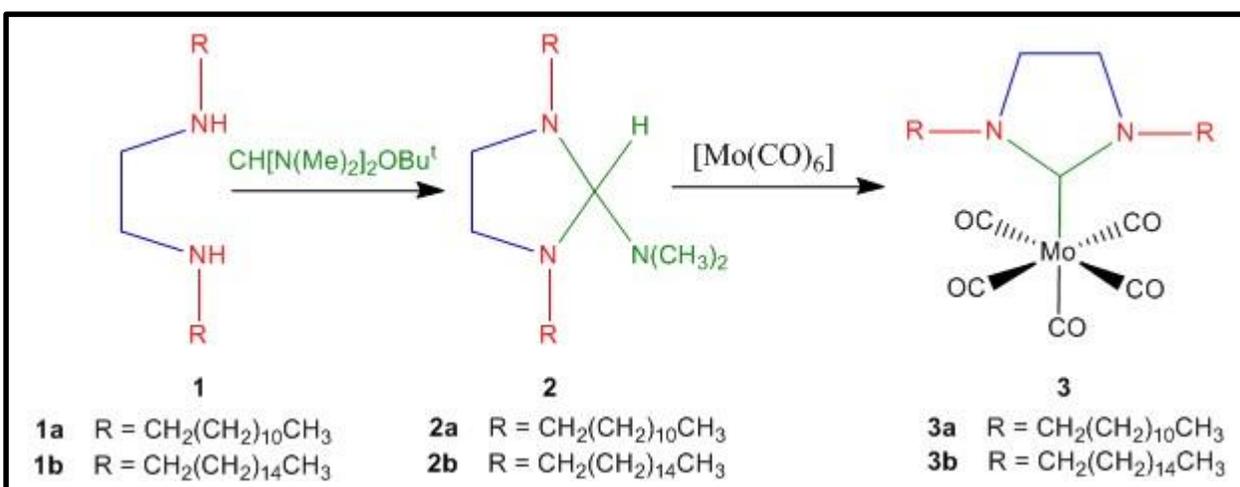


Figura 9. Espectro de ¹H para el compuesto *N,N'*-bis(hexadecil)etilendiamina **1b** en CDCl₃; SiMe₄ = 0; 400 MHz; 25 °C

Pentacarbonil (1,3-di(substituyente)imidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0)

Las *N,N'*-bis(substituyente)etilendiaminas **1a** y **1b** experimentan una reacción de ciclación con el reactivo de Brederick $\text{CH}[\text{N}(\text{Me})_2]_2\text{O}^t\text{Bu}$, formando las ortoamidias: 2-dimetilamino-1,3-didodecilimidazolidina **2a** y 2-dimetilamino-1,3-dihexadecilimidazolidina **2b**, nuestros intentos por aislarlas fallaron debido a que son muy reactivas, por lo que decidimos utilizarlas sin caracterizar como precursoras⁴⁸ para la elaboración de complejos metal-NHC, cosa que corroboramos al obtener los complejos **3a** y **3b**. (ver esquema 6)

Los compuestos **2a** y **2b** al calentarse sufren una α -eliminación en el carbono C-2 (carbono precarbénico), creando el carbeno N-Heterocíclico libre respectivo, el cual reaccionará directamente con el hexacarbonilo de Molibdeno (0) al sustituir un ligante carbonilo,⁹ obteniéndose los compuestos pentacarbonil (1,3-didodecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) **3a** (sólido blanco cristalino, P. fus.: 39-40 °C, 17.70 %) y pentacarbonil (1,3-dihexadecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) **3b** (sólido amarillo claro, P. fus.: 60-61°C, 7.03 %), compuestos que no se encuentran reportados en la literatura.



Esquema 6. Ruta sintética seguida para la obtención de los compuestos pentacarbonil (1,3-didodecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) **3a** y pentacarbonil (1,3-dihexadecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) **3b** a partir de las diaminas **1a** y **1b** respectivamente.

Espectroscopía Infrarroja

Las diaminas *N,N'*-bis(dodecil)etilendiamina **1a** y *N,N'*-bis(hexadecil)etilendiamina **1b** son precursoras de los compuestos **3a** y **3b**, respectivamente, observándose la conservación de algunas señales en los espectros de infrarrojo, como las del grupo metilo y metileno y la vibración del enlace C-N (1250-1020 cm⁻¹, **vC-N**). Otras vibraciones como se espera desaparecen, como las asignadas al puente de hidrógeno y las vibraciones del grupo amina (3350-3310 cm⁻¹, **vN-H**), y otras nuevas vibraciones aparecen, como las relacionadas a los carbonilos (**vCO**) y al enlace N-C-N (1510-1480 cm⁻¹, **vCN₂**) del anillo de imidazolidina que contiene al carbono carbénico. Todos los valores reportados en la literatura (en negrillas) y los asignados por nosotros, para cada tipo de vibración y para cada tipo de enlace, se muestran en las tablas 6.1, 6.2 y 6.3.

Grupo metilo y metileno, vibraciones C–H.

A continuación se muestran los valores de vibración reportados y que hemos asignado al grupo metilo y metileno para los compuestos **3a** y **3b**.

Tabla 6.1 Vibraciones de alargamiento (**v**) para el enlace C–H.

Compuesto	2962 cm ⁻¹	2872 cm ⁻¹	2926 cm ⁻¹	2853 cm ⁻¹
	v_{as}CH₃	v_sCH₃	v_{as}CH₂	v_sCH₂
3a	2956.3s	---*	2921.6vs	2852.2vs
3b	2953.9m	2872.5m	2917.3vs	2849.8vs

* La señal del metilo se traslapa con la vibración de estiramiento simétrico del metileno (v_sCH₂).

Tabla 6.2 Vibraciones de tijera (**δ**), oscilación (**ρ**), torsión (**r**) y abanico (**ω**) para el enlace C–H.

Compuest	1450 cm ⁻¹	1375 cm ⁻¹	1465 cm ⁻¹	720 cm ⁻¹	1350-1150 cm ⁻¹
o	δ_{as}CH₃	δ_sCH₃	δ_sCH₂	ρCH₂	ωCH₂ y rCH₂
3^a	1452.6m	1372.6w	1462.7m	724.6m	1314.7-1172.5 [±] w
3b	1452.6m	1372.1w	1467.6m	722.2m	1316.2-1171.1 [±] w

[±] Una serie de bandas en esta región es característico de muestras sólidas y de cadena larga.

Tanto los valores de vibración reportados y como los observados correspondiente a cada grupo funcional son muy cercanos sugiriendo la presencia del grupo metileno y metilo en nuestros compuestos, también se puede apreciar la similitud de estos valores con los observados para las diaminas *N,N'*-bis(sustituyente)etilendiaminas **1a** y **1b** (tablas 4.1 y 4.2), sugiriendo que se encuentran presentes en nuestros complejos.

Grupo amina, vibración C–N

Como esperábamos, no se observaron vibraciones correspondientes al enlace N–H, únicamente se observa la vibración de estiramiento ($1250-1020\text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{C-N}$) para el enlace C–N cuyos valores son de $1127.2\text{ cm}^{-1}(\text{w})$, para el compuesto **3a** y de $1127.2\text{ cm}^{-1}(\text{w})$ para el compuesto **3b**, lo que nos sugiere que ambos compuestos poseen aminas terciarias.

Vibraciones de enlace CO y CN₂

Entre las nuevas vibraciones que se observan en nuestros compuestos **3a** y **3b** se encuentran las pertenecientes a los carbonilos CO y a los enlaces (CN₂) del anillo de imidazolidina que contiene al carbono carbénico.

Tabla 6.3 Vibraciones de alargamiento (ν) para los carbonilos y los enlaces N–C–N

Compuesto	2100-1800 cm^{-1}	1510-1480 cm^{-1}
	νCO	νCN_2
3a	2061.5s (A ₁); 1979.6s (B ₂); 1939.1s (E); 1897.6s (A ₁)	1484.0m
3b	2062.5s (A ₁); 1981.5s (B ₂); 1948.2s (E); 1903.4s (A ₁)	1484.4m

Las asignaciones de los modos vibracionales para las vibraciones de alargamiento de los carbonilos (νCO) se hicieron conforme a la literatura.⁶⁰

Vibración CN₂

La formación de nuestros complejos queda sugerida por la presencia de la vibración de estiramiento (**vCN₂**), presente en los compuestos **3a** (1484.0 cm⁻¹) y **3b** (1484.4 cm⁻¹), vibración que comprende al carbono carbénico y que se encuentran dentro del intervalo informado en la literatura⁴⁴ de 1510–1480 cm⁻¹ para los complejos monosustituidos [Mo(CO)₅L^R], además los valores obtenidos experimentalmente se encuentran muy cercanos al valor promedio, 1487.7 cm⁻¹, para los compuestos del mismo tipo reportados en la tabla 2.1 (página 22).

Vibraciones CO

La vibración fundamental de estiramiento de los carbonilos (**vCO**) para el hexacarbonilo de molibdeno [Mo(CO)₆] se observa como una señal sencilla⁵⁵ ubicada en 2000 cm⁻¹, nuestros complejos [Mo(CO)₅L^R] donde R = (CH₂)₁₁CH₃ (**3a**) y (CH₂)₁₅CH₃ (**3b**) poseen simetría local C_{4v} por lo que se esperan observar 3 bandas de estiramiento³⁸ activas en IR para los carbonilos (2A₁ + E), sin embargo, experimentalmente se aprecian 4 bandas (ver figuras 10 y 11) la cuarta banda (B₁) que solo es activa en Raman para esta simetría, se hace visible en IR porque hay un acoplamiento mecánico⁵⁹ entre los modos vibracionales de los carbonilos y los modos vibracionales del ligante L^R cuya simetría local es C_{2v} en ambos casos y porque la estructura del ligante L^R hace imposible para la molécula tener una simetría C_{4v} perfecta.⁶⁰

La presencia de las múltiples bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento de los carbonilos (**vCO**) en la región esperada⁶¹ de 2100–1800 cm⁻¹, sugiere que se efectuó la sustitución de un carbonilo por nuestro ligante NHC, que al ser fuerte donador σ y pobre aceptor π ⁴⁴ provoca el aumento de la densidad electrónica en el molibdeno, que se encuentra en un estado de oxidación bajo (0) y que permite la retrodonación de esa densidad electrónica a los ligantes CO enlazados que son buenos aceptores π y relativamente pobres donadores σ , debilitando al enlace C-O que se encuentra posición trans al NHC, desplazando su vibración a longitudes de onda más grandes.⁵⁶

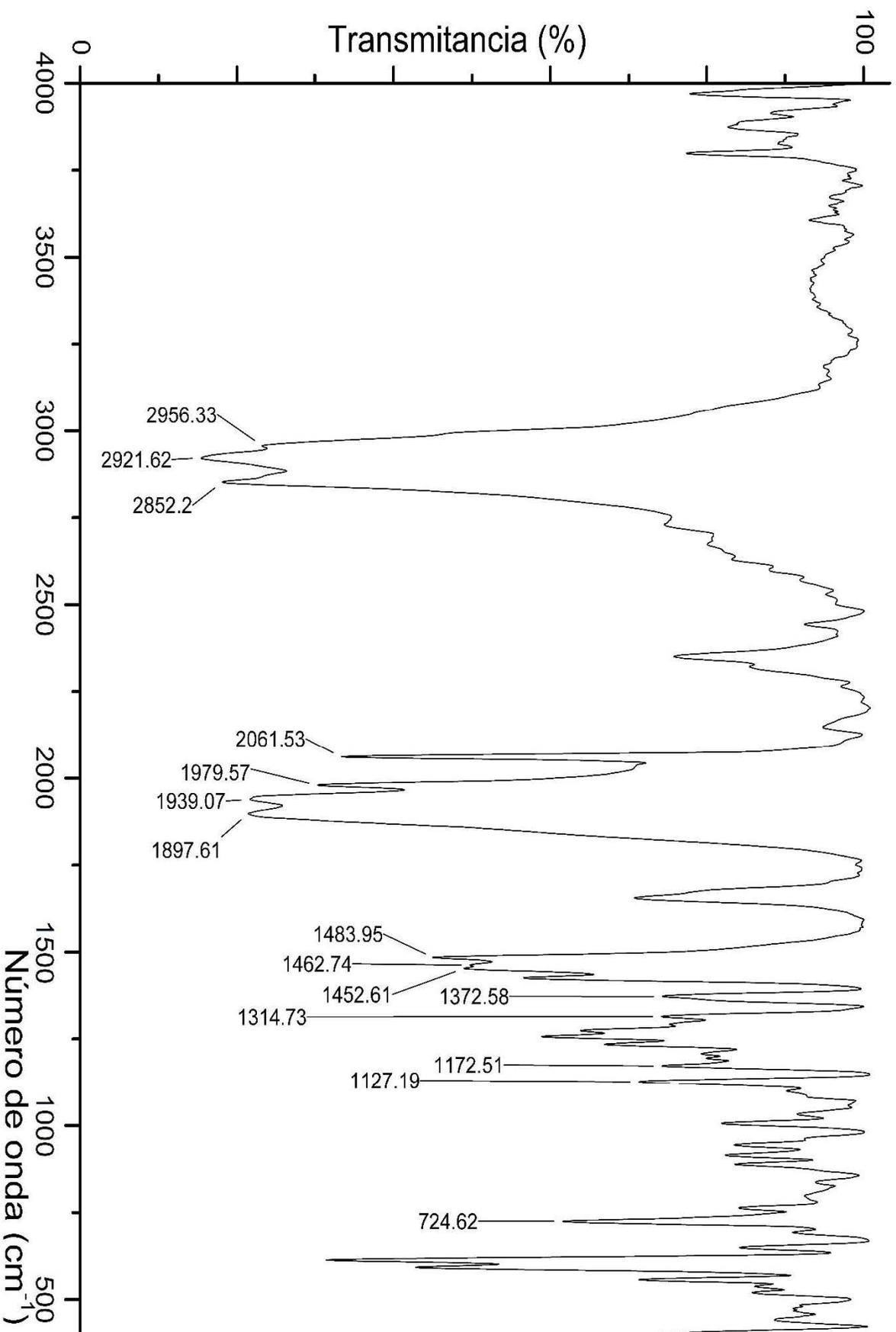


Figura 10. Espectro de IR (4000-400) cm^{-1} del pentacarbonil (1,3-didodecylimidazolidin-2-ylideno) molibdeno (0) **3a** en KBr

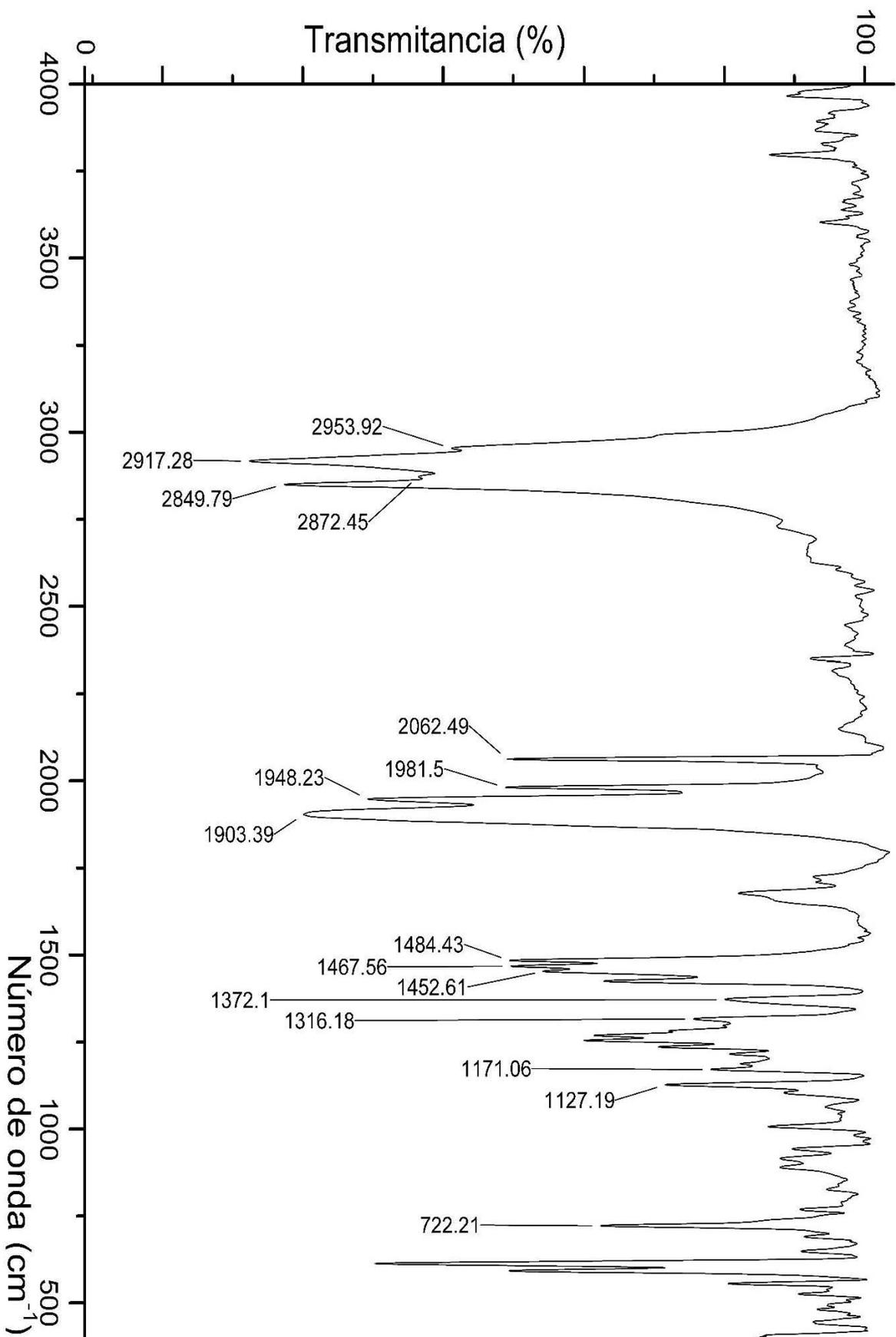


Figura 11. Espectro de IR (4000-400) cm^{-1} del pentacarbonil (1,3-dihexadecylimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) **3b** en KBr

Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

Las asignaciones para los compuestos **3a** y **3b** se muestran en la tabla 7.1

Tabla 7.1 Valores de desplazamiento[§], multiplicidades y números de integración de ^1H para los complejos pentacarbonil (1,3-disustituyenteimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) **3a** y **3b**.

	$\text{N-(CH}_2\text{)}_2\text{-N}$ $\bar{x} = 3.52$ ppm	NH-R 3.0-0.5 ppm	$\text{N-CH}_2\text{-}\cdots\text{-CH}_3$ ≈ 2.5 ppm	$\text{N-CH}_2\text{-}\cdots\text{-CH}_3$ ≈ 0.87 ppm	Otras señales
3a	3.52 (s, 2H)	-----	3.70-3.66 (t, 2H)	0.89-0.85 (t, 3H)	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH}_3$ 1.63-1.55 (q, $\approx 2\text{H}$) $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH}_3$ 1.31-1.25 (s, $\approx 18\text{H}$)
3b	3.52 (s, 2H)	-----	3.71-3.67 (t, 2H)	0.90-0.86 (t, $\approx 3\text{H}$)	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{13}\text{-CH}_3$ 1.64-1.56 (q, $\approx 2\text{H}$) $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{13}\text{-CH}_3$ 1.32-1.26 (s, $\approx 26\text{H}$)

[§] desplazamientos relativos a SiMe_4 ($\delta=0$, ppm)

s = singulete, t = triplete, c = cuarteto, q = quinteto, sx = sexteto, m = multiplete.

$\text{N-(CH}_2\text{)}_2\text{-N}$

La primera columna de la tabla 7.1 muestra las señales de los dos metilenos pertenecientes a la columna del ligante NHC, cuya construcción se hizo a partir de sus diaminas respectivas, observándose un singulete que indica que ambos metilenos poseen el mismo ambiente químico, debido a que nuestros ligantes son simétricos, estas señales también muestran un desplazamiento químico de 3.52 ppm y un valor de integración que es de 2 para ambos complejos, **3a** y **3b**. Los valores de desplazamiento químico concuerdan con los reportados en la literatura (ver tabla 2.2, página 23).

Ausencia de NH-R

La ausencia de esta señal que aparece en el intervalo de 3.5-0.5 ppm, como se esperaba para los complejos **3c** y **3d**, ocurre debido a la formación de los enlaces N-C-N del anillo de

imidazolidina que contiene al carbono carbénico, observación que se corrobora con la información de IR de la presencia de una amina terciaria y que nos sugiere que obtuvimos los ligantes NHC deseados para ambos complejos. Ver figuras 12 y 13.

N-CH₂- ···-CH₃

La señal de este metileno perteneciente a la cadena del alquilo, cuyo valores de desplazamiento químico es de: 3.70-3.66 ppm para el complejo **3a** y de 3.71-3.67 ppm para el complejo **3b**, se ubican cerca del valor esperado de ≈ 2.5 ppm que es el valor reportado en la literatura,⁵⁴ con multiplicidad de un triplete debido a que se acopla con los protones del metileno vecinal ($n=2$), presentado una integración de 2 para ambos compuestos.

N-CH₂-····-CH₃

La señal perteneciente a este metilo terminal de la cadena alquílica cuyo valor de desplazamiento químico es de 0.89-0.85 ppm para el compuesto **3a** y de 0.90-0.86 ppm para el compuesto **3b**, se ubican cerca del valor esperado de ≈ 0.87 ppm, cuya multiplicidad es de un triplete debido a que se acopla con los protones del metileno vecinal ($n=2$), la integración de esta señal resulta aproximadamente de 3H.

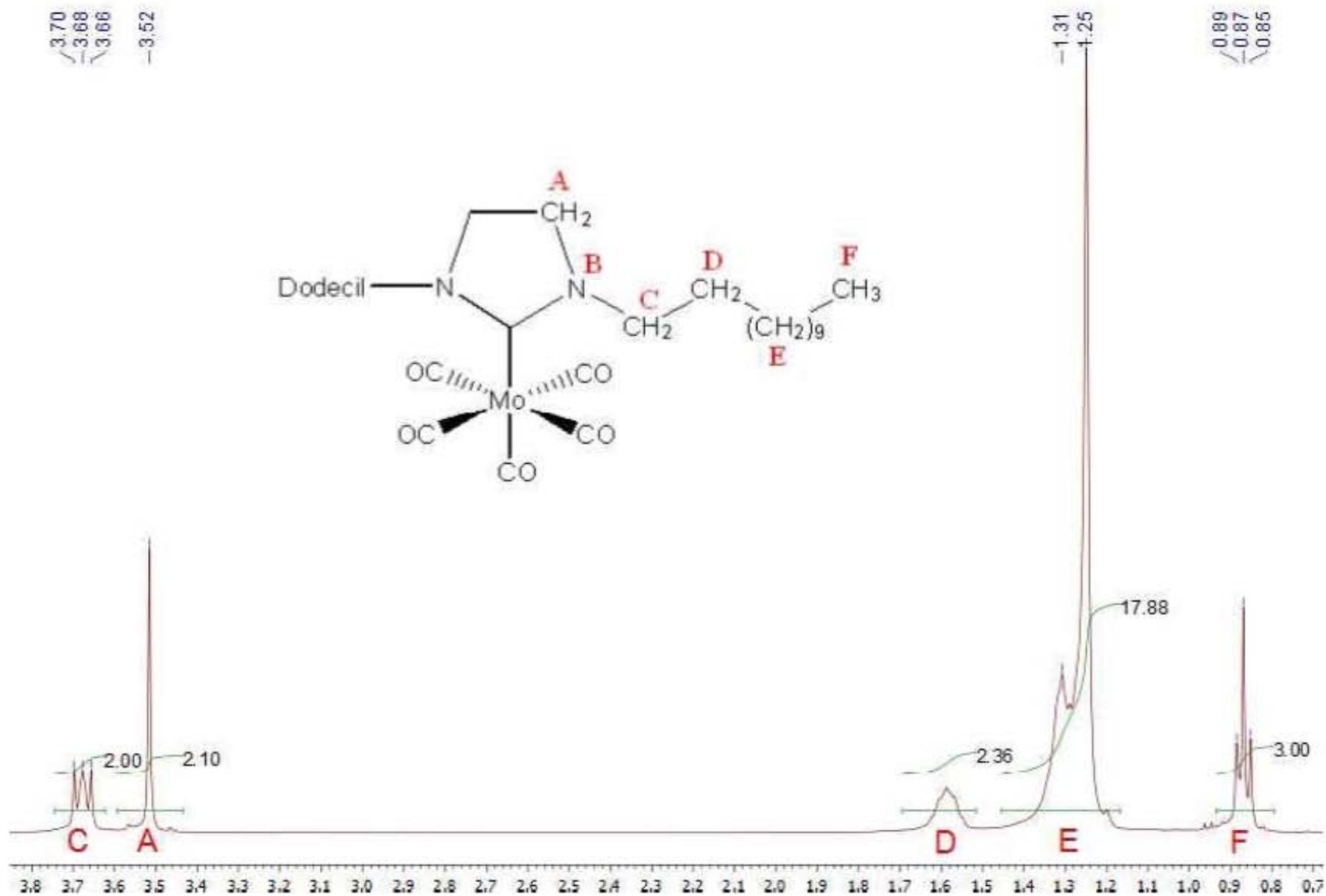


Figura 12. Espectro de ¹H para el compuesto pentacarbonil (1,3-didodecylimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) **3a** en CDCl₃; SiMe₄ = 0; 400 MHz; 25 °C

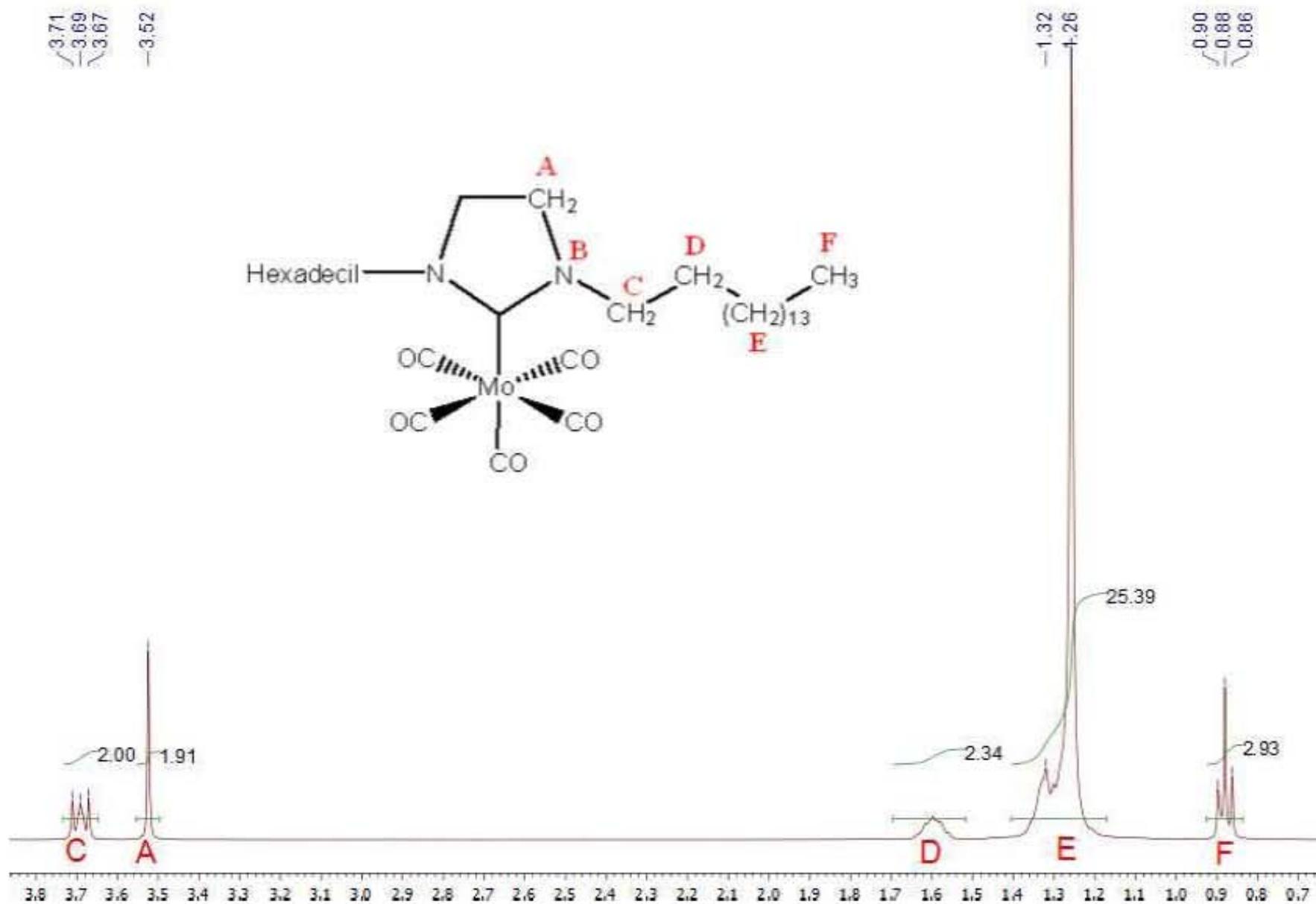


Figura 13. Espectro de ^1H para el compuesto pentacarbonil (1,3-dihexadecylimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) **3b** en CDCl_3 ; $\text{SiMe}_4 = 0$; 400 MHz; 25 °C

Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

La interpretación de los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **3a** y **3b** el cual es la prueba espectroscópica más útil,⁵¹ para la dilucidación de los complejos tipo $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}^{\text{R}}]$, se hizo considerando los desplazamiento químicos reportados en la literatura para este tipo de compuestos con diferentes sustituyentes R (ver tabla 2.3, página 24), cuyos valores promedio son resaltados en negrillas en los encabezados de cada columna, toda la interpretación queda resumida en la tabla 8.1

Tabla 8.1 Señales de desplazamiento[‡] de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **3a** y **3b**.

	C_{carb} $\bar{x}=214.9$ ppm	CO Ecuat.	CO Axial	N-(CH ₂) ₂ -N 55-15 ppm	N-CH ₂ -...-CH ₃ 55-15 ppm	N-(CH ₂) _x -CH ₃ 30-9 ppm	N-(CH ₂) _x -CH ₃ 55-15 ppm
3a	214.92	206.57	212.19	52.37	48.22	14.14	31.94-22.72
3b	214.99	208.56	212.15	52.35	48.20	14.14	31.94-22.71

[‡] Relativos a SiMe₄ ($\delta=0$, ppm)

x toma el valor de 11 para el compuesto **3a** y de 15 para el compuesto **3b**

Las señales para el carbono carbénico (C_{carb}) y los carbonilos axial y ecuatoriales son fácilmente identificables, debido a que su intensidad de emisión es menor en comparación con los picos que aparecen en el intervalo de 53-14 ppm, relacionados con los alcanos, esta diferencia de intensidades ocurre por el Efecto Nuclear Overhauser⁵⁴ (NOE), que exalta la intensidad de las señales de los átomos de carbono 13 que contienen uniones con átomos de hidrógeno, dentro de estas tres señales que aparecen por arriba de 205 ppm, la asignación para el carbono carbénico se hizo por comparación con los desplazamientos químicos reportados en la literatura para este átomo enlazado al molibdeno (ver tabla 2.3, página 24) cuyo valor promedio es de 214.9 ppm y que concuerda con los observados en nuestros espectros.

La asignación de los dos picos restantes que aparecen por arriba de 205 ppm se hizo en base a su intensidad cuya relación viene reportada en la literatura,⁵⁰ que para los carbonilos ecuatoriales la intensidad es 4 veces mayor en comparación con el único carbonilo axial en posición trans al carbono carbénico, relación que concuerda con los picos observados en nuestros espectros, sin embargo nuestros desplazamientos químicos son distintos a los reportados para los complejos de molibdeno $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}^{\text{R}}]$, debido a que en nuestros espectros primero observamos los carbonilos ecuatoriales (206.6 ppm **3a** y **3b**) y

posteriormente el carbonilo axial (212.2 ppm **3a** y **3b**), cuyo desplazamiento se aproximan más a los complejos de tungsteno (ver tabla 2.3, página 24), indicando que el carbonilo trans al carbono carbénico posee menor densidad electrónica en comparación con los carbonilos ecuatoriales, que es contrario a lo que esperaríamos debido a que en general los ligantes NHC al ser buenos donadores σ pero pobres aceptores π ,⁴⁴ entonces nuestro ligante debería de enriquecer al carbonilo en posición trans por retrodonación π , lo que ocasionaría que el orden del desplazamiento de las señales debería de ser al revés.

En general los valores de los desplazamientos químicos observados para el carbono carbénico (C_{carb}) y los carbonilos axial y ecuatoriales en nuestros espectros se encuentran cerca del intervalo reportado por Lappert⁴⁴ de 230--210 ppm, para los complejos de $[Mo(CO)_5L^R]$, sugiriéndonos que se logró exitosamente la obtención de los compuestos **3a** y **3b**.

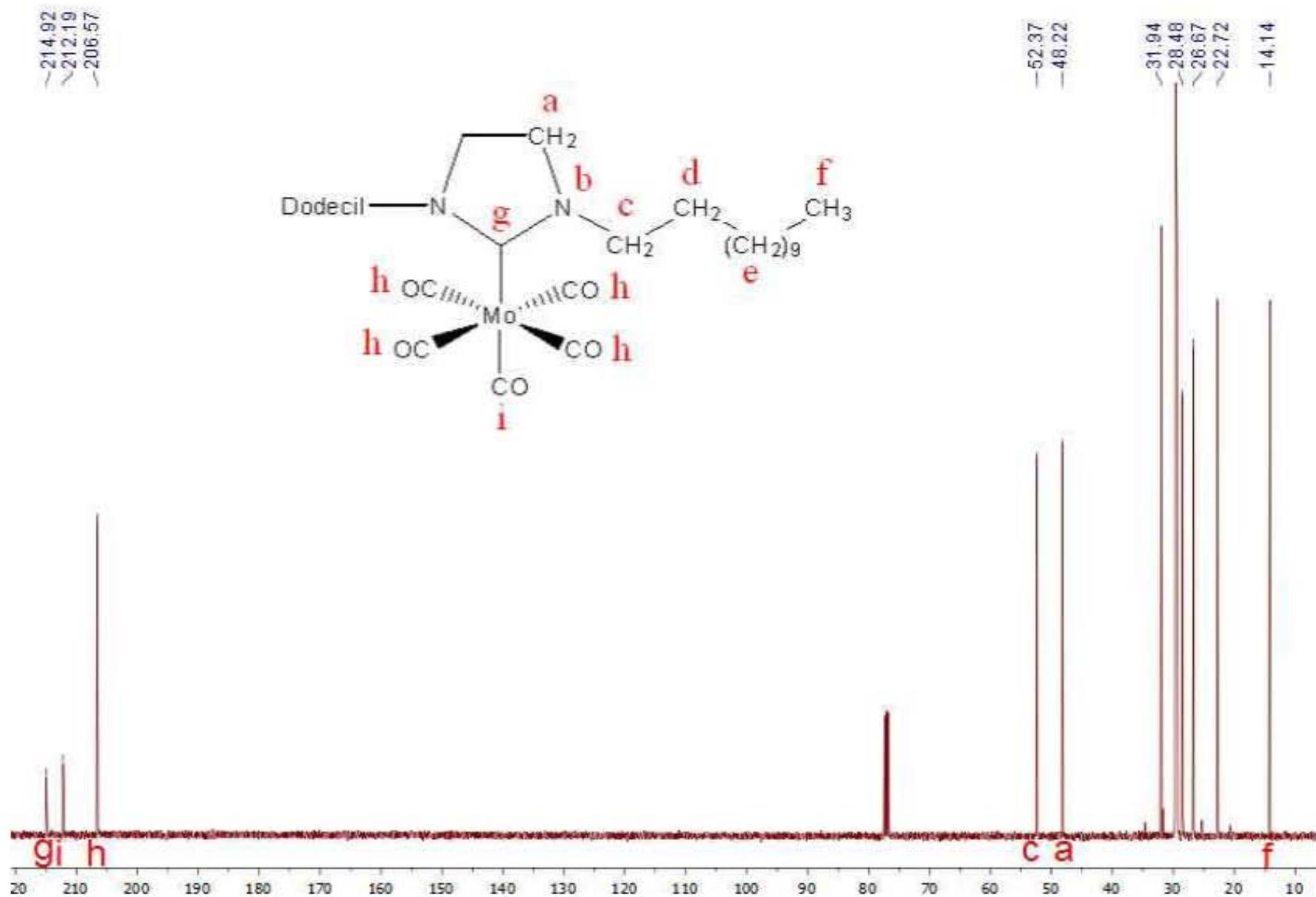


Figura 14. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto pentacarbonil (1,3-didodecilimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) **3a** en CDCl_3 ; $\text{SiMe}_4 = 0$; 400 MHz; 25 °C

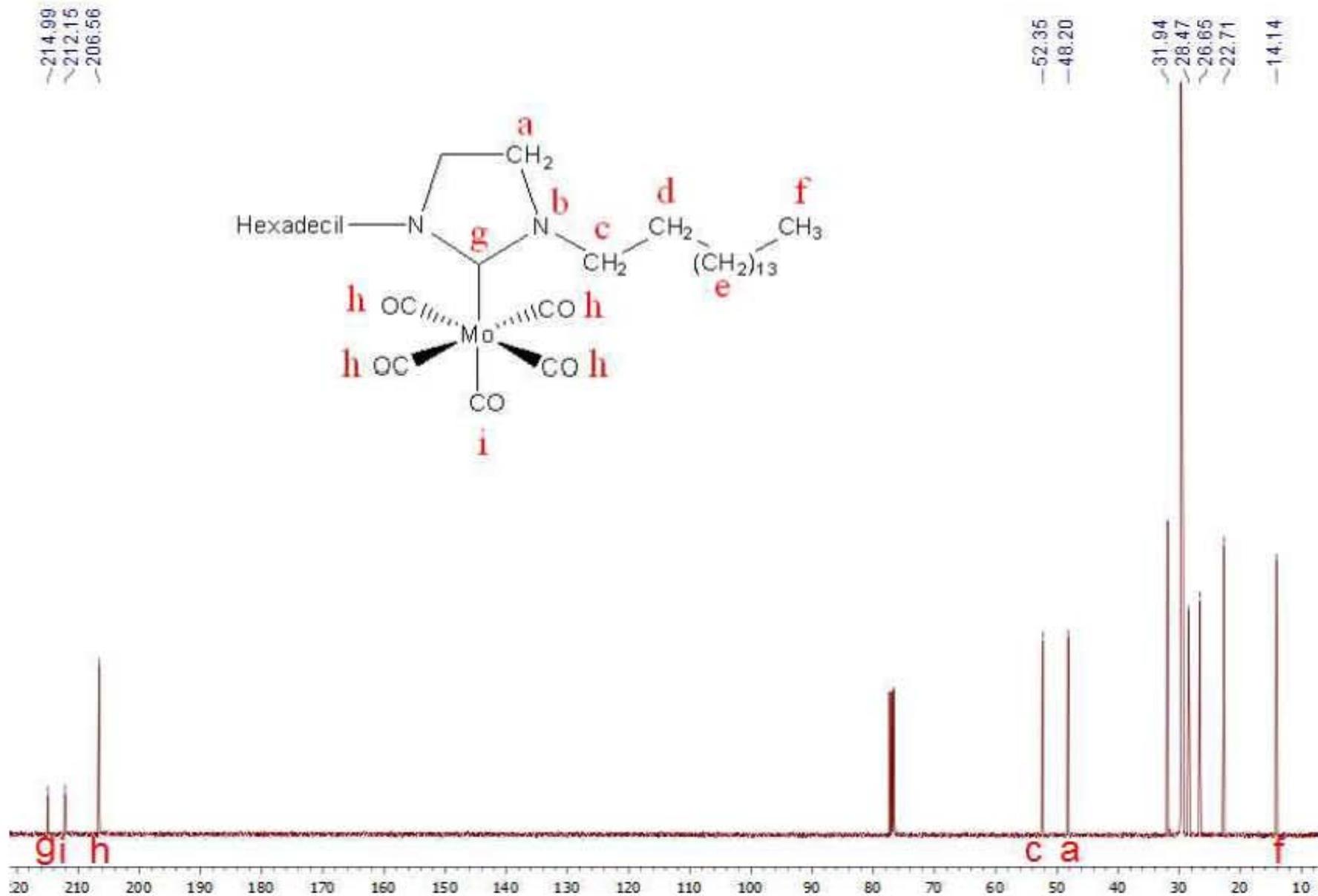


Figura 15. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto pentacarbonil (1,3-dihexadecylimidazolidin-2-ilideno) molibdeno (0) **3b** en CDCl_3 ; $\text{SiMe}_4 = 0$; 400 MHz; 25 °C

CONCLUSIONES

Podemos afirmar que la obtención de los compuestos **3a**, **3b**, **1a** y **1b** se logró exitosamente en base a las siguientes observaciones:

1) Las propiedades físicas de los productos fueron diferentes a las propiedades físicas de sus precursores o materias primas.

2) El análisis por IR mostró la presencia de distintos grupos funcionales clave en nuestros productos, como las aminas secundarias en los compuestos **1a** y **1b**, que los hace diferentes de su materia prima. Para los compuestos **3a** y **3b**, se observó la presencia de aminas terciarias, así como la aparición de las vibraciones de enlace (νCN_2), que contiene al carbono carbénico y de (νCO), perteneciente a los carbonilos, sugiriéndonos la obtención de los complejos **3a** y **3b**.

3) El análisis de RMN de ^1H complementó lo anteriormente observado, al mostrar la presencia del fragmento $[\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}]$ para las diaminas secundarias **1a** y **1b**, que las hace diferentes de su materia prima. Para los compuestos **3a** y **3b** se observó la desaparición de la señal NH-R proveniente de sus precursoras la diaminas **1a** y **1b**, sugiriéndonos su exitosa obtención.

4) El análisis de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ nos mostró la presencia del carbono carbénico y de los carbonilos axial y ecuatoriales en nuestros compuestos **3a** y **3b**, observando que contrario a lo que esperábamos los carbonilos ecuatoriales poseen mayor densidad electrónica (más protegidos) en comparación con el carbonilo axial que se encuentra en posición trans al carbono carbénico (menos protegido).

5) Las nuevas ortoamidadas **2a** y **2b** no fue posible aislarlas, sin embargo, su preparación exitosa queda de manifiesto con la síntesis de los carbenos **3a** y **3b**, que no se encuentran reportados en la literatura.

6) Con la preparación de los nuevos compuestos **3a** y **3b** se pone de manifiesto la utilidad de las ortoamidas **2a** y **2b** respectivamente, como una ruta de síntesis alternativa en la preparación de carbenos *N*-heterocíclicos conteniendo sustituyentes de cadena larga. Cumpliéndose con el objetivo principal propuesto en este trabajo.

REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA

- 1) Arduengo, A. J., III; Harlow, R. L.; Kline M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- 2) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, *510*, 485-496.
- 3) Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Köcher, C.; Artus, G. R. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371-2374.
- 4) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29.
- 5) Aher S. B.; Muskawar P. N.; Thenmozhi K.; Bhagat P. R. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *81*, 408-419.
- 6) Visbal, R.; Gimeno, C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3551-3574.
- 7) Chamizo, J. A.; Morgado, J.; Alvarez, C.; Toscano, R. A. *Transition Met. Chem.* **1995**, *20*, 508-510.
- 8) Arduengo, A. J., III; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J. *Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027-11028.
- 9) Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862-892.
- 10) Tomioka, H. Approach to A Persistent Triplet Carbene. En *Carbene Chemistry: from fleeting intermediates to powerful reagents*; Bertrand G., Ed.; Marcel Dekker and FontisMedia: Netherlands, 2002; pp 103-152.
- 11) Herrmann, W. A.; Köcher, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162-2187.
- 12) Tomioka, H.; Watanabe, T.; Hirai, K.; Furukawa, K.; Takui, T.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6376-6377.
- 13) Böhm, V. P. W.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4036-4038.
- 14) Prabusankar, G.; Sathyanarayana, A.; Suresh, P.; Babu, C. N.; Srinivas, K.; Metla, B. P. R. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *269*, 96-133.
- 15) Hillier, A. C.; Sommer, W. J.; Yong, B. S.; Petersen, J. L.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2003**, *22*, 4322-4326.
- 16) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- 17) Okano, T. *Heterocycl. Commun.* **2013**, *19*, 311-326.
- 18) Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309.
- 19) Kirmse, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8798-8801.
- 20) Weskamp, T.; Schattenmann, W. C.; Spiegler, M.; Herrmann, W. A.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490-2493.

- 21) Csihony, S.; Beaudette, T. T.; Sentman, A. C.; Nyce, G. W.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1081-1086.
- 22) Naumann, S.; Dove, A. P. *Polym. Int.* **2016**, *65*, 16-27.
- 23) Song, H.; Kim, Y.; Park, J.; Kim, K.; Lee, E. *Synlett* **2016**, *27*, 477-485.
- 24) Zhukhovitskiy, A. V.; MacLeod, M. J.; Johnson, J. A. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11503-11532.
- 25) Wurtemberger-Pietsch, S.; Radius, U.; Morder, T. B. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5880-5895.
- 26) Hu, C.; Li, X.; Wang, W.; Zhang, R.; Deng, L. *Curr. Med. Chem.* **2014**, *21*, 1220-1230.
- 27) Benhamou, L.; Chardon, E.; Lavigne, G.; Bellemin-Laponnaz, S.; César, V. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705-2733.
- 28) Arduengo, A. J., III; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Unverzagt, M. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- 29) Klemm, D.; Bellstedt, K.; Hörhold, H-H. *Journal f. Prakt. Chemie* **1979**, *321*, 680-682.
- 30) Boon, W. R. *J. Chem. Soc.* **1947**, *51*, 307-318.
- 31) Lucet, D.; Gall, T. L.; Mioskowski, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2580-2627.
- 32) Lai, L.; Mei, P.; Wu, X-M.; Hou, C.; Zheng, Y-C.; Liu, Y. *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *292*, 2821-2830.
- 33) Pindur, U. Preparation and chemistry of ortho acids, ortho esters and ortho amides. En *Supplement B: The Chemistry of Acid Derivatives*; Patai, S., Ed.; John Wiley & Sons Ltd.: West Sussex, England, 1992; Vol. 2, pp 967-1030.
- 34) Kantlehner, W. The chemistry of orthoamides of carboxylic acids and carbonic acid. En *Supplement B: The Chemistry of Acid Derivatives*; Patai, S., Ed.; John Wiley & Sons Ltd.: West Sussex, England, 1979; Vol. 1, pp 533-599.
- 35) Consultado en <https://www.sigmaaldrich.com/> el 2 de febrero de 2016:
- 36) Kantlehner, W.; Bowers, A. tert-Butoxybis(dimethylamino)methane. En *e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. 2007.
- 37) Denk, M. K.; Rodezno, J. M.; Gupta, S.; Lough, A. J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 242-253.
- 38) Elschenbroich, C. *Organometallics: A concise introduction*. 2nd Edition. Vch. Weinheim, Germany, 1992.
- 39) Cetinkaya, B.; Cetinkaya, E.; Chamizo, J. A.; Hitchcock, P. B.; Jasim, H. A.; Kücükbay, H.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2047-2054.

- 40) Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580-581.
- 41) Wang, Z.; Jiang, L.; Mohamed, D. K. B.; Zhao, J.; Hor, T. S. A. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293-294*, 292-326.
- 42) Ku, R-Z.; Huang, J-C.; Cho, J-Y.; Kiang, F-M.; Reddy, K. R.; Chen, Y-C.; Lee, K-J.; Lee, J-H.; Lee, G-H.; Peng, S-M.; Liu, S-T. *Organometallics* **1999**, *18*, 2145-2154.
- 43) Frey, G. D.; Öfele, K.; Krist, H. G.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. A. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2622-2634.
- 44) Lappert, M. F.; Pye, P. L.; McLaughlin, G. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1272-1282.
- 45) Fehlhammer, W. P.; Beck, G. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 105-116.
- 46) Liu, C-Y.; Chen, D-Y.; Lee, G-H.; Peng, S-M.; Liu, S-T. *Organometallics* **1996**, *15*, 1055-1061.
- 47) Hahn, F. E.; Langenhahn, V.; Pape, T. *Chem. Commun.* **2005**, 5390-5392.
- 48) Chamizo; J. A.; Morgado, J. *Transition Met. Chem.* **2000**, *25*, 161-165.
- 49) Chamizo J. A.; Morgado, J.; Castro, M.; Bernès, S. *Organometallics* **2002**, *21*, 5428-5432.
- 50) Lappert, M. F., Pye, P, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1283-1291.
- 51) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Pye, P. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2160-2172.
- 52) Shriver, D. F.; Drezzdon, M. A. *The manipulation of air-sensitive compounds*, 2nd Ed.; John Wiley & Sons: EE. UU., 1986.
- 53) Wang, L.; Qin, H.; Ding, L.; Huo, S.; Deng, Q.; Zhao, B.; Meng, L.; Yan, T. *J. Surfact. Deterg.* **2014**, *17*, 1099-1106.
- 54) Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Silverstein. 7th Edition. John Wiley & Sons. New York, 2005.
- 55) Hawkins, N. J.; Matraw, H. C.; Sabol, W. W.; Carpenter, D. R.; *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 2422-2427.
- 56) Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. 6th Edition. John Wiley & Sons. Hoboken, New Jersey, 2014.
- 57) Gabbaï, F. P.; Chirik, P. J.; Fogg, D. E.; Meyer, K.; Mindiola, D. J.; Schafer, L. L.; You, S-L. *Organometallics* **2016**, *35*, 3255-3256.

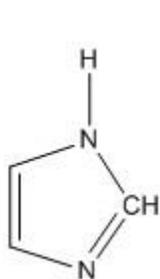
- 58) Cardin, D.J.; Cetinkaya, B.; Doyle, M. J.; Lappert, M. F. *Chem. Soc. Rev.* **1973**, 2, 99-144.
- 59) Cotton, F. A.; Kraihanzel, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4432-4438.
- 60) Kraihanzel, C. S.; Cotton, F. A. *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 533-540.
- 61) Wang, L. *J. Chem. Educ.* **2012**, 89, 360-364.

APÉNDICE

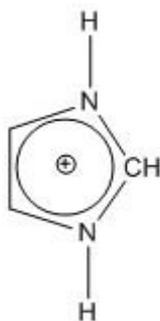
Nomenclatura

La nomenclatura de los NHC se construye a partir de otros compuestos de estructura similar¹¹ como los compuestos **30** (1*H*-imidazol), **31** (ion 1,3-dihidroimidazolium) y **32** (2,3-dihidro-1*H*-imidazol) que también puede ser llamado imidazolina. La adenda ilideno se refiere a compuestos en que dos sustituyentes hidrógeno han sido cambiados por dos electrones o por un par de electrones. Teniendo esto en mente los nombres que recibe el fragmento **33** son 1,3-di-R-2,3-dihidro-1*H*-imidazol-2-ilideno y 1,3-di-R-imidazolina-2-ilideno. Y para el fragmento **34** con un enlace C-C saturado son 1,3-di-R-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-imidazol-2-ilideno o 1,3-di-R-imidazolidina-2-ilideno.

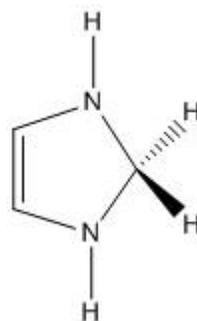
La nomenclatura sistemática para este tipo de compuestos⁵⁸ utiliza el sufijo -ilideno, el ligante es considerado como neutral con respecto al estado de oxidación del metal, así (OC)₅Cr-C(OMe)Me es nombrado como pentacarbonil (1-metoxietilideno) cromo (0), pero trivialmente es metoxi(metil)carbenopentacarbonilcromo(0)



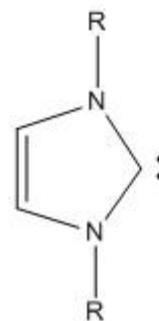
30



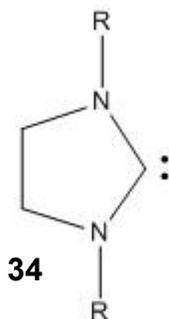
31



32



33



34