



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**COMPUESTOS DE NÍQUEL E IRIDIO CON LIGANTES MULTIDENTADOS NHC
SATURADOS**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. MAGDALENA QUEZADA MIRIEL

DR. IVAN CASTILLO PÉREZ
INSTITUTO DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, DICIEMBRE DE 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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	Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dra. Silvia Elena Castillo Blum	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. Noé Zúñiga Villarreal	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dr. Jean Michel Grevy Macquart	UAEMorelos
Secretario	José Guadalupe López Cortés	Instituto de Química, UNAM

SITIO DONDE SE DESARROLLO LA TESIS

Laboratorio de Química Inorgánica 3

Instituto de Química

REFERENCIA DEL ARTICULO

Quezada-Miriel, M.; Ochoa-Sanfelize, J. R.; Mendoza-Tellez, S.; Martinez-

Otero, D.; Asay, M. Dalton Trans. **2018**, 47 (48), 17382–17391.

<https://doi.org/10.1039/C8DT04181D>

Dedicada a mi familia en especial a mis padres, a mis hermanos y a mi esposo por siempre estar a mi lado.

AGRADECIMIENTOS

Al la UNAM.

Al Dr. Ivan Castillo por su tutoría al final del proceso.

A los miembros de mi comité tutorial, el Dr. Norberto Farfán y el Dr. Jean Michel porque en cada reunión semestral aportaron grandes ideas y soluciones al proyecto

Al Dr. Matthew Assay por ser un buen profesor y siempre compartir tanto sus conocimientos como experiencias conmigo.

A los miembros del jurado por leer la tesis y ayudarme con sus comentarios y sugerencias a mejorarla.

Al CONACyT por la beca otorgada para los estudios de doctorado con número de CVU 445312

Tabla de contenido

1.	INTRODUCCIÓN	8
2.	ANTECEDENTES.....	9
2.1	Carbenos N-heterocíclicos.....	9
2.1.1	Tipos de carbenos N-heterocíclicos	12
2.2	Aplicaciones de los NHC	13
2.3	Compuestos pinza.....	15
2.3.1	Nomenclaturacomún de ligantes pinza	16
2.3.2	Síntesis de ligantes pinza.....	17
2.4	Compuestos NHC de plata	26
2.4.1	Síntesis de carbenos N-heterocíclicos de plata	26
3.	HIPÓTESIS	32
4.	OBJETIVO.....	32
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
5.1	Síntesis de proligantes neutros derivados de 2,6-lutidina.....	33
5.2	Síntesis de proligantes catiónicos derivados del 1,3-dimetilbenceno.....	48
6.	CONCLUSIONES	74
7.	PARTE EXPERIMENTAL.....	75
7.1	Consideraciones generales.....	75
7.2	Síntesis de proligantes	75
7.2.1	Dibromuro de 2,6-bis ((1-mesitil-dihidroimidazolio) metil) piridina [L ¹ - mes][Br].....	75
8.	REFERENCIAS	88
9.	ANEXOS.....	96

Tablas

Tabla 1. Desplazamientos químicos en ppm observados en la zona aromática (imidazolinio) en RMN- ¹ H en CD ₃ CN	34
Tabla 2. Datos cristalográficos para el compuesto [L¹-mes][Br]	32
Tabla 3. Comparación de desplazamientos químicos en ppm observados de los proligantes y los compuestos de plata en la zona aromática en RMN- ¹ H y - ¹³ C{ ¹ H} en CD ₃ CN.	35
Tabla 4. Datos cristalográficos para el compuesto [Ag][L¹-dip][BF₄]	39
Tabla 5. Distancias de enlace en [Å] y ángulos [°] para el complejo [Ag][L¹-dip][BF₄]	40
Tabla 6. Comparación de desplazamientos químicos en ppm observados de los compuestos de plata y de níquel en la zona aromática en RMN- ¹ H y - ¹³ C{ ¹ H} en CD ₃ CN.....	42
Tabla 7. Datos cristalográficos para el compuesto [Ni][L¹-dip][BF₄]	46
Tabla 8. Distancias de enlace en [Å] y ángulos [°] para el complejo.....	47
Tabla 9. Desplazamientos químicos en ppm observados en la zona aromática (imidazolinio) en RMN- ¹ H en CD ₃ CN	49
Tabla 10. Datos cristalográficos para el compuesto [L²-mes][Br] y [L²-dip][Br]	52
Tabla 11. Distancias de enlace en [Å] y ángulos [°] para el complejo [L²-dip][Br]	53
Tabla 12. Comparación de desplazamientos químicos en ppm observados en la zona aromática de los ligantes y los compuestos de plata en RMN- ¹ H y - ¹³ C{ ¹ H} en CD ₃ CN	55
Tabla 13. Datos cristalográficos para el compuesto [Ag][L²-dip][PF₆]	59
Tabla 14. Distancias de enlace en [Å] y ángulos [°] para el complejo [Ag][L²-dip][PF₆]	60
Tabla 15. Comparación de desplazamientos químicos en ppm observados en la zona aromática de los ligantes y los compuestos de plata y de iridio en RMN- ¹ H y - ¹³ C{ ¹ H} en CD ₃ CN.....	62
Tabla 16. Datos cristalográficos para el compuesto [Ir₂][L²-mes][Cl₂]	65
Tabla 17. Distancias de enlace en [Å] y ángulos [°] para el complejo [Ir₂][L²-mes][Cl₂]	66
Tabla 18. Comparación de desplazamientos químicos en ppm observados en la zona aromática de los compuestos de plata y de iridio en RMN- ¹ H y - ¹³ C{ ¹ H} en CD ₃ CN.....	68

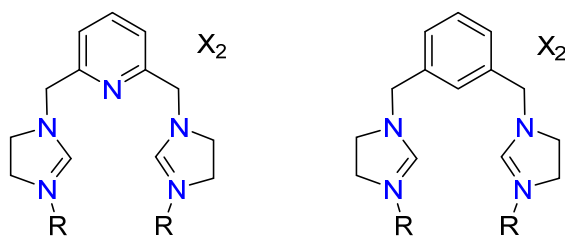
Abreviaturas

NHC	Carbenos N-heterocíclicos
Ni(II)	Níquel(II)
MIC	Concentración mínima inhibitoria
IC ₅₀	Concentración inhibitoria media
LiTMP	Tetrametilpiperidina
KHMDS	Hexametildisilazano de potasio
TEP	Parámetro electrónico de Tolman
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMF	N,N-dimetilformamida
Dip	2,6-diiisopropilfenilo
Mes	Mesitilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
COD	1,5-ciclooctadieno
DME	Dimetoxietano

1. INTRODUCCIÓN

Los complejos tridentados de tipo pinza que contienen carbenos N-heterocíclicos (NHC, por sus siglas en inglés) dentro de su estructura representan, desde hace más de 20 años, gran relevancia debido a la formación de complejos metálicos y a su uso como catalizadores, lo que resulta en una gran variedad de este tipo de compuestos, además con numerosas modificaciones en su estructura básica, dando como resultado la capacidad de variar sus propiedades estéricas y electrónicas. En este sentido se ha visto que pequeñas modificaciones, desde el punto de vista del carbeno, pueden producir cambios drásticos en sus propiedades σ -donadora, π -aceptoras, estabilidad y entornos estéricos. Por ejemplo, el estudio de los carbenos N-heterocíclicos saturados versus los insaturados ha sido menos explorado, a pesar de que los NHC saturados son mejores donores sigma y pueden formar un enlace más fuerte con el centro metálico. Este tipo de compuestos tienen aplicaciones que van desde el campo de la catálisis homogénea hasta la industria farmacéutica como agentes antimicrobianos y antitumorales.

En este contexto se propuso por un lado sintetizar un ligante pinza bis-NHC, que incluye un espaciador de 2,6-lutidina para generar complejos pinza de Ni(II) y por el otro sintetizar un ligante con dos carbenos N-heterocíclicos bis-saturados en el que los fragmentos de carbeno están unidos por una unidad flexible de *meta*-xililo, lo cual conduce a modos de coordinación monodentados de iridio. Hasta el momento, no se ha encontrado un método para generar complejos pinzas a partir de este ligante.



R = Dip y Mes
X = Br, BF₄, PF₆

2. ANTECEDENTES

3.5 Carbenos N-heterocíclicos

Los carbenos N-heterocíclicos son reconocidos ampliamente como una familia de donadores σ -fuertes y aceptores π -débiles en la química de coordinación y organometálica desde los primeros estudios de Arduengo a principios de los años 1990, que reportó la síntesis y estructura cristalina de un tipo de imidazol-2-ilideno, mediante la deprotonación de sales de imidazolio con hidruro de sodio para la preparación del carbeno libre (**1a** R = adamantilo)⁴; otros carbenos estables sustituidos con nitrógeno **1b-c** cíclicos y no cíclicos también son conocidos⁵ (Figura 1).

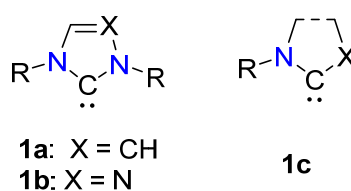


Figura 1

Los aminocarbenos cíclicos **1a,b** han demostrado ser excelentes ligantes para los metales de transición; la preparación de complejos con carbenos N-heterocíclicos de metales de transición fue reportada por primera vez por Öfele y Wanzlick en 1968^{6,7} de manera independiente, los cuales presentan algunas actividades catalíticas interesantes⁵. Cálculos teóricos demuestran que los carbenos de tipo **1a** y **1b** presentan características aromáticas, lo que explica, al menos en parte, su remarcable estabilidad⁸.

El aislamiento de los carbenos N-heterocíclicos térmicamente estables por Arduengo inició una intensa actividad de investigación en la química organometálica de estos ligantes versátiles. Además, la facilidad de funcionalización de los proligantes de la sal de imidazolio condujo a la incorporación de carbenos N-heterocíclicos como donadores en estructuras de ligantes polidentados, generalmente en combinación con otros donadores clásicos.

El número de publicaciones relacionadas con los NHC y sus complejos metálicos se ha incrementado continuamente desde hace dos décadas. Un análisis estadístico simple basado en la búsqueda en Web of Science⁹ muestra claramente la expansión rápida de la química de los NHC en años recientes (Figura 2). Se han encontrado aplicaciones para los NHC por sí solos,

como organocatalizadores en un gran número de transformaciones orgánicas^{9,10}, y los complejos metálicos con NHC han sido ampliamente investigados como fármacos a base de metal^{11,12}, como materiales luminiscentes¹³ y especialmente como catalizadores¹⁴⁻¹⁷.

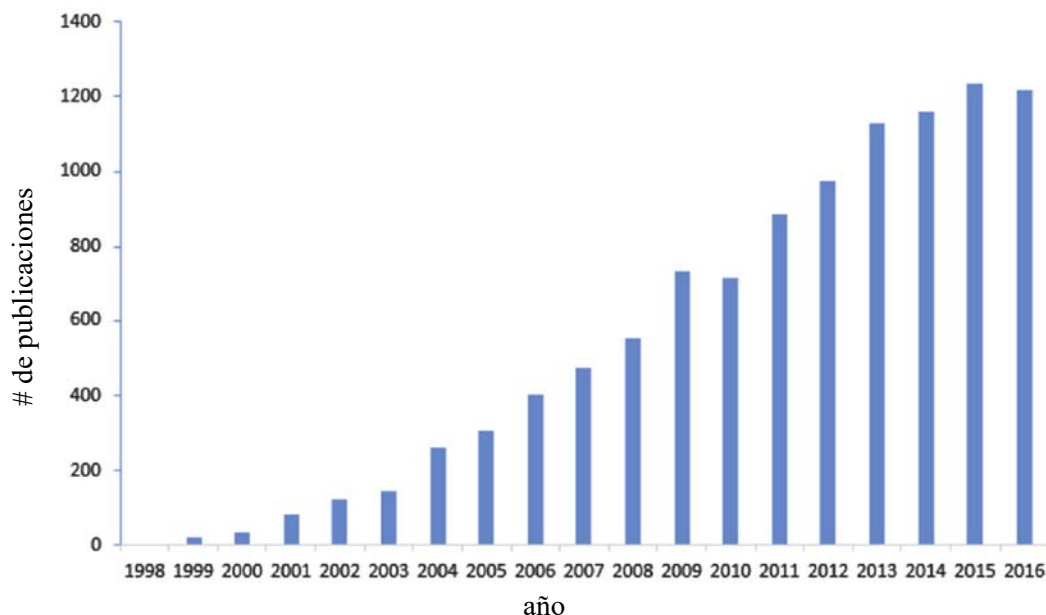


Figura 2. Número de publicaciones relacionadas con los NHC durante las pasadas dos décadas

Los NHC son una clase de carbenos estables que se caracterizan por ser especies heterocíclicas que contienen un carbono carbénico y al menos un átomo de nitrógeno dentro su estructura. Una representación general de este tipo de estructuras, se ejemplifican para el compuesto IAd, (Figura 3a). Los NHC generalmente presentan sustituyentes voluminosos adyacentes al carbono carbénico, los cuales ayudan a estabilizarlos cinéticamente. Sin embargo, la estabilización electrónica proporcionada por los átomos de nitrógeno es un factor mucho más importante. En contraste con los carbenos clásicos, los NHC tales como IAd exhiben una configuración electrónica en estado fundamental singlete con el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) mejor descrito como un par solitario con hibridación sp^2 formalmente y un orbital p desocupado en el carbono C2, respectivamente, además se observan las características σ -atractoras y π -donadoras de los átomos de nitrógeno (Figura 3b). La naturaleza cíclica de los NHC también ayuda a favorecer el estado singlete forzando al carbono carbénico a una disposición no lineal, más parecida a sp^{215} .

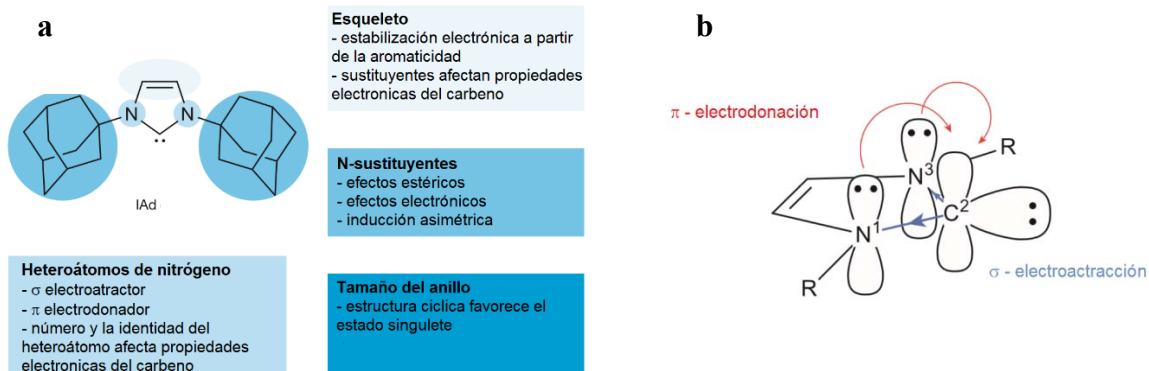


Figura 3. a) Representación general de los NHC b) Características estructurales de los NHC¹⁵

Como se discutió anteriormente este tipo de carbonos son donadores neutros de dos electrones con la capacidad de unirse a metales duros y blandos, lo que los convierte en ligantes más versátiles que las fosfinas¹⁸. Como ventaja adicional, los NHC no solo son más fáciles de sintetizar y funcionalizar que las fosfinas, sino que también forman un enlace más fuerte con los metales y, por lo tanto, forman complejos metálicos más estables que los complejos metal-fosfina^{19,20}. Los ligantes NHC interactúan con los centros metálicos principalmente a través de una fuerte donación σ , y en menor grado, a través de la retrodonación π (Figura 4)

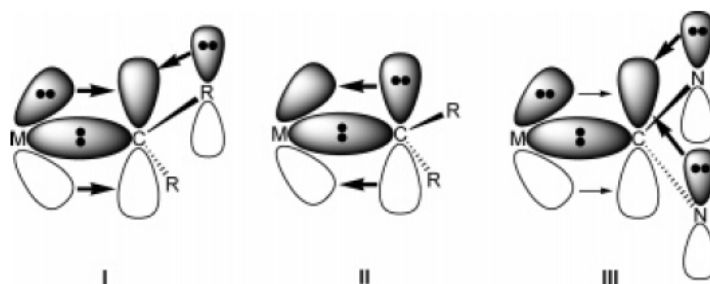


Figura 4. Diagrama de orbitales de carbenos de (I) Fischer, (II) Schrock y (III) NHC

Para facilitar la discusión de los complejos de NHC metálicos, es necesario hacer una breve revisión de los carbonos de Fischer y Schrock y cómo se relacionan con los NHC²¹. Los diagramas moleculares de los orbitales en la Figura 4 muestran el enlace de los carbonos de Fischer (I) y Schrock (II). Los carbonos de Fischer se unen de manera σ al metal, pero tienen

un orbital p vacío para aceptar la densidad electrónica. Al menos un grupo sustituyente para los carbenos de Fischer puede actuar como un buen donador π . El orbital p vacío del carbeno de Fischer se estabiliza mediante una contribución π significativa tanto del sustituyente como del metal. La necesidad de una buena retrodonación π del metal al orbital p vacío del carbeno es crítica. Se ha demostrado que los complejos de carbeno de Fischer con metales que son donadores π pobres, metales de transición tempranos/estado de oxidación alto, son inestables. Por otro lado, los complejos de metales de transición tardíos/estado de oxidación bajo tienden a ser significativamente más estables.

Los carbenos de Schrock tienden a unirse bien con los metales de transición tempranos con estados de oxidación elevados. Se puede lograr una mejor donación π del orbital p lleno al orbital d_{π} del metal si los orbitales d están vacíos, reduciendo así la repulsión de electrones en los orbitales superpuestos. Los efectos repulsivos inhiben la fuerza de la donación π y conducen en general a la desestabilización del enlace de carbeno de Schrock al metal. Los mejores sustituyentes para los carbenos de Schrock son grupos que no sean donadores π , como los grupos alquilo.

Los complejos de carbeno N-heterocíclico (III) también se representan en la Figura 4. La estabilidad de un NHC se debe en gran medida a la donación π de los orbitales p de los átomos de nitrógeno adyacentes al orbital p vacío del carbeno. Se ha descubierto que los NHC son excelentes donadores σ para metales. Primero se pensó que este era el modo principal en el que el carbeno se unía a los metales. Se creía que la retrodonación del metal al ligante era "insignificante". Sin embargo, la evidencia teórica y estructural reciente ha sugerido que la retrodonación π juega un papel más importante de lo que se pensaba anteriormente. El grado de retrodonación depende del metal en cuestión. Mientras que el grado de retrodonación π puede ser debatible, existe un consenso general de que es menor que la retrodonación π de los carbenos de Fischer.

2.1.1 Tipos de carbenos N-heterocíclicos

Se han usado varios tipos de carbenos N-heterocíclicos para formar complejos metálicos (Figura 5). El imidazolin-2-ilideno (I), el primer tipo de NHC en formar complejos de plata, es

un anillo de imidazol con sustituyentes en los átomos de nitrógeno (posición 1,3) y el carbeno ubicado en la posición 2²². Bencimidazol-2-ilidenos (**2**), derivados de **1**, tienen un anillo bencénico fusionado con la estructura del anillo de imidazol²³. Los imidazolidin-2-ilidenos (**3**) son similares a **1** excepto que la estructura del anillo (posición 4,5) está saturado, lo que hace que el NHC sea más rico en electrones²¹. Los tetrahidropirimid-2-ilidenos (**4**); sistemas de anillos saturados de seis miembros, son una extensión de ligantes como **3**^{24,25}. Los 1,2,4-triazolin-5-ilidenos (**5**) están compuestos por un anillo de cinco miembros con tres átomos de nitrógeno (posiciones 1,2,4) y los carbonos ubicados en las posiciones 3 y 5. Curiosamente, los carbonos en las posiciones 3,5 del compuesto **5** pueden servir como donadores potenciales de carbeno, permitiendo que **5** se una a más de un metal^{26,27}. Imidazolin-4(5)-ilidenos (**6**), también conocidos como carbenos anormales, se informó que el carbono del carbeno se une al metal en la posición 4(5), en lugar de la posición 2²⁸.

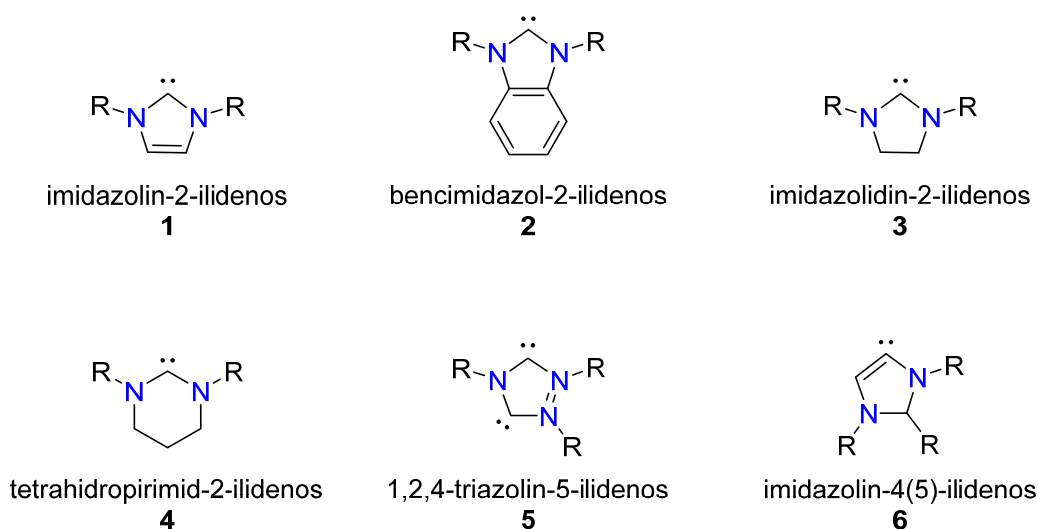


Figura 5. Tipos de carbenos N-heterocíclicos

2.2 Aplicaciones de los NHC

Hoy en día, los complejos de metal-NHC son un campo de investigación emergente sobre el desarrollo de nuevos metalofármacos debido a su alta estabilidad y facilidad de derivación²⁹. Además, se ajustan perfectamente a los requisitos previos para un diseño eficiente de medicamentos y una optimización rápida. La investigación sobre el potencial biológico de los complejos de metal-NHC es una de las áreas más activas dentro del campo emergente de la

química bioorganometálica. En los últimos tres años, se reportaron más de 100 informes y más de 350 nuevos complejos de metales de transición que contienen ligantes de NHC como posibles metalofármacos antitumorales.

Agentes antimicrobianos

Los complejos NHC de plata (I) ofrecen soluciones prometedoras para superar los problemas que presentan los antibióticos de plata convencionales, como la pérdida rápida de actividad o la resistencia a las sulfonamidas de los patógenos. Estos complejos están fácilmente disponibles a partir de sales de imidazolio y Ag_2O , Ag_2CO_3 o AgOAc y contienen enlaces plata-carbono relativamente fuertes³⁰. Se espera que la mayor estabilidad de los complejos sea beneficiosa para la actividad antimicrobiana, ya que la liberación de plata se retarda en comparación con los complejos de plata iónica como AgNO_3 . Los complejos **8** han sido los primeros complejos de NHC de plata solubles en agua que muestran una actividad antimicrobiana superior a AgNO_3 (Figura 6)³¹. Además, las soluciones complejas con valores de concentración mínima inhibitoria (MIC) más bajos inhiben el crecimiento de microorganismos durante un período más largo que AgNO_3 . La mayor actividad puede ser racionalizada por el carácter parcialmente covalente del enlace Ag-NHC, que proporciona una mayor estabilidad y desacelera la disociación de plata. Por lo tanto, los complejos NHC de plata constituyen una fuente de iones de plata biológicamente activos que está disponible durante un período prolongado de tiempo. Estimulados por estos resultados, se han preparado y evaluado varios complejos de NHC de plata en función de su actividad antimicrobiana.

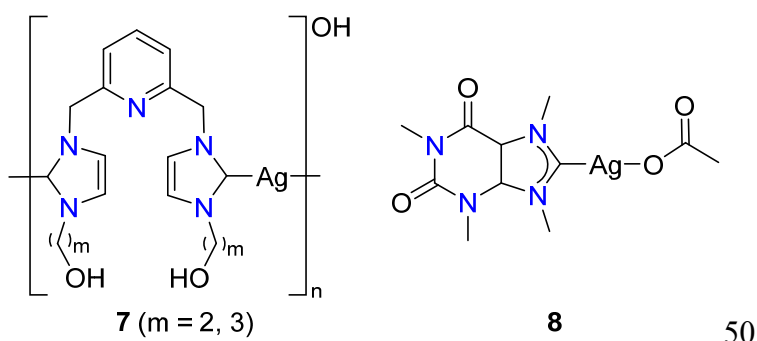


Figura 6. Complejos antimicrobianos 7 y complejo NHC derivado de cafeína 8.

Agentes antitumorales

Recientemente se ha revisado el potencial anticancerígeno de los complejos NHC-metal³². Varios metales han mostrado citotoxicidad cuando se unen a un ligante de NHC. Específicamente, se han desarrollado complejos de paladio, cobre, plata y oro que muestran actividades antitumorales que superan en gran medida la del cisplatino (Figura 7). Mecanísticamente, estos metales interfieren en diferentes etapas y a lo largo de varias vías. Los complejos de NHC-paladio, como el complejo **9**, parecen seguir vías análogas al cisplatino. En contraste, los complejos NHC-cobre como el complejo **10** se acumula y puede culminar en la muerte celular vía apoptosis. La evaluación de su citotoxicidad en varias líneas celulares indica valores de concentración inhibitoria media submicromolar (IC_{50}), un intervalo similar a los complejos de carbeno de plata más activos como **11**²⁹.

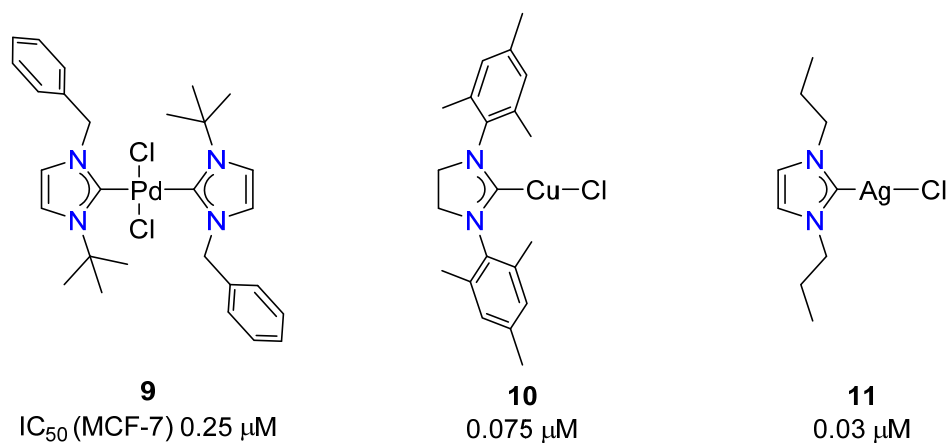


Figura 7. Complejos NHC de paladio (II), cobre (I) y plata (I) que exhiben valores de IC_{50} significativamente más bajos en líneas celulares MCF-7 que el cisplatino ($IC_{50} = 10.4 \mu$ M).

2.3 Compuestos pinza

El control de las propiedades de los centros metálicos mediante un ligante es uno de los objetivos finales de la química inorgánica y organometálica. La quelatación, es decir, la unión de un ligante a un metal a través de dos o más enlaces es un método versátil para realizar esto. En los complejos organometálicos que contienen un enlace directo carbono-metal (transición), la quelatación conduce a la formación de metalaciclos, que proporcionan una estabilización adicional del enlace M-C³³. En el campo de la catálisis homogénea, la elección de un ligante apropiado es muy importante y fundamental para un ajuste fino de su actividad catalítica y su estereoselectividad de los complejos metálicos.

Los “ligantes pinza”³⁴ son ligantes tridentados que se unen estrechamente a tres sitios coplanares adyacentes a un centro metálico, principalmente de forma meridional³⁵, lo que da como resultado la formación de dos anillos ciclometalados estables. Los dos anillos ciclometalados pueden tener cinco miembros³⁶, seis miembros³⁷ o híbridos de anillos de cinco y seis miembros³⁸. Desde el trabajo pionero informado por Shaw³⁹ en la década de 1970 utilizando los llamados complejos metálicos de tipo PCN y NCN con ligantes pinza, los complejos de tipo pinza han ocupado un papel muy importante en la química. Se ha diseñado una amplia variedad de estructuras pinzas con varios metales de transición, así como diferentes ligantes auxiliares. Por lo tanto, el intervalo de complejos metálicos de ligantes pinza es extremadamente amplio y aumenta continuamente (Figura 8)^{36,40}.

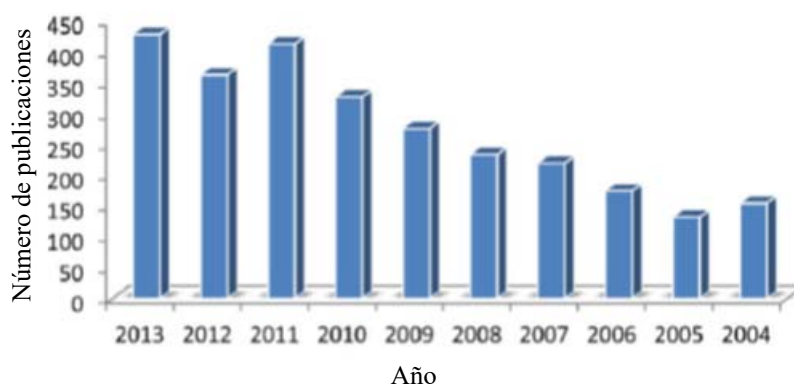


Figura 8. Publicaciones relacionadas con complejos pinza desde 2004

2.3.1 Nomenclatura común de ligantes pinza

La nomenclatura del ligante pinza indica los puntos de unión entre el metal de transición y los tres átomos que se coordinan con el centro metálico, los átomos hetero/C de los brazos laterales y el átomo central. Si hay dos espaciadores entre la unidad central (piridina, benceno, etc.) y los átomos donadores de los brazos laterales son átomos de C, o si no hay espaciadores, no se incluirán en el símbolo del ligante pinza. Sin embargo, si hay espaciadores y uno o ambos son átomos que no son de carbono, el nombre del ligante pinza indica la posición y el tipo del espaciador como superíndice a los puntos de unión originales. Por ejemplo, los ligantes pinza del tipo PNP con espaciadores N/NH entre el N y P se designan como P^NN^{NH}P, y como P^ON^OP de la misma manera. Si el ligante pinza tiene un espaciador CH en un lado y un espaciador N/NH en el otro lado, se simbolizará como P^NN^{CH}P. Además, el grupo alquilo o arilo unido al átomo donante se incluye en el nombre como superíndice para el átomo donador, por ejemplo,

PNP^{iPr} y PNP^{Ph}. Cuando uno de los grupos donadores es un carbeno N-heterocíclico, el símbolo del ligante pinza indica que el átomo de carbono del donador es parte del carbeno N-heterocíclico, por ejemplo, (NHC)CNN muestra que el primer átomo de C es parte del carbeno. Esto se indica como un superíndice para el átomo de C, por lo que el símbolo es C^{NHC}NN para confirmar con las reglas para la nomenclatura de ligantes pinza completos⁴¹.

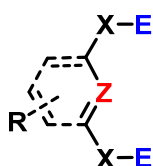
2.3.2 Síntesis de ligantes pinza

Modulación del ligante pinza

El diseño de ligantes es un componente cada vez más importante de la química sintética debido al control sutil que los ligantes forman en el centro metálico con el que están coordinados. Los ligantes pinza son ligantes tridentados, en donde una clase muy grande tiene un anillo aromático central *orto*, *orto*-disustituido con dos sustituyentes electrodonadores (E). Durante los últimos 40 años, la plataforma de ligantes pinza ha establecido bloques de construcción multifuncionales, que se han utilizado con éxito en varias aplicaciones, por ejemplo, activación de enlaces⁴⁰, síntesis orgánica⁴², catálisis homogénea y heterogénea⁴³, polímeros⁴⁴ y como biomarcadores en química médica⁴⁵. La amplia variedad de aplicaciones de los complejos tipo pinza es una indicación directa de una de las características más atractivas de los ligantes, es decir, el número de opciones para ajustar sus propiedades electrónicas y estéricas sin afectar la capacidad del ligante para unirse al centro metálico.

La modificación del esqueleto del ligante pinza se puede lograr de varias maneras. El método más común es cambiar el tamaño del anillo (anillo de cinco, seis o siete miembros), cambiar la naturaleza del anillo (aromático frente a no aromático) o eliminar el propio anillo para construir un ligante pinza acíclico. La naturaleza de los brazos laterales también afecta el diseño del ligante pinza al conferir propiedades específicas electrónicas y estéricas. El grupo donador (E) (Figura 9) puede ser heteroátomo, parte de un grupo heterocíclico o un NHC. Además, se pueden usar grupos donadores idénticos para construir una pinza simétrica (EZE) o diferentes grupos para construir una pinza asimétrica (EZE'). Las diferencias más comunes son: (i) donadores blandos frente a duros, (ii) la rigidez de su unión al centro metálico, (iii) las restricciones estéricas en sus sustituyentes, y (iv) el tipo de ligante (por ejemplo, neutro, cargado, ácido de Lewis, o base de Lewis).

Los grupos donadores (E) están conectados al esqueleto mediante espaciadores (X), como grupos metileno ($-\text{CH}_2-$), aminas ($-\text{NR}-$) o átomos de oxígeno ($-\text{O}-$). La variación del espaciador puede generar pinzas quirales, por lo que se modifican los espaciadores para controlar la enantioselectividad del catalizador. Además, cambiar la longitud del espaciador tiene un efecto directo en el sitio de coordinación del ligante pinza y en su comportamiento espacial durante la coordinación. Otra influencia electrónica puede ser ejercida por grupos alquilo o arilo unidos al sistema aromático, por lo que se pueden lograr modificaciones electrónicas remotas variando el grupo R anclado a la estructura principal del ligante. Además, la naturaleza del donador central tiene un impacto directo en las propiedades generales del centro metálico. Los reemplazos del carbanión central con nitrógeno isoelectrónico⁴⁶, silicio⁴⁷, fósforo⁴⁸ o anión boro⁴⁹ también se lograron en síntesis exitosas y se exploraron más a fondo en años recientes. Por lo tanto, se pueden obtener pinzas neutras y aniónicas (Figura 9).



Z = C, N, S, Si, P, B, *etc.*

X = CH_2 , $\text{NH}_2(\text{R})$, O, CO, CS, *etc.*

E = NR_2 , PR_2 , $\text{P}(\text{OR})_2$, OR, OPR_2 , $\text{OP}(\text{OR})_2$, SR, SeR, AsR, SiR, *etc.*

R = H, grupos electrodonadores y electroattractores

Figura 9. Estructura general del ligante pinza

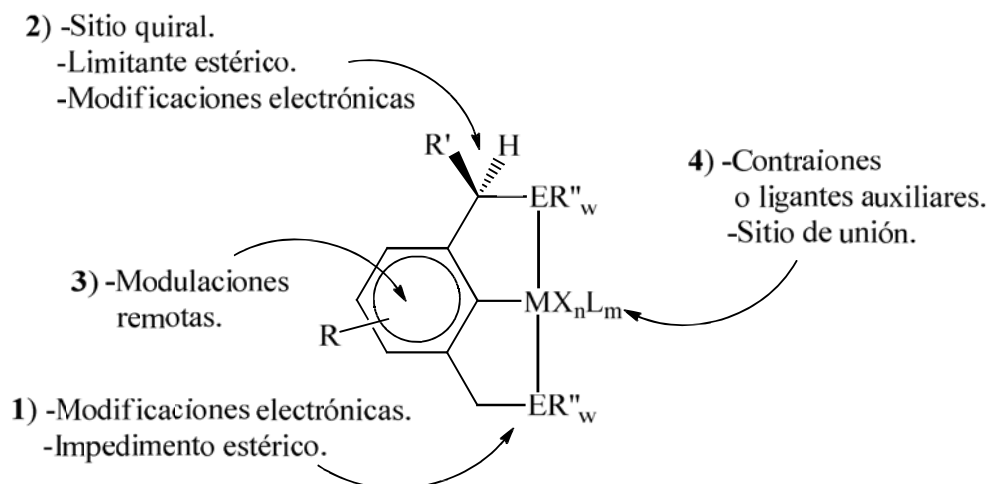
Modulación del compuesto pinza

La presencia del enlace σ metal-carbono y de los átomos donadores quelato son responsables de la alta estabilidad de estos compuestos. Una de las características más marcadas de estos ligantes es que son buenos donadores σ , debido al enlace M-C que forman, lo que le confiere un marcado carácter nucleofílico al centro metálico.

Gracias a la síntesis de una gran variedad de compuestos pinza se ha desarrollado la química de estos complejos y sus aplicaciones van desde su uso como catalizadores en síntesis orgánica, moléculas de interés en procesos de autoensamblado, reconocimiento molecular, hasta el uso de estas moléculas como componentes fundamentales en la síntesis de materiales

dendriméricos. Modificaciones de varios parámetros de los compuestos pinza permiten un refinamiento o ajuste de las propiedades estéricas y electrónicas del centro metálico (Esquema 1).

- 1) El efecto estérico puede ser modulado cambiando el tamaño de los sustituyentes del átomo electrodonador, además de que dependiendo del átomo electrodonador y del carácter electroattractor o electrodonador de los sustituyentes se pueden modular las propiedades electrónicas del centro metálico.
- 2) La generación de un centro quiral por funcionalización de la cadena alifática permite la síntesis de compuestos pinza quirales que pueden ser útiles en catálisis asimétrica.
- 3) Modificaciones finas de las propiedades electrónicas pueden ser logradas por la funcionalización del anillo aromático.
- 4) Sitios que no exhiben influencias significativas o indeseables pueden ser utilizados para otros fines, como, por ejemplo, para modificar la solubilidad del complejo, para la introducción de sitios de reconocimiento molecular o para anclar el compuesto pinza a una matriz o soporte.



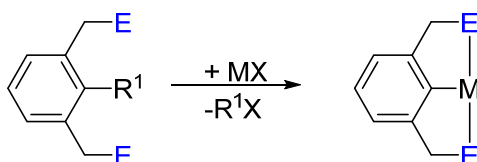
Esquema 1. Sitios de modificaciones posibles y sus efectos al centro metálico

Estrategias para la metalación de ligantes pinza

Se han desarrollado varios métodos para la metalación de ligantes pinza y la creación de un nuevo enlace de metal de transición-carbono. La aplicabilidad de cualquiera de estos métodos depende en gran medida del metal de transición M y los sitios donadores E del ligante pinza.

Ciclometalación directa por activación de enlace C-R³

Ciclometalación directa [Esquema 2, R¹ = H, CR₃, SiR₃] es un método particularmente atractivo para la formación de un nuevo enlace M-C, ya que no requiere la prefuncionalización del ligante pinza para lograr la metalación regioselectiva^{50,51}. La activación del enlace C-H se utilizó con éxito desde 1976 para la complejación de varios grupos IX (Rh, Ir) y grupo X centros metálicos (Ni, Pd, Pt) con ligantes PCP (E = P(*t*Bu)₂)³⁹. Usualmente se necesitaban tiempos de reacción largos y altas temperaturas. Desde entonces, una amplia variedad de fosfanos P(R²)₂ (R² = *i*Pr, *t*Bu, Ph, Bn, por ejemplo) y precursores metálicos (predominantemente Pd y Pt) se utilizaron con éxito para la ciclometalación directa⁵². Sin embargo, algunos precursores metálicos no lograron inducir la activación del enlace C-H incluso después de un calentamiento prolongado.

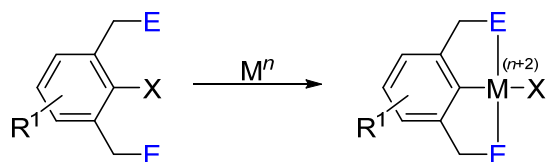


Esquema 2. Ciclometalación directa

Adición oxidativa con precursores de metales en baja valencia

A diferencia de la ciclometalación directa, la adición oxidativa a los enlaces carbono - halógeno [Esquema 3] se ha explorado en la química de PCP, porque la activación de C-H ha sido un método exitoso para la complejación con todos los metales del grupo del platino. El método podría volverse más importante cuando se requiera una mayor funcionalización en el ligante pinza, por ejemplo, con sustituyentes lábiles al ácido o térmicamente inestables, ya que la ciclación directa por activación del enlace C-H libera formalmente HX como subproducto [X = Cl, Br, I; ver esquema 3]. Para los ligantes que son mucho más resistentes a la ciclometalación directa, se han llevado a cabo estudios exhaustivos sobre la adición oxidativa

de un haluro de arilo como medio de metalación. Se han desarrollado protocolos sintéticos para la preparación de precursores de ligante adecuados ($X = \text{Br}, \text{I}$) que toleran una gran diversidad de grupos funcionales R^1 en el ligante de pinza ($R^1 = \text{NR}_2, \text{OR}, \text{I}, \text{CHO}$)⁵³. Los enfoques exitosos han incluido la adición oxidativa al níquel (como $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ o $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$)⁵⁴, paladio (como $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$), y recientemente también al platino (como $[\text{Pt}(4\text{-tol})_2(\text{SEt}_2)]$ 2; dba = dibencilidenacetona, cod = cicloocta-1,5-dieno, 4-tol = 4-metilfenilo).



Esquema 3. Adición oxidativa

Transmetalación

La litiación de ligantes de PC(H)P generalmente no ocurre en el areno, pero predominantemente produce productos que surgen de la litiación en la posición bencílica del ligante de PC(H)P (Esquema 4). El uso de un precursor de haluro de arilo mejora la selectividad, ya que el intercambio Li/haluro es cuantitativo. Sin embargo, la especie de arilitio generalmente no es estable y se isomeriza al complejo bencilitio. Esta migración se ha suprimido eficientemente solo cuando se usaron sustituyentes metilo en el átomo de fósforo ($E = \text{PMe}_2$). En este caso, la litiación tiene lugar en el areno y los análisis de estado sólido (rayos X) han demostrado la presencia de una especie dimérica $[\text{Li}_2(\text{PCP})_2]$ con dos Li-C-Li de tres centros, dos electrones ($3c-2e$) enlaces que interconectan los dos residuos de PCP³⁶ (Figura 10).

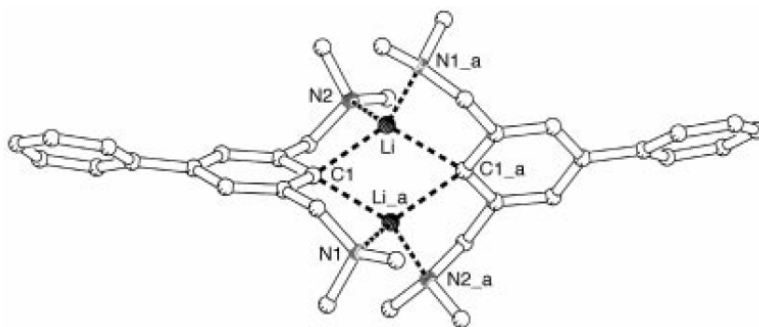
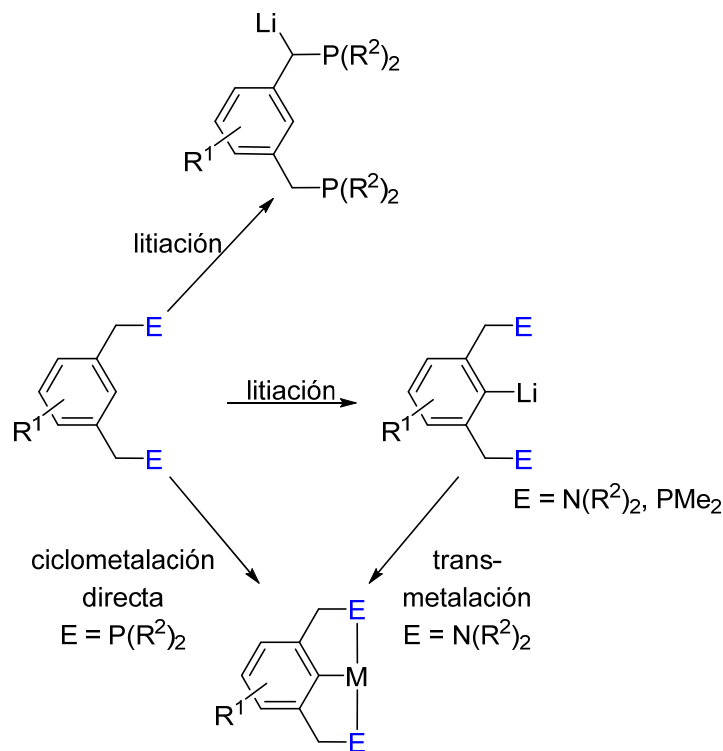


Figura 10. Estructura molecular del dímero $[\text{Li}(4\text{-Ph-NCN})_2]$ que contiene un ligante pinza NCN sustituido con fenilo como representante de estructuras de tipo $[\text{Li}(\text{NCN})]^{36}$.



Esquema 4. Reactividad de pinzas PCP y NCN frente a agentes de litiación

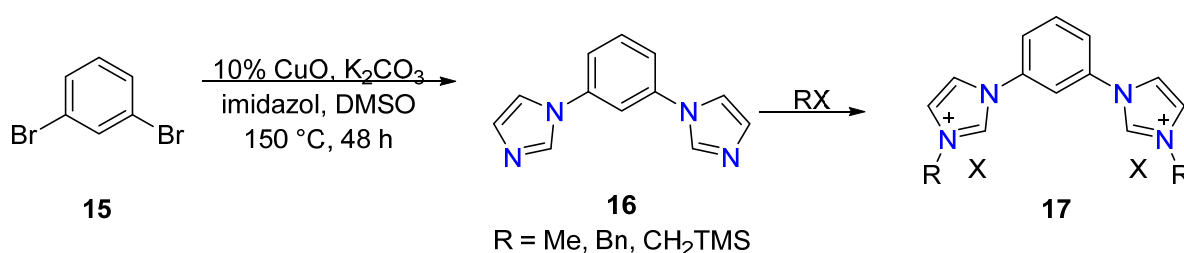
Ligantes pinza a base de piridina

Los complejos pinza de metales de transición basados en piridina son de particular importancia debido a su capacidad de adaptación y reactividad, por lo que la mayoría de los complejos pinza informados se basan en el esqueleto de piridina. En consecuencia, analizamos los diferentes métodos sintéticos informados para los diversos tipos de pinzas, como PNP, PNN, PNS, CNN, CNHCNN, CNHCNCNHC y NNN, con diferentes estructuras que sirven como ligantes para complejos de rutenio. Se han utilizado diferentes estrategias sintéticas para la síntesis directa de ligantes tridentados con un fragmento de piridilo central.

2.3.3 Ligantes pinza que contienen NHC

Los ligantes de NHC se consideran a menudo imitadores de fosfina, pero generalmente son más ricos en electrones que las fosfinas y están más fuertemente unidos al metal. Como consecuencia, los complejos organometálicos con ligantes N-heterocíclicos usualmente exhiben mayor reactividad, mejor estabilidad y una variedad más amplia de actividades

et al. informó la síntesis de 1,3-di-N-imidazolilbenceno a partir de 1,3-diaminobenceno, que implica cuatro pasos⁶². Recientemente, Vargas describió la síntesis en un solo paso de alto rendimiento de 1,3-di-N-imidazolilbenceno basada en un procedimiento de N-arilación catalizado por cobre para heterociclos nitrogenados. Una solución de 1,3-dibromobenceno e imidazol se calentó en presencia de óxido de cobre y carbonato de potasio, seguido de la reacción con varios haluros de alquilo en tolueno o en condiciones sin disolventes para obtener la sal de bis(imidazolio)⁶³. Posteriormente, se han aplicado varios procedimientos utilizando precursores de cobre para catalizar la N-arilación de heterociclos de nitrógeno usando yoduro y bromuro de arilo⁶⁴⁻⁶⁶ (Esquema 6).



Esquema 6. Síntesis del ligante pinza CCC con sales de bis(imidazolio)

Este tipo de ligantes tridentados con un enlace arilo aún son raros.^{58,67} De hecho, hasta donde sabemos, solo hay un solo ejemplo de un proligante **18** aislado de biscarbeneo unido a arilo, que se generó usando bencil potasio (Figura 11)⁶⁸. Una vez generada, la especie de carbeneo libre **18** forma el complejo **18NiH** mediante la activación C–H arilo, lo que indica que el proceso de activación se ve facilitado por el uso del carbeneo libre. Se ha informado de la desprotonación de sistemas relacionados utilizando tetrametilpiperidina de litio (LiTMP) o hexametildisilazano de potasio (KHMDS), pero solo se obtuvieron datos de RMN reportado para estas especies debido a la inestabilidad^{69,70}. Una alternativa al proceso de activación C–H arilo es sintetizar los proligantes sustituidos con bromuro por ejemplo **19**. Estos proligantes han sido metalados en presencia de base para formar el complejo **19PdBr** (R = Me, Dip)^{58,71} o metalados con plata y posteriormente transmetalado con iridio para formar el complejo **19IrCl₂** (R = Mes)⁷².

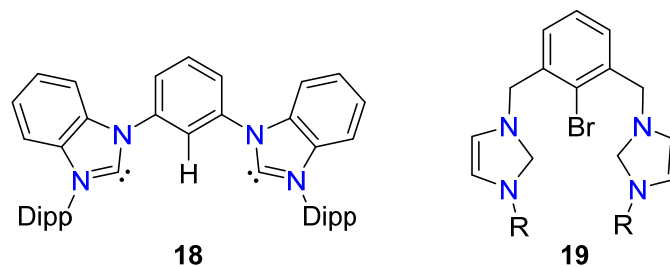


Figura 11. Precursor pinza del carbeno libre y proligante pinza bromado (R = Me, Mes o Dip)

Curiosamente, la mayoría de los sistemas pinzas presentan NHC insaturados, a pesar del hecho de que se conocen los NHC saturados (sNHC) desde 1995⁷³. De hecho, hasta la fecha solo se han informado sistemas de tipo **20**⁷⁴ y **21**⁶⁹ (Figura 12). Los efectos de la saturación en las propiedades del ligante de los NHC es un tema complejo, pero se ha investigado a fondo a través de una variedad de medios experimentales y computacionales⁷⁵. El consenso general de estos estudios es que, a pesar de tener parámetros electrónicos de Tolman (TEP)⁷⁶ casi idénticos, las propiedades del donador σ y del aceptor π son, de hecho, bastante únicas y, por lo tanto, conducen a reactividades a veces muy diferentes de los complejos de metales de transición correspondientes. Esto es particularmente evidente en el caso de los catalizadores de la reacción de metátesis basados en Ru para sNHC monodentados⁷⁷ y la catálisis de tritificación selectiva de complejos de hierro de **20**⁷⁴.

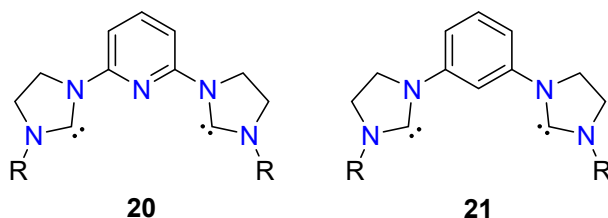


Figura 12. Ligantes pinza NHC saturados reportados

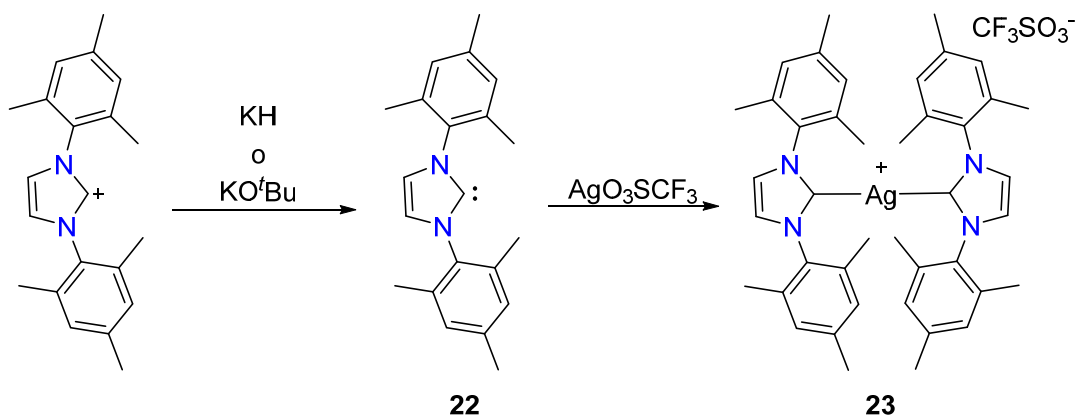
Una desventaja de los sistemas de pinzas basados en NHC es que el proceso de unión se complica por la generación del carbeno. Un método fácil con una amplia aplicación es el uso de complejos de plata carbeno, que, aunque son algo sensibles a la luz, son mucho más estables y fáciles de manejar que los ligantes carbeno libres.

2.4 Compuestos NHC de plata

2.4.1 Síntesis de carbenos N-heterocíclicos de plata

Vía carbeno libre

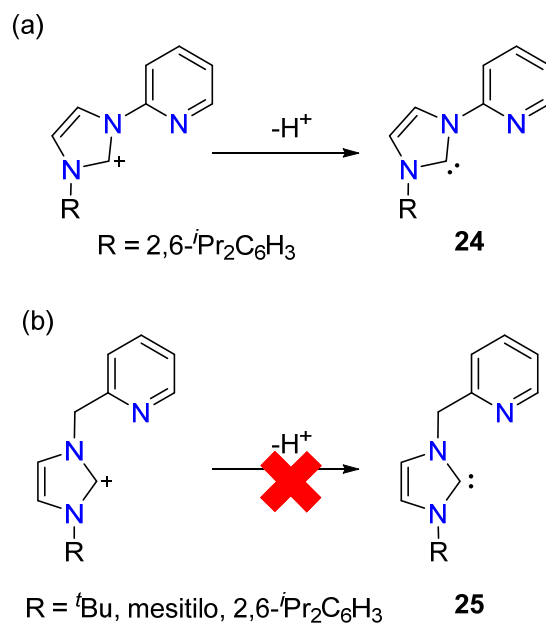
Los complejos de plata de los carbenos N-heterocíclicos se han preparado a partir de sales de imidazolio principalmente de cuatro maneras: (1) preparación del carbeno libre y reacción posterior con una sal de plata^{22,78,79}, (2) reacción in situ de sales de imidazolio con compuestos básicos de plata^{23,26,80-82}, (3) reacción in situ de sales de imidazolio con una base en presencia de una sal de plata⁸¹, y (4) transmetalación de un NHC de tungsteno a plata⁸³. La primera síntesis informada de un complejo de plata carbeno heterocíclico, Esquema 7, se realizó mediante la desprotonación de la sal de imidazolio para producir el carbeno libre **22** y la reacción posterior de **22** con triflato de plata para producir **23**⁸⁴. La síntesis de **22** fue novedosa debido a la estabilidad del carbeno N-heterocíclico y su uso potencial como una nueva clase de ligante. El carbeno libre **22** podría aislarse con alto rendimiento y almacenarse durante largos períodos de tiempo.



Esquema 7

Se han sintetizado varios complejos de carbeno N-heterocíclico de plata utilizando este método⁸⁴. Aunque este procedimiento se ha utilizado para la síntesis de una amplia variedad de complejos metálicos, las condiciones requeridas para generar el carbeno libre (generalmente bases como KH o KOtBu) puede conducir a la desprotonación de otros protones ácidos en el ligante. Esta desprotonación puede conducir a la descomposición, particularmente en ligantes donde los grupos metileno están en posición α a los átomos de nitrógeno en el carbeno N-

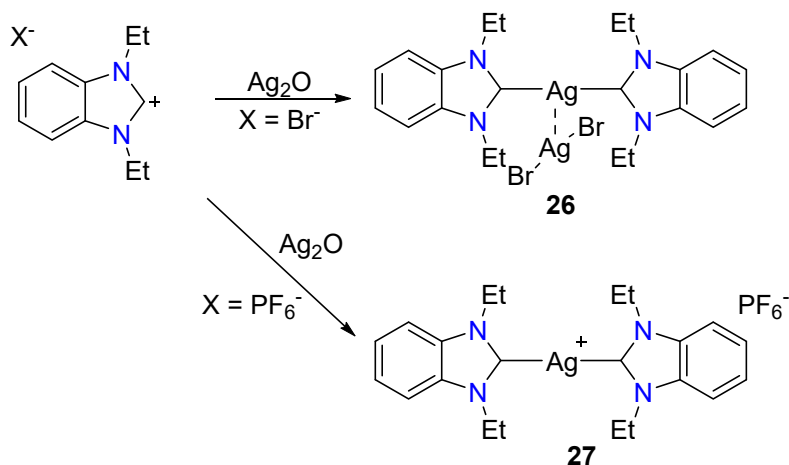
heterocíclico^{27,78,85}. El esquema 8a,b muestra la relativa inestabilidad del metileno unido al ligante vs los enlaces directos. En el esquema 8a, la sal de imidazolio unida a la piridina se desprotona para producir el carbeno libre **24**, que ha sido complejado a varios metales. Sin embargo, la desprotonación de la sal de imidazolio unida a metileno no procede suavemente al carbeno libre **25** sino que se descompone (Esquema 8b).



Esquema 8

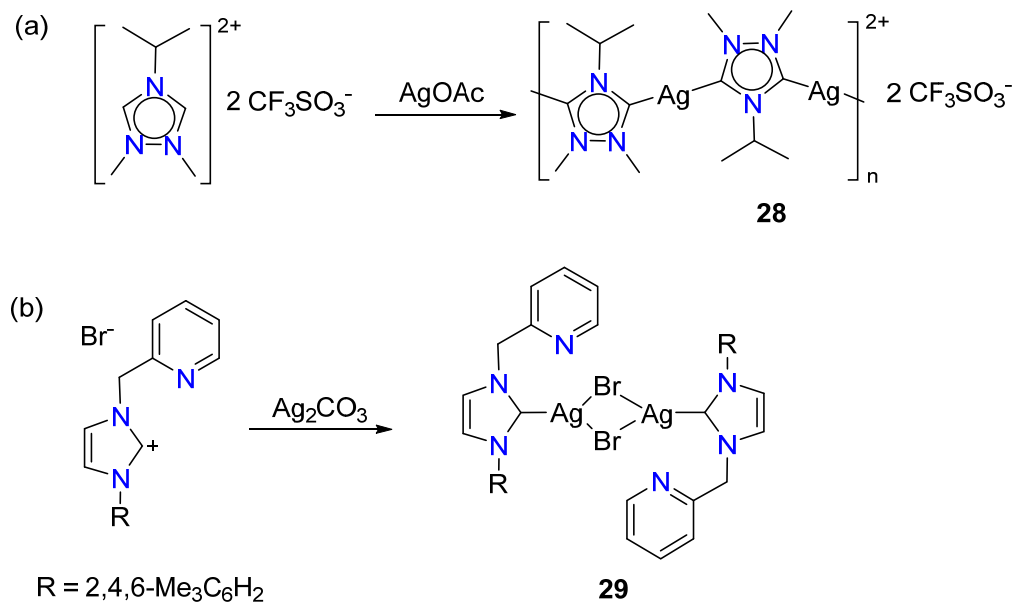
Vía base de plata

La desprotonación mediante el uso de una base de plata ha sido el método más utilizado en la síntesis de complejos de carbeno N-heterocíclico de plata. Este procedimiento se puede lograr usando una variedad de bases de plata como Ag₂O, AgOAc y Ag₂CO₃. Lin y sus colaboradores informaron sobre un procedimiento, Esquema 9, que usa Ag₂O para formar complejos de plata de 1,3-dietilbencimidazol-2-ilideno, **26** y **27**⁸¹.



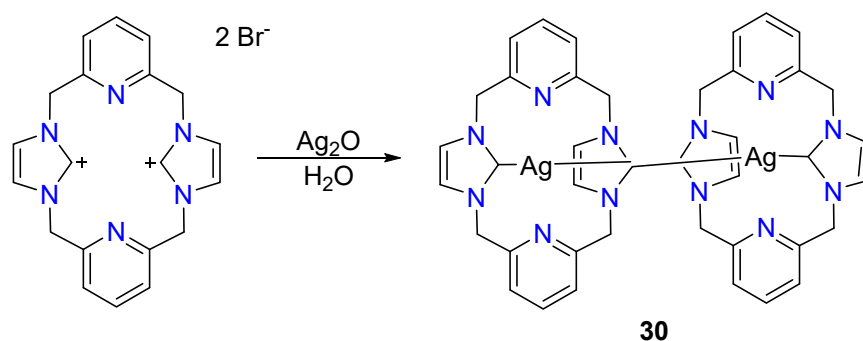
Esquema 9.

También se han utilizado otras bases como AgOAc y Ag_2CO_3 para sintetizar carbenos N-heterocíclicos de plata con éxito. El uso de AgOAc , reportado por Bertrand y sus colegas, produjo el primer polímero de carbeno N-heterocíclico de plata **28** (Esquema 10a)^{26,27}. Danapolous y colaboradores informaron la síntesis de una serie de complejos de carbeno N-heterocíclico, como **29**, usando Ag_2CO_3 como agente de metalación para las sales de imidazolio (Esquema 10b)⁸⁶.



Esquema 10.

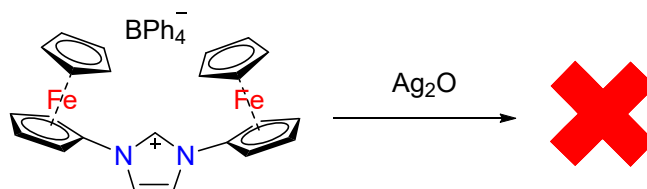
Este uso de Ag_2CO_3 ha sido empleado por otros grupos de investigación⁸⁷. Sin embargo, se informó que los tiempos de reacción con Ag_2CO_3 fueron más largos que los tiempos de reacción con Ag_2O ⁸⁶. Las reacciones se pueden controlar fácilmente mediante la absorción del óxido de plata insoluble. Se ha utilizado una amplia variedad de disolventes con Ag_2O en la síntesis de NHC de plata, como CH_2Cl_2 , 1,2-dicloroetano, DMSO, acetona, metanol, acetonitrilo, DMF y agua. Además de estos disolventes puros, también se han usado varias mezclas de disolventes. El hecho de que los complejos de carbeno N-heterocíclico, como el **30**, se puedan hacer en agua sugiere que la desprotonación y la posterior metalación es un proceso concertado (Esquema 11)⁸⁸⁻⁹⁰. Mientras que la mayoría de las reacciones de metalación que involucran sales de imidazolio y óxido de plata proceden a temperatura ambiente, Tulloch y sus colegas encontraron que las reacciones de óxido de plata con sales voluminosas de imidazolio a menudo requieren reflujo⁸⁶.



Esquema 11.

La necesidad de reflujo sugiere que el volumen estérico alrededor del catión imidazolio afecta la capacidad del óxido de plata para desprotonar efectivamente la sal de imidazolio. Varios grupos han utilizado tamices moleculares de 4 Å en las síntesis de NHC de plata^{71,86,91,92}. Se ha informado que la presencia de tamices aumenta la velocidad de la reacción y también la pureza de algunos productos debido a su naturaleza desecante. Se ha demostrado que la cinética de la reacción con óxido de plata y las sales de imidazolio difiere dependiendo del número de cationes de imidazolio⁸⁶ ya que los fragmentos con un anillo de imidazolio reaccionan más rápido con el óxido de plata que aquellos ligantes que poseen dos o más cationes de imidazolio. También se ha demostrado que los grupos funcionales de las sales de imidazolio afectan la reactividad de la sal de imidazolio a los agentes de metalación como el óxido de plata.

Bildstein *et al.* descubrieron que cuando los grupos ferroceno se colocaron α al catión imidazolio, la síntesis del complejo de plata usando óxido de plata no tuvo éxito³⁰. Se cree que la acidez reducida debido a los grupos ferroceno es la principal razón para la poca reactividad ante el óxido de plata.



2.4.2 Diversidad estructural de los carbenos N-heterocíclicos de Ag (I)

La caracterización estructural de los complejos de carbenos N-heterocíclicos de plata ha dado lugar a estructuras de unión muy complejas en estado sólido, especialmente en complejos con aniones haluro. Se decidió dividir esta sección estructural en dos áreas principales, los complejos mono-NHC (un NHC por ligante) y multi-NHC (más de un NHC por ligante), siendo los complejos mono-NHC los más destacados en la literatura.

Los complejos de plata con aniones no coordinantes existen como sales de biscarbena con la plata catiónica unida por dos fragmentos carbena y el anión no coordinante equilibrando la carga (C₂-Ag), Figura 12. Los aniones coordinantes, principalmente haluros, han dado lugar a diversos modos de unión en los NHC de plata. Estos modos de unión se han caracterizado en cinco formas en estado sólido: coordinación (C-Ag-X/Y), puente (C-Ag-X₂), escalera (C-Ag-X₃), contracción halógeno del tipo [AgX₂]⁻ (C₂-Ag-AgX₂), contracciones halógenos del tipo [Ag₂X₄]²⁻, y NHCs de plata con interacciones plata-plata que son estabilizadas por tres grupos de donadores. Los complejos NHC de plata con aniones halógenos del tipo [Ag₂X₄]²⁻ y los complejos con interacciones plata-plata estabilizadas por tres grupos de donadores se han colocado en la misma categoría, C₂-Ag-Ag(X/Y)₃, debido a las similitudes estructurales de estos dos grupos. También hay un modo de unión en el que los NHC se unen a dos cationes de plata de un grupo catiónico de plata (C-Ag_{cluster})³⁰.

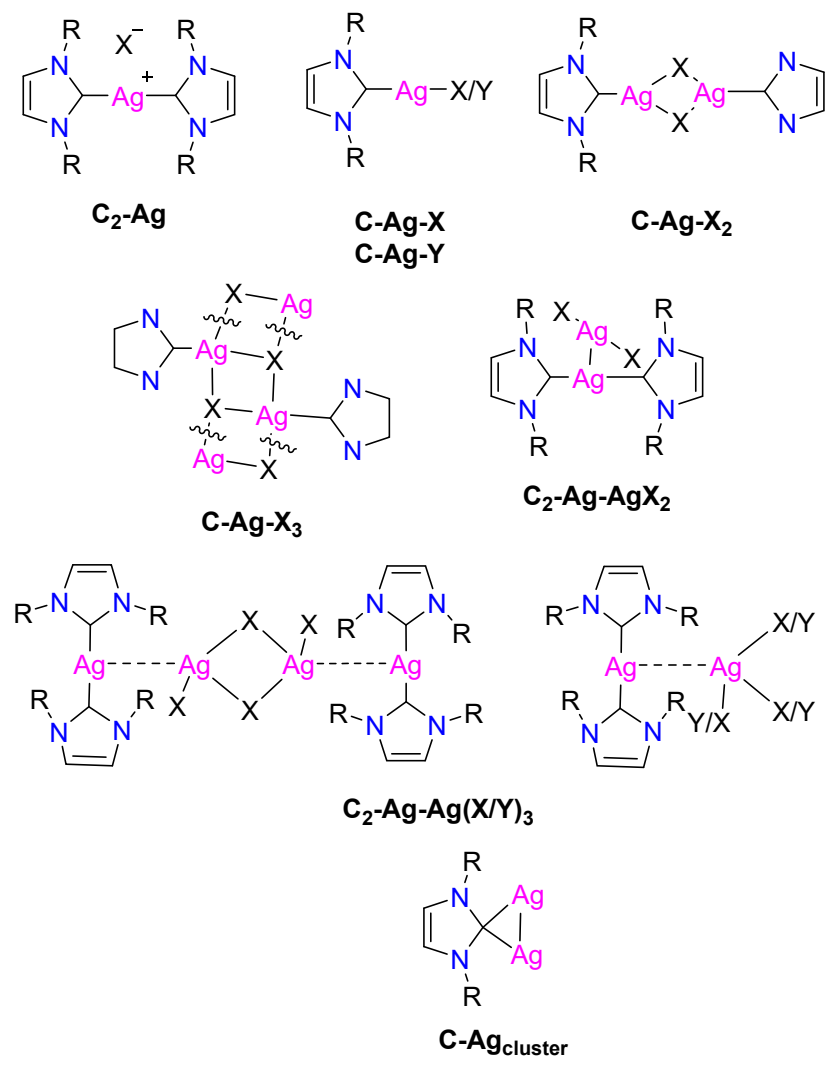


Figura 13. Tipos de enlace de los carbenos N-heterocíclicos de plata X = haluro y Y = no haluro³⁰

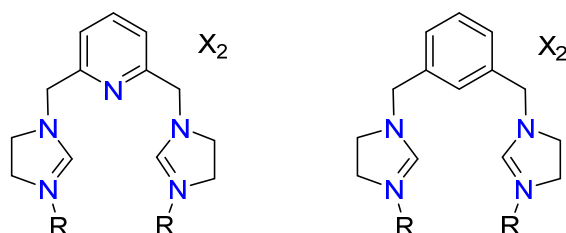
3. HIPÓTESIS

La síntesis de carbenos saturados puede tener un efecto pronunciado en las propiedades electrónicas de los complejos metálicos, lo que puede afectar su reactividad. Será posible, a través de diversas metodologías, metalar estos proligantes para formar complejos de plata. Y generar una ruta sintética eficaz para obtener los correspondientes complejos pinzas de níquel e iridio a partir de estos proligantes, para así conocer su σ -basicidad y π -acidez del NHC saturado y la dependencia de la flexibilidad ofrecida por el metileno en la estructura pinza.

4. OBJETIVO

Con la finalidad de ampliar el alcance de ligantes pinza, se llevará a cabo la síntesis de dichos ligantes que contienen carbenos N-heterocíclicos saturados mediante su coordinación con fragmentos organometálicos de níquel e iridio, para lo cual se evaluaron dos tipos de ligantes:

Los proligantes neutros derivados de 2,6-lutidina y los proligantes catiónicos derivados del 1,3-dimetilbenceno



R = Dip y Mes
X = Br, BF₄, PF₆

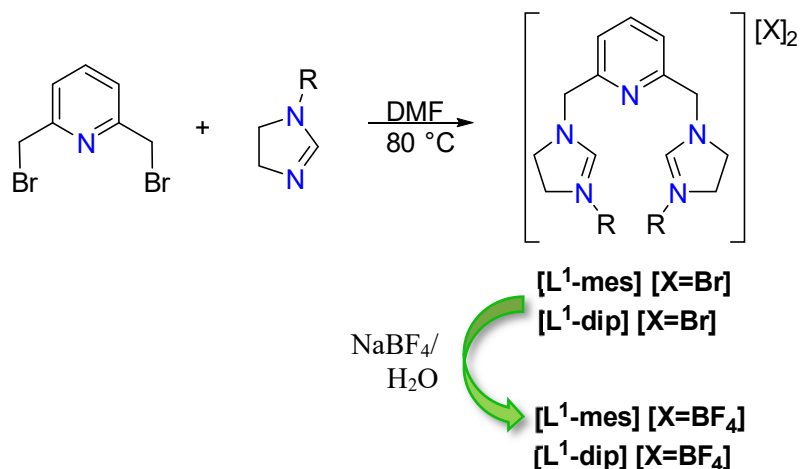
Estos proligantes permitirán un mayor ajuste electrónico de los complejos de metales de transición, dichos proligantes se someterán a la metalación para sintetizar los complejos derivados de plata, que a su vez pueden usarse en la química de transmetalación y para el caso del níquel se sintetizará el compuesto pinza; mientras que para caso del iridio se sintetizará el compuesto bimetálico.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Síntesis de proligantes neutros derivados de 2,6-lutidina

El método más fácil y exitoso para generar proligantes pinza con NHC insaturados es la reacción del imidazol N-sustituido deseado con un precursor de dibromo apropiado (ya sea 2,6-dibromopiridina o α,α' -dibromo-lutidina)^{1,58}. Se esperaría una reactividad química similar si se usaran dihidroimidazoles N-sustituidos en lugar de imidazoles y, de hecho, esta es la metodología utilizada para generar los proligantes **20**⁹³ (página 22). Por lo tanto, parecía razonable que el uso de α,α' -dibromo-lutidina conduciría a los proligantes deseados.

Los dihidroimidazoles N-sustituidos con un arilo son sintetizados en dos o tres pasos a partir de productos comercialmente disponibles con buenos rendimientos⁹⁴. Mezclar dos equivalentes del dihidroimidazol sustituido con 2,4,6-trimetilfenilo (Mes) o 2,6-diisopropilfenilo (Dip) con un equivalente de α,α' -dibromo-lutidina en la cantidad mínima de DMF y calentar a 80 °C durante 18 h llevó a la generación de un sólido blanco, que podría aislarse lavándolo con éter dietílico. Este sólido fue puro mediante espectroscopía de RMN y corresponde a los proligantes dicatiónicos deseados $[L^1-R][X]$ (Esquema 12).



Esquema 12. Síntesis de los proligantes de dibromuro $[L^1-R][X]$ y la reacción de metátesis de anión para formar los proligantes de $[L^1-R]BF_4$.

Las características más notables de la ¹H RMN son los protones de imidazolinio ubicados a campo bajo que se encuentra en el intervalo observado para los precursores de carbeno de imidazolinio (Figura 14). En la siguiente tabla se muestran dichos desplazamientos. La ¹³C{¹H} RMN también muestra claramente la señal de carbono asociada (Figura 15).

A continuación, se muestra una tabla de los desplazamiento químicos más representativos para los proligantes $[L^1-R]BF_4$

Tabla 1. Desplazamientos químicos en ppm observados en la zona aromática (imidazolinio) en RMN- 1H en CD_3CN

	<i>Dihidroimidazol-mes en $CDCl_3$</i>	<i>$[L^1-mes][BF_4]$</i>	<i>Dihidroimidazol-dip en $CDCl_3$</i>	<i>$[L^1-dip][BF_4]$</i>
<i>HI (Figura 14)</i>	6.9	9.22	6.8	9.34
<i>CI (Figura 15)</i>	155.8	160.22	156.1	160.25

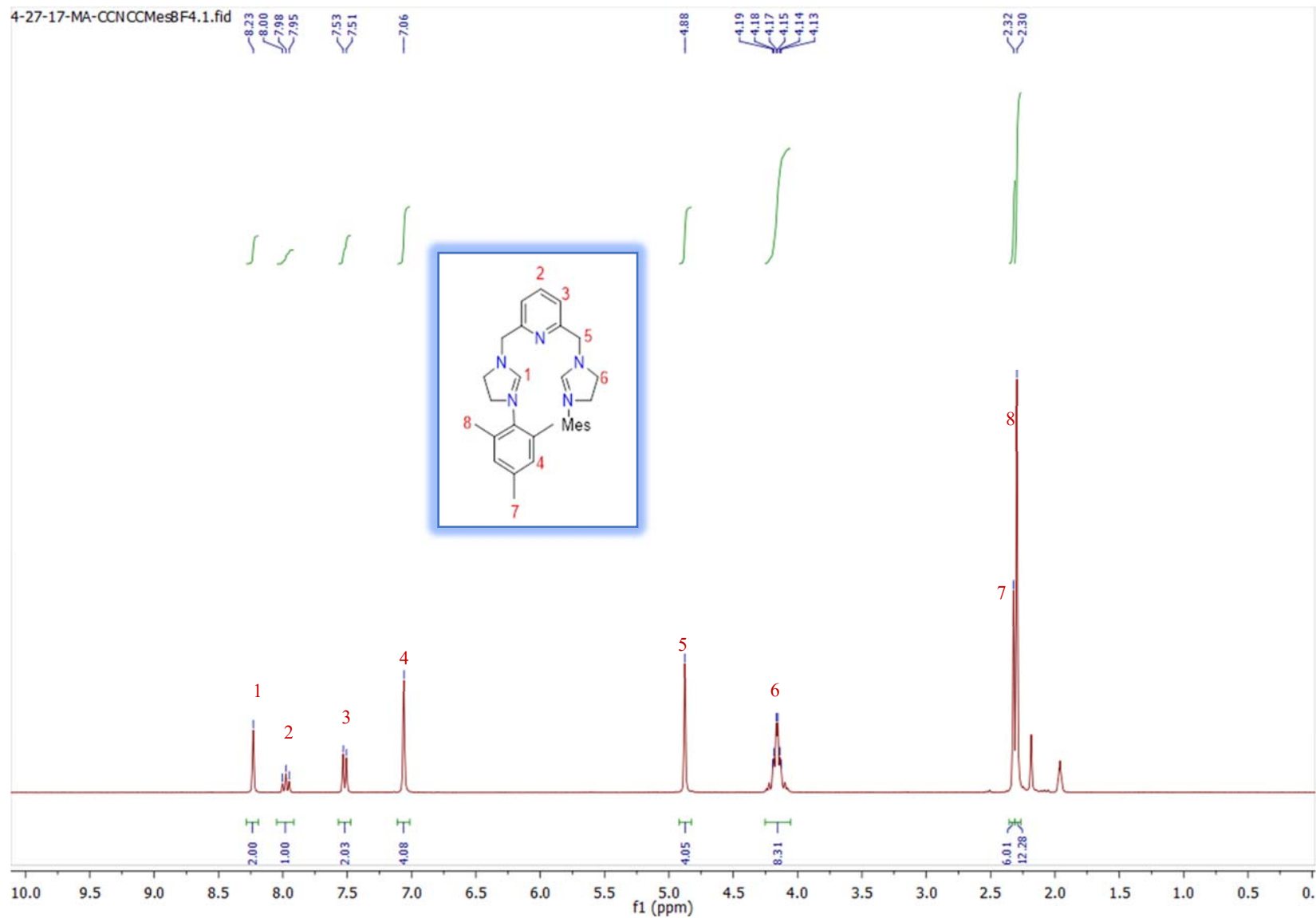


Figura 14. Espectro de ^1H -RMN del proligante $[L^1\text{-mes}][\text{BF}_4]$ en CD_3CN

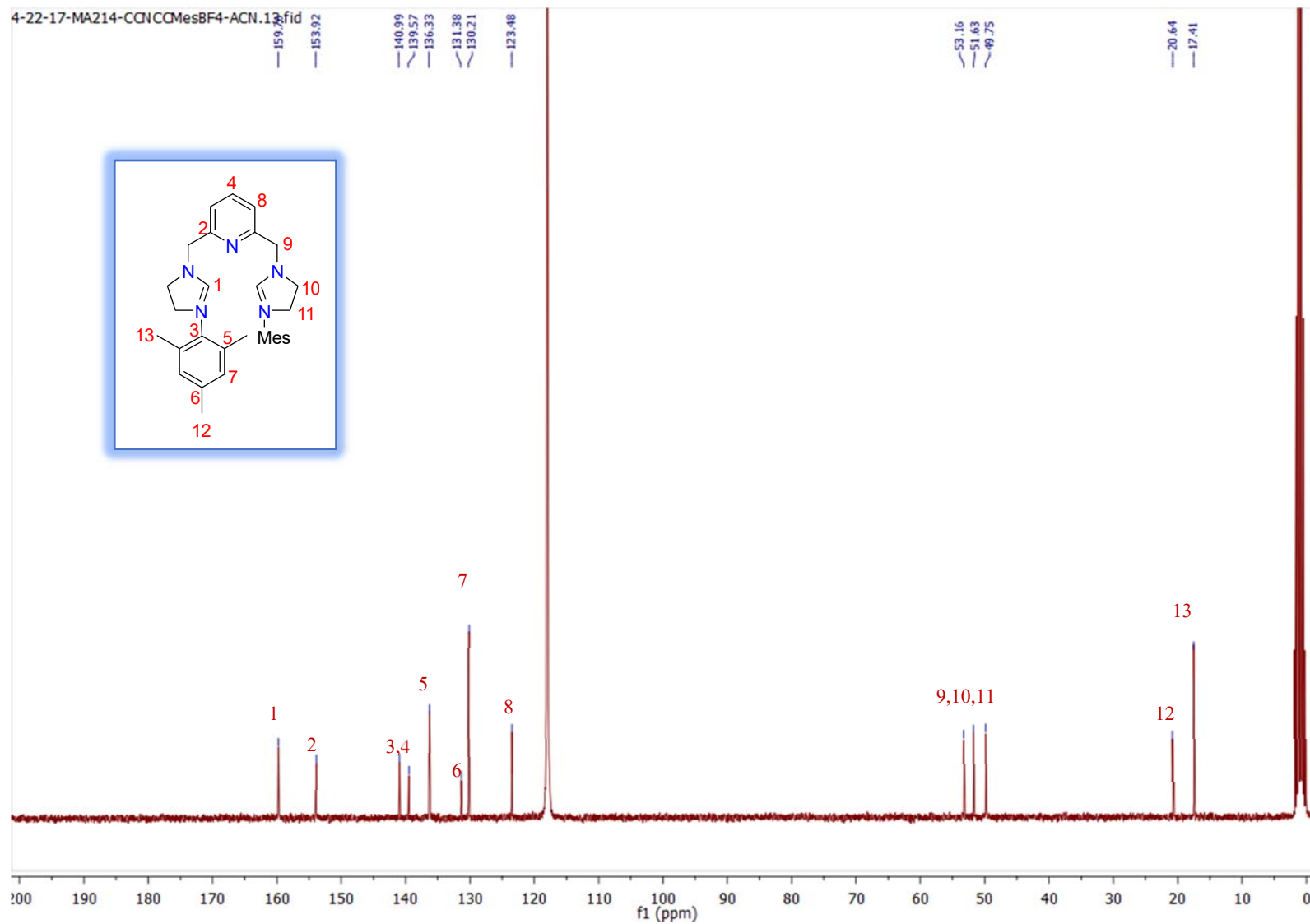


Figura 15. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del proligante $[L^1\text{-mes}][\text{BF}_4]$ en CD_3CN

Para confirmar la estructura, se obtuvieron monocristales de calidad para su análisis por difracción de rayos X de $[L^1\text{-mes}][\text{Br}]$ a partir de agua/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ (Figura 16). La estructura muestra claramente los dos restos de imidazolinio unidos por la lutidina, con dos contraiones de bromuro.

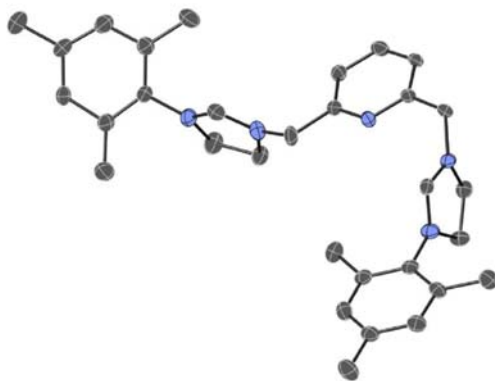


Figura 16. Estructura cristalina de rayos X del proligante $[L^1\text{-mes}][\text{Br}]$. Para mayor claridad los átomos de hidrogeno, contraiones Br. Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

El compuesto $[L^1\text{-mes}][\text{Br}]$ cristalizó en el sistema cristalino monoclinico. La estructura contenía una molécula de H_2O como disolvente de la cristalización por celda unitaria ver tabla 2.

Tabla 2. Datos cristalográficos para el compuesto $[L^1\text{-mes}][\text{Br}]$

$[L^1\text{-mes}][\text{Br}]$	
Fórmula empírica	$\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{Br}_2$
Peso fórmula	757.8
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	$\text{C}2/c$
Dimensiones de la celda unitaria (en Å y °)	$a = 38.4249(10) \approx \alpha = 90$
	$b = 11.6569(3) \approx \beta = 105.409(2)$
	$c = 16.4681(4) \approx \gamma = 90$
Temperatura (K)	150(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Volumen (Å ³)	7111.2(3)
Z	8

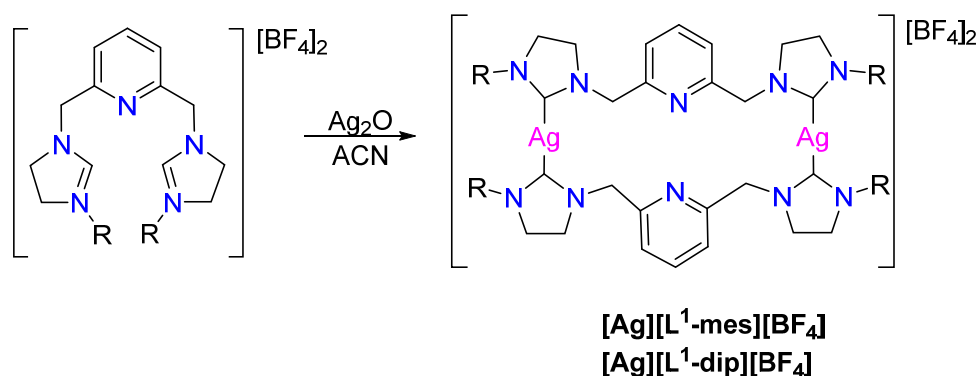
Densidad (g/cm ³ , calculada)	1.416
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	2.496
<i>F</i> (000)	3103
Tamaño del cristal (mm)	0.362 x 0.327 x 0.076
Rango θ de colección de datos (°)	1.8 a 28.3
Rango de índices	-49 ≤ <i>h</i> ≤ 51 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflexiones colectadas	45779
Reflexiones independientes	8821 [R(int) = 0.136]
Método de refinamiento	Cuadrados mínimos sobre <i>F</i> ² en SHELXL
Datos/restricciones/parámetros	8821/787/536
Calidad del ajuste en <i>F</i> ²	1.013
Índices finales <i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.051, <i>wR</i> ₂ = 0.090
Índices <i>R</i> (todos los datos)	<i>R</i> ₁ = 0.130, <i>wR</i> ₂ = 0.115
Máximo-mínimo densidad electrónica residual (e Å ⁻³)	0.55 y -0.49

Con los proligantes obtenidos se propuso generar las sales de plata correspondientes. Existen varios métodos que se han utilizado para generar complejos de plata y carbeneo, pero el óxido de plata (I)⁹⁵ es el más común, el más general y requiere las condiciones más suaves, por lo tanto, los esfuerzos iniciales se centraron en su uso⁹⁶⁻⁹⁸. Los complejos de plata de los ligantes **[L¹-mes][Br]** y **[L¹-dip][Br]** parecen ser fácilmente accesibles mediante la adición de óxido de plata a una disolución de DCM del proligante, sin embargo, estos complejos NHC de bromuro de plata tienen varios inconvenientes. La presencia de iones bromuro en disolución puede crear problemas en los pasos de transmetalación posteriores debido a la reacción de intercambio de halógeno⁹⁹.

Este problema puede mitigarse evitando precursores metálicos halogenados o utilizando derivados de bromuros metálicos, pero esto limita el posible alcance de la transmetalación y, a menudo, aumenta el gasto. Además, los complejos NHC de bromuros de plata pueden generar

estructuras en estado sólido con una variedad de coordinaciones, lo que puede complicar la caracterización y la estequiometría^{100,101}. Finalmente, los esfuerzos para caracterizar los complejos de plata del compuesto $[L^1-R][Br]$ mediante análisis por difracción de rayos X de cristal único fallaron y, por lo tanto, no se pudo establecer la disposición estructural exacta y la estequiometría de los reactivos de plata. Para evitar estas complicaciones, los contraiones bromuro se intercambiaron por aniones BF_4 no coordinantes. Esto se hizo disolviendo $[L^1-R][Br]$ en agua y agregando 2.5 equivalentes de $NaBF_4$ y permitiendo que los nuevos prolignantes $[L^1-R][BF_4]$ precipitaran de la solución.

Estas sales de tetrafluoroborato se trataron luego con óxido de plata (I) para generar las estructuras diméricas con puente de plata $[Ag][L^1-R][BF_4]$. Las sales del prolignante $[L^1-R][BF_4]$ resultaron ser menos solubles que el compuesto $[L^1-R][Br]$ y, por lo tanto, la reacción de metalación tuvo que realizarse en acetonitrilo a 75 °C. Los resultados óptimos fueron obtenidos utilizando un ligero exceso de Ag_2O (1.5 equivalentes) y tamices moleculares de 4 Å (como reactivo deshidratante). Tras una filtración simple de la mezcla de reacción, la espectroscopía de RMN muestra claramente la formación de los complejos de plata $[Ag][L^1-R][BF_4]$ deseados (Esquema 13).



Esquema 13. Los complejos de plata son sintetizados a 75 °C durante 18 h con tamices moleculares de 4 Å como agente deshidratante

Los espectros de 1H RMN de los productos muestran que el protón de imidizolinio ya no está presente y la $^{13}C\{^1H\}$ RMN tiene una señal bien definida a campo bajo comparando con el material de partida (Tabla 3), que es similar a otros complejos de plata NHC saturados y ligeramente a campo más bajo de complejos NHC no saturados (~ 180 ppm)¹⁰². Además, en ambos casos, el carbono carbénico se acopla al núcleo de plata. En el complejo $[Ag][L^1-$

mes][BF₄], la señal aparece como un doblete con una constante de acoplamiento de 180.2 Hz, mientras que en el caso de **[Ag][L¹-dip][BF₄]** se puede observar el acoplamiento a ¹⁰⁷Ag y ¹⁰⁹Ag y la señal aparece como un pseudodoble de dobletes (¹J_{CAg} = 172.5 y 199.9 Hz), que indica claramente la formación del carbeno de plata (Figura 19)

Tabla 3. Comparación de desplazamientos químicos en ppm observados de los proligantes y los compuestos de plata en la zona aromática en RMN-¹H y -¹³C{¹H} en CD₃CN.

	[L¹-mes][BF₄]	[Ag][L¹-mes][BF₄]	[L¹-dip][BF₄]	[Ag][L¹-dip][BF₄]
H_{imidazol} (Figura 17)	9.22	desaparece	9.34	desaparece
H1, H5 (Figura 17)	NA	7.62, 4.49	NA	7.55, 4.58
C1 (Figura 18)	160.22	207.8	160.25	206.7

NA = No aplica

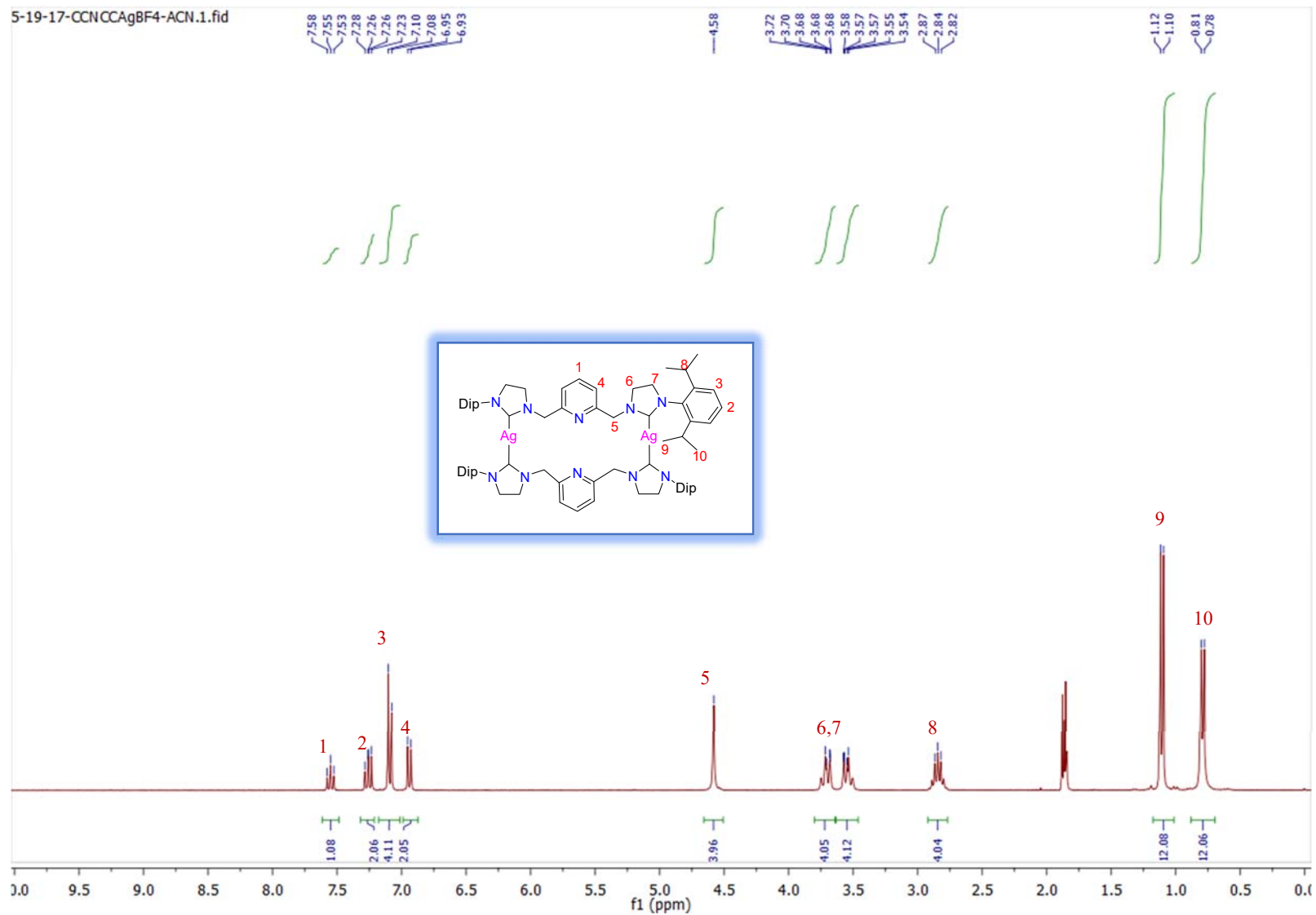


Figura 17. Espectro de 1H -RMN del compuesto $[Ag][L^1-dip][BF_4]$ en CD_3CN

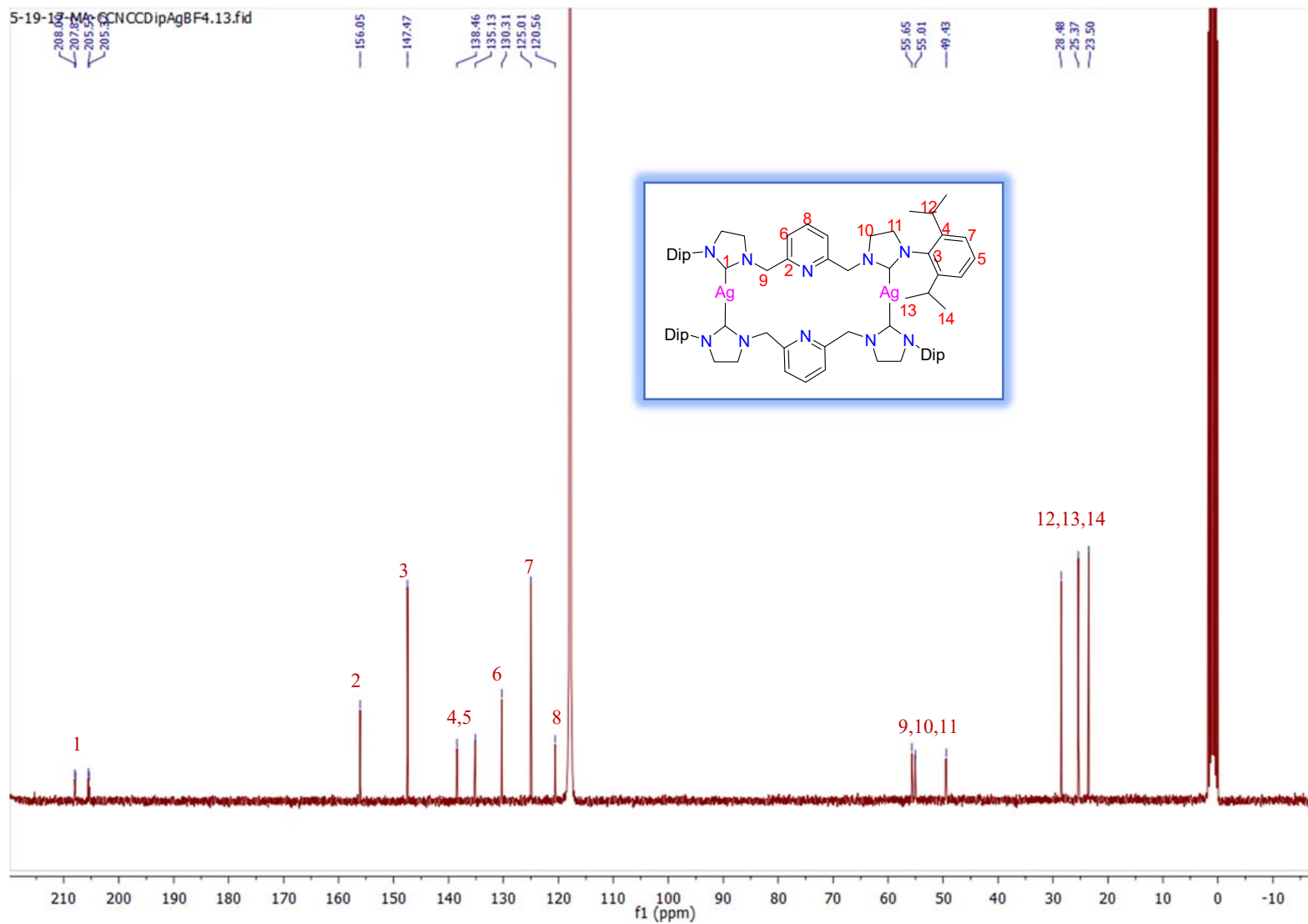


Figura 18. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto $[\text{Ag}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$ en CD_3CN

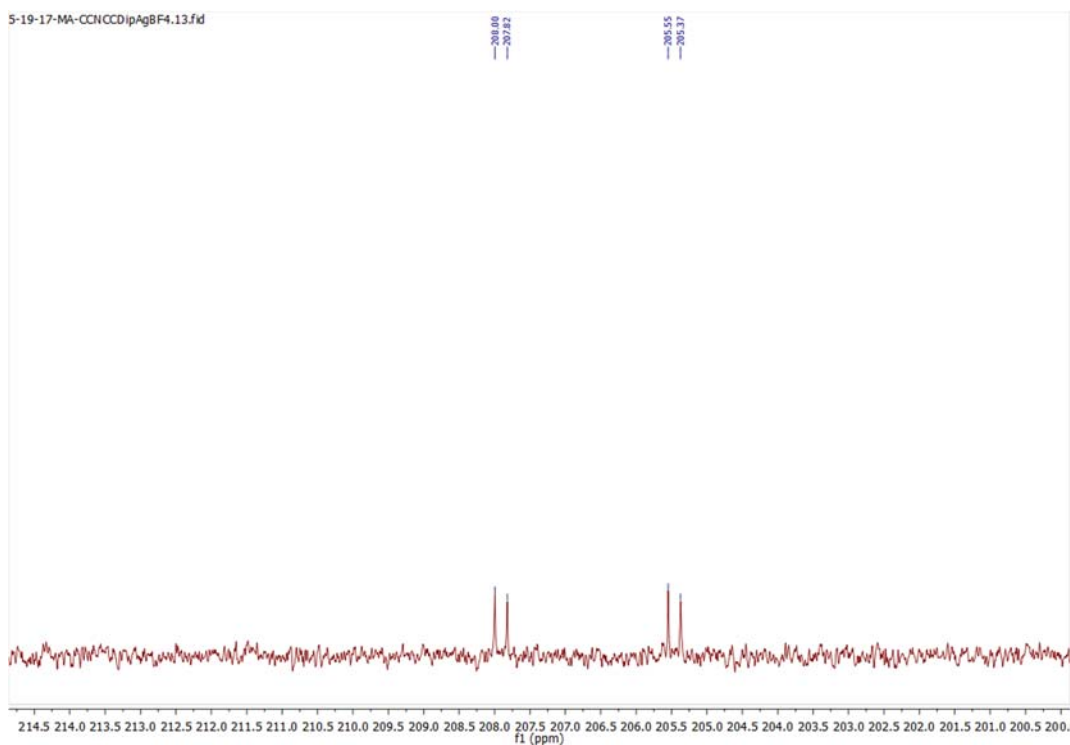


Figura 19. Ampliación del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto $[\text{Ag}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$, el cual muestra el acoplamiento $\text{C}_{\text{carbeno-Ag}}$ entre la ^{107}Ag y la ^{109}Ag

Para identificar el modo de coordinación del ligante, se obtuvieron cristales individuales del complejo $[\text{Ag}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$ a baja temperatura a partir de una solución saturada de acetonitrilo. La estructura cristalina de rayos X muestra claramente una estructura dimerica con dos átomos de plata (I) que conectan los ligantes (Figura 20). La celda también contiene dos contraiones de tetrafluoroborato. Tales estructuras puenteadas son comunes en la química de los carbenos de plata y se ven favorecidas por la presencia de un contraión no coordinante. Este compuesto cristalizó en el sistema triclinico junto con moléculas de acetonitrilo como disolvente de cristalización (Tabla 4).

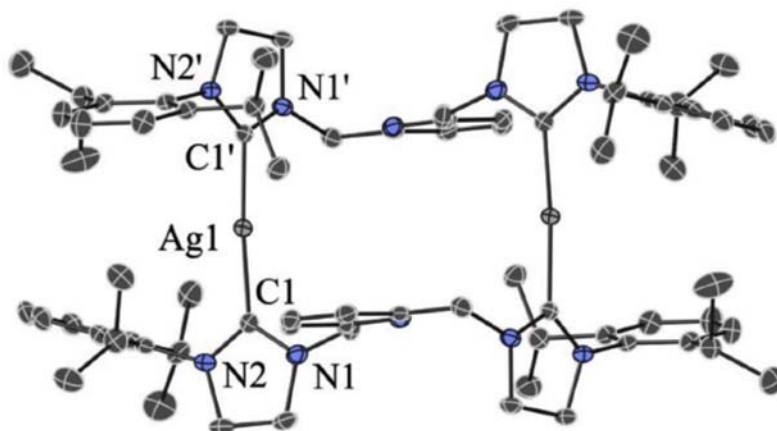


Figura 20. Estructura cristalina de rayos X del complejo de plata $[Ag][L^1\text{-dip}][BF_4]$. Se han omitido los átomos de hidrógeno, los contraiones de BF_4 . Se muestra que dos moléculas de la unidad asimétrica demuestran el carácter dímérico de la molécula en estado sólido. Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

Tabla 4. Datos cristalográficos para el compuesto $[Ag][L^1\text{-dip}][BF_4]$

$[Ag][L^1\text{-dip}][BF_4]$	
Fórmula empírica	C84.72 H114.08 Ag2 B2 F8 N15.36
Peso fórmula	1737.06
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unitaria (en Å y °)	$a = 11.8598(2)$ $\alpha = 93.2277(7)$ $b = 12.8419(2)$ $\beta = 100.9169(7)$ $c = 14.7347(3)$ $\gamma = 99.1125(7)$
Temperatura (K)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Volumen (Å ³)	2167.07(7)
Z	1
Densidad (g/cm ³ , calculada)	1.331
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.521
$F(000)$	906
Tamaño del cristal (mm)	0.237 x 0.134 x 0.122
Rango θ de colección de datos (°)	2.035 a 27.445
Rango de índices	$-15 \leq h \leq 15$

	$-16 \leq k \leq 16$
	$-19 \leq l \leq 19$
Reflexiones colectadas	45491
Reflexiones independientes	9903 [R(int) = 0.0257]
Método de refinamiento	cuadrados mínimos sobre F^2
Datos/restricciones/parámetros	9903/607/657
Calidad del ajuste en F^2	1.065
Índices finales $R [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0225, wR_2 = 0.0563$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.0249, wR_2 = 0.0576$
Máximo-mínimo densidad electrónica residual ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.540 y -0.321

El ángulo de enlace en el centro carbénico (N1-C1-N2) es 108.35° , que es ligeramente mayor que el de los NHC no saturados, mientras que las longitudes de enlace de $C_{\text{carbeno}}-\text{Ag}$ son 2.0952 \AA y 2.0959 \AA y el ángulo de C-Ag-C es casi lineal (174.60°), que están en línea con otros complejos NHC de plata reportados¹⁰². En la Tabla 5 se muestran las principales distancias de enlace del compuesto de plata.

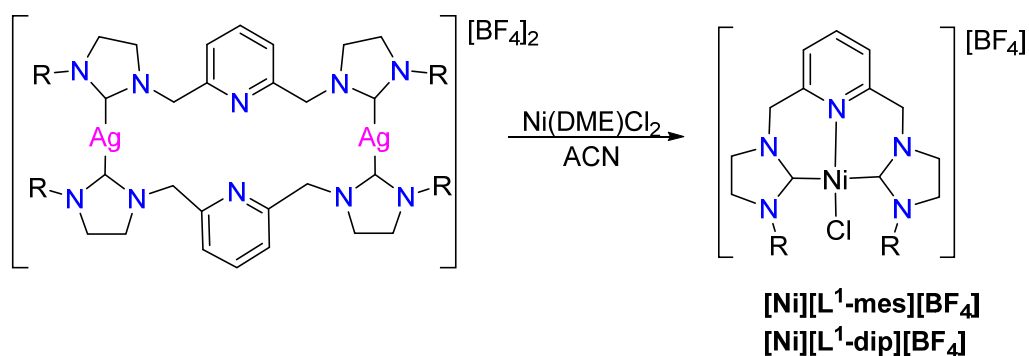
Tabla 5. Distancias de enlace en [Å] y ángulos [$^\circ$] para el complejo $[\text{Ag}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$

C1-Ag1	2.095
C1'-Ag1	2.096
C1-N1	1.333
C1-N2	1.335
N1-C1-N2	108.355
N1- C1-Ag1	127.426
N2-C1-Ag1	124.154
C1-Ag1-C1'	174.598

Con el complejo de plata aislado y completamente caracterizado, el siguiente paso fue examinar su potencial en la química de transmetalación. Los complejos de níquel que presentan ligantes

pinza han sido objeto de investigaciones significativas, ya que pueden usarse como catalizadores para una variedad de reacciones de acoplamiento cruzado¹⁰³⁻¹⁰⁶. Los complejos de níquel se han vuelto cada vez más deseables debido al costo relativamente bajo del níquel en comparación con los metales usados clásicamente en tales reacciones de acoplamiento. Se puede usar una variedad de fuentes de Ni (II) para este tipo de química de transmetalación, pero se eligió NiCl₂(DME) (DME = dimetoxietano) porque los únicos subproductos de la reacción son sales de plata insolubles y DME volátil.

Un área de oportunidad fue la reducción de pasos involucrados en la síntesis del compuesto de níquel ya que, se observó que se podía usar el complejo [Ag][L¹-R][BF₄] de plata recién generado. Por lo tanto, se generó el complejo de plata deseado y se filtró directamente en una solución de acetonitrilo que contenía un equivalente de NiCl₂(DME) (Esquema 14). En el caso del complejo [Ag][L¹-dip][BF₄], la solución tuvo que calentarse a 70 °C para que la reacción se completara. Las mezclas de reacción se filtraron y purificaron por cromatografía de columna instantánea.



Esquema 14. Síntesis del compuesto de níquel [Ni][L¹-R][BF₄]; [Ni][L¹-dip][BF₄] necesita calentarse para completar la reacción

Los complejos de níquel [Ni][L¹-R][BF₄] se aislaron como sólidos amarillos y se caracterizaron completamente por RMN multinuclear. Los espectros de ¹³C{¹H} NMR muestran claramente la transmetalación en el desplazamiento químico del carbono carbénico, que se mueve a campo alto ver la Tabla 6. En ambos casos, las señales se convierten en singuletes, que muestran claramente la eliminación de la plata. Curiosamente, los espectros de RMN ¹H y ¹³C{¹H} tienen señales adicionales. La señal de ¹H para el espaciador CH₂ es particularmente característica, ya que en el complejo de plata [Ag][L¹-dip][BF₄], estos cuatro protones aparecen como una sola

señal (Tabla 6), mientras que en el complejo de níquel $[\text{Ni}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$ estos mismos protones aparecen como dos dobletes (a $\delta = 4.69$ y 5.64 ppm, ambos con una constante $^2J_{\text{HH}} = 15.9$ Hz), cada uno integrando para dos protones (Figura 21). Esto es indicativo de protones axiales y ecuatoriales en metalociclos fijos, especialmente considerando que las señales de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para la piridina permanecen simétricas. Esto indica fuertemente que el ligante se está uniendo como un sistema tridentado a un solo centro de níquel creando metalociclos rígidos.

Tabla 6. Comparación de desplazamientos químicos en ppm observados de los compuestos de plata y de níquel en la zona aromática en RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CD_3CN .

	$[\text{Ag}][\text{L}^1\text{-mes}][\text{BF}_4]$	$[\text{Ni}][\text{L}^1\text{-mes}][\text{BF}_4]$	$[\text{Ag}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$	$[\text{Ni}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$
H1, H5 y H6 (Figura 21)	7.62, 4.49	8.01, 5.59 y 4.69	7.55, 4.58	8.04, 5.64 y 4.69
C1 (Figura 22)	207.8	198.28	206.7	196.58

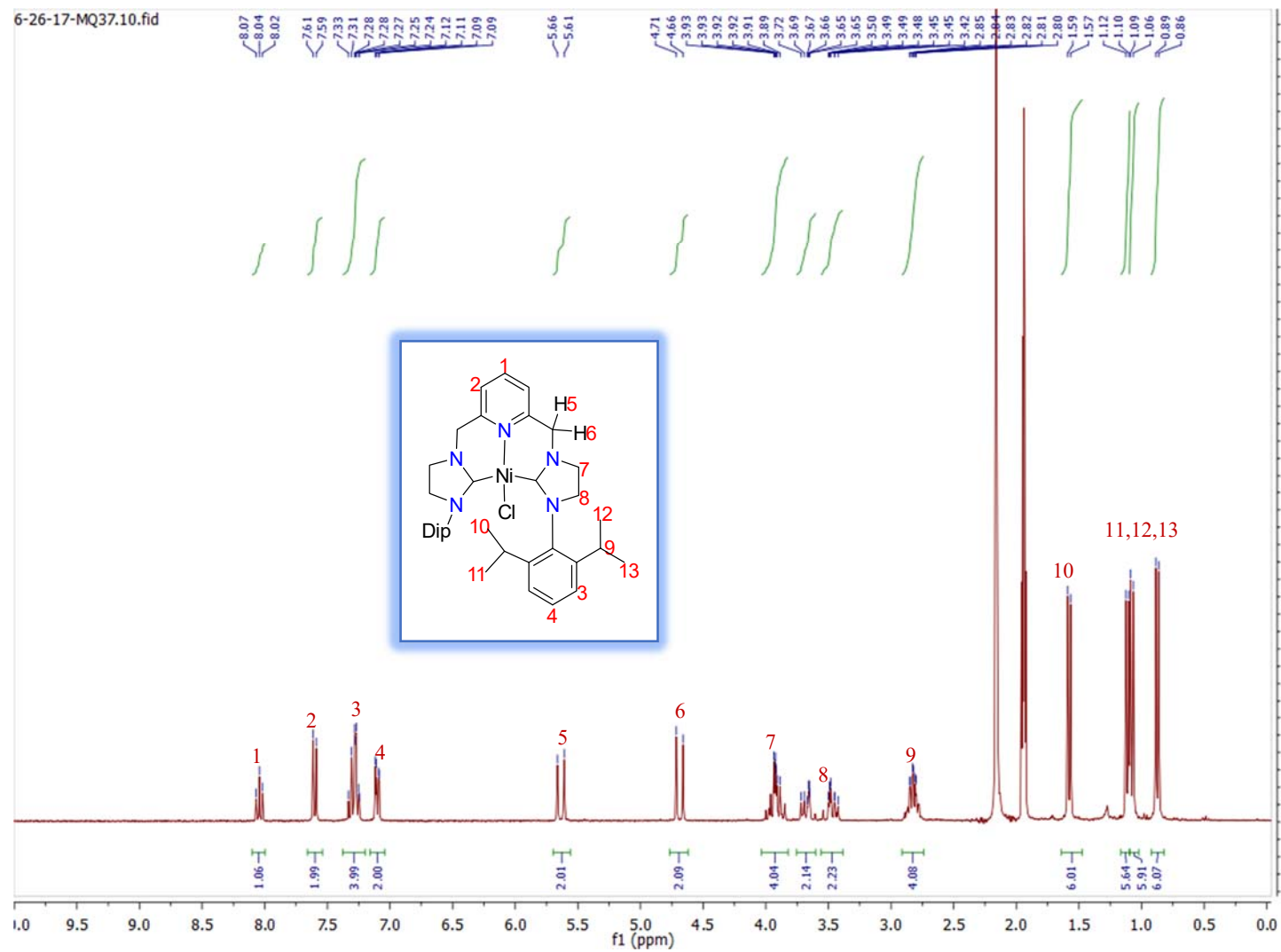


Figura 21. Espectro de ^1H -RMN del compuesto $[\text{Ni}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$ en CD_3CN

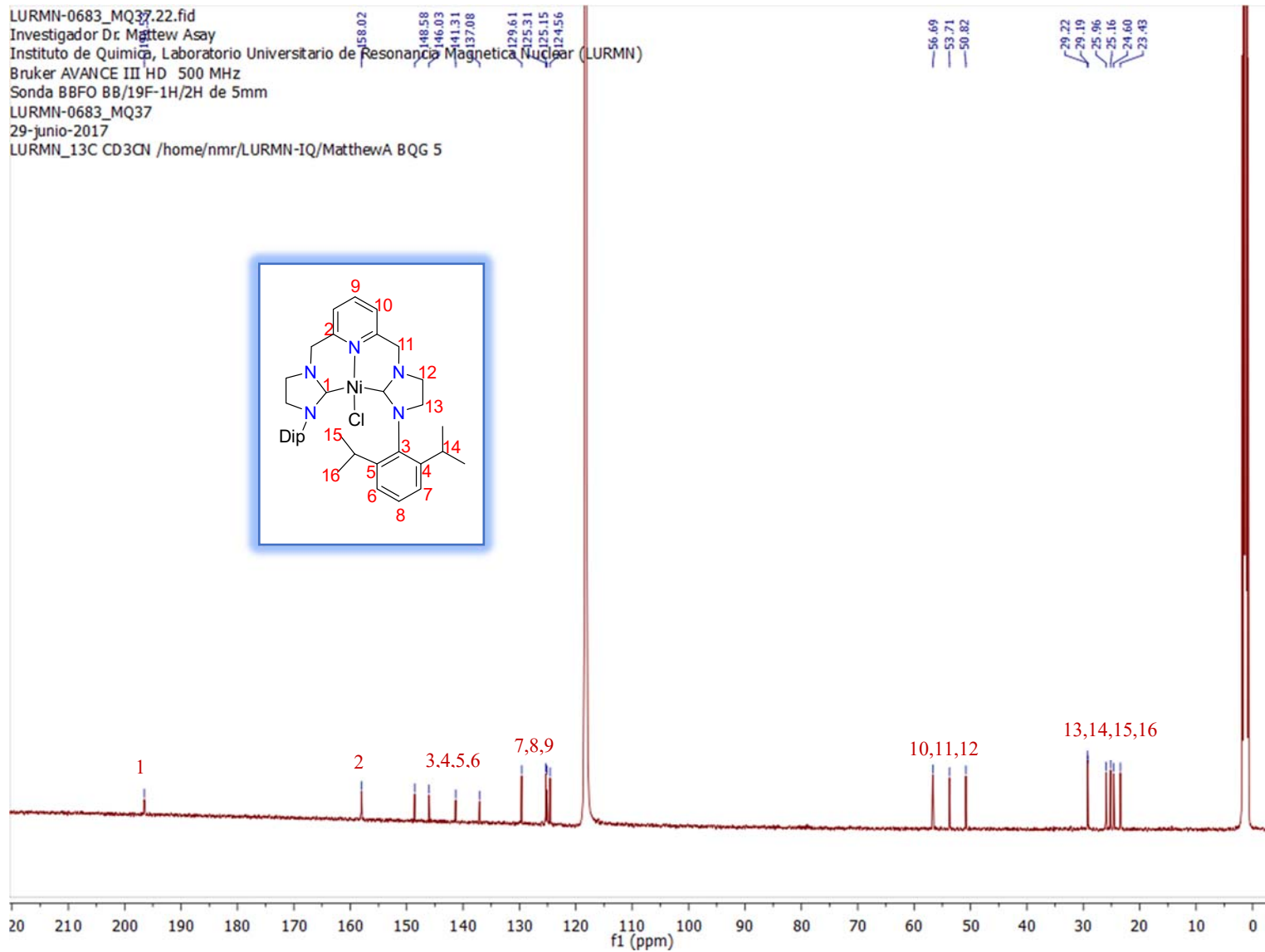


Figura 22. Espectro de $^{13}C\{^1H\}$ RMN del compuesto $[Ni][L^1-dip][BF_4]$ en CD_3CN

Para confirmar la identidad de los complejos de níquel se obtuvieron cristales individuales del complejo $[\text{Ni}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$ a partir de tolueno (Figura 23a). La estructura cristalina de rayos X de $[\text{Ni}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$ tiene un sistema cristalino ortorrómbico y muestra un complejo catiónico de cloruro de níquel (II) con un solo ligante tridentado coordinado meridionalmente. La estructura muestra claramente simetría C_2 a lo largo del eje $N_{\text{piridina}}\text{-Ni-Cl}$ y dos metalociclos rígidos de seis miembros, esta estructura contiene en la celda unitaria una molécula desordenada de tolueno como disolvente de cristalización (Tabla 7).

Además, los dos grupos Dip están fijados de tal manera que un grupo diisopropilo apunta hacia el centro de Ni mientras que los otros apuntan hacia afuera, lo que también explica la falta de señales simétricas para los grupos Dip en los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. También se puede concluir que estos grupos voluminosos están esencialmente fijos, no solo en estado sólido sino también en disolución. En la figura 23b se observa una vista desde abajo del eje Cl1-Ni1-N3 , mostrando la planaridad del centro de níquel y el giro del ligante. Se muestra que los protones en las posiciones del espaciador de metileno demuestran las posiciones axial y ecuatorial, que son magnéticamente no equivalentes en la ^1H RMN

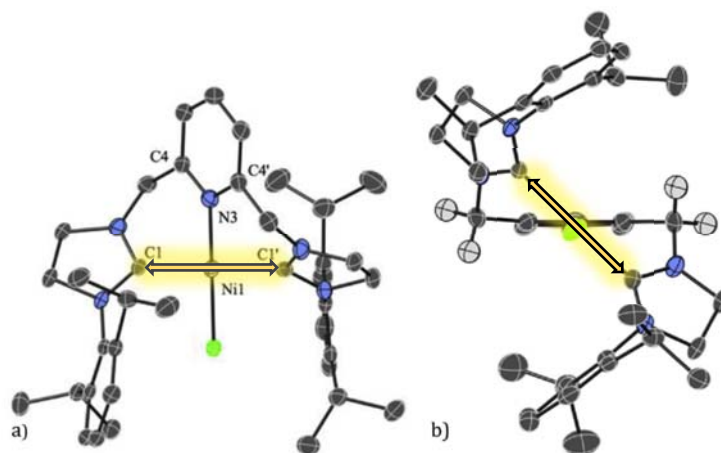


Figura 23. a) Estructura cristalina de rayos X del complejo de níquel $[\text{Ni}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$. Para mayor claridad se han omitido los átomos de hidrógeno, el contraión BF_4^- . Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. b) Vista desde abajo.

Tabla 7. Datos cristalográficos para el compuesto [Ni][L1-dip][BF4]

[Ni][L1-dip][BF4]	
Fórmula empírica	C ₄₄ H ₅₇ BClF ₄ N ₅ Ni
Peso fórmula	836.91
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbca
Dimensiones de la celda unitaria (en Å y °)	$a = 11.8598(2)$ $\alpha = 93.2277(7)$ $b = 12.8419(2)$ $\beta = 100.9169(7)$ $c = 14.7347(3)$ $\gamma = 99.1125(7)$
Temperatura (K)	100(2)
Longitud de onda (Å)	1.54178
Volumen (Å ³)	8428.6(3)
Z	8
Densidad (g/cm ³ , calculada)	1.319
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.698
F(000)	3536
Tamaño del cristal (mm)	0.142 x 0.032 x 0.024
Rango θ de colección de datos (°)	3.161 a 70.067
Rango de índices	$-12 \leq h \leq 16$ $-27 \leq k \leq 25$ $-34 \leq l \leq 31$
Reflexiones colectadas	41159
Reflexiones independientes	7981 [R(int) = 0.0579]
Método de refinamiento	cuadrados mínimos sobre F ²
Datos/restricciones/parámetros	7981/1002/645
Calidad del ajuste en F ²	1.039
Índices finales R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0395$, $wR_2 = 0.0846$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.0602$, $wR_2 = 0.0962$
Máximo-mínimo densidad electrónica residual (e.Å ⁻³)	0.305 y -0.267

Este tipo de disimetría se observó por primera vez para los complejos de Pd de las ligantes pinzas NHC no saturados y se ha investigado con cierta profundidad^{107,108}. Además, se ha informado que el complejo de níquel pinza NHC no saturado análogo tiene propiedades similares^{109,110}.

Los parámetros estructurales del complejo $[\text{Ni}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$ muestran interacciones cortas de carbeno-níquel ($\text{C1-Ni1} = 1.920 \text{ \AA}$ y $\text{C1}'\text{-Ni1} = 1.929 \text{ \AA}$) como se esperaba para ligantes NHC saturados donadores σ fuertes y una interacción piridina-níquel que es igualmente corta ($\text{N3-Ni1} = 1.929 \text{ \AA}$). La suma de los ángulos en el átomo de Ni es de 360.6° ($\text{C1-Ni1-C11} = 91.2^\circ$, $\text{C1}'\text{-Ni1-C11} = 90.4^\circ$, $\text{C1}'\text{-Ni1-N3} = 89.6^\circ$, $\text{C1-Ni1-N3} = 88.8^\circ$), lo que demuestra claramente un entorno de coordinación esperada plano cuadrado para Ni (II). Además, la rotación que causa la pérdida de simetría se puede observar claramente hacia el eje N3-Ni1-C11. El plano de la piridina se rota fuera del entorno de coordinación plana cuadrada en más de 40° (según lo medido por los ángulos diedros C1-Ni1-N3-C4 y $\text{C1}'\text{-Ni1-N3-C4}'$ de 46.5° y 40.9° , respectivamente) que conducen a un arreglo tipo hélice de los grupos Dip y pérdida de planos especulares (Tabla 8).

Tabla 8. Distancias de enlace en [\AA] y ángulos [$^\circ$] para el complejo

C1-Ni1	1.920
C1'-Ni1	1.929
N3-Ni1	1.929
C1-Ni1-N3	88.834
C1'-Ni1-N3	89.620
C1-Ni1-N3- C4	46.514
C1'-Ni1-N3-C4'	40.881

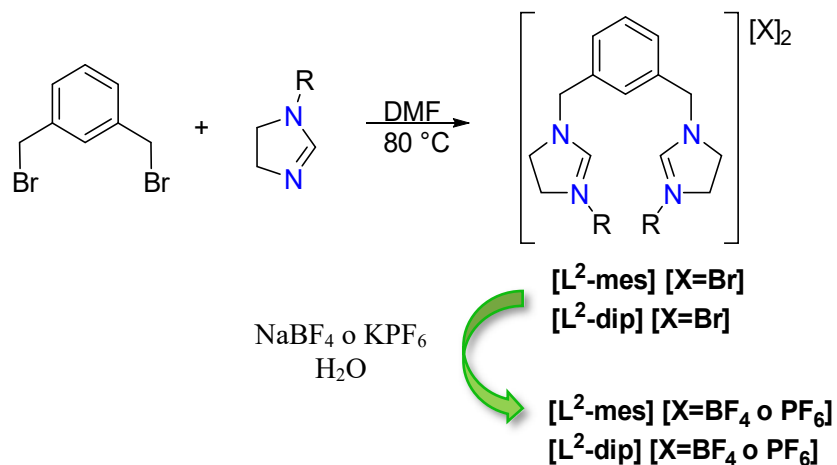
Estos complejos de níquel no muestran indicios de descomposición en sus puntos de fusión, que están por encima de 200°C . Además, son estables al aire indefinidamente y, por lo tanto, se manejan fácilmente una vez que se ha completado el proceso de transmetalación. Esta estabilidad térmica es una excelente indicación de que encontrarán aplicaciones útiles en

reacciones catalíticas que requieren condiciones de temperatura extrema. Los procedimientos sintéticos son lo suficientemente generales como para que los N-sustituyentes se puedan modificar fácilmente para variar los parámetros electrónicos y estéricos de los donadores carbeno. Además, también se ha descrito la transmetalación de complejos NHC de plata a una variedad de otros metales y, por lo tanto, se espera que los complejos de plata **3** den acceso directo a complejos de otros metales de transición.

5.2 Síntesis de proligantes catiónicos derivados del 1,3-dimetilbenceno

Todos los ligantes bis-carbeno conocidos unidos a grupos arilo y piridina que cuentan con un conector de metileno entre el anillo central y los NHC han sido sintetizados por reacciones de sustitución relativamente sencillas.¹¹¹ Los proligantes de bis-NHC saturados que son nuestro objetivo no son una excepción a esta tendencia. Los dihidroimidazoles 3 N-sustituidos se sintetizaron a partir de productos disponibles comercialmente en 2 o 3 pasos luego de modificaciones leves de los procedimientos establecidos.

Los grupos arilo voluminosos 2,4,6-trimetilfenilo (Mes) y 2,6-diisopropilfenilo (Dip) se eligieron los sustituyentes en el extremo de la pinza debido a: su implementación común en dichos sistemas, su volumen estérico y la tendencia a formar compuestos con mayor solubilidad en medio orgánico. Los proligantes dicatiónicos se prepararon disolviendo los dihidroimidazoles **3** en una cantidad mínima de dimetilformamida (DMF) y luego agregando el enlazador α,α' -dibromo-meta-xileno (Esquema 15). Las mezclas de reacción altamente concentradas llevaron a productos más limpios, lo que simplificó el trabajo posterior.



Esquema 15. Síntesis de los proligandos de dibromuro X y la reacción de metátesis de anión para formar los proligandos de BF_4X .

La mezcla de reacción se agitó a 80°C durante 18 horas y, después del lavado, dio un sólido blanquecino que era puro por RMN multi-nuclear. El producto fue fácilmente identificado por el protón de imidazolinio en el espectro de ^1H RMN (Figura 24), en la tabla 9 se observa el desplazamiento químico de dichas señales.

Tabla 9. Desplazamientos químicos en ppm observados en la zona aromática (imidazolinio) en RMN- ^1H en CD_3CN

	<i>Dihidroimidazol-mes en CDCl_3</i>	<i>$[\text{L}^2\text{-mes}][\text{Br}]$</i>	<i>Dihidroimidazol-dip en CDCl_3</i>	<i>$[\text{L}^2\text{-dip}][\text{Br}]$</i>
<i>HI (Figura 24)</i>	6.9	9.96	6.8	9.54
<i>CI (Figura 25)</i>	155.8	159.09	156.1	159.37

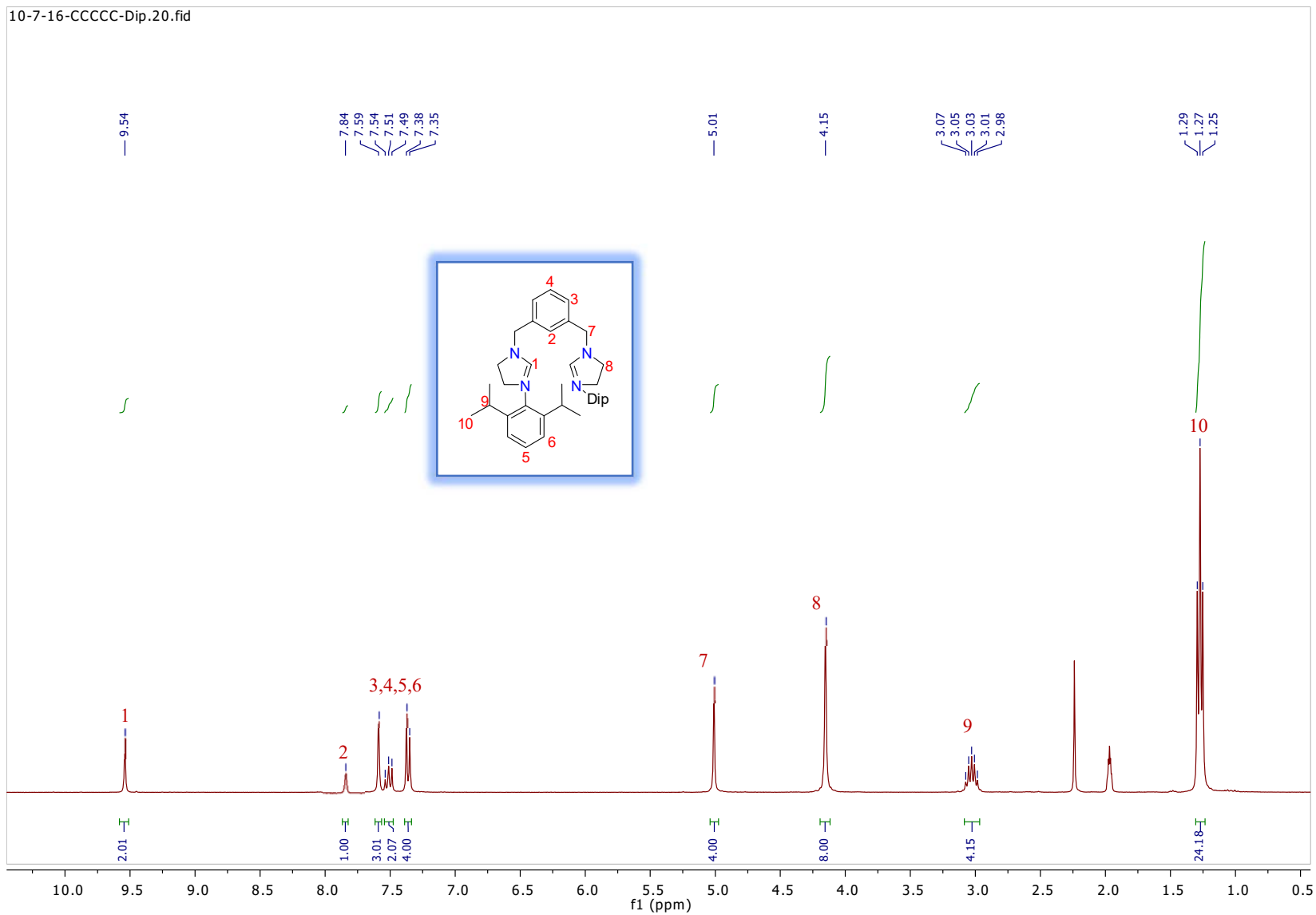


Figura 24. Espectro de ^1H -RMN del proligante, $[L^2\text{-dip}][\text{Br}]$ en CD_3CN

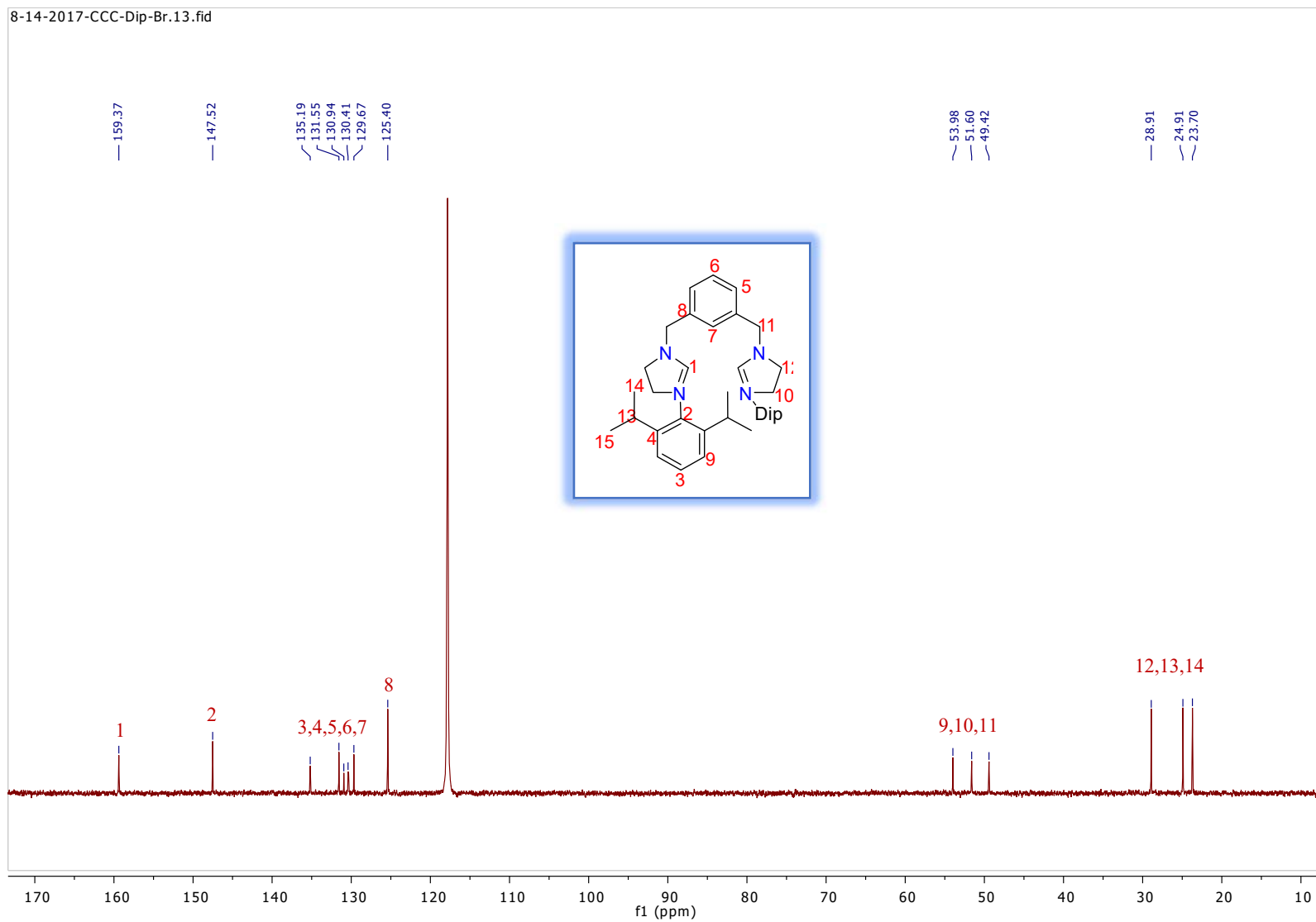


Figura 25. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del proligante, $[L^2\text{-dip}][\text{Br}]$ en CD_3CN

Los cristales se obtuvieron a partir de la disolución en agua y el análisis de difracción de rayos X de un solo cristal confirmó las estructuras de las sales de bromuro de $[L^2\text{-mes}][\text{Br}]$ y $[L^2\text{-dip}][\text{Br}]$, respectivamente. En la figura 26 se observa la estructura cristalina del proligante $[L^2\text{-dip}][\text{Br}]$, dicha estructura cristalizó en un sistema triclinico mientras que el proligante $[L^2\text{-mes}][\text{Br}]$ en uno monoclinico, esta estructura contenía en la celda unitaria moléculas de agua como disolvente de cristalización. En la tabla 10 se muestran los datos cristalográficos de ambos proligantes.

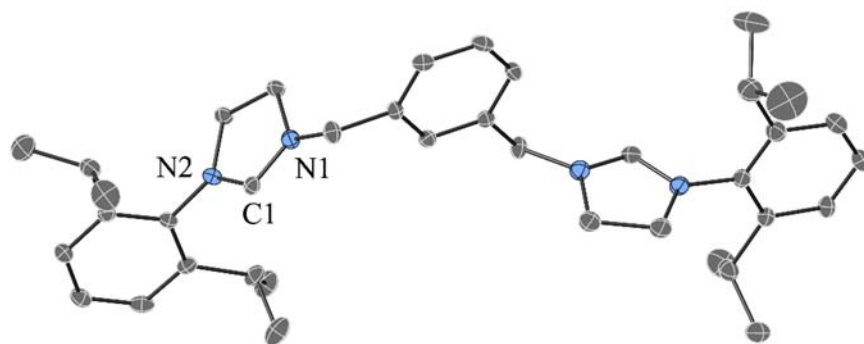


Figura 26. Estructura cristalina de rayos X del proligante $[L^2\text{-dip}][\text{Br}]$. Para mayor claridad los átomos de hidrogeno, contraiones de bromo. Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

Tabla 10. Datos cristalográficos para el compuesto $[L^2\text{-mes}][\text{Br}]$ y $[L^2\text{-dip}][\text{Br}]$

	$[L^2\text{-mes}][\text{Br}]$	$[L^2\text{-dip}][\text{Br}]$
Fórmula empírica	$C_{32}H_{44}Br_2N_4O_2$	$C_{38}H_{57.70}Br_2N_4O_{2.84}$
Peso fórmula	676.53	775.89
Sistema cristalino	Monoclinico	Triclinico
Grupo espacial	P21/c	P-1
Dimensiones de la celda unitaria (en Å y °)	$a = 7.91973(9)$ $\alpha = 90$ $b = 37.0804(5)$ $\beta = 106.6518(5)$ $c = 11.65888(13)$ $\gamma = 90$	$a = 9.2559(2)$ $\alpha = 98.4942(11)$ $b = 10.8530(2)$ $\beta = 90.4235(10)$ $c = 20.0395(5)$ $\gamma = 101.4568(9)$
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
Volumen (Å ³)	3280.24(7)	1949.90(7)
Z	4	2
Densidad (g/cm ³ , calculada)	1.370	1.321
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	2.505	2.117
F(000)	1400	813

Tamaño del cristal (mm)	0.317 x 0.210 x 0.184	0.268 x 0.262 x 0.090
Rango θ de colección de datos ($^{\circ}$)	1.904 a 27.446	1.937 a 27.532
Rango de índices	$-10 \leq h \leq 10$ $-47 \leq k \leq 47$ $-15 \leq l \leq 15$	$-12 \leq h \leq 12$ $-14 \leq k \leq 13$ $0 \leq l \leq 26$
Reflexiones colectadas	45779	8891
Reflexiones independientes	7503 [R(int) = 0.0295]	8891
Método de refinamiento	cuadrados mínimos sobre F^2	cuadrados mínimos sobre F^2
Datos/restricciones/parámetros	7503/17/395	8891/563/565
Calidad del ajuste en F^2	1.034	1.125
Índices finales $R [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0266$, $wR_2 = 0.0611$	$R_1 = 0.0387$, $wR_2 = 0.1068$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.0314$, $wR_2 = 0.0627$	$R_1 = 0.0429$, $wR_2 = 0.1086$
Máximo-mínimo densidad electrónica residual ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.601 y -0.439	1.135 y -0.579

Las principales distancias de enlace para el proligante con sustituyentes diisopropilo se muestran en la siguiente tabla.

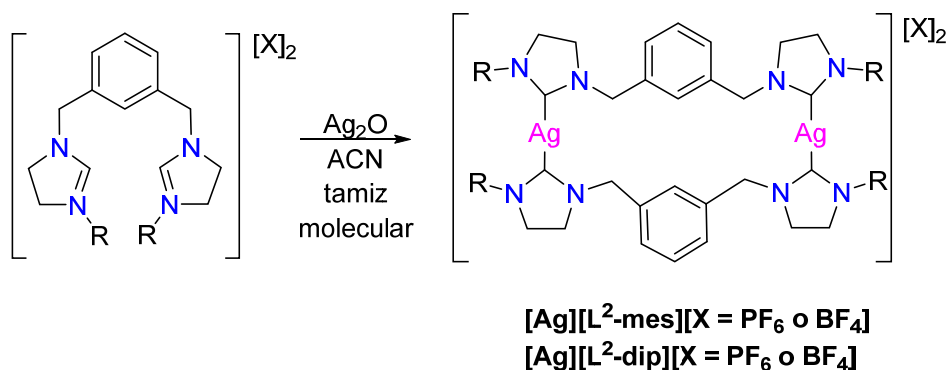
Tabla 11. Distancias de enlace en [Å] y ángulos [$^{\circ}$] para el complejo [L²-dip][Br]

C1-N1	1.305(4)
C1-N2	1.315(4)
N1-C1-N2	113.7(3)

Con los proligantes deseados se buscó una metodología para generar complejos de metales de transición. Se hicieron algunos esfuerzos para simplemente desprotonar dos veces a los proligantes [L²-R][Br] para generar las especies neutras, sin embargo, una variedad de bases de amida, hidruro y óxido condujeron a materiales de partida o mezclas de productos, y no se evidenció ninguna indicación de especies carbénicas. Este resultado no fue sorprendente, ya que solo se ha aislado uno de tales proligante de dicarbeno el compuesto **18**⁶⁸ (véase arriba) y los proligantes [L²-R][Br] presentan protones ácidos adicionales (es decir, los protones en los espaciadores de metileno están α al nitrógeno además son bencílicos).

Los complejos de plata del proligante también son un objetivo razonable. Si bien las sales de plata de los sistemas unidos a arilo solo han conducido a sistemas unidos a pinzas en el caso del proligante **19** sustituido con átomos de bromo¹¹², se han utilizado para la transmetalación a otros metales y se sabe que compuestos de plata similares tienen aplicaciones medicinales¹¹. Se utilizó óxido de plata (I) para desprotonar los proligantes $[L^2-R][Br]$ para dar las sales de plata correspondientes simplemente mezclando un exceso de Ag_2O (1.5 equivalentes) con el proligante en DCM y agitando en ausencia de luz durante 18 horas. Después del proceso de elaboración, la RMN de 1H de los sólidos de color marrón claro ya no tenía el protón de imidizolinio y la RMN de $^{13}C\{^1H\}$ tenía una nueva señal amplia a campo bajo (por ejemplo, 207 ppm para $[Ag][L^2-mes][Br]$), que es indicativo de un complejo de plata sNHC.

Estas sales de bromuro de plata tenían varios inconvenientes; primero, resistieron la cristalización y la purificación, segundo, la estequiometría y la morfología de los complejos de bromuro de plata del NHC pueden variar para incluir grupos o especies con contraiones más complicados y, en tercer lugar, la química de la transmetalación con cloruros metálicos se puede complicar por reacciones de metátesis de halógenos.^{99,112} Por estas razones, los aniones halógenos se intercambiaron por contraiones no coordinantes (PF_6 y BF_4). La reacción de estas nuevas sales del pro ligante con 1.5 equivalentes de Ag_2O también fue exitosa, pero debido a su solubilidad, se usó acetonitrilo y las mezclas se calentaron a $75\text{ }^\circ C$ durante 18 horas (Esquema 16).



Esquema 16. Los complejos de plata $[Ag][L^2-R]$ son sintetizados a $75\text{ }^\circ C$ durante 18 h con tamices moleculares de 4 \AA como agente deshidratante

La adición de tamices moleculares a la reacción condujo a productos más limpios y con mayores rendimientos, debido a su principal característica de los tamices como desecante que

conduce a la absorción de agua. Tras el proceso de elaboración, la RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ mostró pseudo dobletes de dobletes bien definidos para las señales de carbono sNHC (por ejemplo, $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-dip}][\text{PF}_6]$, $\delta = 205.6$, $^1J_{\text{C}_{\text{Ag}}} = 197$ y 171 Hz,) (Figura 29). Esto se debe a los complejos no fluxionales, en donde el acoplamiento a ^{117}Ag y ^{119}Ag se puede observar sin intercambio rápido. La RMN de ^1H parece muy similar al material de partida, pero carece del protón de imidizolinio, como se esperaba.

Tabla 12. Comparación de desplazamientos químicos en ppm observados en la zona aromática de los ligantes y los compuestos de plata en RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CD_3CN

	$[\text{L}^2\text{-mes}][\text{PF}_6]$	$[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-mes}][\text{PF}_6]$	$[\text{L}^2\text{-dip}][\text{PF}_6]$	$[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-dip}][\text{PF}_6]$
H_{imidazol} (Figura 27)	8.11	desaparece	8.15	desaparece
H1, H6 (Figura 27)	7.63, 4.76	7.28, 4.26	7.64, 4.80	7.55, 4.58
C1 (Figura 28)	158.87	206.56	158.54	205.6

6-22-18K137.1.fid

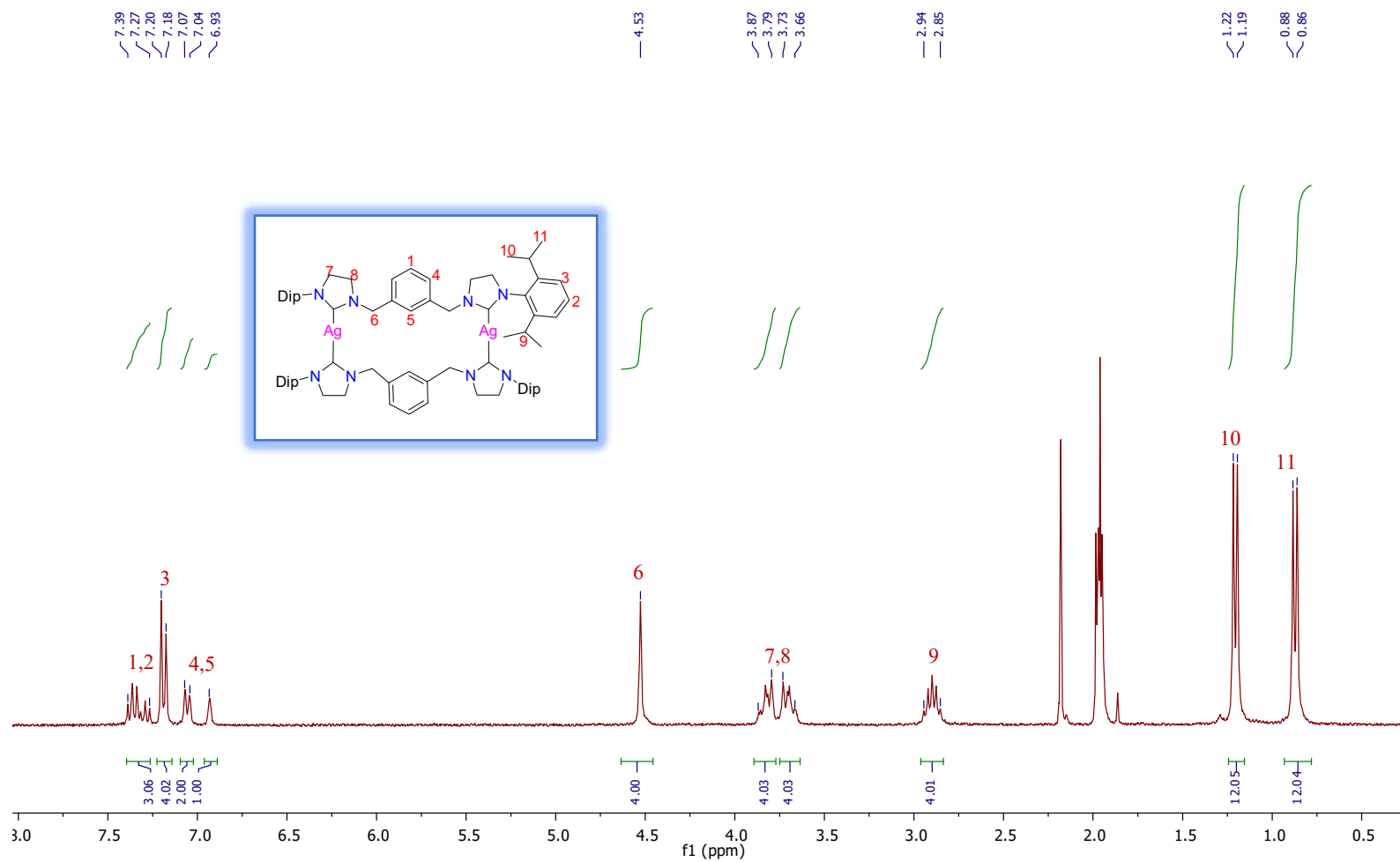


Figura 27. Espectro de 1H -RMN del compuesto $[Ag][L^2-dip][PF_6]$ en CD_3CN

6-22-18-K127-C.1.fid

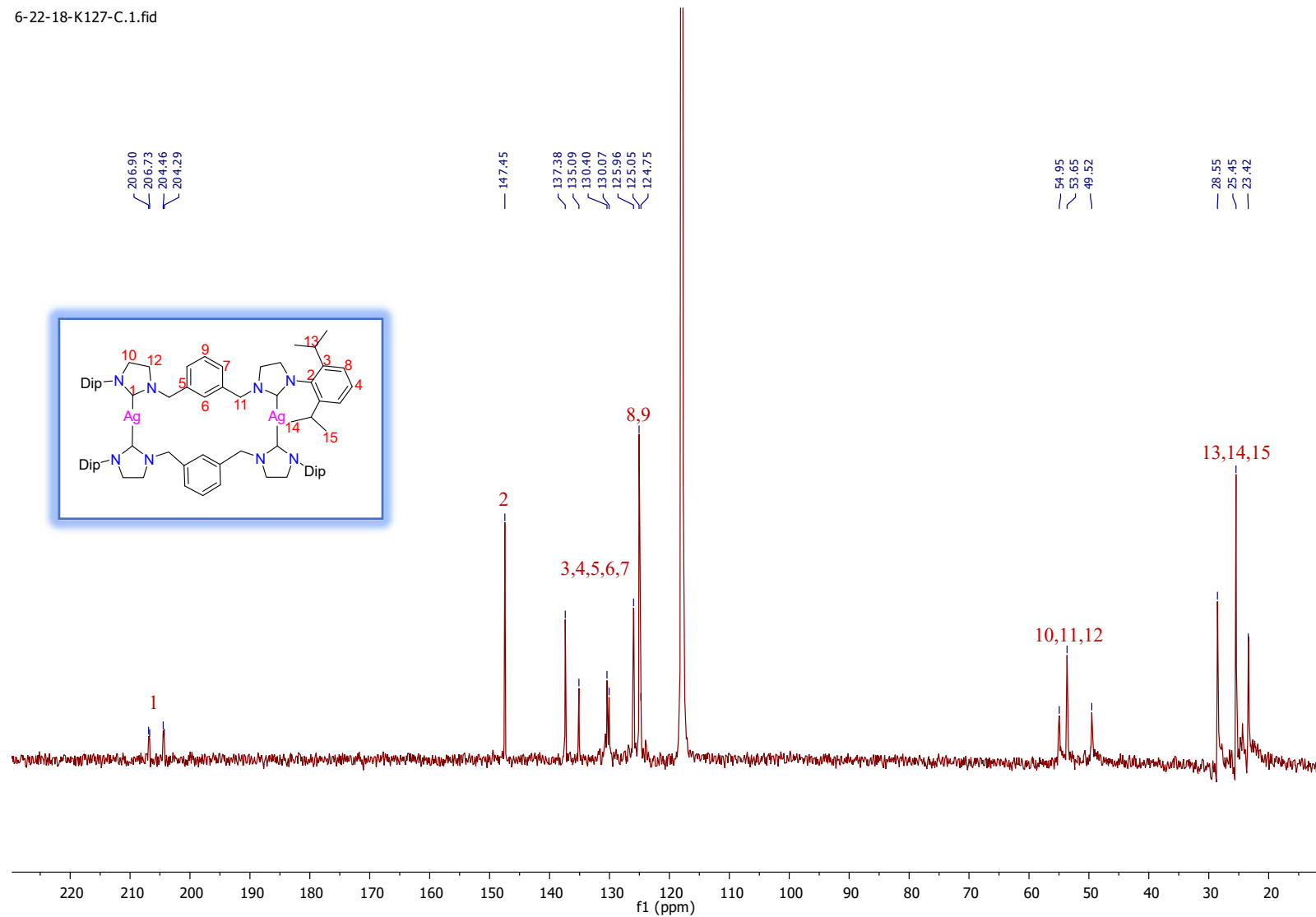


Figura 28. Espectro de $^{13}C\{^1H\}$ RMN del compuesto $[Ag][L^2-dip][PF_6]$ en CD_3CN

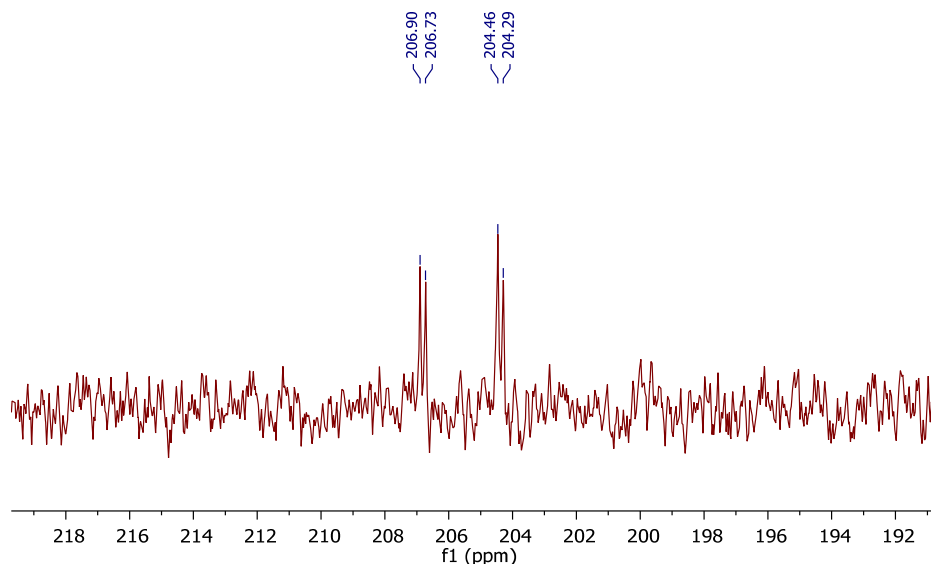


Figura 29. Ampliación del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-dip}][\text{PF}_6]$, el cual muestra el acoplamiento $\text{C}_{\text{carbena-Ag}}$ entre la ^{107}Ag y la ^{109}Ag

Además, los cristales individuales de $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-dip}][\text{PF}_6]$ crecieron a partir de una disolución concentrada de acetonitrilo y fue posible obtener cristales adecuados para determinar la estructura cristalina. Como suele ser el caso con las sales de plata NHC con contraiones no coordinantes, la estructura es de naturaleza dimérica con los átomos de plata unidos a los sNHC (Figura 30). Dicha molécula cristalizó en un sistema triclinico con una molécula de acetonitrilo como disolvente de cristalización. Los datos cristalográficos más importantes están resumidos en la tabla 13.

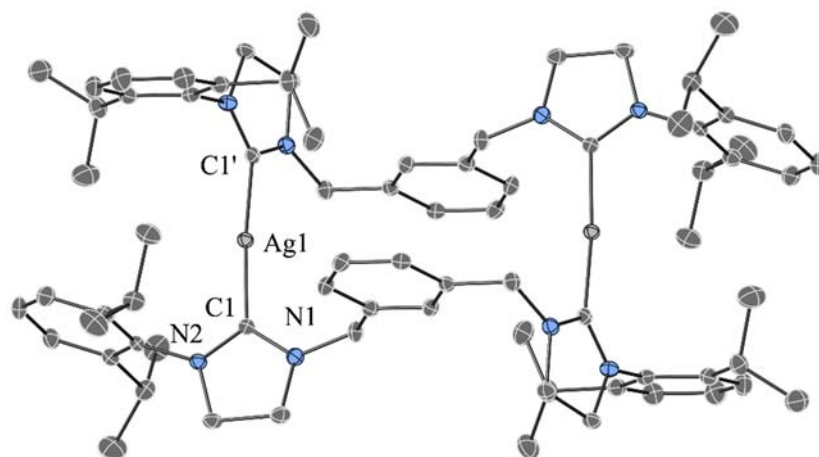


Figura 30. Estructura cristalina de rayos X del complejo de plata $[Ag][L^2\text{-dip}][PF_6]$. Se han omitido los átomos de hidrógeno, los contraiones de PF_6 . Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

Tabla 13. Datos cristalográficos para el compuesto $[Ag][L^2\text{-dip}][PF_6]$

$[Ag][L^2\text{-dip}][PF_6]$

Fórmula empírica	$C_8H_{11}Ag_2F_{12}N_{13}P_2$
Peso fórmula	1836.58
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unitaria (en Å y °)	$a = 1.8752(2)$ $\alpha = 94.7901(5)$ $b = 12.8426(2)$ $\beta = 99.9807(5)$ $c = 15.1054(2)$ $\gamma = 100.9198(5)$
Temperatura (K)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Volumen (Å ³)	2211.58(6)
Z	1
Densidad (g/cm ³ , calculada)	1.379
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.555
$F(000)$	954
Tamaño del cristal (mm)	0.241 x 0.194 x 0.179
Rango θ de colección de datos (°)	1.780 a 27.446

Rango de índices	$-15 \leq h \leq 15$ $-16 \leq k \leq 16$ $-19 \leq l \leq 19$
Reflexiones colectadas	73017
Reflexiones independientes	10113 [R(int) = 0.0212]
Método de refinamiento	cuadrados mínimos sobre F^2
Datos/restricciones/parámetros	10113 / 87 / 572
Calidad del ajuste en F^2	1.038
Índices finales $R [I > 2\sigma(I)]$	$R_I = 0.0195, wR_2 = 0.0505$
Índices R (todos los datos)	$R_I = 0.0204, wR_2 = 0.0512$
Máximo-mínimo densidad electrónica residual ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.477 y -0.319

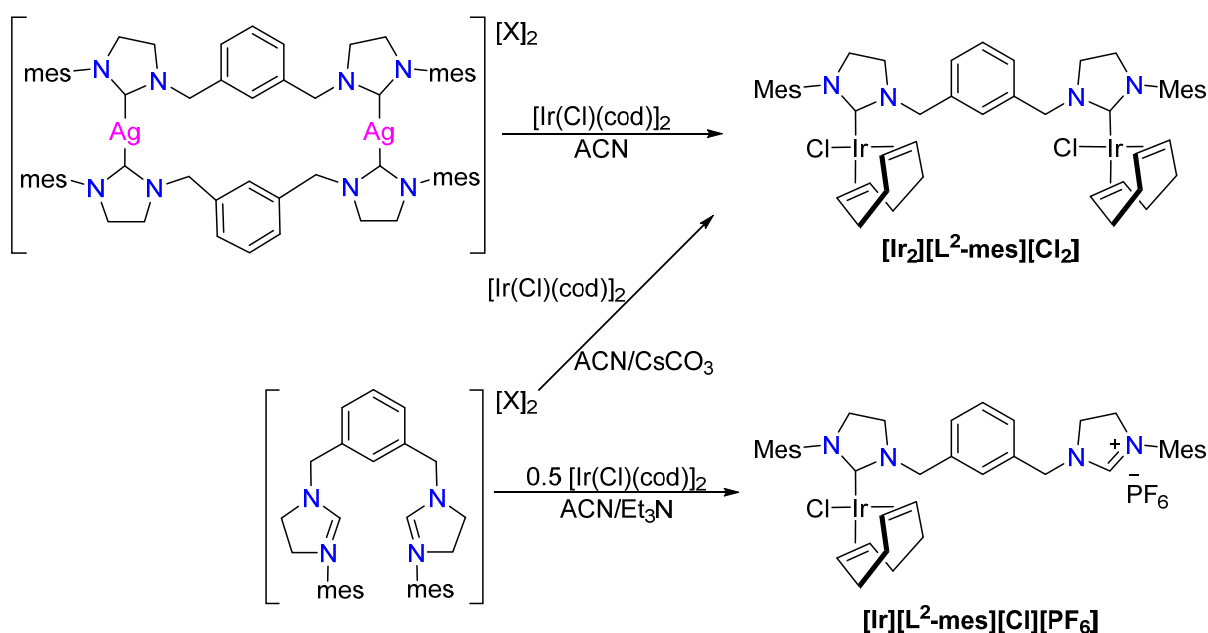
Los datos cristalográficos de rayos X muestran que las longitudes de los enlaces de plata de carbeno están dentro del intervalo de otras interacciones similares con distancias C1-Ag1 y C1'-Ag1 ligeramente más largas (Tabla 14). También podemos observar que la coordinación del centro de plata es casi lineal formando un ángulo de 174.41 grados con una pequeña desviación debida a las restricciones de la estructura bidentada y/o los efectos de empaque cristalino. Un aspecto importante de la estructura es que el intercambio de contraiones que ha llevado a un sistema bien definido que puede aislarse fácilmente, ya que como se vio en la sección 2.4.2 los compuesto de plata tienen diversos modos de coordinación y generalmente cuando contienen iones bromuro forman estructuras de tipo puente o escalera. Por lo tanto, los compuesto obtenidos pueden usarse en la transmetalación posterior sin temor a la metátesis de halógeno.

Tabla 14. Distancias de enlace en [Å] y ángulos [°] para el complejo [Ag][L²-dip][PF₆]

C1-Ag1	2.0971(12)
C1'-Ag1	2.1020(12)
N1-C1-C2	108.25(10)
C1-Ag1-C1'	174.41(4)

El paso posterior fue usar dichos complejos de plata para la transmetalación. Se decidió usar los complejos de iridio (I) para examinar las propiedades de transmetalación debido a su potencial para activar el enlace C-H arilo, y por su utilidad en una gran variedad de transformaciones catalíticas.¹¹³⁻¹¹⁵. Por ejemplo, una de las transformaciones más simples de enlaces C-H es la deshidrogenación de alcanos, catalizada por compuestos de iridio, de un grupo hidrocarburo o alquilo saturado para dar un nuevo doble enlace C = C¹¹⁴.

El dímero de iridio puenteado con cloros $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ (cod = 1,5- ciclooctadieno) se usó como material de partida y se mezcló con la sal de plata recién preparada $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-mes}][\text{X}]$ (X = PF₆ o BF₄) en acetonitrilo (Esquema 17). Después de calentar a 60 °C durante 18 horas y extraer los productos solubles, se pudo aislar el complejo de bis-iridio $[\text{Ir}_2][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}_2]$. La indicación más clara de la formación de complejos es el colapso del doblete de dobletes a un único pico a 206.0 ppm en la RMN de ¹³C{¹H}.



Esquema 17. Síntesis del compuesto $[\text{Ir}_2][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}_2]$ bis iridio y el compuesto $[\text{Ir}][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}][\text{PF}_6]$ mono iridio.

La formación de un complejo pinza se eliminó fácilmente mediante la observación del protón C-H arilo (Tabla 15) que se activaría en el proceso de unión al metal. Además, no hubo indicios de la formación de un hidruro metálico en campo alto. Los espaciadores metileno en los espectros de ¹H RMN también cambian dramáticamente de un solo pico a un multiplete centrado en 5.38 ppm. Estos conectores metileno pueden ser notoriamente complicados porque

son diastereotópicos en el proligante y una vez unidos a un metal, los diasterómeros son posibles debido a la rotación obstaculizada de los grupos arilo voluminosos y/o en el enlace C-Ir.

Tabla 15. Comparación de desplazamientos químicos en ppm observados en la zona aromática de los ligantes y los compuestos de plata y de iridio en RMN-1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CD_3CN

	$[\text{L}^2\text{-mes}][\text{PF}_6]$	$[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-mes}][\text{PF}_6]$	$[\text{Ir}_2][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}_2]$
Himidazol (Figura 31)	8.11	desaparece	desaparece
H1, H6 (Figura 31)	7.63, 4.76	7.28, 4.26	7.68, 5.38
C1 (Figura 32)	158.87	206.56*	205.99**

* Pseudo doblete

** Singulete

LURMN-1000_MQ55.1.fid
 Investigador Dr. Matthew A
 Instituto de Química, Laboratorio Universitario de Resonancia Magnética Nuclear (LURMN)
 Bruker AVANCE III HD 500 MHz
 Sonda BBFO BB/19F-1H/2H de 5mm
 LURMN-1000_MQ55
 22-noviembre-2017
 LURMN_PROTON DMSO /home/nmr/LURMN-IQ/MatthewA BQG 23

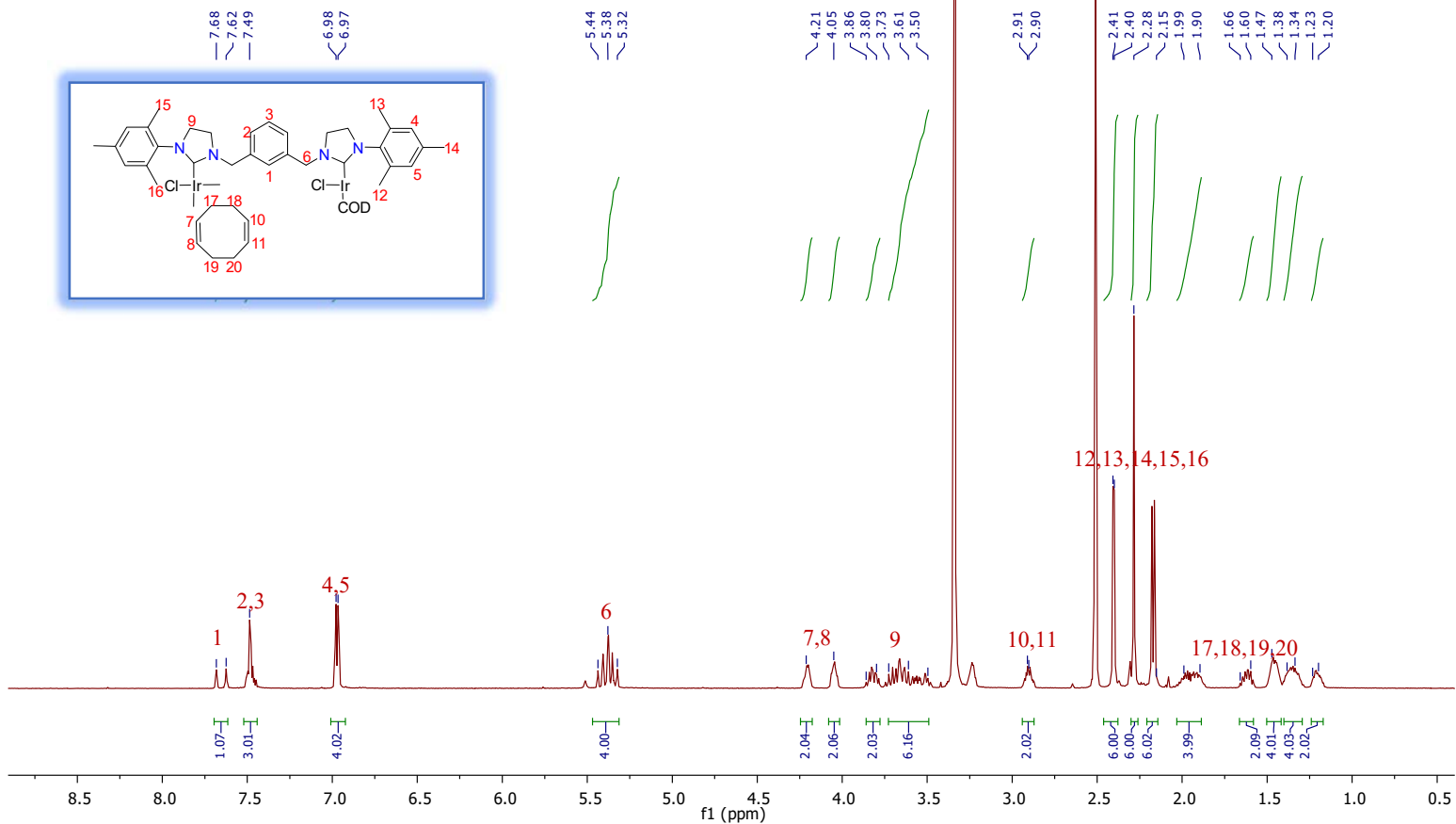


Figura 31. Espectro de ^1H -RMN del compuesto $[\text{Ir}_2][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}_2]$ en CD_3CN

LURMN-1000_MQ55.2.fid
 Investigador Dr. Matthew A
 Instituto de Química, Laboratorio Universitario de Resonancia Magnética Nuclear (LURMN)
 Bruker AVANCE III HD 500 MHz
 Sonda BBFO BB/19F-1H/2H de 5mm
 LURMN-1000_MQ55
 22-noviembre-2017
 LURMN_13C DMSO /home/nmr/LURMN-IQ/MatthewA BQG 23

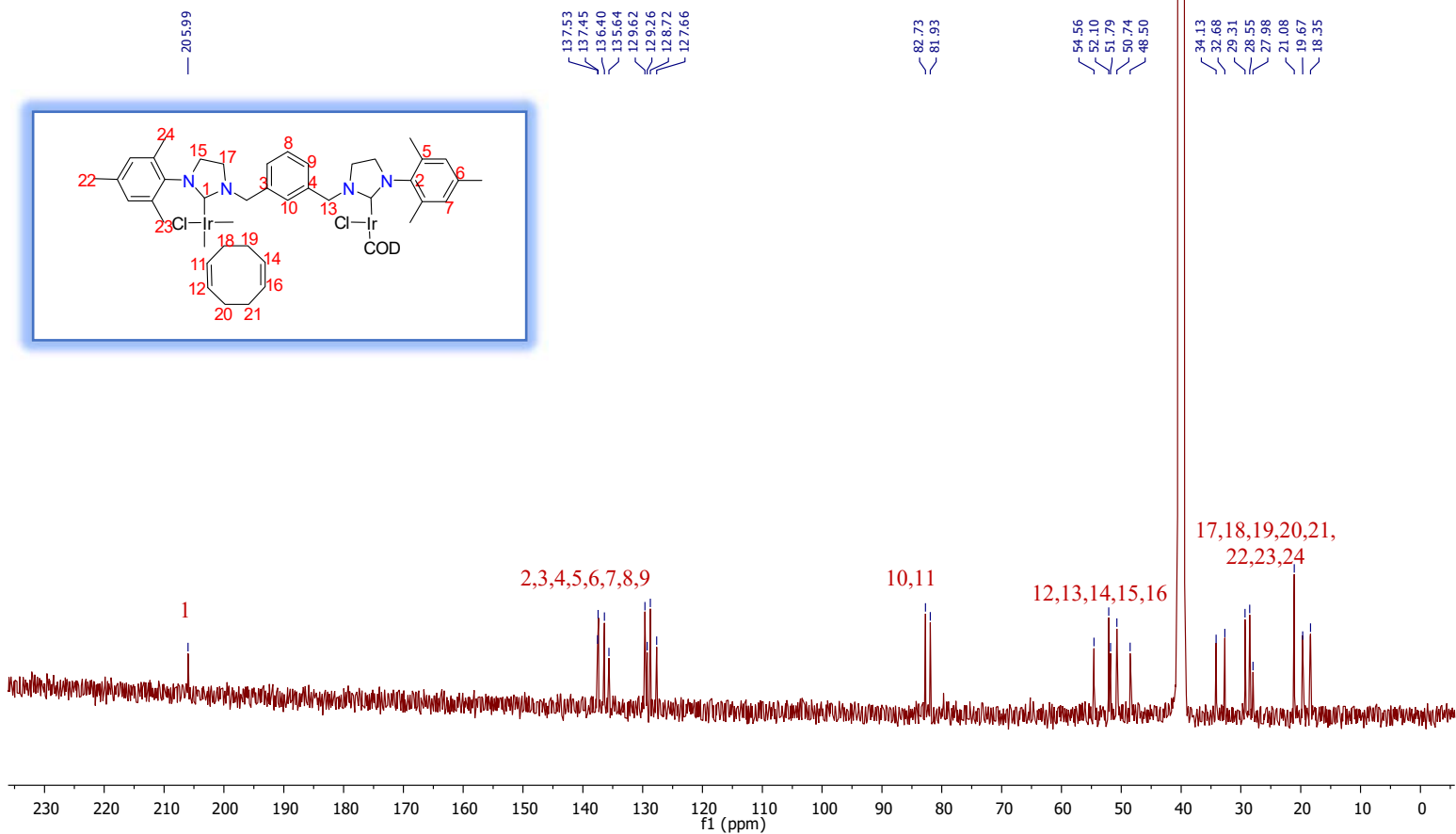


Figura 32. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto $[\text{Ir}_2][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}_2]$ en CD_3CN

Se obtuvo la estructura de $[\text{Ir}_2][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}_2]$ de un cristal de calidad adecuada en acetonitrilo para su análisis por difracción de rayos X (Figura 33). Se observa la unidad del ligante coordinada a dos átomos de iridio uno de cada lado del carbono carbénico, esta molécula cristalizó en un sistema monoclinico junto con una molécula de acetonitrilo como disolvente de cristalización. En la tabla 16 se observan los principales parámetros cristalográficos

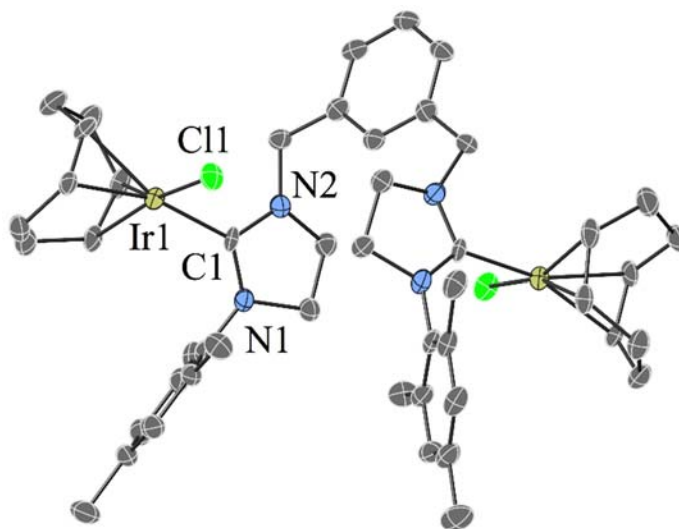


Figura 33. Estructura cristalina de rayos X del compuesto $[\text{Ir}_2][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}_2]$ bis-iridio. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

Tabla 16. Datos cristalográficos para el compuesto $[\text{Ir}_2][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}_2]$

$[\text{Ir}_2][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}_2]$	
Fórmula empírica	$\text{C}_{50}\text{H}_{65}\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{N}_5$
Peso fórmula	1191.37
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	$\text{C}2/c$
Dimensiones de la celda unitaria (en Å y °)	$a = 28.1877(7) \quad \alpha = 90$ $b = 14.2540(3) \quad \beta = 91.0523(11)$ $c = 11.8552(3) \quad \gamma = 90$
Temperatura (K)	100(2)
Longitud de onda (Å)	1191.37
Volumen (Å ³)	4762.5(2)

Z	4
Densidad (g/cm ³ , calculada)	1.662
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	11.984
F(000)	2352
Tamaño del cristal (mm)	0.137 x 0.117 x 0.115
Rango θ de colección de datos (°)	3.475 a 71.835
Rango de índices	-34 $\leq h \leq$ 34 -17 $\leq k \leq$ 17 -14 $\leq l \leq$ 14
Reflexiones colectadas	41917
Reflexiones independientes	4606 [R(int) = 0.0295]
Método de refinamiento	cuadrados mínimos sobre F ²
Datos/restricciones/parámetros	4606/24/285
Calidad del ajuste en F ²	1.108
Índices finales R [$I > 2\sigma(I)$]	R _I = 0.0201, wR ₂ = 0.0525
Índices R (todos los datos)	R _I = 0.0203, wR ₂ = 0.0526
Máximo-mínimo densidad electrónica residual (e.Å ⁻³)	1.352 y -0.678

Los resultados muestran claramente la presencia de dos fragmentos de Ir(cod)Cl en una sola unidad de ligante con longitudes de enlace C-Ir cortas (Tabla 17) típicas de los complejos de carbeno metálico.

Tabla 17. Distancias de enlace en [Å] y ángulos [°] para el complejo [Ir₂][L²-mes][Cl₂]

C1-Ir1	2.033 (3)
Ir1-Cl1	2.3685 (7)
C1-N1	1.336 (3)
C1-N2	1.344 (3)
C1-Ir1 -Cl1	89.34 (7)
N1-C1-N2	107.9 (2)

La variación de la estequiometría del material de partida $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ solo cambió el rendimiento y no el producto aislado. Además, el cambio en las condiciones (disolvente, temperatura, tiempo de reacción) y la adición de una base (trietilamina, carbonato de cesio) no condujeron a la activación del enlace C-H arilo y la formación del correspondiente complejo de pinza. Se pueden requerir temperaturas más altas para facilitar el proceso de activación, pero cuando la reacción se calentó a más de 80 °C, los rendimientos disminuyeron y se observó la formación del proligante con el depósito concomitante de plata (0) debido a la descomposición del complejo de plata.

Curiosamente, el compuesto $[\text{Ir}_2][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}_2]$ aislado no parece descomponerse al tomar el punto de fusión (194.3–195.2 °C), lo que indica que la termólisis no conduce a la formación de complejos pinza. La fragilidad de los complejos de plata se demostró claramente cuando se usó el complejo de plata sustituido por Dip $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-dip}][\text{PF}_6]$. En este caso, el complejo de plata $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-dip}][\text{PF}_6]$ no reaccionó a 80 °C y se descompuso antes de formar el complejo de bis-iridio en cantidades suficientes para aislar. Estos resultados indican que la transmetalación a partir de plata puede no ser un método viable para la formación de complejos pinzas para ligantes del tipo deseado debido a su inestabilidad térmica.

Si bien el éxito de la transmetalación con iridio es un resultado interesante y tales compuestos de bis-iridio tienen aplicaciones potenciales en reacciones catalíticas, el modo de ligante tipo pinza sigue siendo muy atractivo. Como alternativa al procedimiento de transmetalación, se visualizó una ruta de metalación directa utilizando un precursor metálico apropiado y una base. Para este fin, los proligantes $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-R}][\text{PF}_6]$ reaccionaron con el mismo precursor de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ para evaluar si ésta era una estrategia factible. El carbonato de cesio se ha utilizado en tales aplicaciones de metalación directa porque es un nucleófilo pobre con poca capacidad de coordinación. Curiosamente, si se utilizaron 0.5 equivalentes del dímero de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ con el proligante $[\text{L}^2\text{-mes}][\text{PF}_6]$ en presencia de 3.5 equivalentes de Cs_2CO_3 , el complejo $[\text{Ir}_2][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}_2]$ de bis-iridio se observó por RMN. Al utilizar un equivalente completo del dímero de iridio y calentar a 60 °C en acetonitrilo durante 24 horas, se puede generar el compuesto $[\text{Ir}_2][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}_2]$ como el producto principal.

El monitoreo cuidadoso de la reacción mostró la formación de un intermediario, que aparecería en pequeñas cantidades junto con el producto y el proligante. Para identificar este intermediario se usó una base alternativa, trietilamina (1.1 equivalentes) con 0.5 equivalentes de $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$. Después de 24 horas de calentamiento a 60 °C en acetonitrilo, la cantidad máxima del intermediario fue evidente por RMN. El compuesto podría aislarse luego por cromatografía en columna, aunque con bajo rendimiento (14%). La ^1H RMN muestra que el protón de imidazolinio se movió de 8.13 a 7.98 ppm e integra para un protón y los espaciadores de metileno divididos en dos conjuntos de dobletes (4.57, 6.20 con $^2J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz y 4.75, 4.89 con $^2J_{\text{HH}} = 14.9$, correlación confirmada por RMN COSY), que puede atribuirse a dos protones vecinales diasterotópicos. También hubo evidencia de la inclusión de un único Cl de iridio (cod) en la molécula mediante la integración de los protones del sustituyente COD.

La Tabla 18 muestra los desplazamientos químicos comparables de los compuestos $[\text{L}^2\text{-mes}][\text{PF}_6]$ y $[\text{Ir}_2][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}_2]$ y $[\text{Ir}][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}][\text{PF}_6]$ y se observa como el nuevo compuesto sintetizado presenta dos tipos de carbono por un lado el carbono carbénico unido a un átomo de iridio y por el otro un carbono imidazolinio que no se encuentra enlazado. Además, el complejo $[\text{Ir}_2][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}_2]$ no era suficientemente soluble en acetonitrilo para que se tomara la RMN mientras que el nuevo compuesto se disuelve fácilmente en acetonitrilo. Estos datos sugieren la formación del complejo $[\text{Ir}][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}][\text{PF}_6]$ con solamente un átomo de iridio. La espectrometría de masas de alta resolución confirmó la fórmula molecular $[\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{ClIrN}_4]^+$ (calculado = 815.3431, encontrado = 815.3426, error = 0.6 ppm).

Tabla 18. Comparación de desplazamientos químicos en ppm observados en la zona aromática de los compuestos de plata y de iridio en RMN- ^1H y $^{-13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CD_3CN

	$[\text{L}^2\text{-mes}][\text{PF}_6]$	$[\text{Ir}_2][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}_2]$	$[\text{Ir}][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}][\text{PF}_6]$
H_{imidazol} (ver Figura 34)	8.11	desaparece	7.98
H1, H6 (Figura 34)	7.63, 4.76	7.68, 5.38	7.80, 6.20 a 4.56*
C1 y C_{imidazol} (Figura 35)	NA, 158.87	205.99**	206.16, 157.03

NA = no aplica

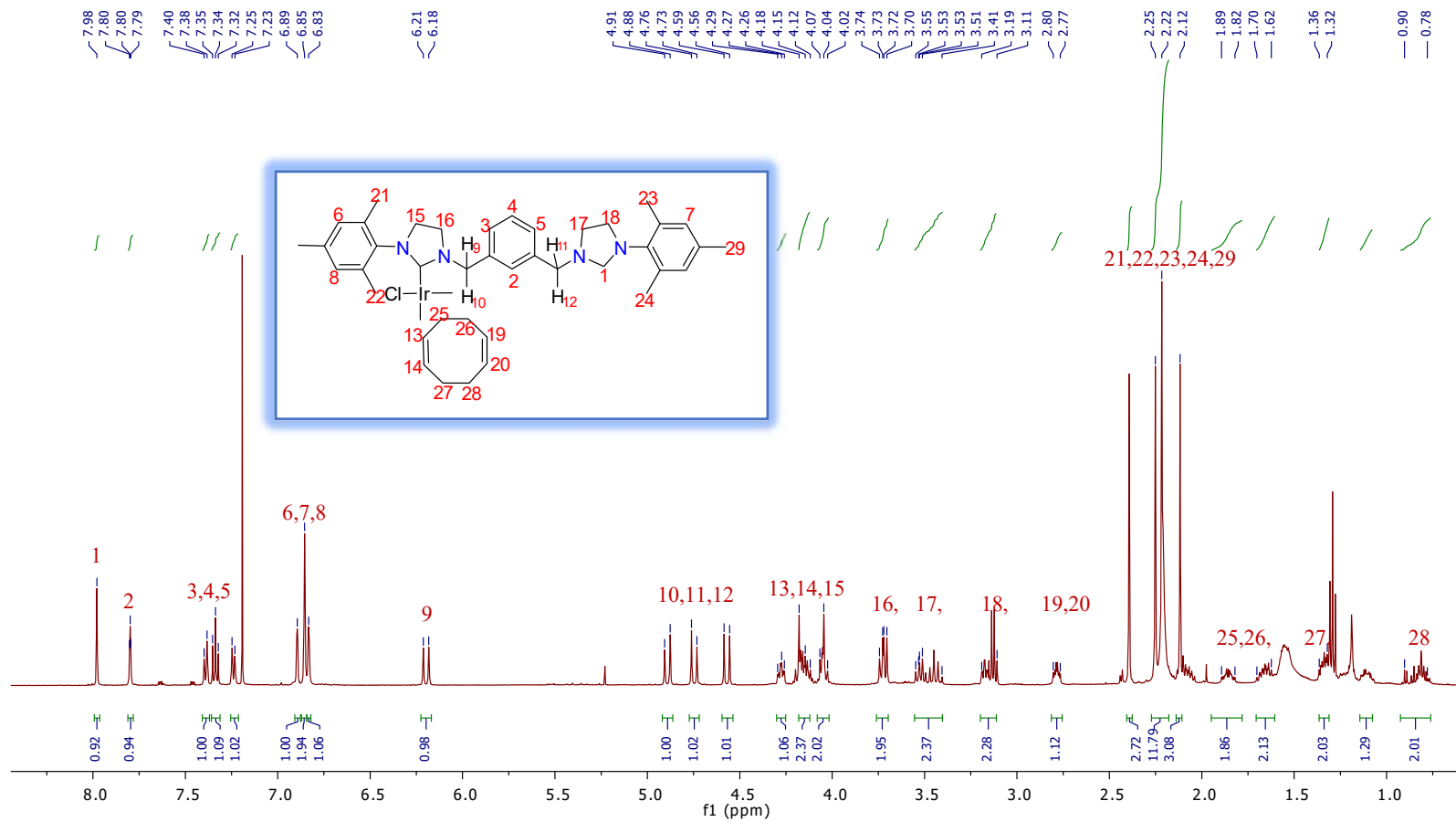


Figura 34. Espectro de ¹H-RMN del compuesto [Ir][L²-mes][Cl][PF₆] en CD₃CN

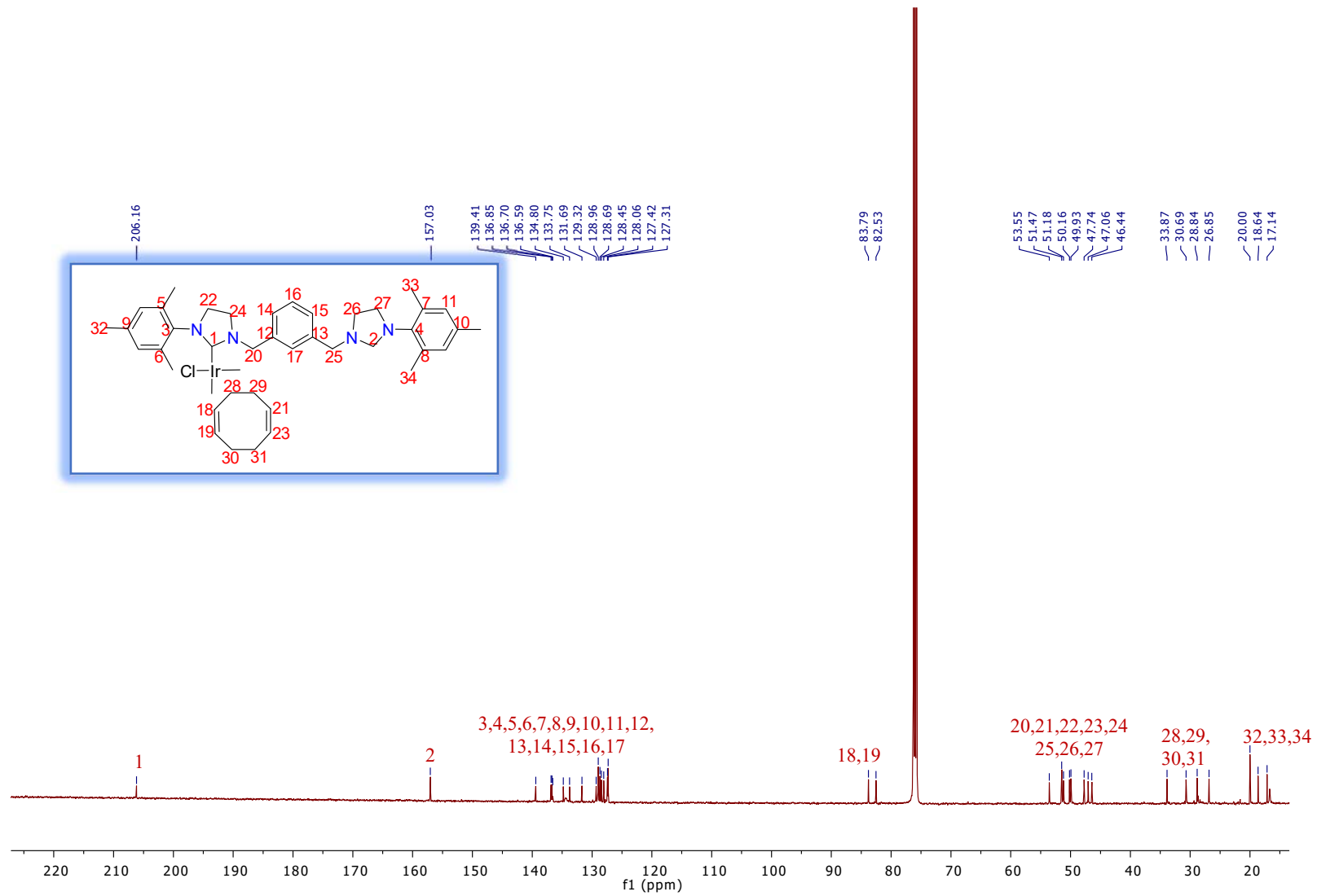
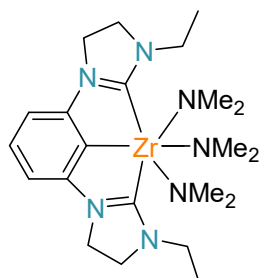


Figura 35. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto $[\text{Ir}][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}][\text{PF}_6]$ en CD_3CN

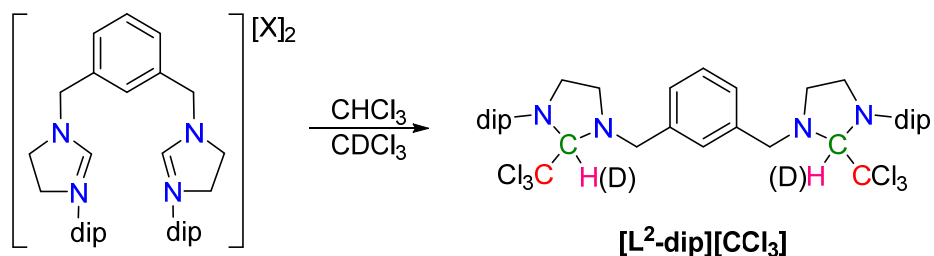
Mejorar el rendimiento de $[\text{Ir}][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}][\text{PF}_6]$ podría servir como precursor de vías adicionales para la formación del complejo pinza o podría conducir a complejos heterobimetálicos. Sin embargo, los intentos de optimizar las condiciones de reacción fracasaron y por lo tanto la metodología actual no es viable debido al alto costo del iridio cabe mencionar que los esfuerzos continúan para encontrar una ruta sintéticamente viable para este compuesto.

El uso de metales de transición con ligantes de amida también se ha investigado. De hecho, a fines de 2015, el único ejemplo conocido basado en imidazolinilideno que conocíamos fue el aducto de zirconio obtenido por Hollis *et. al.*⁷⁰ y se ha informado que dichos compuestos sufren transmetalación con una variedad de metales de transición tardíos^{116,117}



Debido a este antecedentes realizamos pruebas y se hicieron reacciones iniciales con $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ y el proligante $[\text{L}^2\text{-R}][\text{X}]$ las cuales fueron prometedoras en la medida en que los protones de imidazolinio desaparecían de la ^1H RMN de las mezclas de reacción. Sin embargo, no se pudo encontrar ninguna señal del carbono carbénico en la $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, incluso variando algunas condiciones, es decir aumentando el tiempo de adquisición y de relajación. La RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del producto bruto obtenido mezclando $[\text{L}^2\text{-dip}][\text{PF}_6]$ con dos equivalentes de $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ en cloroformo mostró señales inesperadas en 4.77 ppm (en ^1H) y 108.3 y 93.2 ppm (en $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$).

Además, muchas señales en los espectros de RMN de protón y carbono aparecieron duplicadas. Un análisis cuidadoso de los espectros indicó la probable formación de diastereómeros, con dos estereocentros en los carbonos N-C*-N de los sustituyentes de imidazolinio para dar $[\text{L}^2\text{-dip}][\text{CCl}_3]$ (Esquema 18).



Esquema 18. Reacción que conduce a aductos de cloroformo y dimetilamina 8 y 9

Se sabe que los carbenos libres reaccionan con una variedad de disolventes polares/ácidos, sin embargo, se ha informado que las reacciones de $Zr(NMe_2)_4$ con proligandos pinzas NHC funcionan en diclorometano. Al realizar la reacción en $CDCl_3$, la formación del aducto diastereomérico de cloroformo $[L^2-dip][CCl_3]-d_2$ se vuelve clara. El singulete en 4.77 ppm en el espectro de 1H RMN, que corresponde al protón N-CH (CCl_3)-N, desaparece y la señal a 93.2 ppm en el $^{13}C\{^1H\}$ RMN se convierte en un multiplete debido al acoplamiento C-D (Figura 36)

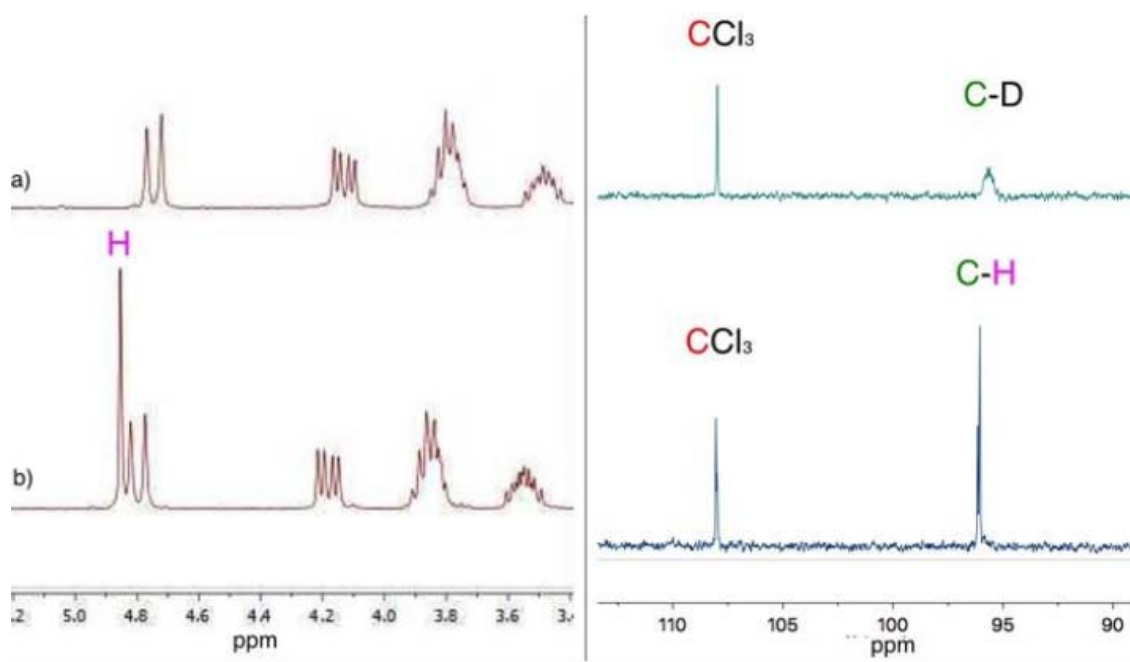


Figura 36. Vista ampliada de la 1H RMN (izquierda) y ^{13}C (derecha) de $[L^2-dip][CCl_3]-d_2$ (a) y $[L^2-dip][CCl_3]$ (b), que muestran la inclusión de deuterio en la molécula

La elección del sustituyente (Mes o Dip) y el contraión (Br, PF_6 o BF_4) no cambió el resultado de la reacción. El aducto de cloroformo $[L^2-dip][CCl_3]$ se asemeja al trabajo original de Wanzlick en la química de carbenos en la medida en que generó carbenos a través de la

termólisis de dichos aductos. Por lo tanto, se podría argumentar que hemos generado un precursor nuevo y atractivo para los sistemas bis-carbenos y/o pinzas de una manera bastante ineficiente, poco práctica y costosa.

La solución parecía ser cambiar la disolución a disolventes menos polares como el tolueno o el THF. El uso de condiciones de reacción similares con estos disolventes no condujo a ninguna reacción en el caso de $[L^2-R][PF_6]$ y $[L^2-R][BF_4]$, casi seguramente debido a su pobre solubilidad. La adición de un deuterio al centro carbénico (importantemente se observa ~100% de incorporación de deuterio por 1H NMR) en el caso de $[L^2-dip][CCl_3]$, indica que el complejo Zr genera el carbeno de manera muy fugaz, que posteriormente reacciona con $CDCl_3$. En disolventes no reactivos, el Zr actúa como un reactivo de transferencia de amida. En ambos casos, la reactividad única puede atribuirse a la mayor σ -acidez y π -basicidad del NHC saturado.

6. CONCLUSIONES

Los NHC saturados tienen propiedades σ donadoras y π ceptoras más fuertes que sus análogos insaturados y, sin embargo, hay un solo ejemplo de su incorporación en sistemas pinza unidos a piridina. Se describió la síntesis directa y con un rendimiento alto de los primeros prolígantes pinza bis-sNHC unidos a 2,6-lutidina, así como su posterior metalación con óxido de plata (I) y transmetalación a Ni(II).

También fue posible la síntesis de un nuevo prolígante que presenta dos fragmentos de NHC saturados unidos por un grupo *meta*-xililo flexible de manera directa y con rendimiento alto. Las propiedades únicas donadoras yceptoras del sNHC pueden ser útiles para ajustar las propiedades electrónicas del centro metálico, sin embargo, todavía se requiere un proceso simple y efectivo para generar sistemas pinza de este ligante y sigue siendo un área activa de investigación en nuestro grupo. Los dos centros carbénicos se pueden desprotonar fácilmente para generar el complejo de plata, que se sometió a transmetalación para la formación del complejo de bis-iridio, al que también se puede acceder mediante desprotonación *in situ* utilizando bases débiles como el carbonato de cesio. Incluso estos sistemas apuntan a posibles aplicaciones en química medicinal (sales de plata), catálisis bimetálica y posiblemente la obtención de complejos heterobimetálicos.

Finalmente, uno de los prolígantes se sometió a reacción con $Zr(NMe_2)_4$ para formar el aducto de disolvente de cloroformo o el aducto de dimetilamida.

A medida que la aplicación en catálisis de estos ligantes pinza continúe creciendo, una mayor variedad de estructuras de ligantes será más útil para modificar los parámetros estereoelectrónicos de posibles catalizadores. Las propiedades únicas donadoras/ceptoras de los NHC saturados generarán diferentes propiedades que los complejos similares que presentan ligantes pinzas basados en fosfina o en NHC insaturados. Actualmente se investigan estas propiedades y posibles aplicaciones de estos nuevos sistemas de ligantes.

7. PARTE EXPERIMENTAL

7.1 Consideraciones generales

Todas las manipulaciones de materiales sensibles a la humedad y al aire se llevaron a cabo utilizando técnicas estándar de línea de vacío, Schlenk y cánula. Los disolventes se secaron de acuerdo con métodos estándar: acetonitrilo (NCCH_3 y NCCD_3), cloroformo (CHCl_3 y CDCl_3) y diclorometano se liofilizaron y destilaron a partir de hidruro de calcio, tetrahidrofurano, benceno (C_6H_6 y C_6D_6) y tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ y $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$) se liofilizaron sobre un espejo de potasio y se destilaron. Todos los reactivos se compraron de Sigma-Aldrich, Chemical Co. y se usaron tal como se recibieron. Los tamices moleculares 4 Å (Sigma-Aldrich, Chemical Co.) se activaron antes de su uso calentando al vacío a 250 °C durante 24 horas y almacenados en una caja de guantes. El 1-mesitil-4,5-dihidro-1H-imidazol y el 1-(2,6-diisopropilfenil)-4,5-dihidro-1H-imidazol se prepararon después de una ligera modificación de los métodos informados. Se registraron datos de RMN en máquinas de RMN JEOL GX300 (300 MHz), Bruker Fourier (300 MHz), Bruker AVANCE III HD (500 MHz) y un Bruker AVANCE III HD (700 MHz). Los desplazamientos químicos (δ) y las constantes de acoplamiento (J) se expresan en ppm y Hz, respectivamente. Los espectros de RMN de todos los compuestos se pueden ver en el documento de información complementaria asociado con este artículo. El análisis elemental de los compuestos se realizó con un analizador elemental Vario-Micro V2.0.11 (CHNS). Los puntos de fusión de los compuestos se obtuvieron usando un aparato de punto de fusión MEL-TEMP con un termómetro electrónico Fluke 51 II y se informa que no están corregidos. Los espectros de masas se obtuvieron usando un espectrómetro de masas MStation JMS-700 (LSIMS / FAB +) o un JOEL The AccuTOF: JMS-T100LC (DART +) o un Agilent Technologies 6210 G1969A LCTOF multimodo ESI/APCI con inyección directa.

7.2 Síntesis de prolignantes

7.2.1 Dibromuro de 2,6-bis ((1-mesitil-dihidroimidazolio) metil) piridina [**L¹-mes**][**Br**]

Una mezcla de 1-(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidro-1H-imidazol (2.4 g, 12.9 mmol) y 2,6-bis (bromometil) piridina (1.6 g, 6 mmol) en DMF (4 mL) se calentó a 80 °C durante 18 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadió éter dietílico (100 mL) a la mezcla de reacción. El sólido amarillo pálido se filtró y se lavó con éter dietílico (3 5 mL) para producir 4.0 g (99%) de un sólido blanquecino, p.f. =240.0-241.1 °C. Los cristales de calidad para su análisis por

difracción de rayos X se obtuvieron agregando agua a una mezcla aceitosa de **[L¹-mes][Br]**, diclorometano y cloroformo. ¹H RMN (300 MHz, acetonitrilo-*d*₃, 25 °C): δ 2.22 (s, 6H, CH₃ *p*-mesitilo), 2.32 (s, 12H, CH₃ *o*-mesitilo), 4.16-4.20 (m, 8H, CH₂ imidazolinio), 5.08 (s, 4H, CH₂ espaciador), 7.05 (s, 4H, CH *m*-mesitilo), 7.59 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, CH 3,5-piridina), 7.96 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H CH 4- piridina), 9.22 (s, 2H, 2-imidazolinio) ¹³C{¹H} RMN (75 MHz, Acetonitrilo-*d*₃, 25 °C): δ 17.68 (CH₃ *o*-mesitilo), 20.62 (CH₃ *p*-mesitilo), 49.77 (CH₂ imidazolinio), 51.54 (CH₂ imidazolinio), 52.87 (CH₂ espaciador), 123.45 (CH 3,5-piridina), 130.16 (CH *m*-mesitilo), 131.53 (C *p*-mesitilo), 136.30 (C *o*-mesitilo), 139.34 (CH 4-piridina), 140.81 (C *ipso*-mesitilo), 154.12 (C 2,6-piridina), 160.22 (CH 2-imidazolinio). FAB⁺ (Acetonitrilo) m/z: [M-Br]⁺ = 560.2394 (calculado = 560.2389).

7.2.2 Dibromuro de 2,6-bis ((1- (2,6-diisopropilfenil) -dihidroimidazolio) metil) piridina **[L¹-dip][Br]**

El compuesto **[L¹-dip][Br]** se preparó en un procedimiento análogo a **[L¹-mes][Br]** a partir de 2,6-bis (bromometil) piridina (1.02 g, 3.85 mmol) y 1- (2,6-diisopropilfenil) -4,5-dihidro-1H-imidazol (1.8 g, 7.81 mmol) en DMF (3 mL). Rendimiento: 4.1 g, (69%), p.f. = 248.3-250.2 °C. ¹H RMN (300 MHz, Acetonitrilo-*d*₃, 25 °C): δ 1.25 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, CH₃ *iPr*) 1.28 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, CH₃ *iPr*) 3.03 (hept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H, CH *iPr*), 4.18 (m, 8H, CH₂ imidazolinio), 5.06 (s, 4H, CH₂ espaciador), 7.35 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 4H, CH *m*-Dipp), 7.50 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, CH *p*-Dipp), 7.59 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, CH 3,5-piridina), 7.97 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, CH 4-piridina), 9.34 (s, 2H, CH₂-imidazolio), ¹³C{¹H} RMN (75 MHz, Acetonitrilo-*d*₃, 25 °C): δ 24.16 (CH₃ *iPr*), 25.26 (CH₃ *iPr*), 29.29 (CH *iPr*), 50.31 (CH₂ imidazolinio), 53.41 (CH₂ espaciador), 54.50 (CH₂ imidazolinio), 123.74 (CH 3,5-piridina), 125.83 (CH *m*-Dipp), 131.24 (CH 4-piridina), 132.01 (CH *p*-Dipp), 139.88 (C *i*-Dipp), 147.84 (C *o*-Dipp), 154.75 (C 2,6-piridina), 160.25 (CH 2-imidazolinio). FAB⁺ (acetonitrilo) m/z: [M-Br]⁺ = 644.3331 (calculado = 644.3328).

7.2.3 Dibromuro de 2,6-bis ((1-mesitil-dihidroimidazolio) metilo) fenilo **[L²-mes][Br]**

Una mezcla de 1- (2,4,6-trimetilfenil) -4,5-dihidro-1H-imidazol (2.7 g, 14.4 mmol) y α, α'-dibromo-*m*-xileno (1.9 g, 7.2 mmol) en DMF (5 ml) se calentó a 80°C durante 18 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadió éter dietílico (100 mL) a la mezcla de

reacción. El sólido amarillo pálido se filtró y se lavó con éter dietílico (3 x 15 mL) para dar 4.2 g (92%). Los cristales individuales adecuados para el análisis de difracción de rayos X se obtuvieron disolviendo la sal en agua y permitiendo que la solución se enfriara gradualmente para dar bloques transparentes. p.f. = 312.9–313.5 °C. ^1H RMN (300 MHz, Cloroformo-*d*, 25 °C): δ 2.21 (s, 6H, CH_3 *p*-mesitilo), 2.25 (s, 12H, CH_3 *o*-mesitilo), 4.17 (m, 8H, CH_2 imid), 5.19 (s, 4H, CH_2 espaciador), 6.83 (s, 4H, CH *m*-mesitilo), 7.25 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, CH 4-fenilo), 7.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, CH 3,5-fenilo), 7.91 (s, 1H CH 1-fenilo) 9.80 (s, 2H, 2-imid) ^{13}C [^1H] RMN (75 MHz, cloroformo-*d*, 25 °C): δ 18.40 (CH_3 *o*-mesitilo), 21.03 (CH_3 *p*-mesitilo), 48.95 (CH_2 espaciador), 51.27 (CH_2 imid), 51.50 (CH_2 imid), 129.01 (C 2,6-fenilo), 129.21 (CH 1-fenilo), 129.78 (C *p*-mesitilo), 130.00 (CH *m*-mesitilo), 130.60 (CH 4-fenilo), 133.92 (C *o*-mesitilo), 135.15 (CH 3,5-fenilo), 140.25 (C ipso-mesitilo), 159.09 (CH 2-imid). FAB⁺ (acetonitrilo) m/z: $[\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{BrN}_4]^+ = 559.2436$ (calculado = 559.2431).

Dibromuro de 2,6-bis ((1- (2,6-diisopropilfenilo) -dihidroimidazolio) metilo) fenilo [**L²-dip**][Br]

El compuesto [**L²-dip**][Br] se preparó en un procedimiento análogo a [**L²-mes**][Br] a partir de α , α' -dibromo-*m*-xileno (1.3 g, 4.8 mmol) y 1- (2,6-diisopropilfenilo) -4, 5-dihidro-1H-imidazol (2.3 g, 9.9 mmol) en DMF (5 mL). Rendimiento: 2.35 g, (67%). Los cristales individuales adecuados para el análisis de difracción de rayos X se obtuvieron disolviendo la sal en agua y permitiendo que la solución se enfriara gradualmente, p.f. = 321.7 – 323.3 °C. ^1H RMN (301 MHz, Acetonitrilo-*d*₃) δ 1.27 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 24H, CH_3 *iPr*), 3.03 (hept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4H, CH *iPr*), 4.15 (s, 8H, CH_2 imid), 5.01 (s, 4H, CH_2 espaciador), 7.36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 4H, CH *m*-Dip), 7.51–7.46 (m, 2H, CH Dip/fenilo), 7.62–7.57 (m, 3H, CH fenilo), 7.84 (s, 1H, CH 1-fenilo), 9.54 (s, 2H, CH 2-imid). ^{13}C [^1H] RMN (75 MHz, Acetonitrilo-*d*₃) δ 23.70 (CH_3 *iPr*), 24.91 (CH_3 *iPr*), 28.91 (CH *iPr*), 49.42 (CH_2 imid), 51.60 (CH_2 espaciador), 53.98 (CH_2 imid), 125.40 (CH *m*-Dip), 129.67 (CH 2,6-fenilo), 130.34 (CH 1-fenilo), 130.41 (CH 4-fenilo), 130.94 (CH *p*-Dip), 131.55 (CH *o*-Dip), 135.19 (CH *p*-Dip), 147.52 (CH ipso-Dip), 159.37 (CH 2-imid). FAB⁺ (acetonitrilo) m/z: $[\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{BrN}_4]^+ = 644.3331$ (calculado = 644.3328).

7.3 Procedimiento general de intercambio aniónico

La sal de dibromuro $[L^{1/2}\text{-R}][\text{Br}]$ (R = mes o dip) se disolvió en agua (60 °C, ~ 1 mmol/60 mL). Luego se añadió gota a gota una solución saturada de NaBF_4 o KPF_6 (~ 2.5 mmol) en agua. Después de 15 minutos, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se dejó durante 12 horas. El precipitado se filtró, se lavó con agua fría (2 x 5 mL) y se secó.

2,6-bis((1-mesitil-dihidroimidazolio) metil)piridina bis(tetrafluoroborato) $[L^1\text{-mes}][\text{BF}_4]$

Partiendo de $[L^1\text{-mes}][\text{Br}]$ (3.18 g, 4.88 mmol) y NaBF_4 (1.34 g, 12.20 mmol) en 300 mL de agua, se obtuvo $[L^1\text{-mes}][\text{BF}_4]$ como un sólido blanco. Rendimiento: 2.60 g, (80%), p.f. = 172.5-173.3 °C. ^1H RMN (300 MHz, acetonitrilo- d_3 , 25 °C): δ 2.30 (s, 12H, CH_3 *o*-mesitilo), 2.32 (s, 6H, CH_3 *p*-mesitilo) 4.13-4.19 (m, 8H, CH_2 imidazolinio), 4.88 (s, 4H, CH_2 espaciador), 7.06 (s, 4H, CH *m*-mesitilo), 7.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, CH 3,5-piridina), 7.98 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, CH 4-piridina), 8.23 (s, 2H, CH 2-imidazolinio). ^{13}C RMN (75 MHz, Acetonitrilo- d_3 , 25 °C) δ 17.41 (CH_3 *o*-mesitilo), 20.64 (CH_3 *p*-mesitilo), 49.75 (CH_2 imidazolinio), 51.63 (CH_2 imidazolinio), 53.16 (CH_2 espaciador), 123.48 (CH 3,5-piridina), 130.21 (CH *m*-mesitilo), 131.38 (C *p*-mesitilo), 136.33 (C *o*-mesitilo), 139.57 (CH 4-piridina), 140.99 (C *ipso*-mesitilo), 153.92 (C 2,6-piridina), 159.76 (CH_2 imidazolinio). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_5$: C, 56.82; H 6.00; N 10.69. Encontrado: C, 56.18; H, 5.82; N, 10.63. APCI/ESI⁺ (acetonitrilo) m/z : $[\text{M}-\text{BF}_4]^+ = 568.3140$ (calculado = 568.3235).

2,6-bis((1-(2,6-diisopropilfenil)-dihidroimidazolio metil) piridina bis(tetrafluoroborato) $[L^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$

Partiendo de $[L^1\text{-dip}][\text{Br}]$ (0.75 g, 1.03 mmol) y NaBF_4 (0.28 g, 2.57 mmol) en 60 mL de agua, se obtuvo $[L^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$ como un sólido blanco. Rendimiento: 0.67 g, (87.5%), p.f. = 225.0-226.3 °C. ^1H RMN (300 MHz, acetonitrilo- d_3 , 25 °C): δ 1.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, CH_3 *iPr*), 1.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, (CH_3 *iPr*), 3.03 (hept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4H, CH *iPr*), 4.17-4.19 (m, 8H, CH_2 imidazolinio), 4.86 (s, 4H, CH_2 espaciador), 7.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 4H, CH *m*-Dip), 7.49-7.57 (m, 4H, CH 3,5-piridina y CH *p*-Dip), 8.01 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, CH 4-piridina), 8.21 (s, 2H, CH 2-imidazolinio). ^{13}C RMN (75 MHz, acetonitrilo- d_3 , 25 °C) δ 23.86 (CH_3 *iPr*), 24.57 (CH_3 *iPr*), 28.87 (CH *iPr*), 49.88 (CH_2 imidazolinio), 53.32 (CH_2 imidazolinio), 54.22 (CH_2 espaciador), 123.38 (CH 3,5-piridina), 125.50 (CH *m*-Dip), 130.63 (CH 4-piridina),

131.75 (CH *p*-Dip), 139.67 (C *ipso*-Dip), 147.37 (C *o*-Dip), 154.03 (C 2,6-piridina), 159.24 (CH₂ imidazolinio). Análisis elemental (%) calculado para C₃₇H₅₁B₂F₈N₅: C, 60.10; H, 6.95; N, 9.47. Encontrado: C, 60.31; H, 6.74; N, 9.63. APCI/ESI⁺ (acetonitrilo) *m/z*: [M-2BF₄]⁺⁺ = 282.7054 (calculado = 282.7067).

[2,6-bis((1-mesitil-dihidroimidazol)metil)fenilo] [bis(hexafluorofosfato)] [L²-mes][PF₆].

Sintetizado a partir de [L²-mes][Br] (0.3 g, 0.47 mmol) y KPF₆ (0.2 g, 1.1 mmol) en 25 mL de agua. La sal [L²-mes][PF₆] se obtuvo como un sólido blanco. Rendimiento: 0.35 g, (97%), p.f. = 140.8–142.0 °C. ¹H RMN (300 MHz, acetonitrilo-*d*₃, 25 °C): δ 2.29 (s, 6H, CH₃ *p*-mesitilo), 2.33 (s, 12H, CH₃ *o*-mesitilo), 4.02–4.22 (m, 8H, CH₂ imid), 4.76 (s, 4H, CH₂ espaciador), 7.07 (s, 4H, CH *m*-mesitilo), 7.43 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H CH 4-fenilo), 7.50 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, CH 3, 5-fenilo), 7.61 (s, 1H CH 1-fenilo) 8.11 (s, 2H, 2-imid) ¹³C [¹H] RMN (75 MHz, Acetonitrilo *d*₃, 25 °C): δ 17.40 (CH₃ *o*-mesitilo), 20.65 (CH₃ *p*-mesitilo), 49.17 (CH₂ espaciador), 51.57 (CH₂ imid), 52.21 (CH₂ imid), 129.89 (CH 3,5-fenilo), 130.04 (CH *m*-mesitilo), 130.27 (C *p*-mesitilo), 130.76 (C *o*-mesitilo), 131.37 (CH 4-fenilo), 134.55 (CH 1-fenilo), 136.33 (C *ipso*-mesitilo), 141.05 (C 2,6-fenilo), 158.86 (CH 2 -imid). Análisis elemental (%) calculado para C₃₂H₄₀P₂F₁₂N₄: C, 49.87; H 5.23; N 7.27. Encontrado: C, 49.80; H, 4.99; N, 7.34. FAB⁺ (acetonitrilo) *m/z*: [C₃₂H₃₉N₄]⁺ = 479.3176 (calculado = 479.3175).

[2,6-bis((1-(2,6-diisopropilfenilo)-dihidroimidazol) metil)fenilo] [bis(hexafluorofosfato)] [L²-dip][PF₆].

Sintetizado a partir de [L²-dip][Br] (0.8 g, 1.1 mmol) y KPF₆ (0.5 g, 2.8 mmol) en 60 mL de agua. La sal [L²-dip][PF₆] se obtuvo como un sólido blanco. Rendimiento: 0.85 g, (84%), p.f. = 265.2–266.5 °C. ¹H RMN (300 MHz, acetonitrilo-*d*₃, 25 °C): δ 1.27 (dd, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 15.7 Hz, 24H, CH₃ *iPr*), 3.01 (hept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H, CH *iPr*), 4.06 - 4.24 (m, 8H, CH₂ imid), 4.77 (s, 4H, CH₂ espaciador), 7.38 (d, ³J_{HH} = 7.42 Hz, 4H, CH *m*-Dip), 7.48–7.68 (m, 6H, CH 1,3,4,5-fenilo y CH *p*-Dip), 8.13 (s, 2H, CH₂-imid). ¹³C [¹H] RMN (75 MHz, Acetonitrilo-*d*₃, 25 °C) δ 23.89 (CH₃ *iPr*), 24.56 (CH₃ *iPr*), 28.93 (CH *iPr*), 49.46 (CH₂ imid), 52.23 (CH₂ espaciador), 54.20 (CH₂ imid), 125.52 (CH *m*-Dip), 129.80 (CH 3,5-fenilo), 130.24 (CH 4-fenilo), 130.71 (CH 1-fenilo), 130.90 (CH 2,6-fenilo) 131.76 (CH *p*-Dip), 134.64 (CH *o*-Dip) 147.46 (C *ipso*-Dip), 158.53 (CH 2-imid). Análisis elemental (%) calculado para

C₃₈H₅₂P₂F₁₂N₄: C, 53.39; H, 6.13; N, 6.55. Encontrado: C, 52.81; H, 6.18; N, 6.59. El bajo valor de C probablemente sea causado por una cantidad subestequiométrica de agua (~ 0.5 equivalentes) que queda en la muestra después de la reacción de intercambio iónico.

[2,6-bis((1-mesitil-dihidroimidazol)metil)fenilo] [bis(tetrafluoroborato)] [**L²-mes**][BF₄].

Sintetizado a partir de [**L²-mes**][Br] (0.3 g, 0.46 mmol) y NaBF₄ (0.13 g, 2.5 mmol) en 25 mL de agua. La sal [**L²-mes**][BF₄] se obtuvo como un sólido blanco. Rendimiento: 0.25 g, (81%), p.f. = 206.2 – 208.8 °C. ¹H RMN (300 MHz, acetonitrilo-*d*₃, 25 °C): δ 2.30 (s, 12H, CH₃ *o*-mesitilo), 2.33 (s, 6H, CH₃ *p*-mesitilo), 4.00-4.22 (m, 8H, CH₂ *imid*), 4.80 (s, 4H, CH₂ *espaciador*), 7.06 (s, 4H, CH *m*-mesitilo), 7.55 (m, 4H, CH *1,3,4,5-fenilo*), 8.24 (s, 2H, CH *2-imid*). ¹³C [¹H] RMN (75 MHz, acetonitrilo-*d*₃, 25 °C) δ 17.40 (CH₃ *o*-mesitilo), 20.63 (CH₃ *p*-mesityl), 49.09 (CH₂ *imid*), 51.50 (CH₂ *imid*), 52.12 (CH₂ *espaciador*), 129.87 (CH *3,5-fenilo*), 130.07 (CH *4-fenilo*), 130.21 (CH *m*-mesitilo), 130.62 (CH *1-fenilo*) 131.38 (C *2,6-fenilo*), 134.61 (C *p*-mesitilo), 136.34 (C *o*-mesitilo), 140.97 (C *ipso-mesitilo*), 158.93 (CH *2-imid*). Análisis elemental (%) calculado para C₃₂H₄₀B₂F₈N₄: C, 58.74; H, 6.16; N, 8.56. Encontrado: C, 58.00; H, 6.40; N, 8.34. El bajo valor de C probablemente sea causado por una cantidad subestequiométrica de agua (~ 0.5 equivalentes) que queda en la muestra después de la reacción de intercambio iónico. APCI/ESI⁺ (acetonitrilo) *m/z*: [C₃₂H₄₀N₄]⁺⁺ = 240.1624 (calculado = 240.1621).

[2,6-bis((1-(2,6-diisopropilfenilo)-dihidroimidazol)metil)fenilo] [bis(tetrafluoroborato)] [**L²-dip**][BF₄].

Sintetizado a partir de [**L²-dip**][Br] (0.2 g, 0.27 mmol) y NaBF₄ (0.06 g, 0.56 mmol) en 15 mL de agua. La sal [**L²-dip**][BF₄] se obtuvo como un sólido blanco. Rendimiento: 0.19 g, (93%), p.f. = 250.3– 251.5 °C. ¹H RMN (300 MHz, Acetonitrilo-*d*₃, 25 °C): δ 1.27 (dd, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 15.7 Hz, 24H, CH₃ *iPr*), 3.01 (hept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H, CH *iPr*), 4.04 – 4.23 (m, 8H, CH₂ *imid*), 4.79 (s, 4H, CH₂ *espaciador*), 7.38 (d, ³J_{HH} = 7.42 Hz, 4H, CH *m-Dip*), 7.47–7.66 (m, 6H, CH *1,3,4,5-fenilo* y CH *p-Dip*), 8.16 (s, 2H, CH₂-*imid*). ¹³C [¹H] RMN (75 MHz, acetonitrilo-*d*₃, 25 °C) δ 23.83 (CH₃ *iPr*), 24.51 (CH₃ *iPr*), 28.87 (CH *iPr*), 49.37 (CH₂ *imid*), 52.15 (CH₂ *espaciador*), 54.13 (CH₂ *imid*), 125.47 (CH *m-Dip*), 129.75 (CH *3,5-fenilo*), 130.19 (CH *4-fenilo*), 130.64 (CH *1-fenilo*), 130.81 (CH *2,6-fenilo*) 131.71 (CH *p-Dip*), 134.61 (CH *o-Dip*)

147.39 (*C ipso-Dip*), 158.52 (*CH 2-imid*). Análisis elemental (%) calculado para $C_{38}H_{52}B_2F_8N_4$: C, 61.81; H, 7.10; N, 7.59. Encontrado: C, 61.19; H, 6.88; N, 7.40. El bajo valor de C probablemente sea causado por una cantidad subestequiométrica de agua (~ 0.5 equivalentes) que queda en la muestra después de la reacción de intercambio iónico. APCI/ESI⁺ (acetonitrilo) m/z : $[C_{38}H_{52}BF_4N_4]^+ = [C_{38}H_{52}N_4]^{++} = 282.2091$ (calculado = 282.2091).

4.4 Procedimiento general para la síntesis del complejo de plata.

La sal del proligante $[L^{1/2}-R][X]$ (R = mes o dip) (X = PF₆ o BF₄) (1 equivalente), Ag₂O (1.5 equivalentes) y tamices moleculares de 4 Å se pesaron en un matraz Schlenk en una caja de guantes. Se añadió acetonitrilo y la mezcla heterogénea se agitó vigorosamente durante 18 horas a 75 °C. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego se filtró. La solución se evaporó para obtener el complejo de plata correspondiente $[Ag][L^{1/2}-R][X]$. Todo el proceso se realizó con una exposición mínima a la luz, los compuestos se pesaron en una caja de guantes oscura y los matraces Schlenk se envolvieron en papel aluminio siempre que fue posible. Los datos de RMN de ¹H y ¹³C así como los datos de HRMS fueron casi idénticos con cualquiera de los contraiones y, por lo tanto, solo los valores de las sales de PF₆ se dan a continuación. Para ver los espectros completos de todos los complejos de plata, consulte las figuras del anexo.

Tetrafluoroborato de [2,6-Bis{3-(mesitilo)dihidroimidazol-2-ilideno} lutidina de plata $[Ag][L^1-mes][BF_4]$

La sal de tetrafluoroborato $[L^1-mes][BF_4]$ (0.302 g, 0.461 mmol), Ag₂O (0.160 g, 0.691 mmol) y tamices moleculares de 4 Å (~ 200 mg) se pesaron en un matraz Schlenk en una caja de guantes. Se añadió acetonitrilo (8 mL) a la mezcla, que luego se calentó durante 18 h a 75 °C en ausencia de luz. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego se filtró. Los disolventes volátiles se eliminaron por vacío para obtener $[Ag][L^1-mes][BF_4]$ como un sólido blanco. Rendimiento: 0.268 g, (86.2%), p.f. =144.5 °C (descomposición). ¹H RMN (500 MHz, Acetonitrilo-*d*₃, 25 °C) δ 1.86 (s, 12H, CH₃ *o*-mesitilo), 2.30 (s, 6H, CH₃ *p*-mesitilo), 3.54-3.62 (m, 4H, CH₂ imidazolinio), 3.66-3.72 (m, 4H, CH₂ imidazolinio), 4.49 (s, 4H, CH₂ espaciador), 6.83 (s, 4H, CH *m*-mesitilo), 7.01 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, CH 3,5-piridina), 7.62 (t,

$^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 1H, CH 4-piridina). ^{13}C RMN (126 MHz, Acetonitrilo- d_3 , 25 °C) δ 17.50 (CH₃ *o*-mesitilo), 20.79 (CH₃ *p*-mesitilo), 50.08 (CH₂ imidazolinio), 51.90 (CH₂ imidazolinio), 55.43 (CH₂ espaciador), 120.52 (CH 3,5-piridina), 129.86 (CH *m*-mesitilo), 136.01 (C *o*-mesitilo), 136.43 (C *p*-mesitilo), 138.52 (C *ipso*-mesitilo), 138.93 (CH 4-piridina), 156.66 (C 2,6-piridina), 207.76 (d, $^1J_{C_{Ag}} = 180.2$ Hz, C-carbeno). FAB⁺ (acetonitrilo) *m/z*: [M-BF₄]⁺ = 587.2124 (calculado = 587.2133).

Tetrafluoroborato de [2,6-Bis {3- (2,6-diisopropilfenil) dihidroimidazol-2-ilideno} lutidina de plata [Ag][L¹-dip][BF₄]

La sal de tetrafluoroborato [L¹-dip][BF₄] (0.300 g, 0.461 mmol), Ag₂O (0.141 g, 0.608 mmol) y tamices moleculares de 4 Å (~ 200 mg) se pesaron en un matraz Schlenk en una caja de guantes. Se añadió acetonitrilo (8 mL) a la mezcla, que luego se calentó durante 18 h a 75 °C en ausencia de luz. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego se filtró. Todos los disolventes volátiles se eliminaron al vacío para obtener [Ag][L¹-dip][BF₄] como un sólido blanquecino. Rendimiento: 0.280 g, (91%), p.f. = 135.2 °C (descomp.). ^1H RMN (300 MHz, Acetonitrilo- d_3 , 25 °C): δ 0.80 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 12H, CH₃ *iPr*) 1.11 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 12H, CH₃ *iPr*), 2.84 (hept, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 4H, CH *iPr*), 3.46-3.60 (m, 4H, CH² imidazolinio), 3.65-3.75 (m, 4H, CH₂ imidazolinio), 4.58 (s, 4H, CH₂ espaciador), 6.94 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 2H, CH 3,5-piridina), 7.09 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 4H, CH *m*-Dip), 7.26 (t, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2H, CH *p*-Dip), 7.55 (t, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 1H, CH 4-piridina). ^{13}C RMN (76 MHz, acetonitrilo- d_3 , 25 °C) δ 23.50 (CH₃ *iPr*), 25.37 (CH₃ *iPr*), 28.48 (CH *iPr*), 49.43 (CH₂ imidazolinio), 55.01 (CH₂ imidazolinio), 55.65 (CH₂ espaciador), 120.56 (CH 4-piridina), 125.01 (CH *m*-Dip), 130.31 (CH 3,5-piridina), 135.13 (CH *p*-Dip), 138.46 (C *o*-Dipp), 147.47 (C *ipso*-Dip), 156.05 (C 2,6-piridina), 206.69 (pseudo dd, $^1J_{C_{Ag}} = 172.5$ Hz, $^1J_{C_{Ag}} = 199.9$ Hz, C carbeno). FAB⁺-HRMS *m/z* [M-BF₄]⁺ = 672.3038 (calculado = 672.3036).

[2,6-bis((1-mesitil-dihidroimidazol-2-ilideno)metil)fenilo] hexafluorofosfato de plata [Ag][L²-mes][PF₆] y tetrafluoroborato de plata [Ag][L²-mes][BF₄].

La sal [L²-mes][PF₆] (0.105 g, 0.126 mmol), Ag₂O (0.044 g, 0.189 mmol) en acetonitrilo (8 mL) dio [Ag][L²-mes][PF₆] como un sólido blanco. Rendimiento: 0.090 g, (97%), p.f. = 115.1–115.4 °C (descomposición). La sal [L²-mes][BF₄] (0.126 g, 0.193 mmol), Ag₂O (0.068 g, 0.289

mmol) en acetonitrilo (8 mL) dio $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-mes}][\text{BF}_4]$ como un sólido blanco. Rendimiento: 0.125 g, (96%), p.f. = 112.0–112.6 °C (descomposición). ^1H RMN (500 MHz, acetonitrilo- d_3 , 25 °C) δ 1.85 (s, 12H, CH_3 *o*-mesitilo), 2.31 (s, 6H, CH_3 *p*-mesitilo), 3.59–3.64 (m, 4H, CH_2 *imid*), 3.67–3.72 (m, 4H, CH_2 *imid*), 4.27 (s, 4H, CH_2 *espaciador*), 6.83 (s, 4H, CH *m*-mesitilo), 6.94 (s, 1H, CH *1*-fenilo) 7.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, CH *3,5*-fenilo), 7.29 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, CH *4*-fenilo). ^{13}C [^1H] RMN (126 MHz, acetonitrilo- d_3 , 25 °C) δ 17.47 (CH_3 *o*-mesitilo), 20.80 (CH_3 *p*-mesitilo), 50.27 (CH_2 *imid*), 51.74 (CH_2 *imid*), 53.28 (CH_2 *espaciador*), 126.01 (CH *4*-fenilo), 126.33 (CH *3,5*-fenilo), 129.92 (CH *m*-mesitilo), 135.98 (CH *1*-fenilo), 136.35 (C *o*-mesitilo), 138.23 (C *p*-mesitilo), 138.92 (C *ipso* mesitilo), 206.6 (dd, $^1J_{\text{CAg}} = 194$ Hz, $^1J_{\text{CAg}} = 169$ Hz, C *carbeno*). FAB⁺ (acetonitrilo) m/z: $[\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{AgN}_4]^+ = 585.2158$ (calculado = 585.2147).

[2,6-bis((1-(2,6-diisopropilfenil)-dihidroimidazol-2-ilideno)metil)fenilo] hexafluorofosfato de plata $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-dip}][\text{PF}_6]$ y tetrafluoroborato de plata $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-dip}][\text{BF}_4]$.

La sal $[\text{L}^2\text{-dip}][\text{PF}_6]$ (0.110 g, 0.128 mmol), Ag_2O (0.045 g, 0.193 mmol) en acetonitrilo (8 mL) dio $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-dip}][\text{PF}_6]$ como un sólido blanco. Rendimiento: 0.105 g, (95%), p.f. = 122.4–122.7 °C (descomp.). La sal $[\text{L}^2\text{-dip}][\text{BF}_4]$ (0.300g, 0.461 mmol), Ag_2O (0.141g, 0.608 mmol) en acetonitrilo (8 mL) dio $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-dip}][\text{BF}_4]$ como un sólido blanco. Rendimiento: 0.287 g, (93%) p.f. = 118.3–118.5 °C (descomp.). ^1H RMN (300 MHz, acetonitrilo- d_3 , 25 °C): δ 0.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, CH_3 *iPr*) 1.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, CH_3 *iPr*), 2.78–2.82 (m, 4H, CH *iPr*), 3.60–3.64 (m, 4H, CH_2 *imid*), 3.69–3.73 (m, 4H, CH_2 *imid*), 4.43 (s, 4H, CH_2 *espaciador*), 6.84 (s, 1H, CH *1*-fenilo) 6.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, CH *3,5*-fenilo), 7.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 4H, CH *m*-Dip), 7.17–7.28 (m, 3H, CH *p*-Dip y CH *4*-fenilo). ^{13}C [^1H] RMN (76 MHz, acetonitrilo- d_3 , 25 °C) δ 23.45 (CH_3 *iPr*), 25.47 (CH_3 *iPr*), 28.56 (CH *iPr*), 49.58 (CH_2 *imid*), 53.66 (CH_2 *espaciador*), 55.00 (CH_2 *espaciador*), 124.80 (CH *4*-fenilo), 125.03 (CH *m*-Dip), 125.96 (CH *3,5*-fenilo), 130.06 (CH *1*-fenilo), 130.37 (C *2,6*-fenilo), 135.12 (CH *p*-Dip), 137.40 (C *o*-Dip), 147.47 (C *ipso*-Dip), 205.68 (dd, $^1J_{\text{CAg}} = 171$ Hz, $^1J_{\text{CAg}} = 197$ Hz, C *carbeno*). FAB + m/z $[\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{AgN}_4]^+ = 671.3081$ (calculado = 671.3083).

Complejos de metales de transición

Tetrafluoroborato de [2,6-Bis{3-(mesitil)dihidroimidazol-2-ilideno}] lutidina cloruro de níquel
[Ni][L¹-mes][BF₄]

La sal de plata **[Ag][L¹-mes][BF₄]** se generó mediante el procedimiento anterior a partir de **[L¹-mes][BF₄]** (0.299 g, 0.456 mmol) y óxido de plata (0.159 g, 0.686 mmol). La mezcla de reacción filtrada se añadió luego a una suspensión de NiCl₂(DME) (0.100 g, 0.456 mmol) en acetonitrilo (10 mL) y se agitó a temperatura ambiente durante 18 h. La mezcla de reacción se filtró a través de una columna de Celita® 545 y los disolventes se eliminaron al vacío para dar un sólido amarillo. El complejo **[Ni][L¹-mes][BF₄]** se purificó por cromatografía instantánea en columna usando alúmina eluida con una mezcla de hexano/diclorometano (1: 1). Rendimiento: 0.160 g, (53%). p.f. = 263.5 °C. ¹H RMN (500 MHz, acetonitrilo-*d*₃, 25 °C): δ 2.14 (s, 12H, CH₃ *o*-mesitilo), 2.27 (s, 6H, CH₃ *p*-mesitilo), 3.35-3.45 (m, 2H, CH₂ imidazolinio), 3.59-3.72 (m, 2H, CH₂ imidazolinio), 3.86-3.92 (m, 2H, CH₂ imidazolinio), 3.93-4.00 (m, 2H, CH₂ imidazolinio), 4.69 (d, ³J_{HH} = 15.8 Hz, 2H, CH₂ espaciador), 5.59 (d, ³J_{HH} = 15.8 Hz, 2H, CH₂ espaciador), 6.81 (s, 2H, CH *m*-mesitilo), 7.01 (s, 2H, CH *m*-mesitilo), 7.58 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, CH 3,5-piridina), 8.01 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ¹H, CH 4-piridina). ¹³C RMN (126 MHz, acetonitrilo-*d*₃, 25 °C) δ 18.58 (CH₃ *o*-mesitilo), 18.72 (CH₃ *o*-mesitilo), 20.95 (CH₃ *p*-mesitilo), 50.85 (CH₂ imidazolinio), 53.86 (CH₂ imidazolinio), 53.89 (CH₂ espaciador), 125.36 (CH 3,5-piridina), 129.83 (CH *m*-mesitilo), 135.35 (C *o*-mesitilo), 137.17 (C *o*-mesitilo), 138.01 (C *p*-mesitilo), 138.57 (C *ipso*-mesitilo), 141.26 (CH 4-piridina), 158.28 (C 2,6-piridina), 198.28 (s, C-carbeno). Análisis elemental (%) calculado para C₃₁H₃₇BClF₄N₅Ni: C, 56.36; H, 5.65; N, 10.60%. Encontrado: C, 55.90; H, 5.60; N, 9.50%. APCI/ESI⁺-HRMS *m/z* [M-BF₄]⁺: 572.2091 (calculado = 572.2085).

2,6-Bis{3-(2,6-diisopropilfenil) dihidroimidazol-2-ilideno}] tetrafluoroborato de cloruro de nutidina nutidina **[Ni][L¹-dip][BF₄]**

La sal de plata **[Ag][L¹-dip][BF₄]** se generó mediante el procedimiento anterior a partir de **[L¹-dip][BF₄]** (0.205 g, 0.277 mmol) y óxido de plata (0.159 g, 0.686 mmol). La mezcla de reacción filtrada se añadió luego a una suspensión de NiCl₂(DME) (0.100 g, 0.277 mmol) en acetonitrilo (10 mL) y se agitó a 70 ° C durante 18 h. La mezcla de reacción se filtró a través de una columna de Celita® 545 y el disolvente se evaporó. El complejo se purificó luego por cromatografía

ultrarrápida sobre alúmina usando una mezcla de hexano/diclorometano (4: 6). Se dejó asentar la fracción amarilla y se formaron agujas amarillas de $[\text{Ni}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$ puro. Se obtuvieron cristales de calidad para su análisis por difracción de rayos X a partir de una disolución concentrada de tolueno a 30°C. Rendimiento: 0.140 g, (67%), p.f. = 201.9 °C. ^1H RMN (300 MHz, acetonitrilo- d_3 , 25 °C): δ 0.87 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6H, CH_3 *iPr*), 1.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, CH_3 *iPr*), 1.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6H, CH_3 *iPr*), 1.58 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, CH_3 *iPr*), 2.83 (pseudo hepteto de dobletes, $^3J_{\text{HH}} = 7.0, 2.5$ Hz, 4H, CH *iPr*), 3.39-3.56 (m, 2H, CH_2 imidazolinio), 3.58-3.77 (m, 2H, CH_2 imidazolinio), 3.81-4.06 (m, 4H, CH_2 imidazolinio), 4.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 15.9$ Hz, 2H, CH_2 espaciador), 5.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 15.9$ Hz, 2H, CH_2 espaciador), 7.10 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.2, 2.1$ Hz, 2H, CH *p-Dip*), 7.21-7.39 (m, 4H, CH *m-Dpp*), 7.60 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, CH 3,5-piridina), 8.04 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, CH 4-piridina). ^{13}C RMN (126 MHz, acetonitrilo d_3 , 25 °C) δ 23.43 (CH_3 *iPr*), 24.60 (CH_3 *iPr*), 25.16 (CH_3 *iPr*), 25.96 (CH_3 *iPr*), 29.19 (CH *iPr*), 29.22 (CH *iPr*), 50.82 (CH_2 imidazolinio), 53.71 (CH_2 imidazolinio), 56.69 (CH_2 espaciador), 124.56 (CH 3,5-piridina), 125.15 (CH 4-piridina), 125.31 (CH *p-dip*), 129.61 (CH *m-dip*), 137.08 (CH *m-Dip*), 141.31 (C *o-Dip*), 146.03 (C *o-Dip*), 148.58 (C *ipso-Dip*), 158.02 (C 2,6-piridina), 196.53 (C carbeno). APCI/ESI⁺-HRMS m/z $[\text{M-BF}_4]^+$: 656.3030 (calculado = 656.3024).

[1,3-fenilen) bis(metilen)] bis[1-(mesitilo) dihidroimidazol-2-ilideno] bis[(η^4 -1,5-ciclooctadieno) iridio (I) cloruro] $[\text{Ir}_2][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}_2]$.

La sal de plata $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-mes}][\text{PF}_6]$ se generó mediante el procedimiento anterior a partir de $[\text{L}^2\text{-mes}][\text{PF}_6]$ (0.178 g, 0.231 mmol) y óxido de plata (0.080 g, 0.345 mmol). La mezcla de reacción filtrada se añadió luego gota a gota a un matraz Schlenk cargado con $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})_2]$ (0.155 g, 0.231 mmol) y se agitó a 60 ° C durante 18 h en ausencia de luz. La mezcla de reacción se filtró y los cristales se obtuvieron por evaporación lenta para dar el compuesto $[\text{Ir}_2][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}_2]$. Rendimiento: 0.118 g (44%). p.f. = 194.3–195.2 ° C. ^1H RMN (500 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): δ 1.17–1.23 (m, 2H CH_2 *cod*), 1.29–1.40 (m, 4H CH_2 *cod*), 1.43–1.49 (m, 4H CH_2 *cod*), 1.58–1.66 (m, 2H CH_2 espaciador), 1.88–2.02 (m, 4H CH_2 espaciador), 2.16 (s, 3H CH_3 *o-mesitilo*), 2.18 (s, 3H CH_3 *o-mesitilo*), 2.28 (s, 6H CH_3 *p-mesityl*), 2.40 (s, 3H CH_3 *o-mesityl*), 2.41 (s, 3H CH_3 *o-mesityl*), 2.87–2.93 (m, 2H CH_2 *cod*), 3.21–3.24 (m, 2H CH_2 *cod*), 3.48–3.86 (m, 8H CH *imid*), 4.03–4.06 (m, 2H CH_2 *cod*), 4.20–4.22 (m, 2H CH_2

cod), 5.32– 5.44 (m, 4H *CH₂ espaciador*), 6.97 (s, 2H *CH mesitilo*) , 6.98 (s, 2H *CH mesitilo*), 7.45–7.50 (m, 3H *CH fenilo*), 7.65 (s, 1H, *CH fenilo*). ¹³C [¹H] RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ 18.38 (*CH₃ o-mesitilo*), 19.70 (*CH₃ o-mesitilo*) 21.08 (*CH₃ p-mesitilo*), 28.55 (*CH₂ cod*), 29.31 (*CH₂ cod*), 32.68 (*CH₂ cod*), 34.13 (*CH₂ cod*), 48.50 (*CH₂ imid*), 50.74 (*CH cod*), 51.79 (*CH₂ imid*), 52.10 (*CH cod*), 54.56 (*CH₂ espaciador*), 81.93 (*CH cod*) , 82.73 (*CH cod*), 127.66 (*CH 2-fenilo*) 128.72 (*CH 4,6-fenilo*), 129.26 (*CH 5-fenilo*) 129.62 (*CH mesitilo*), 135.64 (*C p-mesitilo*), 136.40 (*C o- mesitilo*) 137.42 (*C 1,3-fenilo*) 137.55 (*C ipso-mesitilo*), 205.99 (*C carbeno*). Sólo se pudieron obtener datos de baja resolución usando FAB⁺ (acetonitrilo) con la señal del ion molecular aparente a *m/z* [C₄₈H₆₂Cl₂Ir₂N₄]⁺ = 1150 y la señal de fragmentación [C₄₈H₆₂Cl₁Ir₂N₄]⁺ = 1115. Esto se debe a la insolubilidad del complejo en todos solventes aparte de DMSO, que es insuficientemente volátil para su uso en FAB⁺.

[(1,3-fenilen) bis(metilen)] [1-(mesitil)dihidroimidazolio] [3-(mesitil)dihidroimidazol-2-ilideno] (η⁴-1,5-ciclooctadieno) iridio (I) cloruro hexafluorofosfato [Ir][L²-mes][Cl][PF₆].

Sólido [Ag][L²-mes][PF₆] (0.100 g, 0.12 mmol), [Ir (μ-Cl) (*cod*)]₂ (0.040 g, 0.06 mmol) y trietilamina (0.014 g, 0.14 mmol) se agitaron en acetonitrilo (10 mL) a 60 ° C durante 24 h. Luego se filtró la suspensión y se eliminó el disolvente al vacío. La mezcla se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (1:1 DCM/acetona). Rendimiento: 0.016 g (14%). p.f. = 174.7–175.9 ° C. ¹H RMN (500 MHz, Acetonitrilo-*d*₃, 25 °C): δ 0.78–0.90 (m, 2H, *CH₂ cod*), 1.32–1.36 (m, 2H, *CH₂ cod*), 1.62– 1.70 (m, 2H, *CH₂ cod*), 1.82–1.89 (m, 2H, *CH₂, cod*), 2.12 (s, 3H, *CH₃ mesitilo*) 2.22 (s, 3H, *CH₃ mesitilo*) 2.25 (s, 3H, *CH₃ mesitilo*) 2.39 (s, 3H, *CH₃ mesitilo*) 2.77–2.80 (m, 1H, *CH₂ cod*), 3.11–3.19 (m, 2H, *CH₂ cod*), 3.11–3.19 (m, 2H, *CH₂ imid*), 3.41–3.55 (m, 2H, *CH₂ imid*), 3.70 –3.74 (m, 2H, *CH₂ imid*), 4.02–4.07 (m, 2H, *CH₂ imid*), 4.12–4.18 (m, 2H, *CH cod*), 4.26–4.29 (m, 1H, *CH cod*), 4.57 (d, ³*J*_{HH} = 15.03 Hz, 1H, *CH₂ espaciador*), 4.75 (d, ³*J*_{HH} = 14.91 Hz, 1H, *CH₂ espaciador*), 4.89 (d, ³*J*_{HH} = 14.91 Hz, 1H, *CH₂ espaciador*), 6.20 (d, ³*J*_{HH} = 15.03 Hz , 1H, *CH₂ espaciador*), 6.83 (s, 1H, *CH m-mesitilo*), 6.85 (s, 2H, *CH m-mesitilo*), 6.89 (s, 1H, *CH m-mesitilo*), 7.24 (d ³*J*_{HH} = 7.54 Hz , 1H, *CH fenilo*), 7.34 (t, ³*J*_{HH} = 7.54 Hz, 1H, *CH 4-fenilo*), 7.39 (d ³*J*_{HH} = 7.91 Hz, 1H, *CH fenilo*), 7.80 (s, 1H, *CH 1-fenilo*), 7.98 (s, 1H *CH 2-imid*) ¹³C [¹H] RMN (126 MHz Acetonitrilo-*d*₃, 25 °C) δ 17.14 (*CH₃ o-mesitilo*), 18.64 (*CH₃ o-mesitilo*), 20.00 (*CH₃ p-*

mesitilo), 26.85 (*CH₂ cod*), 28.84 (*CH₂ cod*), 30.69 (*CH₂ cod*), 33.87 (*CH₂ cod*), 46.44 (*CH₂ imid*), 47.06 (*CH₂ imid*), 47.74 (*CH₂ espaciador*), 49.93 (*CH₂ imid*), 50.16 (*CH cod*), 51.18 (*CH₂ imid*), 51.47 (*CH cod*), 53.55 (*CH₂ espaciador*), 82.53 (*CH cod*), 83.79 (*CH cod*), 127.31 (*CH fenilo*), 127.42 (*CH fenilo*), 128.06 (*CH fenilo*), 128.45 (*CH fenilo*) 128.69 (*CH fenilo*) 128.96 (*CH fenilo*), 129.32 (*CH mesitilo*), 131.69 (*C mesitilo*), 133.75 (*C mesitilo*), 134.80 (*C mesitilo*), 136.59 (*C mesitilo*), 136.70 (*C mesitilo*), 136.85 (*C ipso mesitilo*), 139.41 (*C ipso mesitilo*), 157.03 (*CH imid*), 206.16 (*C carbeno*). FAB⁺ m/z [C₄₀H₅₁ClIrN₄]⁺ = 815.3426 (calculado = 815.3431).

Reacción con Zr (NMe₂)

4 1,3-bis[(3-(2,6-diisopropilfenil) -2- (triclorometil) imidazolidina-1-il) metil] benceno [**L²-dip**][CCl₃].

El proligante [**L²-dip**][PF₆] (30 mg, 0.035 mmol) se pesaron en un matraz Schlenk con una barra de agitación magnética. En una caja de guantes, se añadió Zr(NMe₂)₄ (19 mg, 0.07 mmol) y, a la mezcla de sólidos en agitación, se añadió cloroformo (2 mL). La solución se volvió inmediatamente amarillo pálido y se dejó agitar durante 12 horas. Se filtró un precipitado blanco sólido y los disolventes volátiles se eliminaron al vacío para dar un sólido blanco. ¹H RMN (300 MHz, Cloroformo-*d*, 25 °C) δ 1.08 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, CH₃ *iPr*) 1.20 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 12H, CH₃ *iPr*), 1.34 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, CH₃ *iPr*), 2.83–3.04 (m, 4H, CH *iPr*), 3.22 (td, ³J_{HH} = 8.4, 5.3 Hz, 2H, CH₂ *imid*), 3.39–3.54 (m, 2H, CH₂ *imid*), 3.70–3.86 (m, 4H, CH₂ *imid*), 4.10 (dd, ³J_{HH} = 14.1, 6.3 Hz, 2H, CH₂ *espaciador*), 4.71 (d, ³J_{HH} = 14.1 Hz, 2H, CH₂ *espaciador*), 4.77 (s, 2H, CH(CCl₃)), 7.05 (td, ³J_{HH} = 7.3, 1.9 Hz, 4H, CH *dip*), 7.10–7.19 (m, 2H, CH *dip*), 7.31 (m, 3H, CH *arilo*), 7.58 (s, 1H, CH *arilo*). ¹³C[¹H] RMN (76 MHz, Cloroformo-*d*, 25 °C) δ 23.67 (d, J = 35.6 Hz, CH₃ *iPr*), 25.87 (d, J = 48.9 Hz, CH₃ *iPr*), 28.22 (d, J = 23.2 Hz, CH *iPr*), 52.95 (d, J = 5.3 Hz, CH₂ *imid*), 55.14 (d, J = 3.8 Hz, CH₂ *imid*), 61.79 (CH₂ *espaciador*), 96.12 (d, J = 7.0 Hz, CH(CCl₃)), 124.48 (d, J = 25.6 Hz, CH *arilo*), 108.05 (CCl₃), 126.89 (d, J = 12.3 Hz, CH *arilo*), 127.04 (CH *arilo*), 127.54 (d, J = 26.0 Hz, CH *arilo*), 128.63 (CH *arilo*), 139.91 (d, J = 1.9 Hz, C *arilo*), 143.09 (d, J = 2.8 Hz, C *arilo*), 145.09 (C *arilo*), 150.27 (C *arilo*).

8. REFERENCIAS

- (1) Schuster, G. B. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, 22 (C), 311–361.
- (2) Hoffmann, R.; Zeiss, G. D.; Van Dine, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90 (6), 1485–1499.
- (3) Harrison, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93 (17), 4112–4119.
- (4) Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (1), 361–363.
- (5) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabba, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, 100 (December 1999), 39–92.
- (6) Wanzlick, H. -W; Schönherr, H. -J. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1968**, 7 (2), 141–142.
- (7) Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12 (3).
- (8) Boehme, C.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 (8), 2039–2046.
- (9) Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A. *Chemical Reviews*. December 2007, pp 5606–5655.
- (10) Nair, V.; Vellalath, S.; Babu, B. P. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (12), 2691–2698.
- (11) Hindi, K. M.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2009**, 109 (8), 3859–3884.
- (12) Liu, W.; Gust, R. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (2), 755–773.
- (13) Visbal, R.; Gimeno, M. C. *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry May 21, 2014, pp 3551–3574.
- (14) Menon, R. S.; Biju, A. T.; Nair, V. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44 (15), 5040–5052.
- (15) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, 510 (7506), 485–496.
- (16) Lazreg, F.; Nahra, F.; Cazin, C. S. J. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier June 5,

2015, pp 48–79.

- (17) Corberán, R.; Elena, M. M.; Peris, E. *European Journal of Inorganic Chemistry*. May 2009, pp 1700–1716.
- (18) Herrmann, W. A.; Köcher, C. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1997**, *36* (20), 2162–2187.
- (19) Herrmann, W. A.; Goossen, L. J.; Spiegler, M. *Organometallics* **1998**, *17* (11), 2162–2168.
- (20) McGuinness, D. S.; Cavell, K. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Organometallics* **1999**, *18* (9), 1596–1605.
- (21) Cotton, F. A. *Advanced inorganic chemistry*.
- (22) Arduengo, J.; Dias, H. V. R.; Calabrese, J. C.; Davidson, F. *Organometallics* **1993**, *12* (9), 3405–3409.
- (23) Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. **1998**, *7333* (I), 972–975.
- (24) Herrmann, W. A.; Schneider, S. K.; Öfele, K.; Sakamoto, M.; Herdtweck, E. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689* (15), 2441–2449.
- (25) Mayr, M.; Wurst, K.; Ongania, K. H.; Buchmeiser, M. R. *Chem. - A Eur. J.* **2004**, *10* (5), 1256–1266.
- (26) Guerret, O.; Sole, S.; Gornitzka, H.; Teichert, M.; Trinquier, G.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (28), 6668–6669.
- (27) Guerret, O.; Solé, S.; Gornitzka, H.; Trinquier, G.; Bertrand, G. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600* (1–2), 112–117.
- (28) Chianese, A. R.; Kovacevic, A.; Zeglis, B. M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2004**, *23* (10), 2461–2468.
- (29) Mercks, L.; Albrecht, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (6), 1903–1912.
- (30) Garrison, J. C.; Youngs, W. J. *Chemical Reviews*. November 2005, pp 3978–4008.

- (31) Melaiye, A.; Simons, R. S.; Milsted, A.; Pingitore, F.; Wesdemiotis, C.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *J. Med. Chem.* **2004**, *47* (4), 973–977.
- (32) Teyssot, M. L.; Jarrousse, A. S.; Manin, M.; Chevry, A.; Roche, S.; Norre, F.; Beaudoin, C.; Morel, L.; Boyer, D.; Mahiou, R.; Gautier, A. *Dalt. Trans.* **2009**, No. 35, 6894–6902.
- (33) Shilov, A. E.; Shul’pin, G. B. *Chem. Rev.* **1997**, *97* (8), 2879–2932.
- (34) Koten, G. van. *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61* (10), 1681–1694.
- (35) Lee, D. W.; Jensen, C. M.; Morales-Morales, D. *Organometallics* **2003**, *22* (23), 4744–4749.
- (36) Albrecht, M.; Van Koten, G. *Angewandte Chemie - International Edition*. October 15, 2001, pp 3750–3781.
- (37) Alesso, G.; Cinellu, M. A.; Stoccoro, S.; Zucca, A.; Minghetti, G.; Manassero, C.; Rizzato, S.; Swang, O.; Ghosh, M. K. *Dalt. Trans.* **2010**, *39* (42), 10293–10304.
- (38) Kozlov, V. A.; Aleksanyan, D. V.; Nelyubina, Y. V.; Lyssenko, K. A.; Vasilev, A. A.; Petrovskii, P. V.; Odinet, I. L. *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2054–2062.
- (39) Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1976**, No. 11, 1020–1024.
- (40) Van Der Boom, M. E.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (5), 1759–1792.
- (41) Younus, H. A.; Ahmad, N.; Su, W.; Verpoort, F. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *276*, 112–152.
- (42) Serrano-Becerra, J.; Morales-Morales, D. *Curr. Org. Synth.* **2009**, *6* (2), 169–192.
- (43) Van Koten, G.; Milstein, D. *Organometallic Pincer Chemistry*; Springer Berlin, 2014.
- (44) Sarkar, S.; McGowan, K. P.; Kuppuswamy, S.; Ghiviriga, I.; Abboud, K. A.; Veige, A. *S. J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (10), 4509–4512.
- (45) Albrecht, M.; Rodríguez, G.; Schoenmaker, J.; Van Koten, G. *Org. Lett.* **2000**, *2* (22), 3461–3464.
- (46) Mazet, C.; Gade, L. H. *Chem. - A Eur. J.* **2003**, *9* (8), 1759–1767.

- (47) Stradiotto, M.; Furdala, K. L.; Tilley, T. D. *Chem. Commun.* **2001**, 1 (13), 1200–1201.
- (48) Blug, M.; Doux, M.; Le Goff, X.; Maître, P.; Ribot, F.; Le Floch, P.; Mezailles, N. *Organometallics* **2009**, 28 (7), 2020–2027.
- (49) Segawa, Y.; Yamashita, M.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (26), 9201–9203.
- (50) Steenwinkel, P.; Gossage, R. A.; Van Koten, G. *Chem. - A Eur. J.* **1998**, 4 (5), 759–762.
- (51) Ryabov, A. D. *Chem. Rev.* **1990**, 90 (2), 403–424.
- (52) Van Der Boom, M. E.; Kraatz, H. B.; Hassner, L.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Organometallics* **1999**, 18 (19), 3873–3884.
- (53) van de Kuil, L.; Luitjes, H.; Grove, D. M.; Zwikker, J. W.; Van der Linden, J. G. M.; Roelofsen, A. M.; Jenneskens, L. W.; Drenth, W.; van Koten, G. *Organometallics* **1994**, 13 (2), 468–477.
- (54) van Beek, J. A. M.; van Koten, G.; Ramp, M. J.; Coenjaarts, N. C.; Grove, D. M.; Goubitz, K.; Zoutberg, M. C.; Stam, C. H.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L. *Inorg. Chem.* **1991**, 30 (15), 3059–3068.
- (55) Chen, J. C. C.; Lin, I. J. B. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2000**, 9 (6), 839–840.
- (56) Danopoulos, A. A.; Pugh, D.; Smith, H.; Saßmannshausen, J. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, 15 (22), 5491–5502.
- (57) Peris, E.; Loch, J. A.; Mata, J.; Crabtree, R. H. *Chem. Commun.* **2001**, No. 2, 201–202.
- (58) Gru, S.; Albrecht, M.; Loch, J. A.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2001**, 20 (25), 5485–5488.
- (59) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C.; Pape, T. *Organometallics* **2007**, 26 (1), 150–154.
- (60) Pugh, D.; Danopoulos, A. A. *Coordination Chemistry Reviews*. March 2007, pp 610–641.
- (61) Danopoulos, A. A.; Winston, S.; Motherwell, W. B. *Chem. Commun.* **2002**, 2 (13), 1376–1377.

- (62) Akabane, R.; Tanaka, M.; Matsuo, K.; Koga, N.; Matsuda, K.; Iwamura, H. *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (25), 8854–8861.
- (63) Vargas, V. C.; Rubio, R. J.; Hollis, T. K.; Salcido, M. E. *Org. Lett.* **2003**, *5* (25), 4847–4849.
- (64) Cristau, H. J.; Cellier, P. P.; Spindler, J. F.; Taillefer, M. *Chem. - A Eur. J.* **2004**, *10* (22), 5607–5622.
- (65) Altman, R. A.; Koval, E. D.; Buchwald, S. L. *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (16), 6190–6199.
- (66) Howell, T. O.; Huckaba, A. J.; Hollis, T. K. *Org. Lett.* **2014**, *16* (9), 2570–2572.
- (67) Andrew, R. E.; González-Sebastián, L.; Chaplin, A. B. *Dalton Transactions*. Royal Society of Chemistry 2016, pp 1299–1305.
- (68) Matson, E. M.; Espinosa Martinez, G.; Ibrahim, A. D.; Jackson, B. J.; Bertke, J. A.; Fout, A. R. *Organometallics* **2015**, *34* (2), 399–407.
- (69) González-Sebastián, L.; Chaplin, A. B. *Inorganica Chim. Acta* **2017**, *460*, 22–28.
- (70) Andavan, G. T. S.; Bauer, E. B.; Letko, C. S.; Hollis, T. K.; Tham, F. S. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (24–25), 5938–5947.
- (71) Danopoulos, A. A.; Tulloch, A. A. D.; Winston, S.; Eastham, G.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2003**, *3* (5), 1009–1015.
- (72) Goldberg, J. M.; Wong, G. W.; Brastow, K. E.; Kaminsky, W.; Goldberg, K. I.; Heinekey, D. M. *Organometallics* **2015**, *34* (4), 753–762.
- (73) Arduengo, A. J.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (44), 11027–11028.
- (74) Pony Yu, R.; Hesk, D.; Rivera, N.; Pelczer, I.; Chirik, P. J. *Nature* **2016**, *529* (7585), 195–199.
- (75) Back, O.; Henry-Ellinger, M.; Martin, C. D.; Martin, D.; Bertrand, G. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (10), 2939–2943.

- (76) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77* (3), 313–348.
- (77) Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1* (6), 953–956.
- (78) Caballero, A.; Díez-Barra, E.; Jalón, F. A.; Merino, S.; Tejeda, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *627* (2), 263–264.
- (79) Fox, M. A.; Mahon, M. F.; Patmore, N. J.; Weller, A. S. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (17), 4567–4573.
- (80) Hu, X.; Castro-Rodriguez, I.; Olsen, K.; Meyer, K. *Organometallics* **2004**, *23* (4), 755–764.
- (81) Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. *Organometallics* **1998**, *17* (5), 972–975.
- (82) Arnold, P. L. *Heteroat. Chem.* **1999**, *13* (6 SPEC.), 534–539.
- (83) 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* (11), 2145–2154.
- (84) Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Calabrese, J. C.; Davidson, F. *Organometallics* **1993**, *12* (9), 3405–3409.
- (85) Chen, W.; Wu, B.; Matsumoto, K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *654* (1–2), 233–236.
- (86) Tulloch, A. A. D.; Danopoulos, A. A.; Winston, S.; Kleinhenz, S.; Eastham, G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, No. 24, 4499–4506.
- (87) Veldhuizen, J. J. Van; Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (18), 4954–4955.
- (88) Garrison, J. C.; Simons, R. S.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *673* (1–2), 1–4.
- (89) Kascatan-Nebioglu, A.; Panzner, M. J.; Garrison, J. C.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Organometallics* **2004**, *23* (8), 1928–1931.
- (90) Quezada, C. A.; Garrison, J. C.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J.

- Organometallics* **2004**, 23 (21), 4846–4848.
- (91) Bonnet, L. G.; Douthwaite, R. E.; Hodgson, R. *Organometallics* **2003**, 22 (22), 4384–4386.
- (92) Coleman, K. S.; Chamberlayne, H. T.; Turberville, S.; Green, M. L. L. H.; Cowley, A. *R. J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2003**, 3 (14), 2917–2922.
- (93) González-sebastián, L.; Chaplin, A. B. *Inorganica Chim. Acta* **2017**, 460, 22–28.
- (94) Paczal, A.; B??nyei, A. C.; Kotschy, A. *J. Org. Chem.* **2006**, 71 (16), 5969–5979.
- (95) Albrecht, M.; Kotten, G. Van. .
- (96) Hayes, J. M.; Peris, E.; Ujaque, G. *Organometallics* **2007**, 26 (25), 6170–6183.
- (97) Complexes, S. I.; Fre, P. De; Scott, N. M.; Stevens, E. D.; Ramnial, T.; Lightbody, O. C.; Macdonald, C. L. B.; Clyburne, J. A. C.; Abernethy, C. D.; Nolan, S. P. **2005**, No. I, 6301–6309.
- (98) Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. *Organometallics* **1998**, 17 (5), 972–975.
- (99) Serra, D.; Cao, P.; Padilla, R.; Rominger, F.; Limbach, M. *Organometallics* **2011**, 30 (7), 1885–1895.
- (100) Breuil, P. R.; Charra, V.; Fr, P. De. *J. Organomet. Chem.* **2015**, 795, 25–33.
- (101) Ag, I.; Clark, W. D.; Tyson, G. E.; Hollis, T. K.; Valle, H. U.; Valente, E. J.; Oliver, G.; Dukes, M. P. *Dalt. Trans.* **2013**, 42 (20), 7338–7344.
- (102) De Frémont P, Scott N , Stevens E, Ramnial T, Lightbody O, Macdonald C, Clyburne J, Abernethy C, N. S. *Organometallics* **2005**, 24 (26), 6301–6309.
- (103) Van Kotten, G.; Gossage, R. A. *The Privileged pincer-metal platform: Coordination chemistry & applications*; van Kotten, Gerard, Gossage, R. A. (Eds. , Ed.; Springer International Publishing, 2015.
- (104) Werkmeister, S.; Neumann, J.; Junge, K.; Beller, M. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21 (35), 12226–12250.

- (105) Deng, Q.; Melen, R. L.; Gade, L. H. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (10), 3162–3173.
- (106) Gunanathan, C.; Milstein, D. *Chemical Reviews*. American Chemical Society December 24, 2014, pp 12024–12087.
- (107) Hay-motherwell, R. S.; Motherwell, W. B. *Chem. Commun.* **2001**, 7 (14), 1270–1271.
- (108) Miecznikowski, J. R.; Gründemann, S.; Albrecht, M.; Mégret, C.; Clot, E.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Dalt. Trans.* **2003**, 3 (5), 831–838.
- (109) Inamoto, K.; Kuroda, J. ichi; Kwon, E.; Hiroya, K.; Doi, T. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694* (3), 389–396.
- (110) Kuroda, J.; Inamoto, K.; Hiroya, K.; Doi, T. *European J. Org. Chem.* **2009**, 5 (14), 2251–2261.
- (111) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47* (17), 3122–3172.
- (112) Schultz, K. M.; Goldberg, K. I.; Gusev, D. G.; Heinekey, D. M. *Organometallics* **2011**, *30* (6), 1429–1437.
- (113) Johnson, M. W.; DiPasquale, A. G.; Bergman, R. G.; Dean Toste, F. *Organometallics* **2014**, *33* (16), 4169–4172.
- (114) Chianese, A. R.; Mo, A.; Lampland, N. L.; Swartz, R. L.; Bremer, P. T. *Organometallics* **2010**, *29* (13), 3019–3026.
- (115) Haibach, M. C.; Guan, C.; Wang, D. Y.; Li, B.; Lease, N.; Steffens, A. M.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (40), 15062–15070.
- (116) Rubio, R. J.; Thangavelu, G.; Andavan, S.; Bauer, E. B.; Hollis, T. K.; Cho, J.; Tham, F. S.; Donnadieu, B. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (23), 5353–5364.
- (117) Cho, J.; Hollis, T. K.; Helgert, T. R.; Valente, E. J. *Chem. Commun.* **2008**, No. 40, 5001–5003.
- (118) Salerno, A.; Ceriani, V.; Perillo, I. A. *J. Heterocycl. Chem.* **1997**, *34* (3), 709–716.

9. ANEXOS

I. Datos espectroscópicos del ligante 1 (**L**¹)

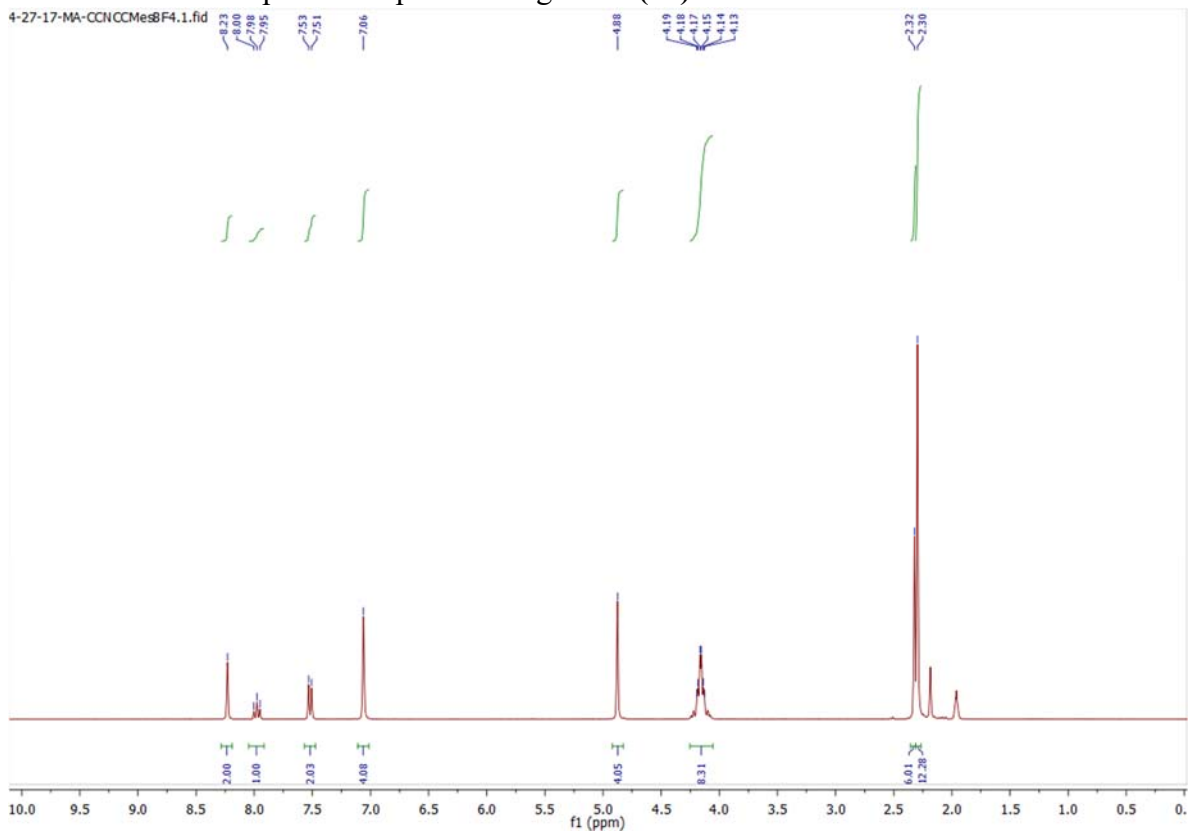


Figura S1. El espectro ¹H NMR del compuesto [**L**¹-mes][BF₄] (los picos no integrados corresponden a acetonitrilo y H₂O).

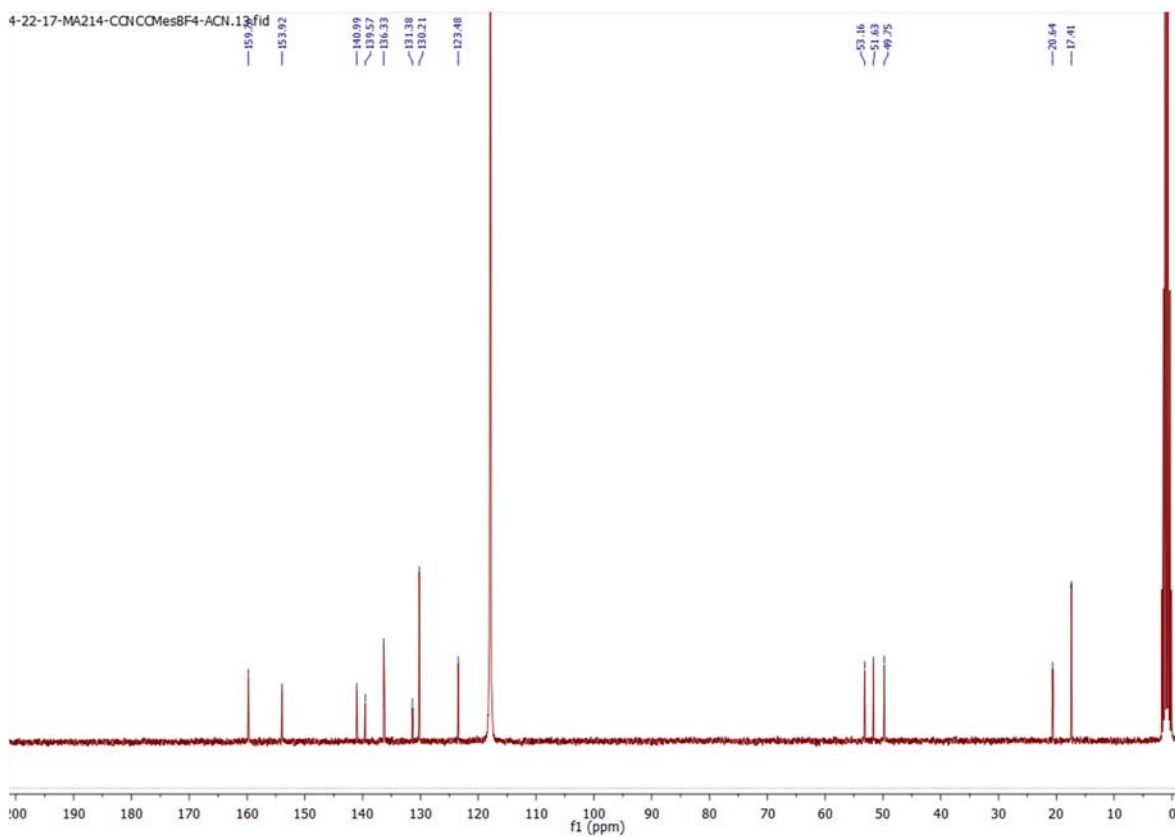


Figura S2. El espectro de ^{13}C NMR del compuesto $[\text{L}^1\text{-mes}][\text{BF}_4]$.

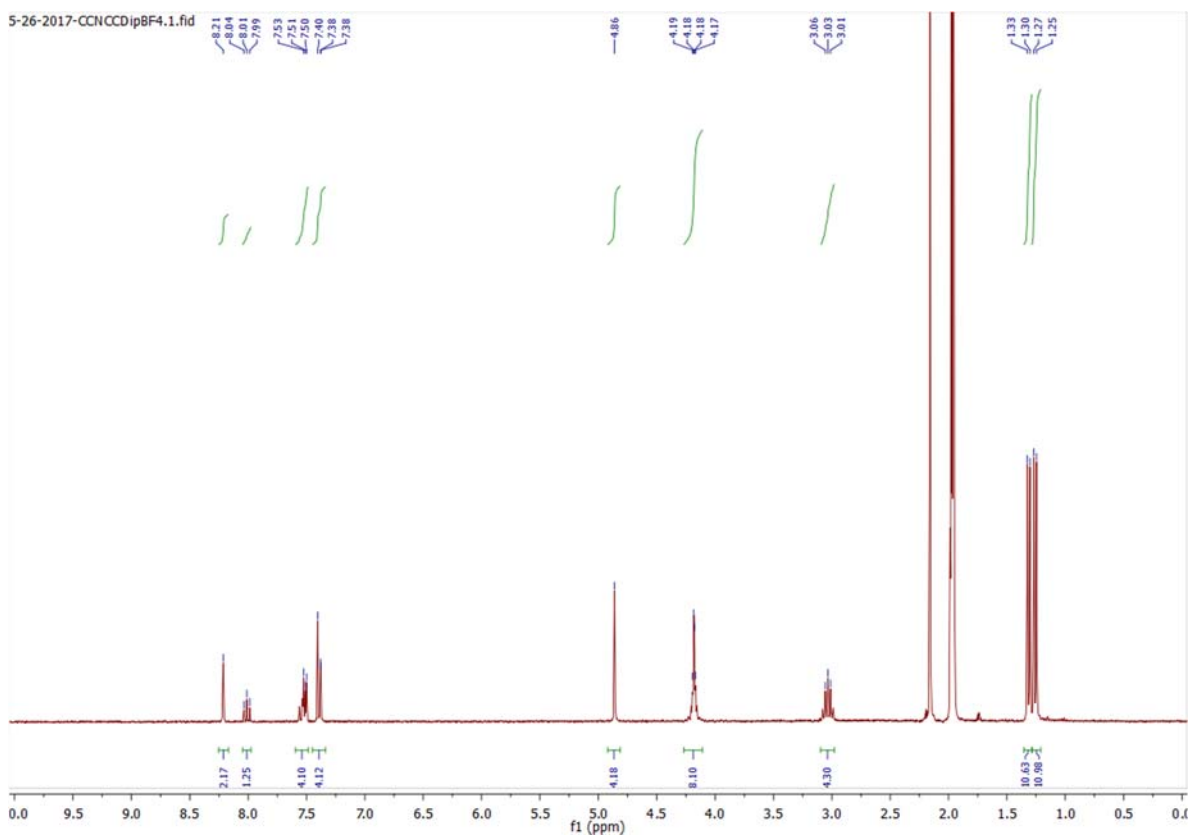


Figura S3. El espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$ (los picos no integrados corresponden a acetonitrilo y H_2O).

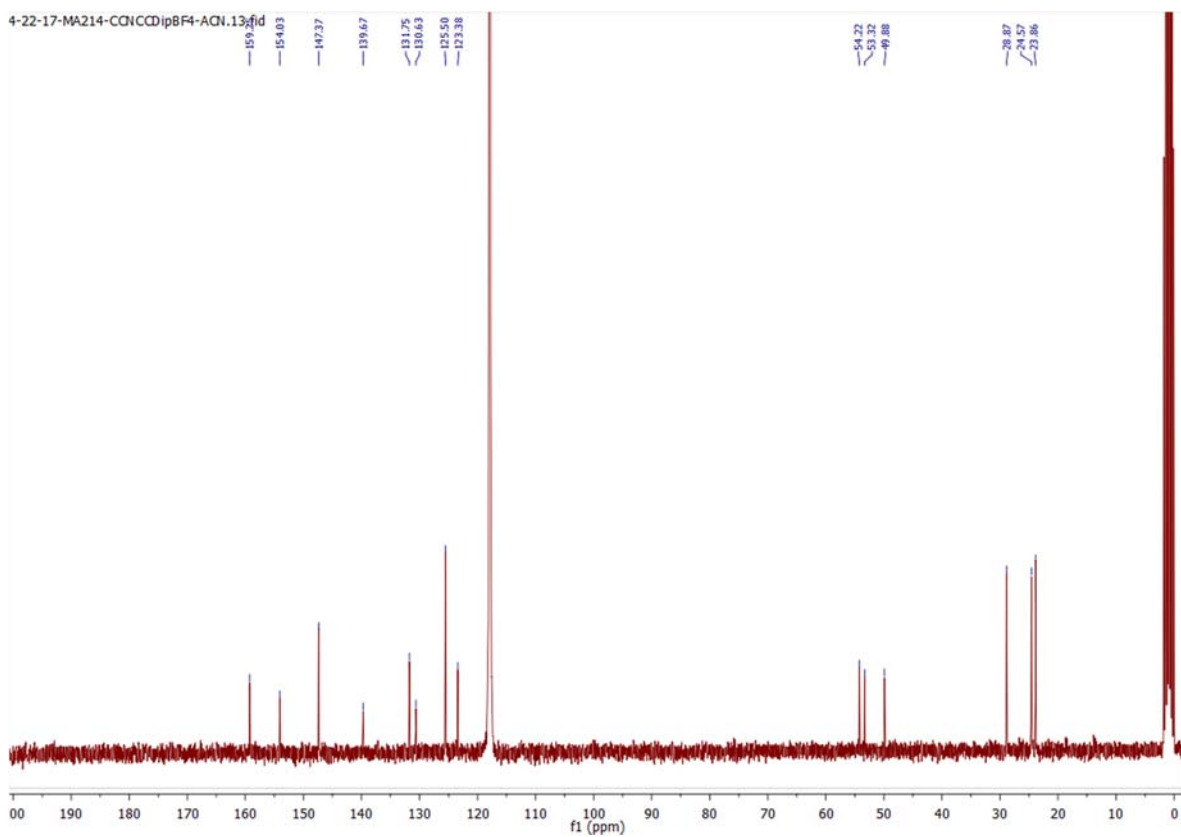


Figura S4. El espectro de ^{13}C NMR del compuesto $[\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$.

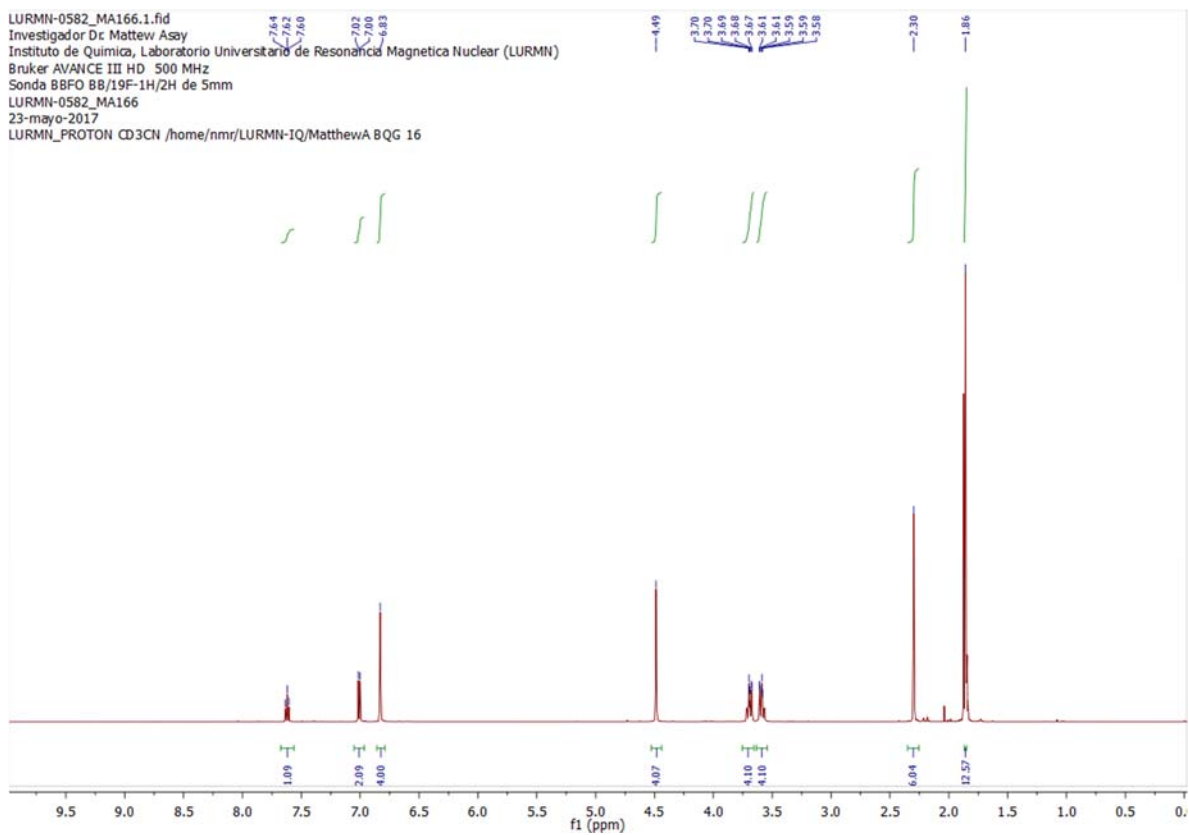


Figura S5. El espectro de ^1H NMR del compuesto $[\text{Ag}][\text{L}^1\text{-mes}][\text{BF}_4]$ (la señal a 1,86 ppm aparece en la parte superior del pico de disolvente de acetonitrilo).

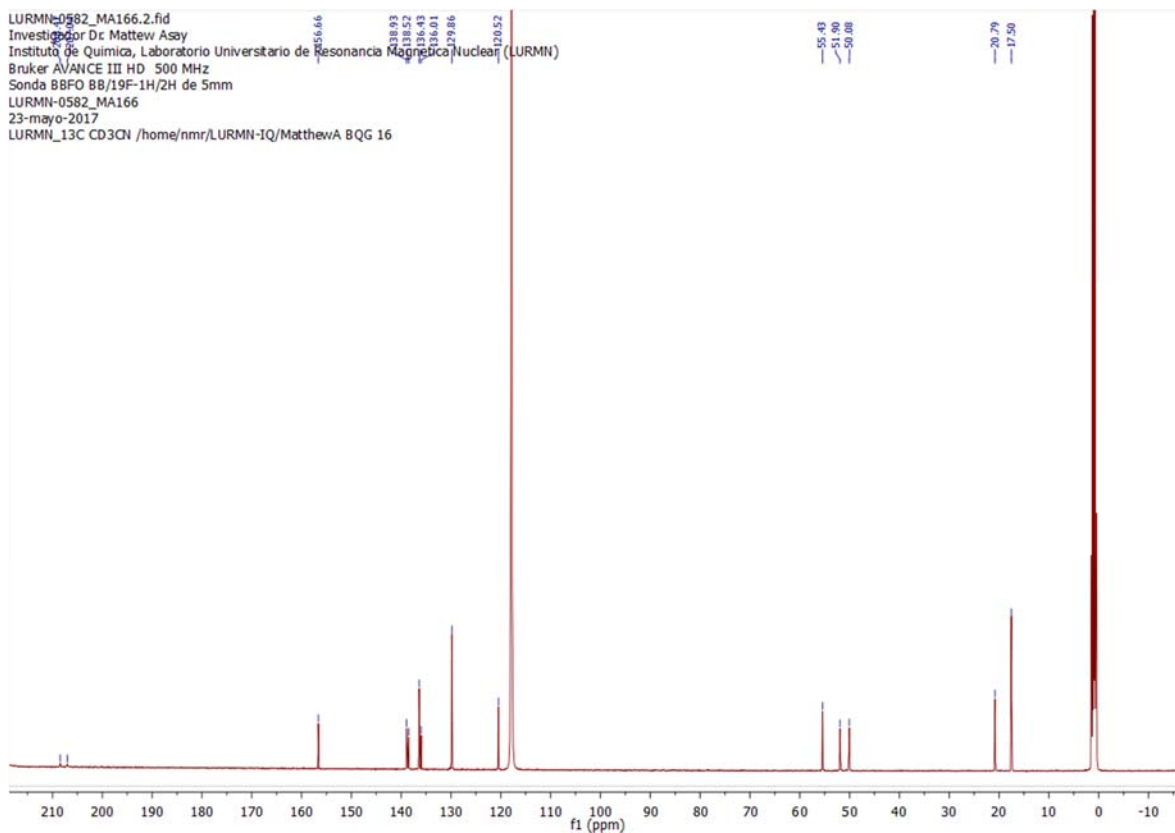


Figura S6. El espectro de ^{13}C NMR del compuesto $[\text{Ag}][\text{L}^1\text{-mes}][\text{BF}_4]$.

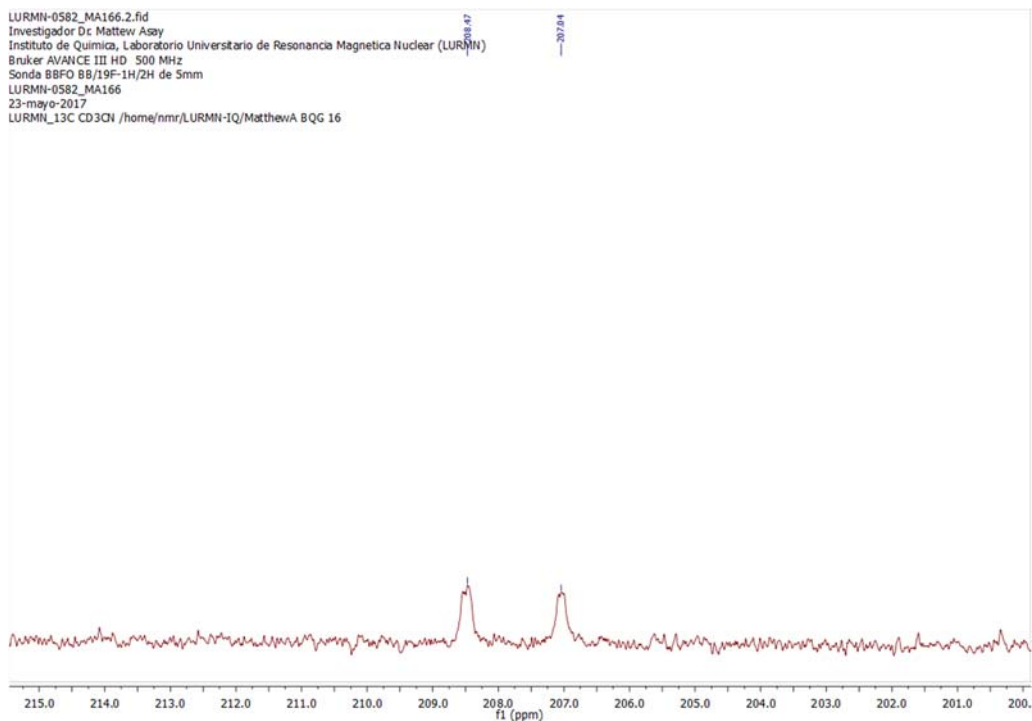


Figura S7. Vista ampliada del espectro de ^{13}C NMR del compuesto $[\text{Ag}][\text{L}^1\text{-mes}][\text{BF}_4]$ para mostrar el acoplamiento $\text{C}_{\text{carbeno}}\text{-Ag}$, aunque las señales son demasiado amplias para ver el acoplamiento a ^{107}Ag y ^{109}Ag .

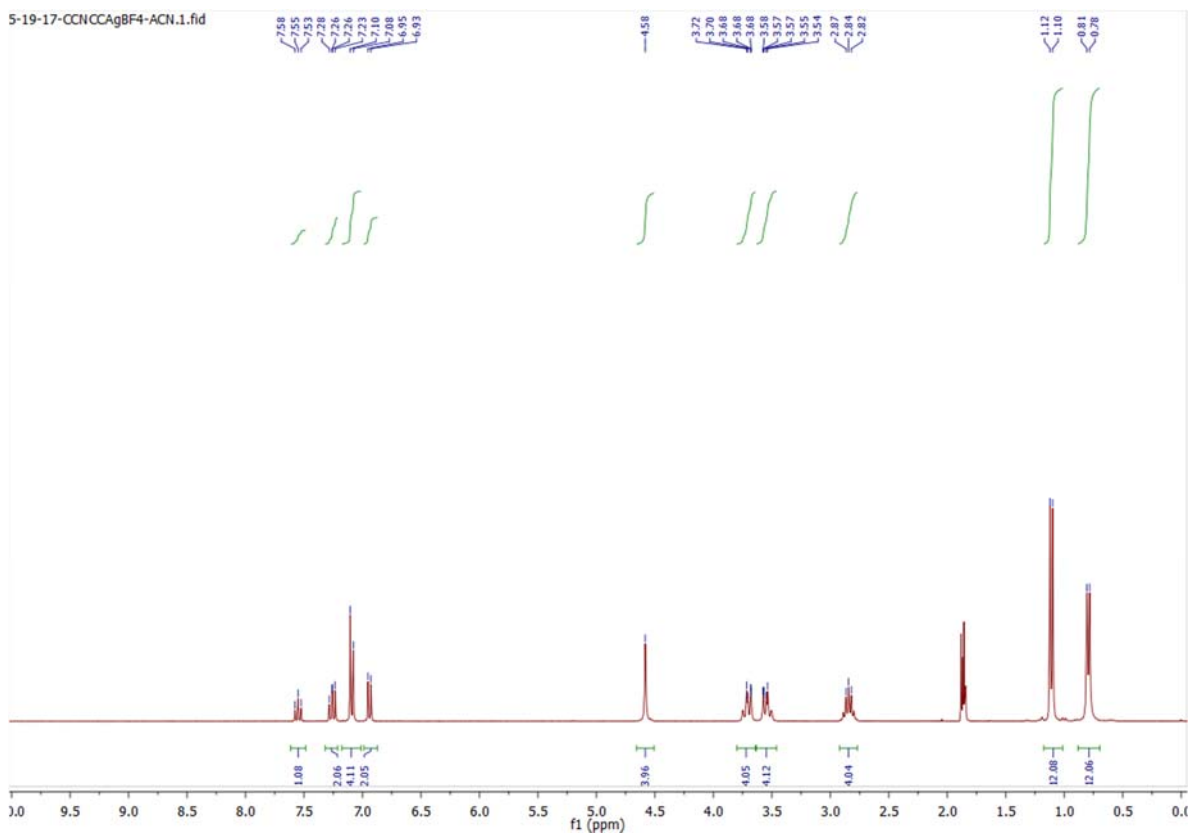


Figura S8. El espectro de ^1H NMR del compuesto $[\text{Ag}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$ (los picos no integrados corresponden al acetonitrilo).

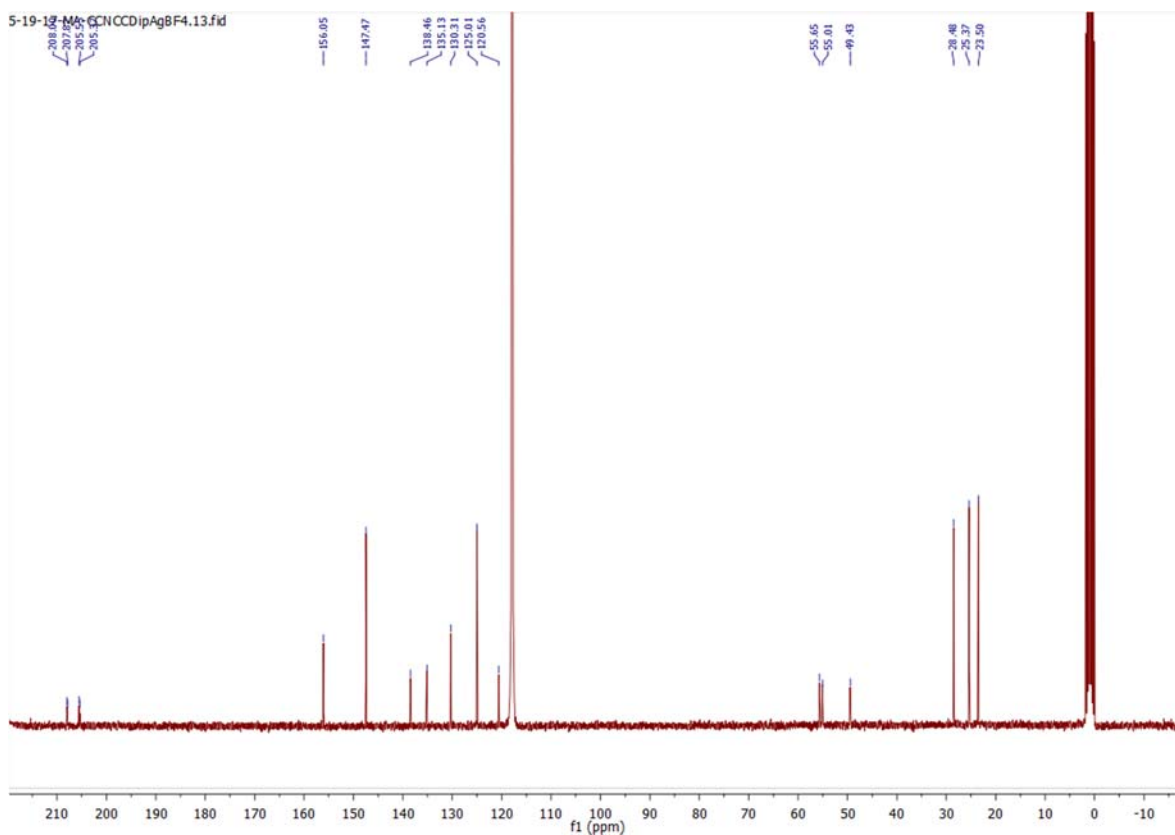


Figura S9. El espectro de ^{13}C NMR del compuesto $[\text{Ag}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$.

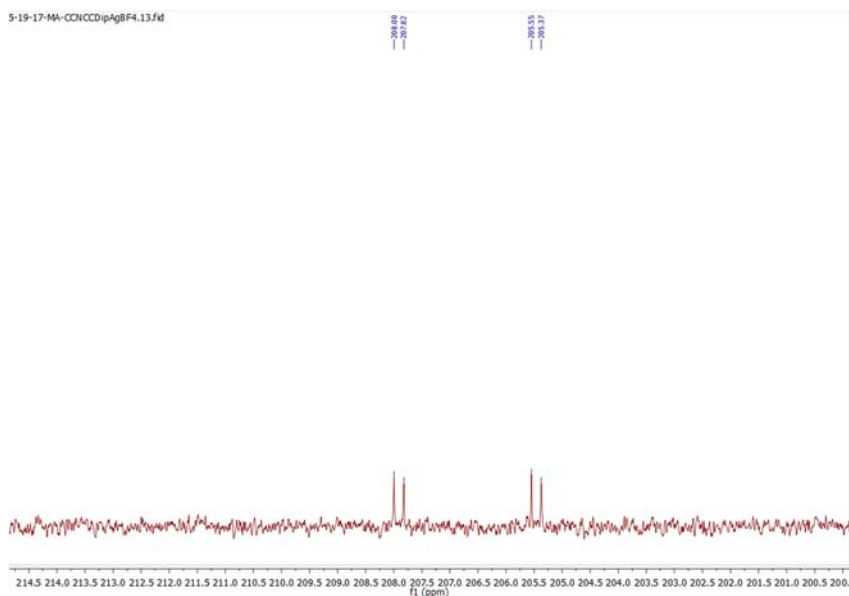


Figura S10. Vista ampliada del espectro de ^{13}C NMR del compuesto $[\text{Ag}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$ que muestra el acoplamiento $\text{C}_{\text{carbeno}}\text{-Ag}$ a ^{107}Ag y ^{109}Ag .

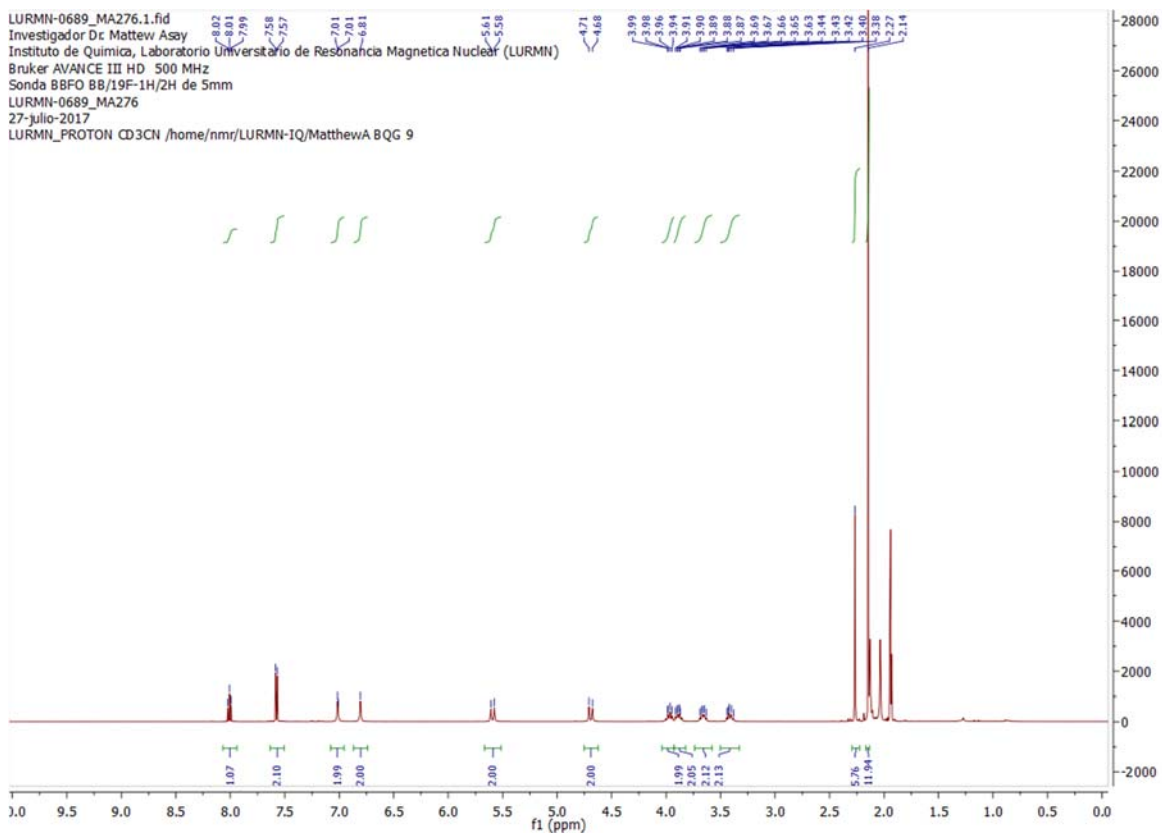


Figura S11. El espectro ^1H NMR del compuesto $[\text{Ni}][\text{L}^1\text{-mes}][\text{BF}_4]$ (las señales no integradas pertenecen al acetonitrilo y al H_2O).

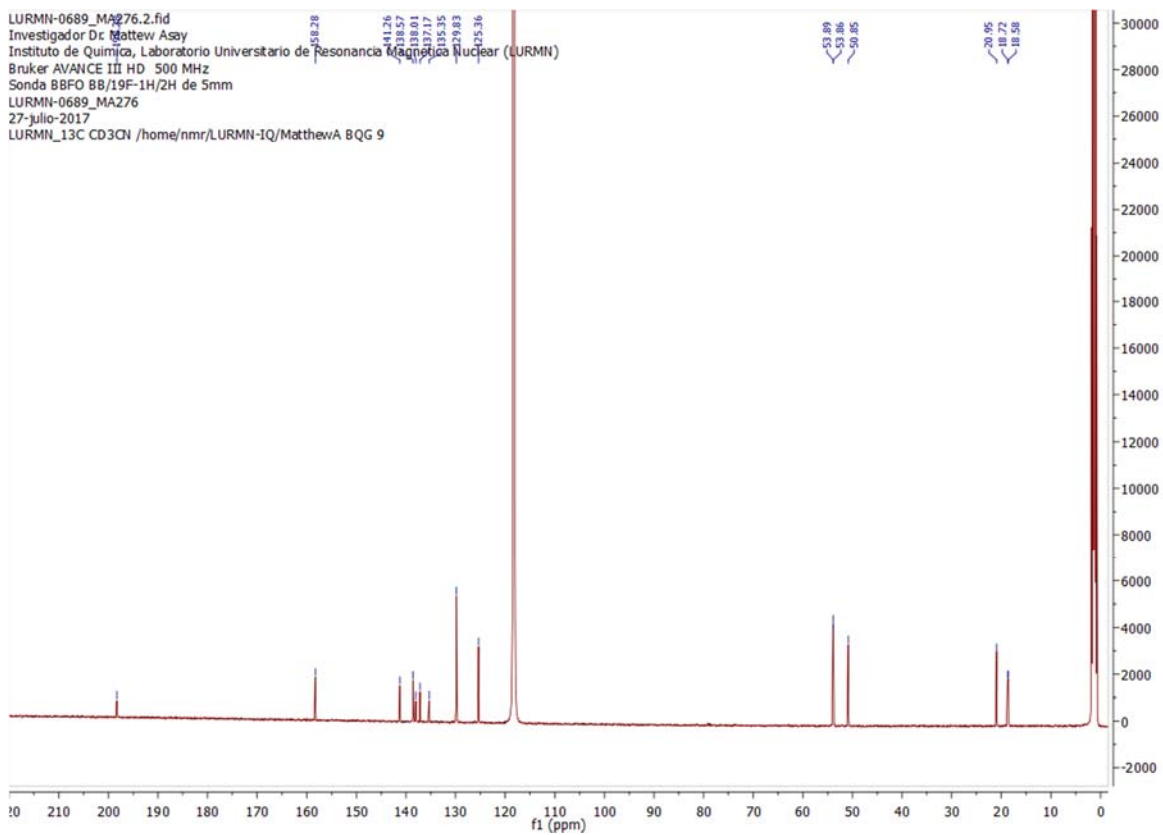


Figura S12. El espectro de ^{13}C NMR del compuesto $[\text{Ni}][\text{L}^1\text{-mes}][\text{BF}_4]$.

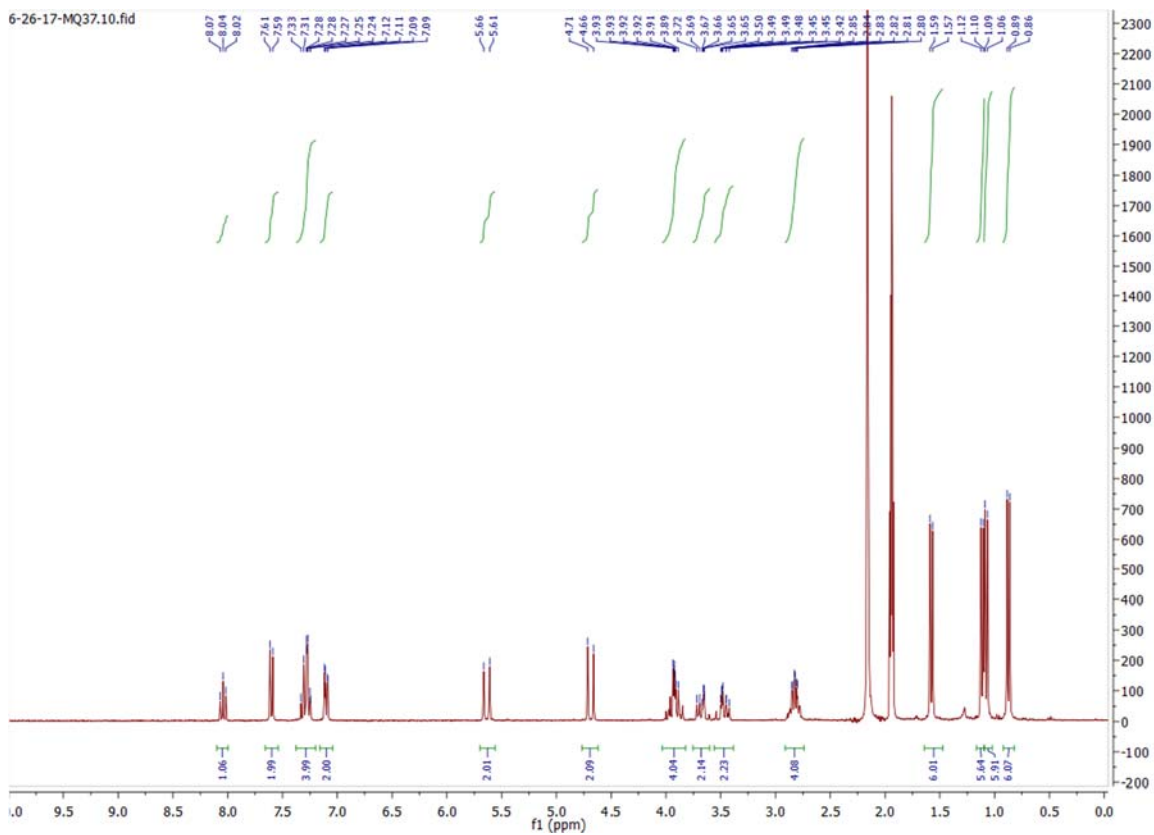


Figura S13. El espectro ^1H NMR del compuesto $[\text{Ni}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$ (las señales no integradas pertenecen al acetonitrilo y al H_2O).

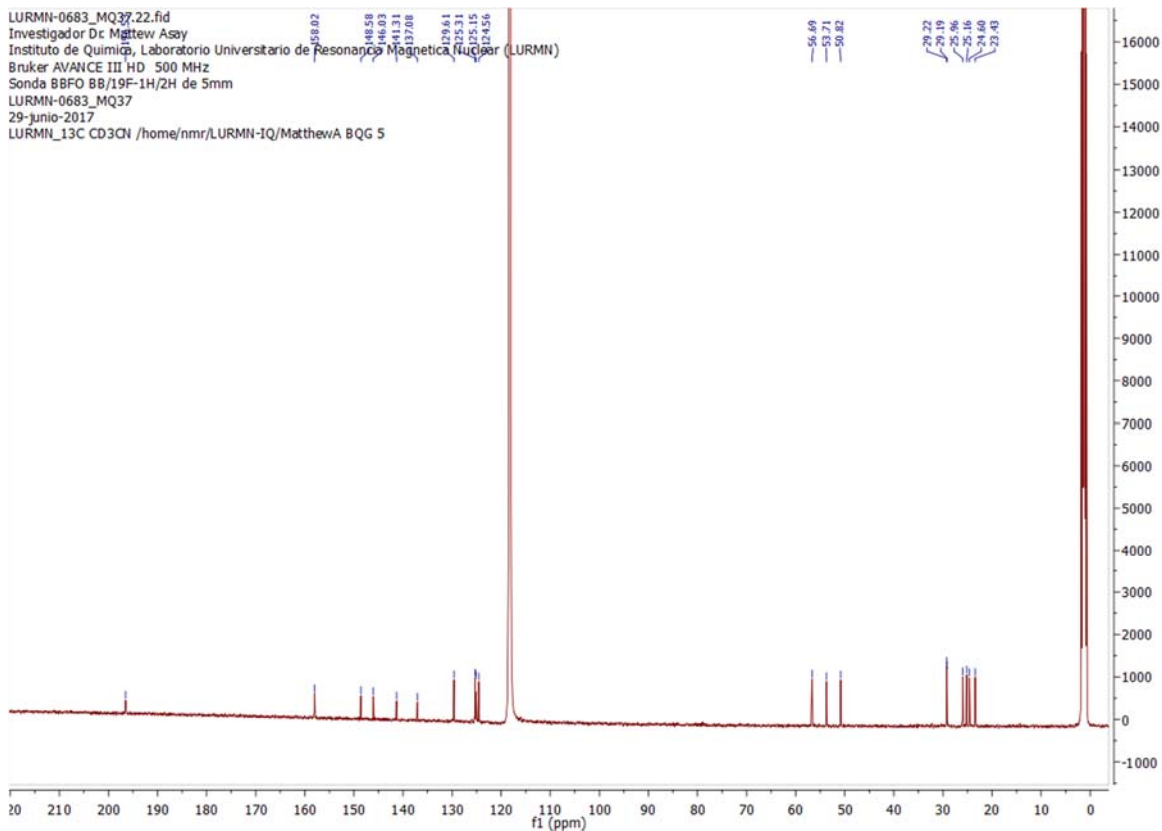


Figura S14. El espectro ^{13}C NMR del complejo de níquel $[\text{Ni}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$.

II. Datos espectroscópicos del ligante 2 (L²)

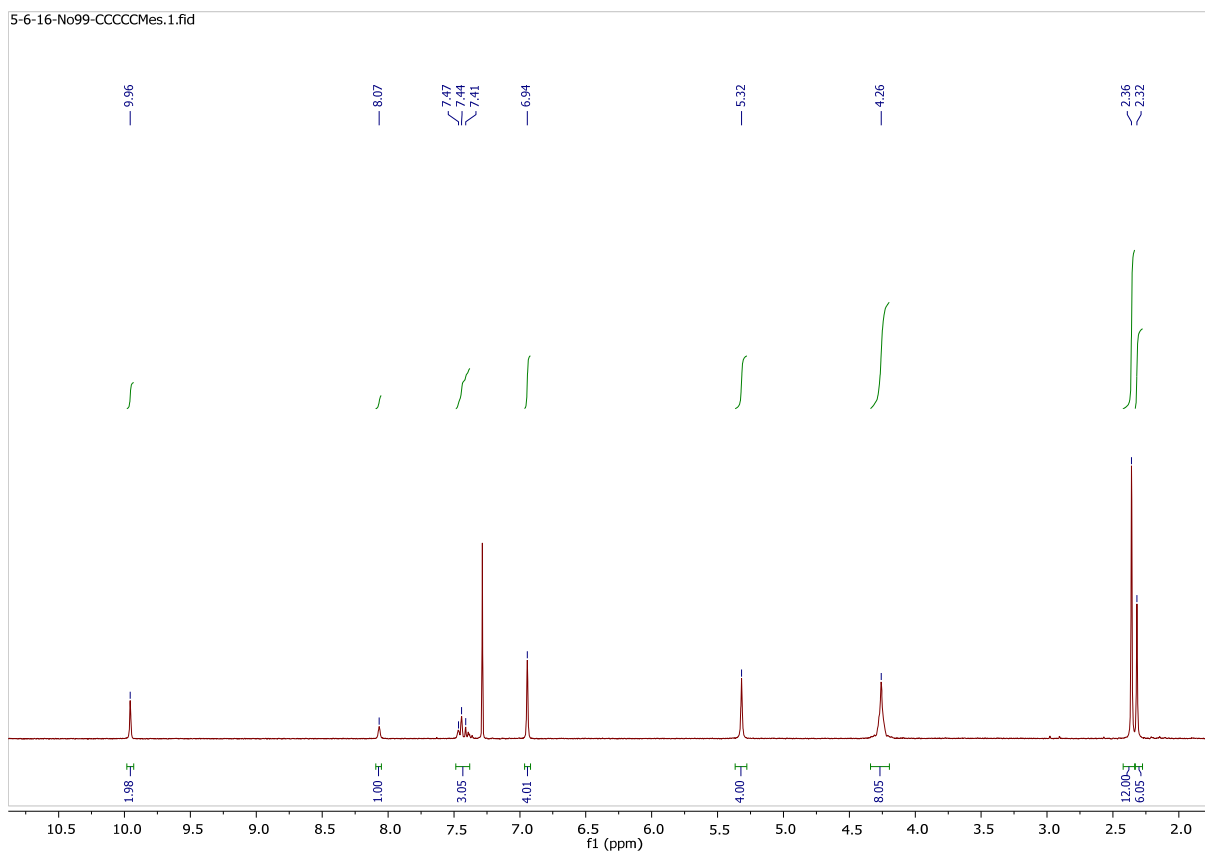


Figura S15. El espectro de ¹H NMR del compuesto [L²-mes][Br].

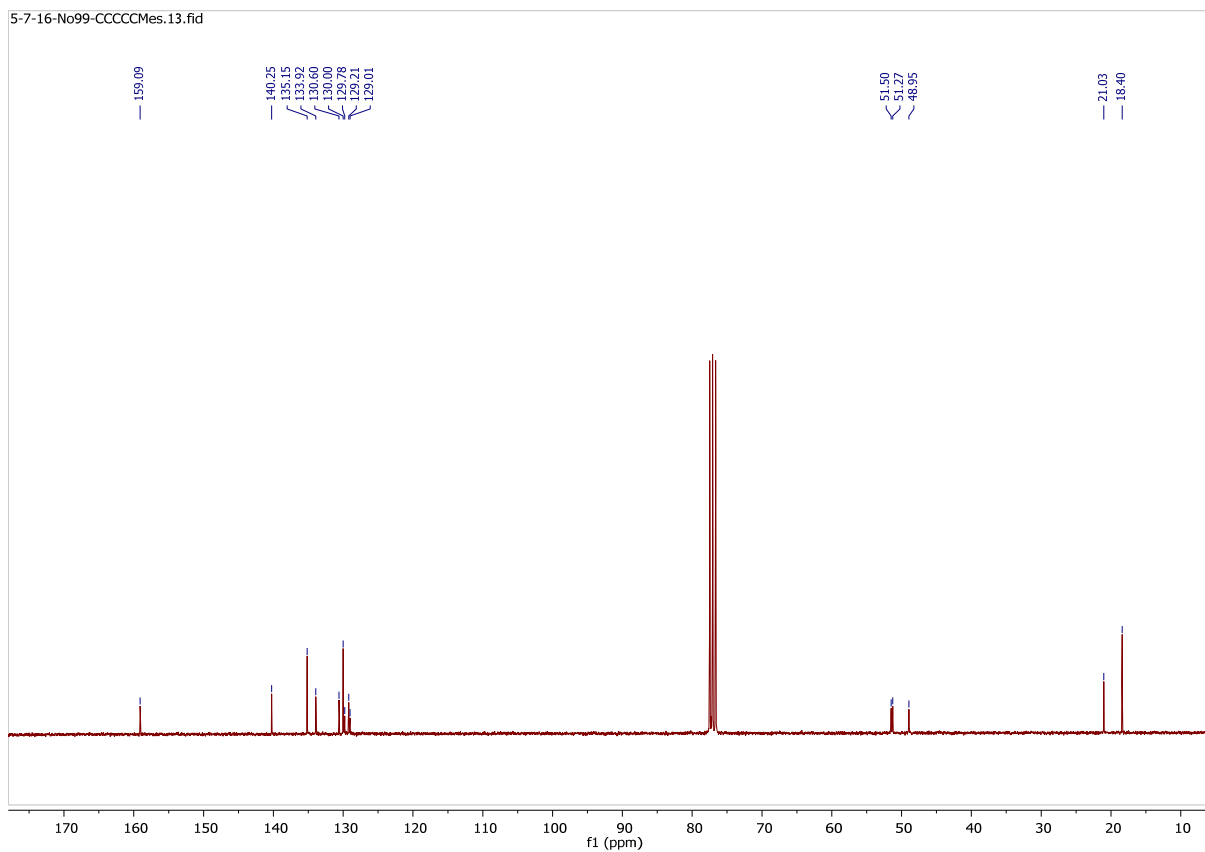


Figura S16. El espectro de ^{13}C NMR del compuesto $[\text{L}^2\text{-mes}][\text{Br}]$.

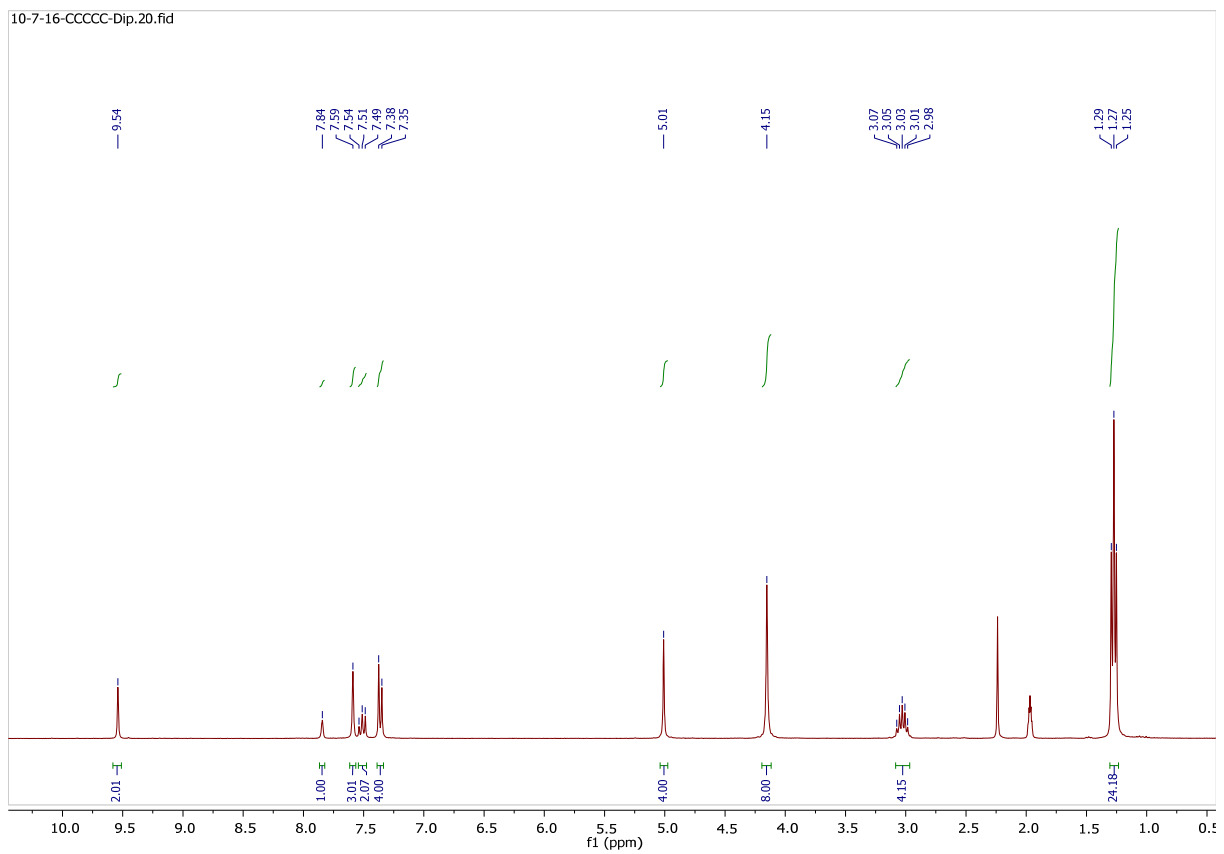


Figura S17. El espectro ¹H NMR del compuesto [L²-dip][Br].

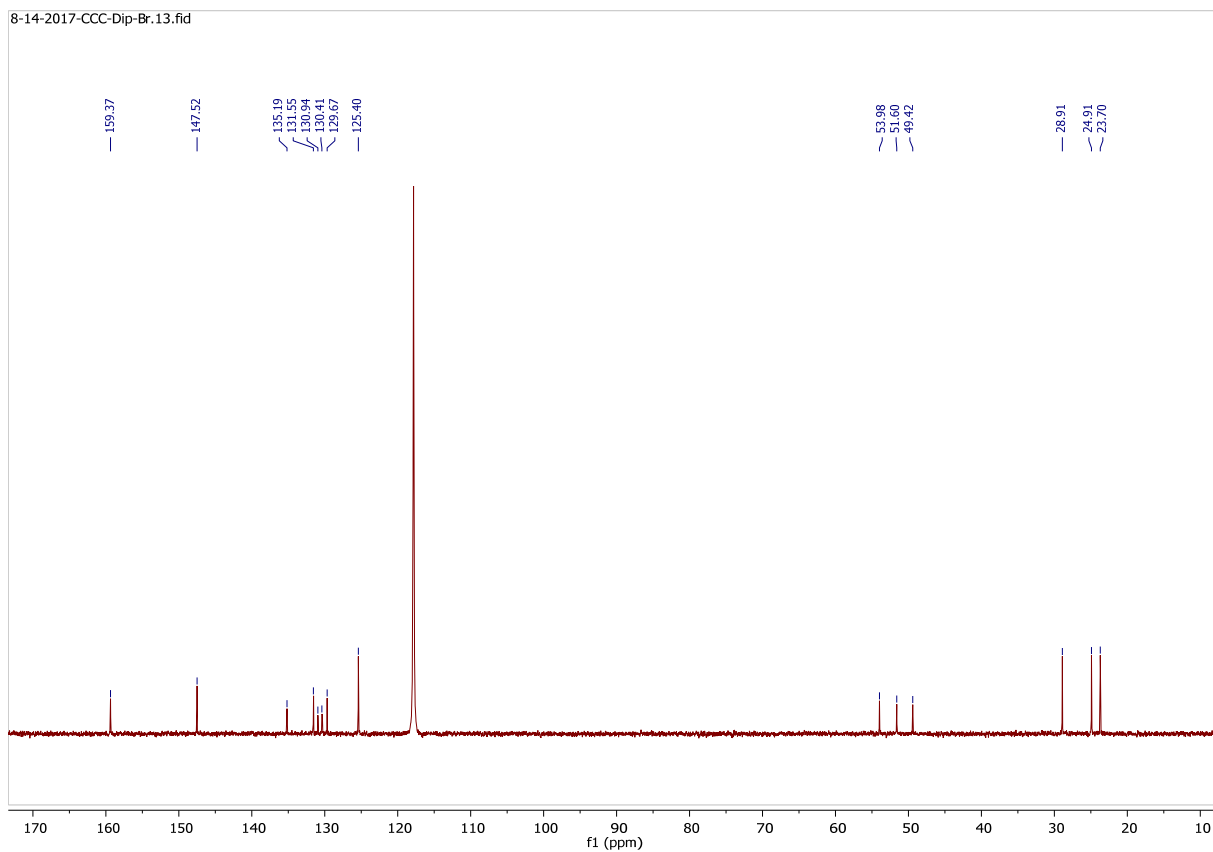


Figura S18. El espectro de ^{13}C NMR del compuesto $[\text{L}^2\text{-dip}][\text{Br}]$.

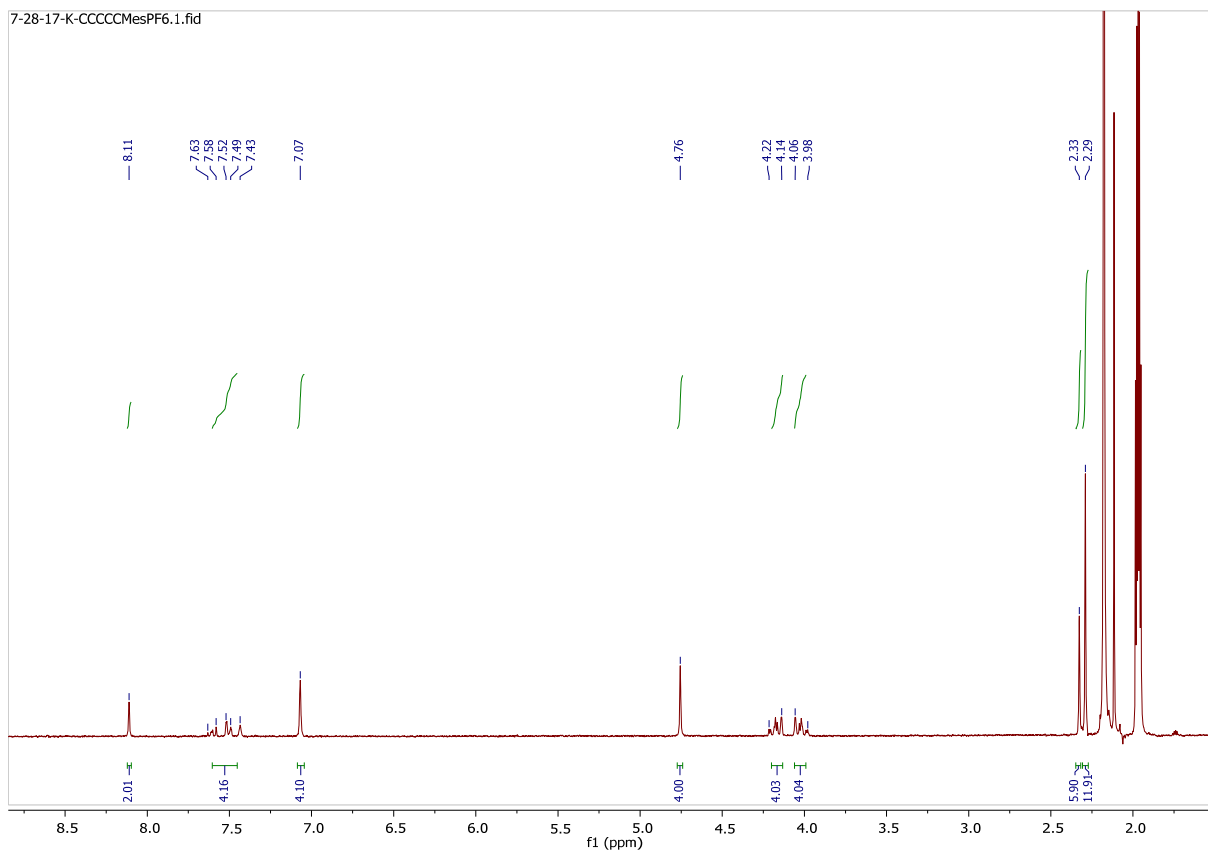


Figura S19. El espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{L}^2\text{-mes}][\text{PF}_6]$.

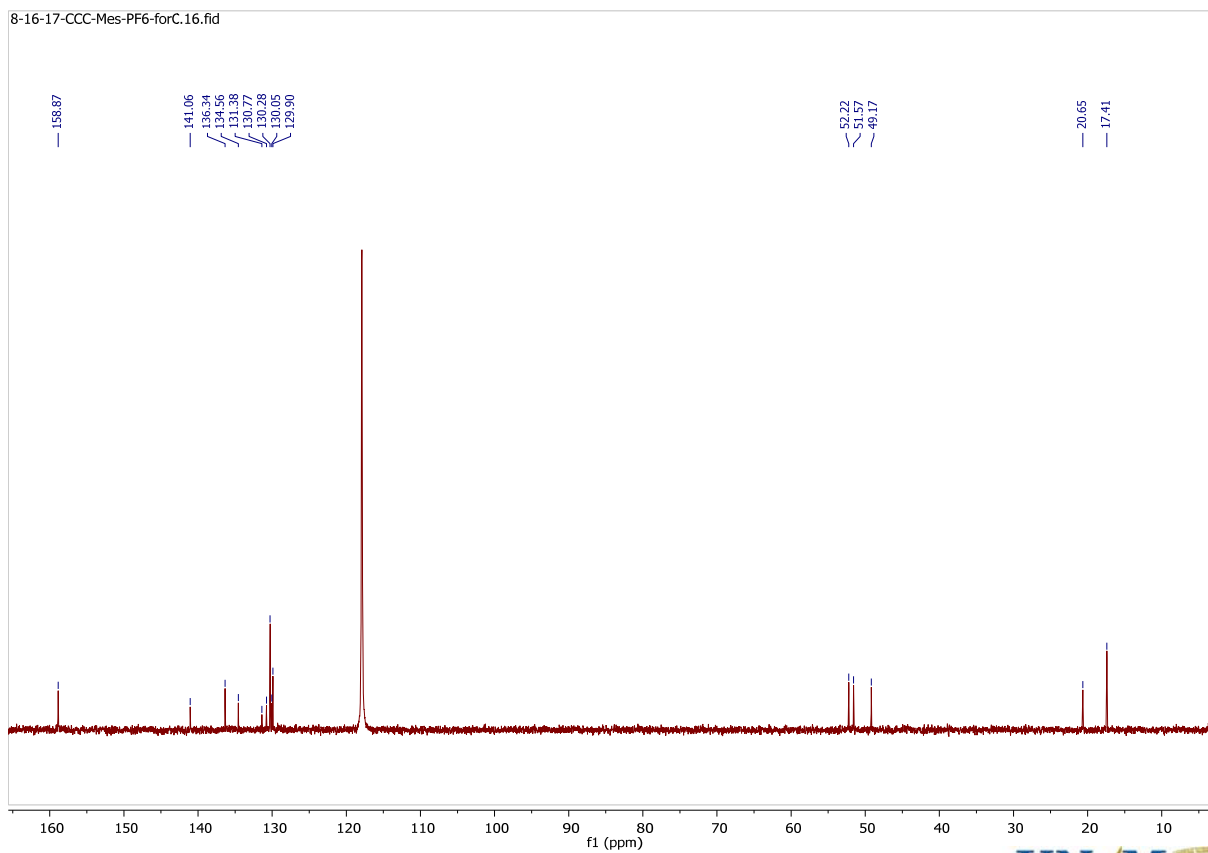


Figura S20. El espectro de ^{13}C NMR del compuesto $[\text{L}^2\text{-mes}][\text{PF}_6]$

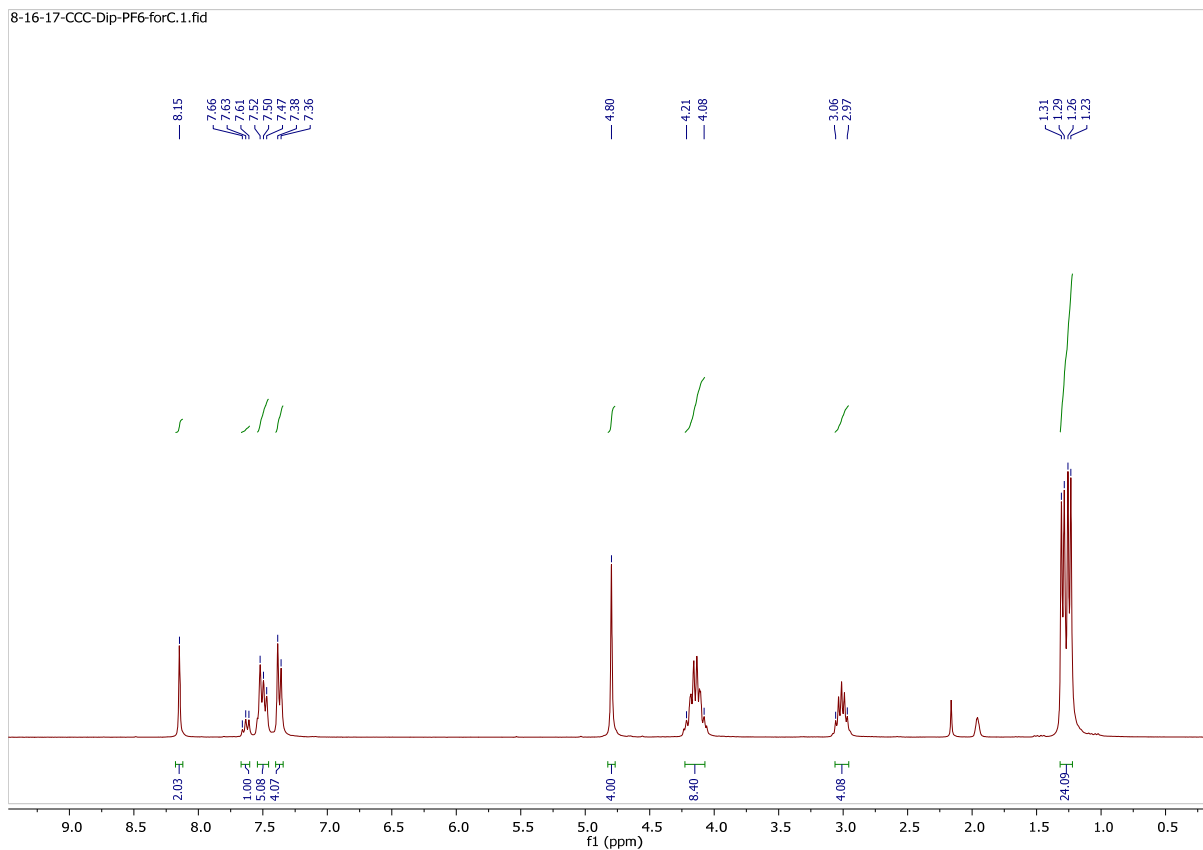


Figura S21. El espectro de ^1H NMR del compuesto $[\text{L}^2\text{-dip}][\text{PF}_6]$.

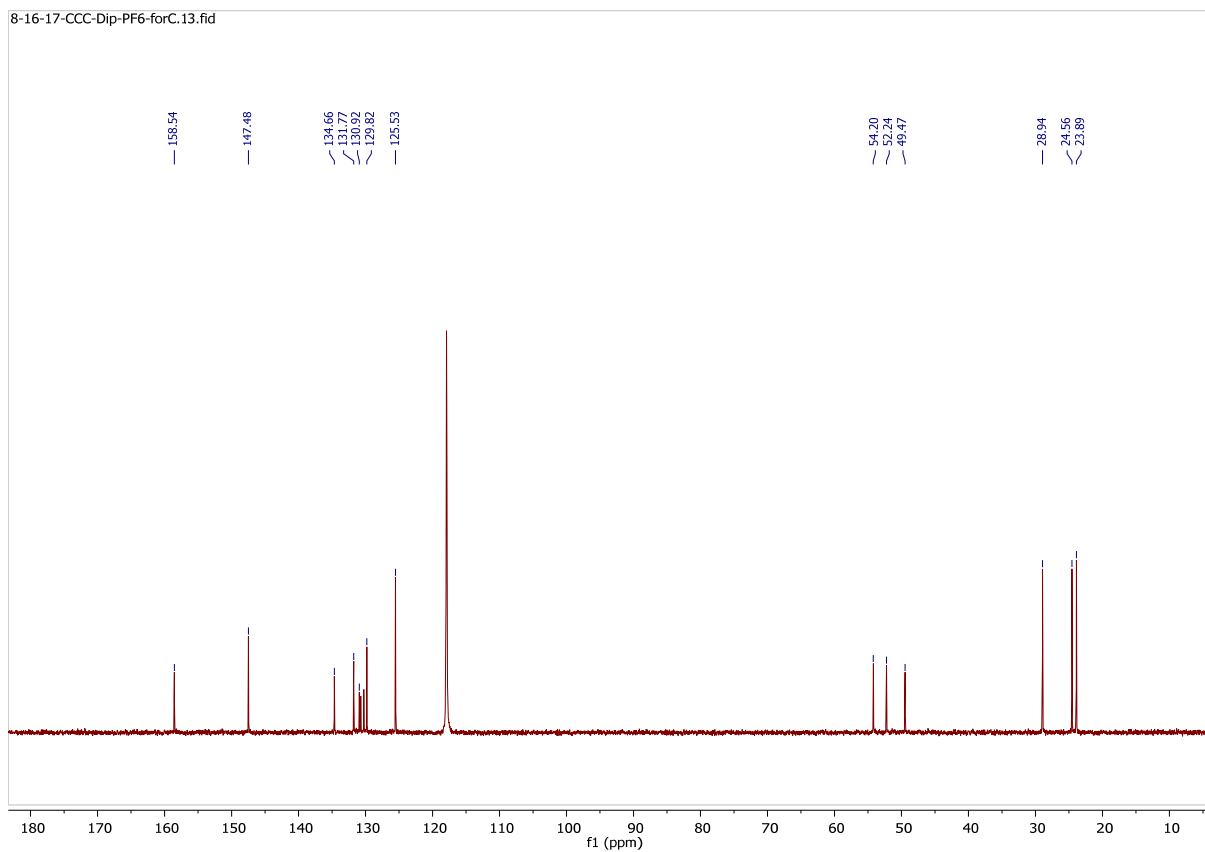


Figura S22. El espectro de ^{13}C NMR del compuesto $[\text{L}^2\text{-dip}][\text{PF}_6]$.

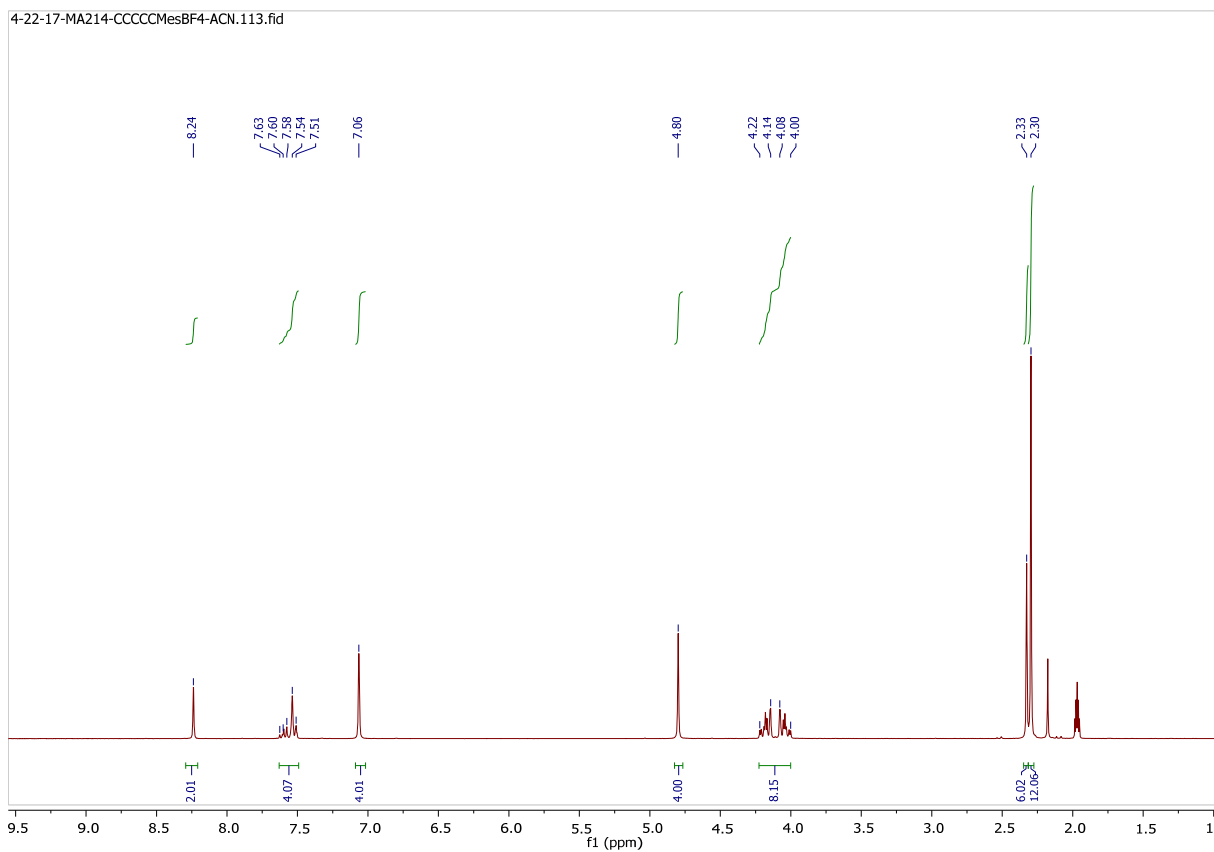


Figura S23. El espectro de ^1H NMR del compuesto $[\text{L}^2\text{-mes}][\text{BF}_4]$.

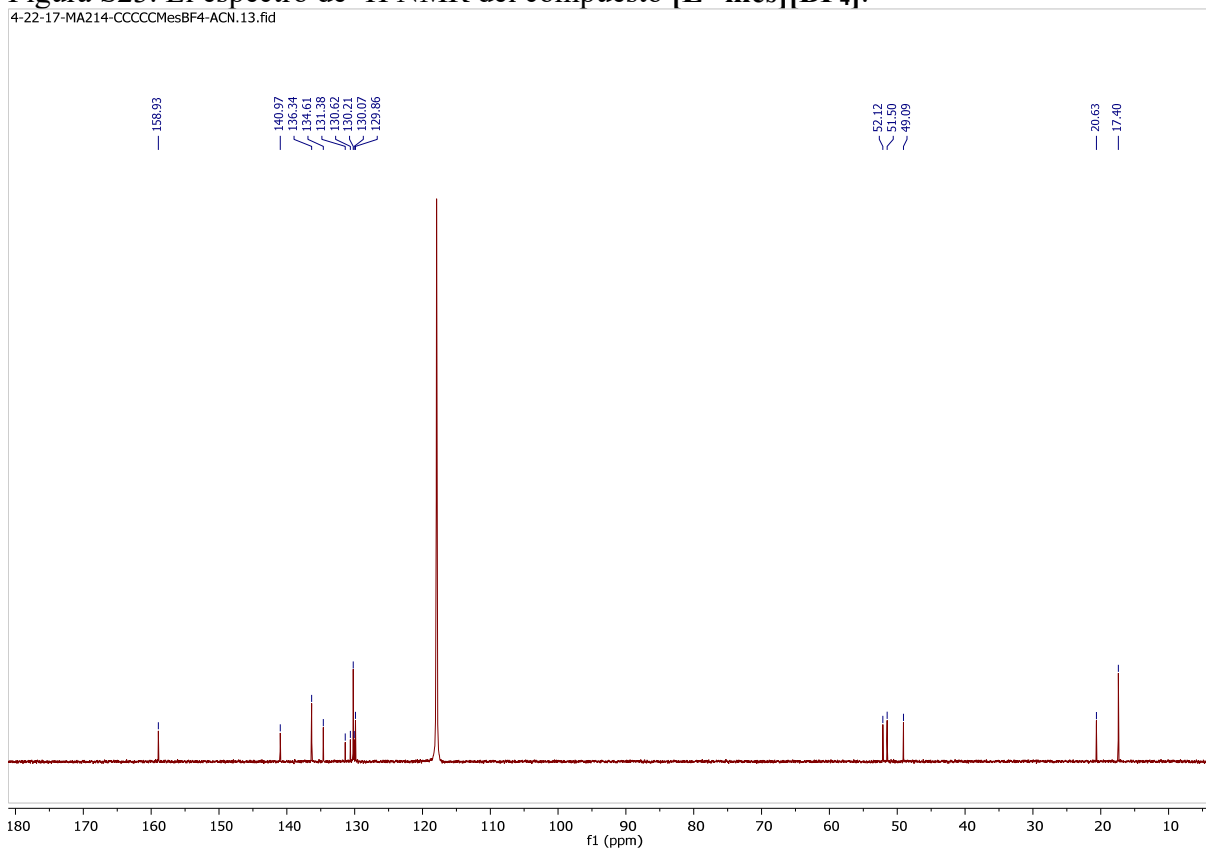


Figura S24. El espectro de ^{13}C NMR del compuesto $[\text{L}^2\text{-mes}][\text{BF}_4]$.

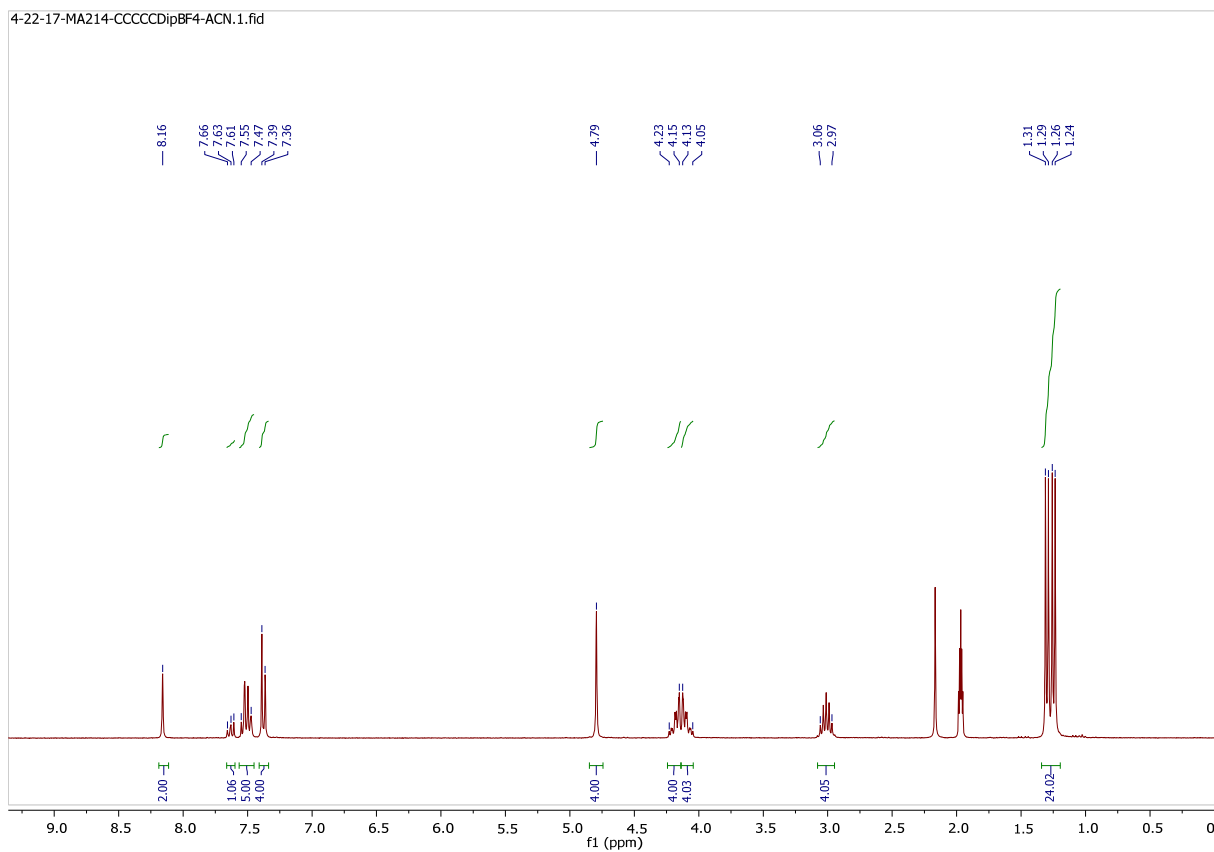


Figura S25. El espectro de ^1H NMR del compuesto $[\text{L}^2\text{-dip}][\text{BF}_4]$.

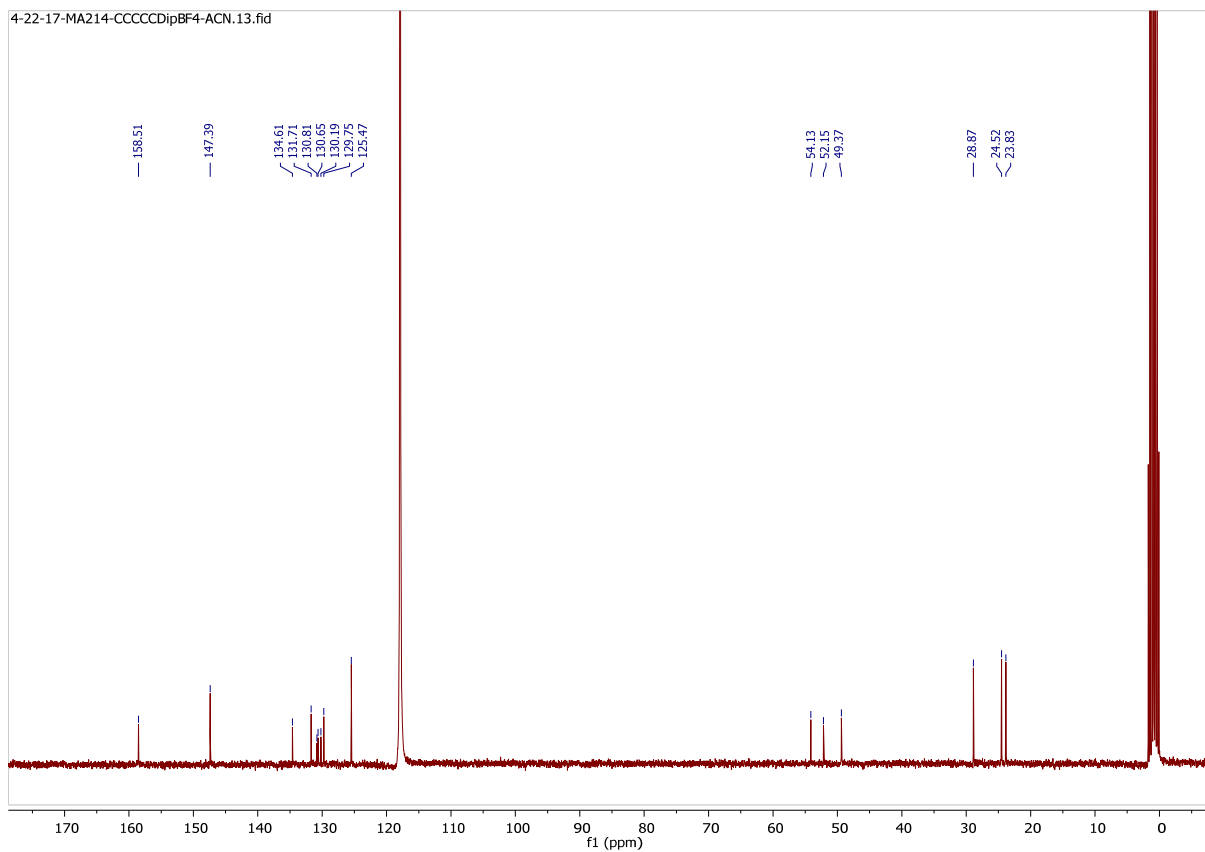


Figura S26. El espectro de ^{13}C NMR del compuesto $[\text{L}^2\text{-dip}][\text{BF}_4]$.

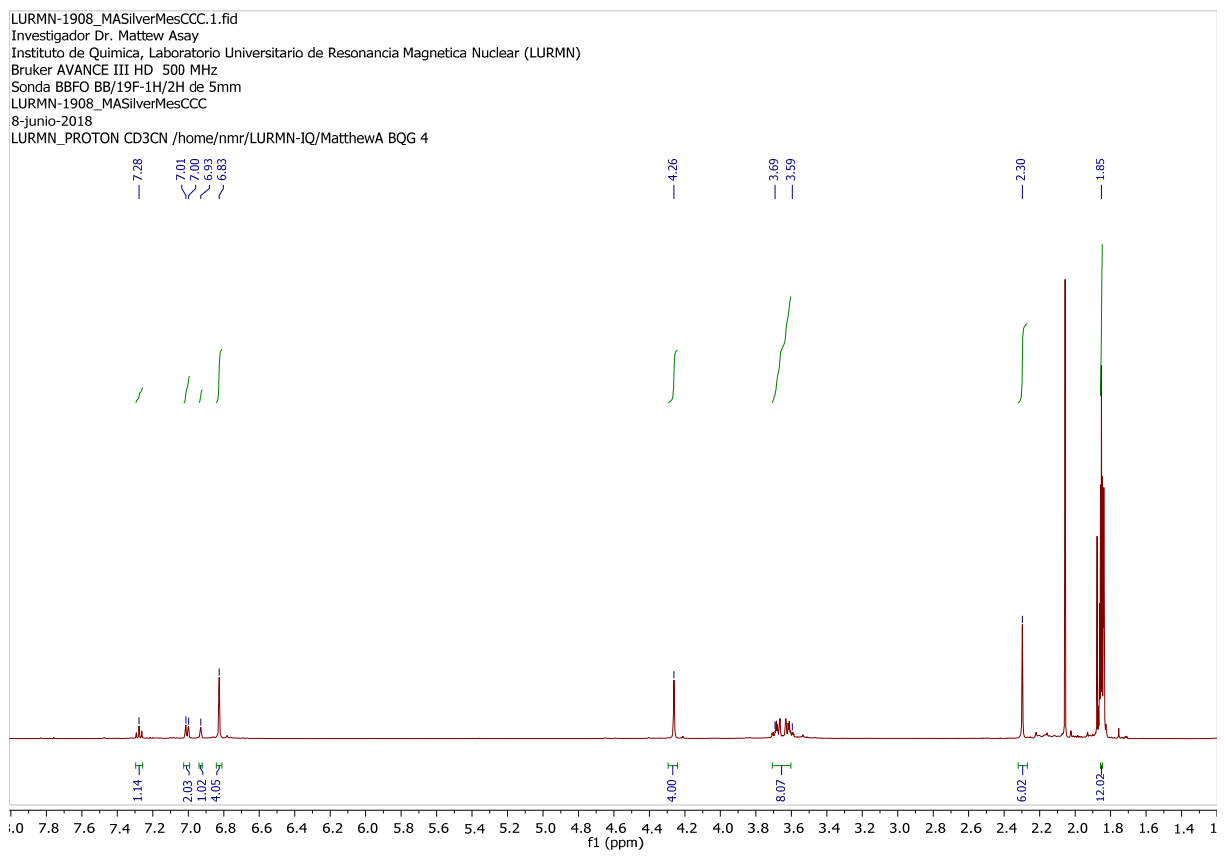


Figura S27. El espectro de ^1H NMR del compuesto $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-mes}][\text{PF}_6]$.

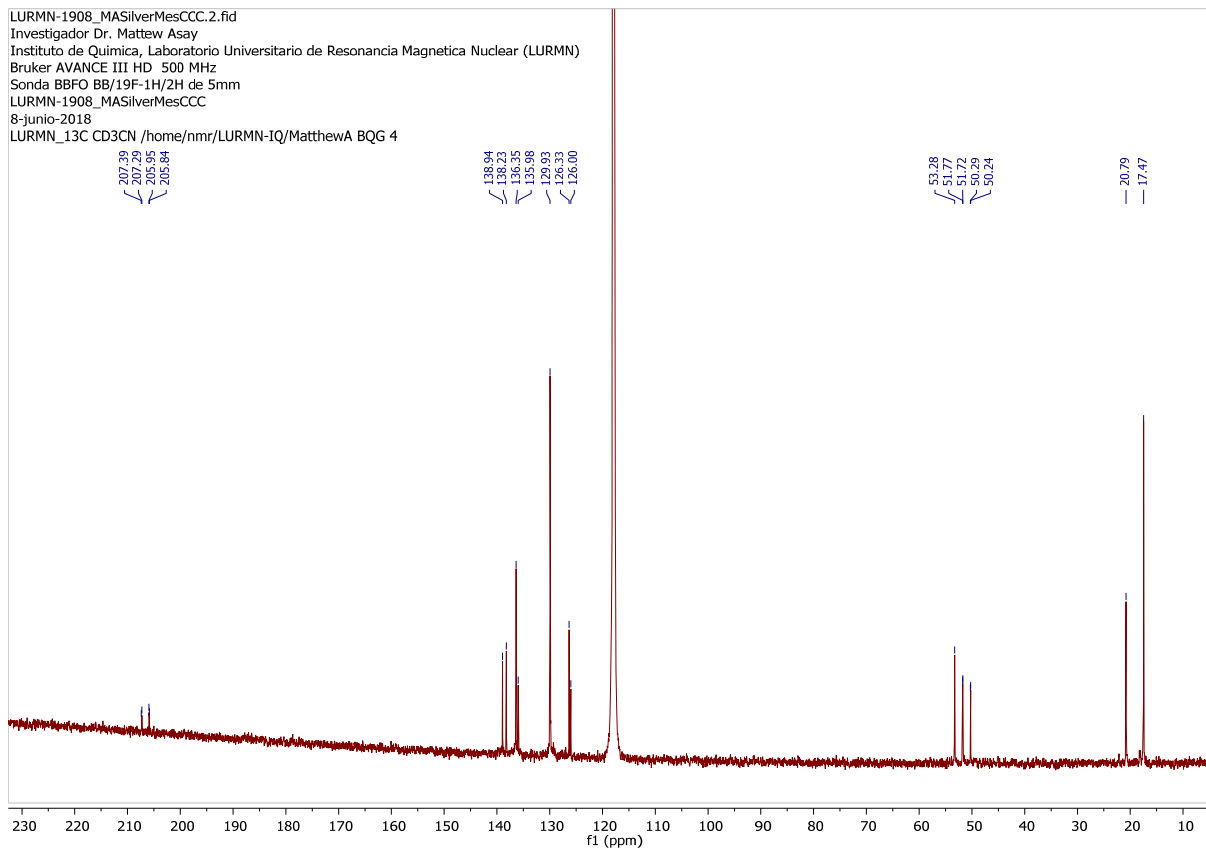


Figura S28. El espectro de ^{13}C NMR del compuesto $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-mes}][\text{PF}_6]$.

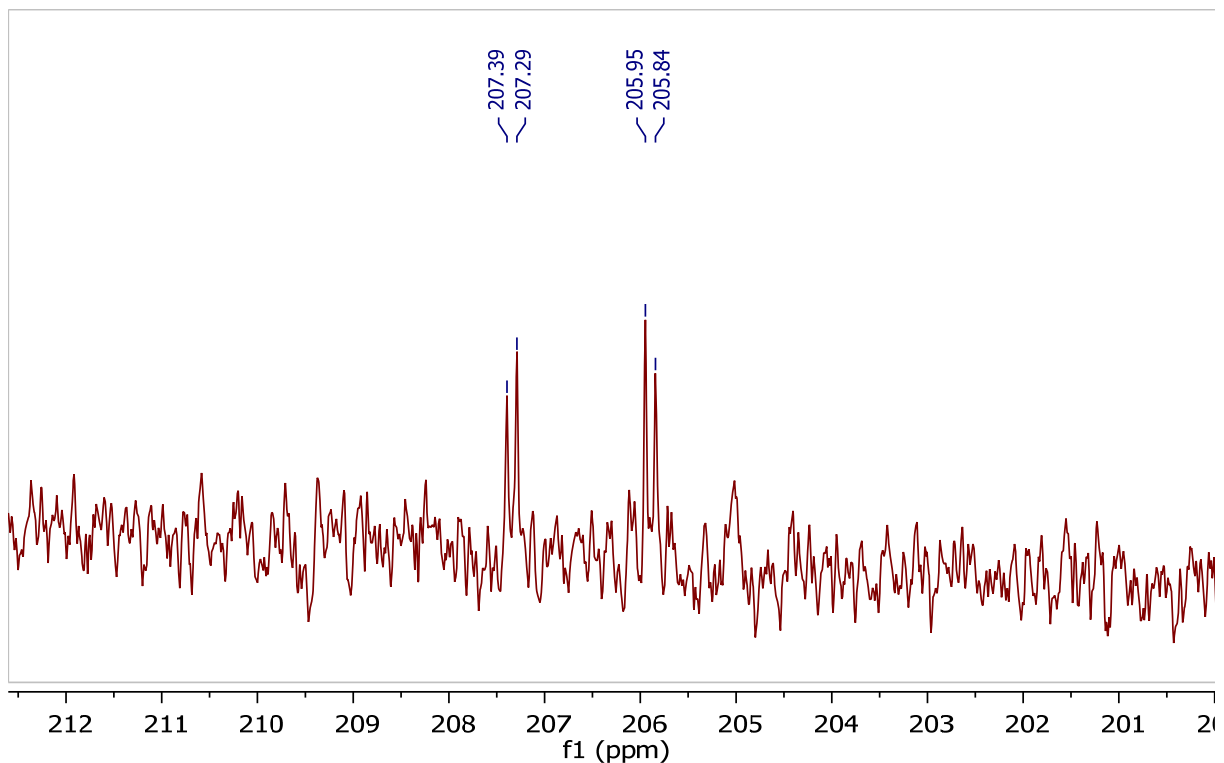


Figura S29. Vista ampliada del espectro de ^{13}C NMR del compuesto $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-mes}][\text{PF}_6]$ que muestra el acoplamiento de $\text{C}_{\text{carbeno-Ag}}$ con ^{107}Ag y ^{109}Ag .

6-22-18K137.1.fid

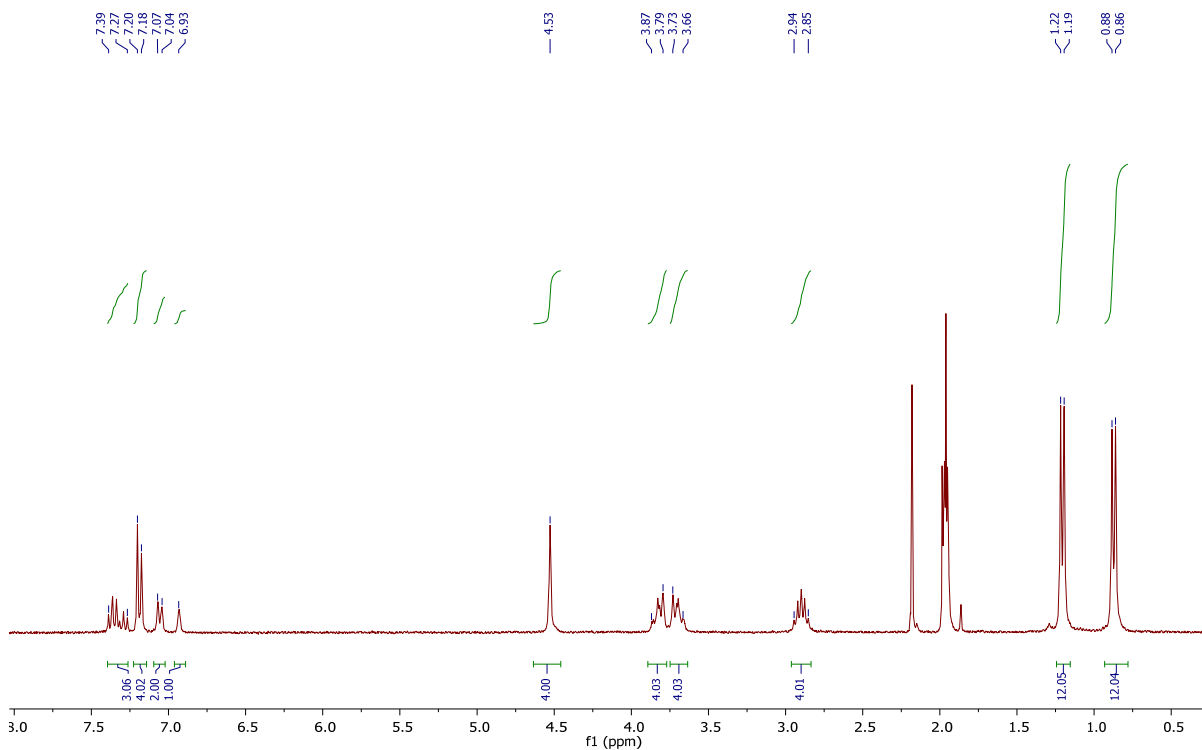


Figura S30. El espectro de ^1H NMR del compuesto $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-dip}][\text{PF}_6]$.

6-22-18-K127-C.1.fid

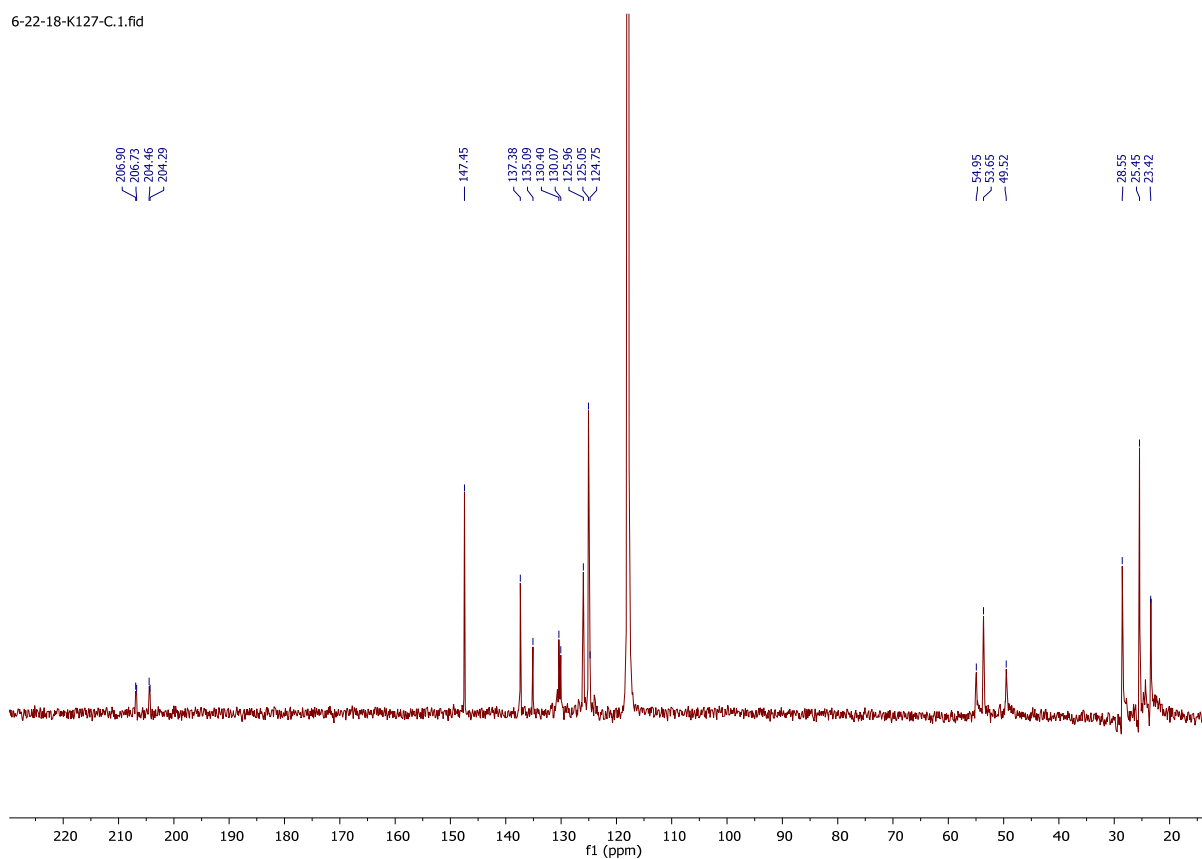


Figura S31. El espectro de ^{13}C NMR del compuesto $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-dip}][\text{PF}_6]$.

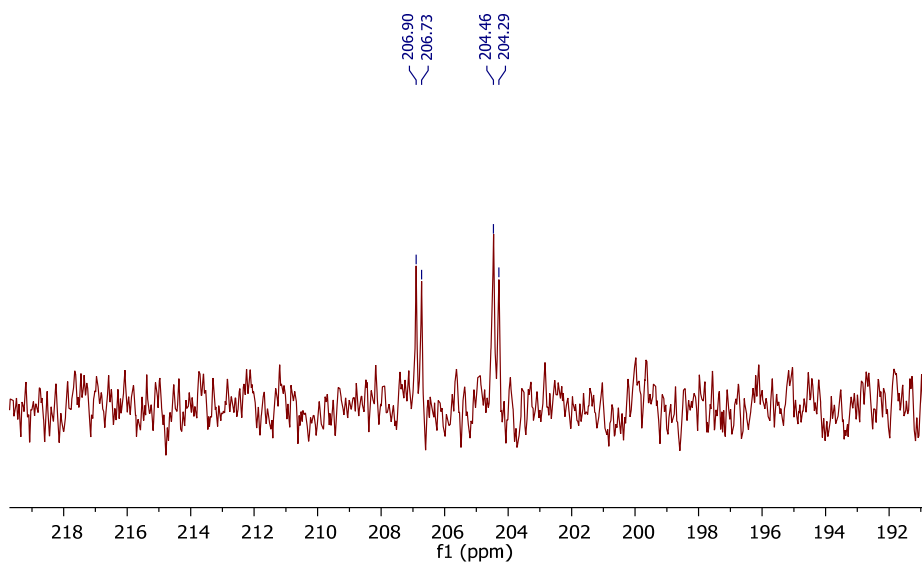


Figura S32. Vista ampliada del espectro de ^{13}C NMR del compuesto $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-dip}][\text{PF}_6]$ que muestra el acoplamiento $\text{C}_{\text{carbeno}}\text{-Ag}$ a ^{107}Ag y ^{109}Ag .

LURMN-0587_MA269.1.fid
Investigador Dr. Matthew Asay
Instituto de Química, Laboratorio Universitario de Resonancia Magnética Nuclear (LURMN)
Bruker AVANCE III HD 500 MHz
Sonda BBFO BB/19F-1H/2H de 5mm
LURMN-0587_MA269
26-mayo-2017
LURMN_PROTON CD3CN /home/nmr/LURMN-IQ/MatthewA BQG 17

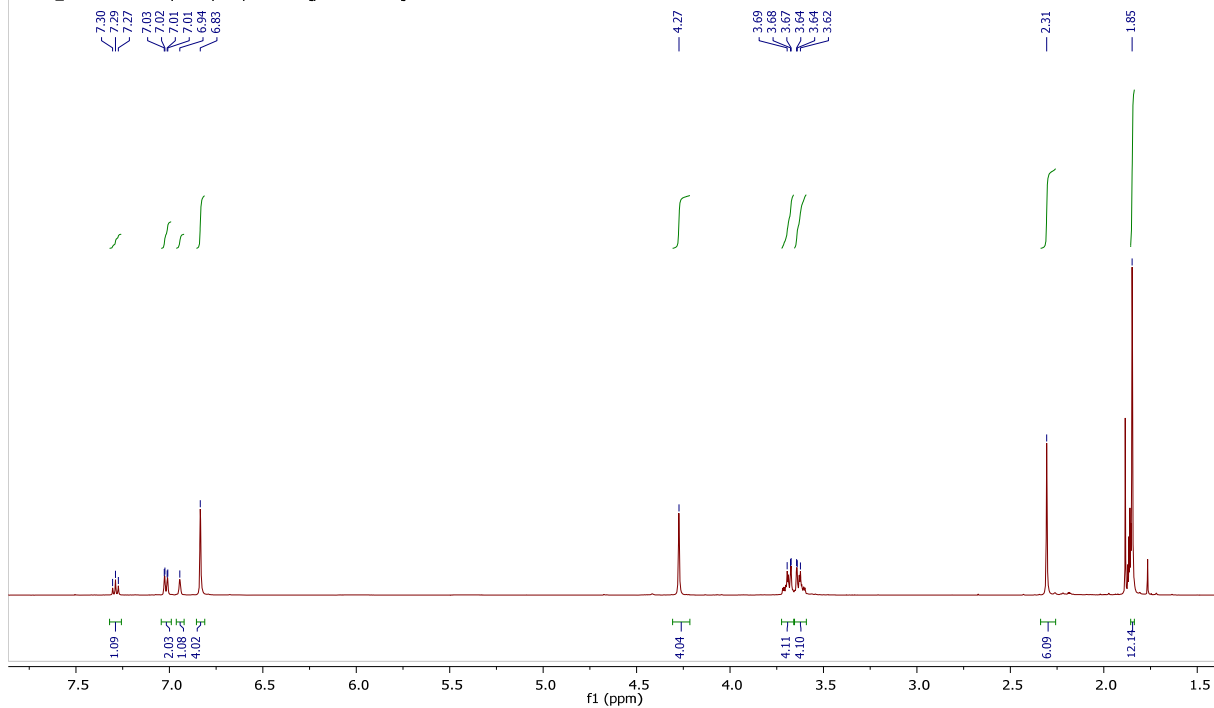


Figura S33. El espectro ¹H NMR del compuesto [Ag][L²-mes][BF₄].

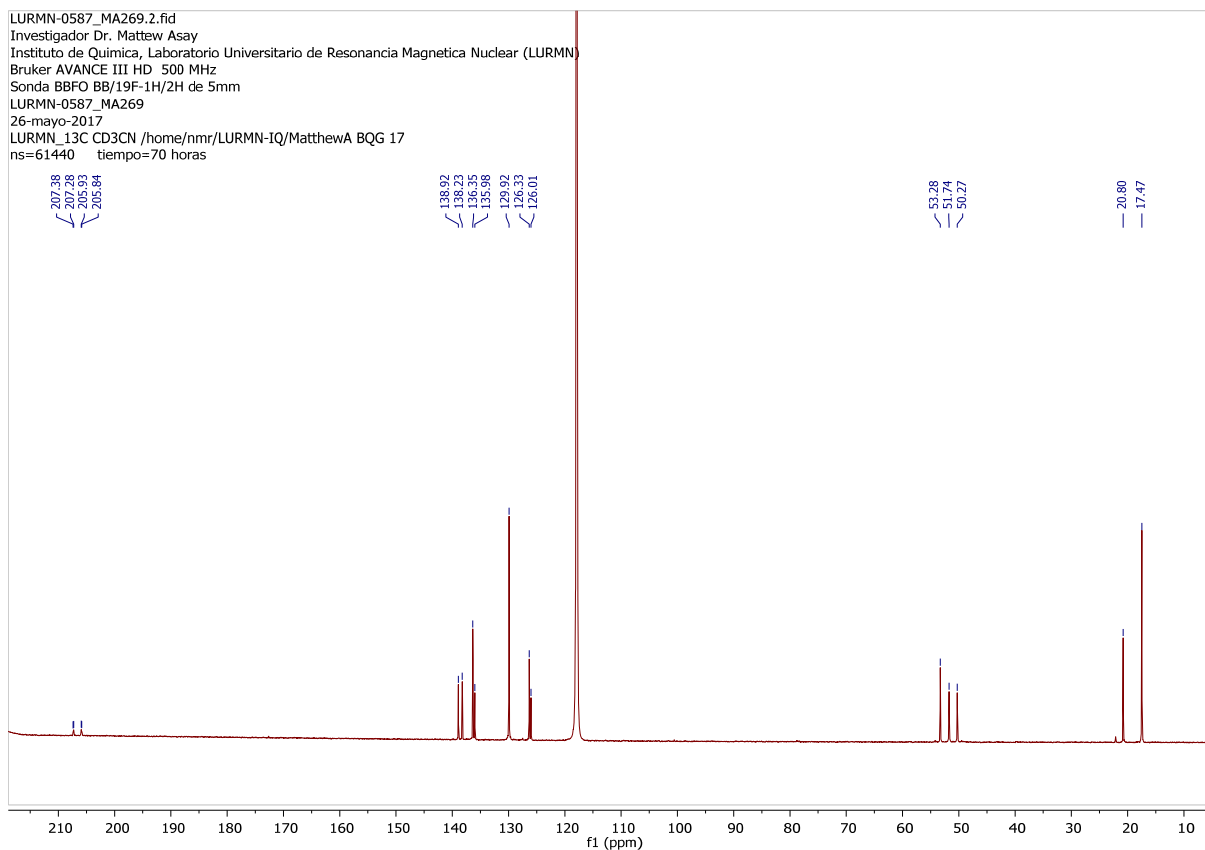


Figura S34. El espectro de ^{13}C NMR del compuesto $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-mes}][\text{BF}_4]$

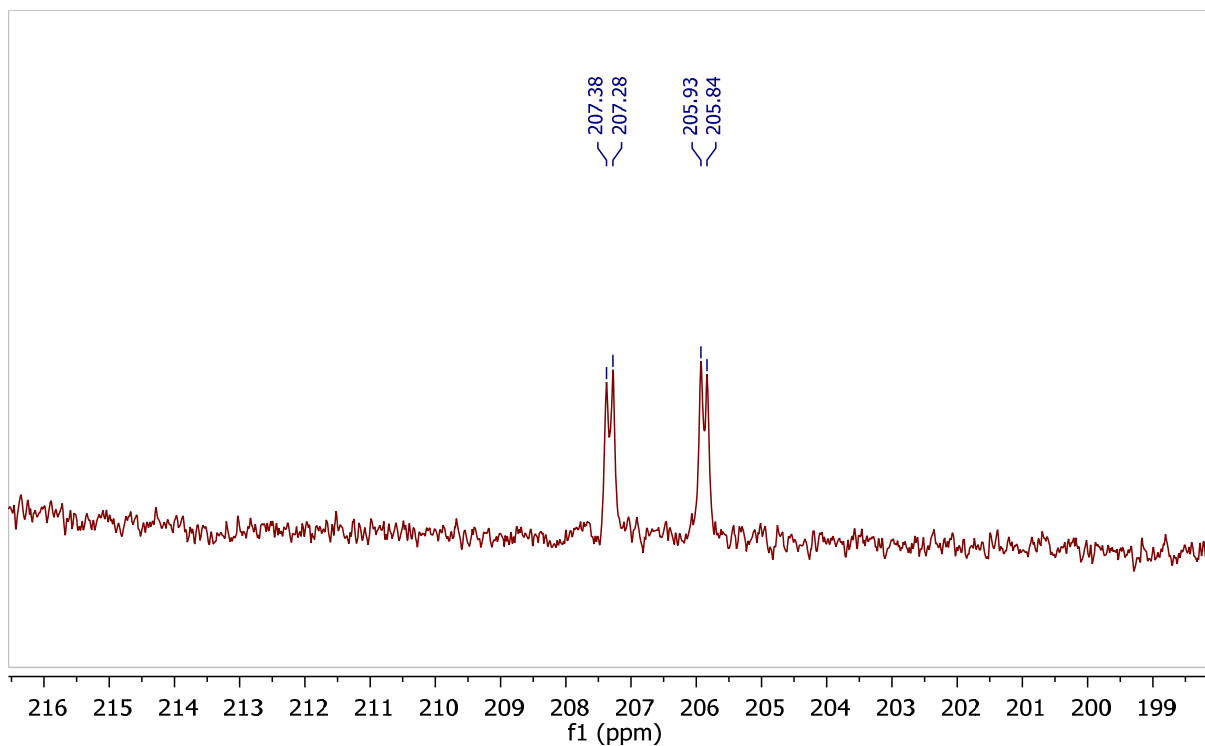


Figura S35. Vista ampliada del espectro de ^{13}C NMR del compuesto $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-mes}][\text{BF}_4]$ para mostrar el acoplamiento de $\text{C}_{\text{carbeno-Ag}}$ con ^{107}Ag y ^{109}Ag .

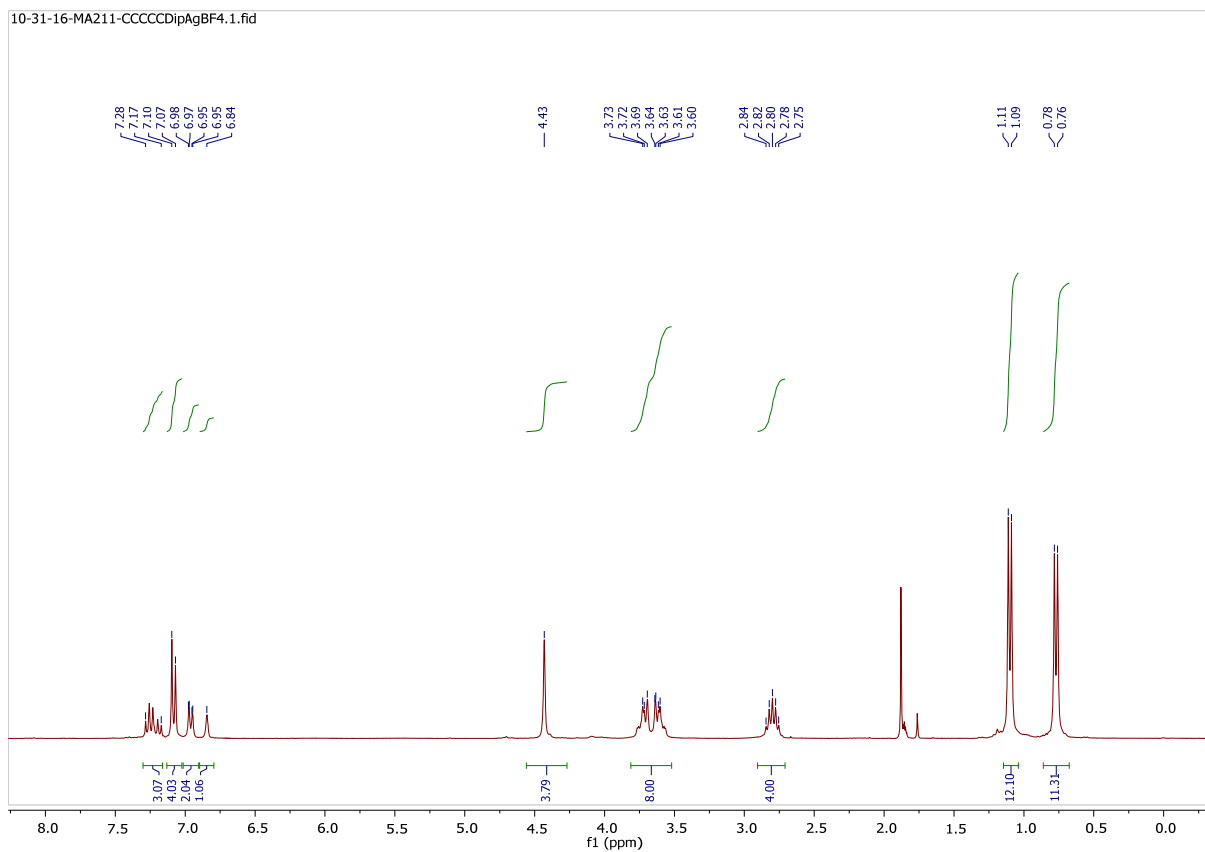


Figura S36. El espectro de ¹H NMR del compuesto [Ag][L²-dip][BF₄].

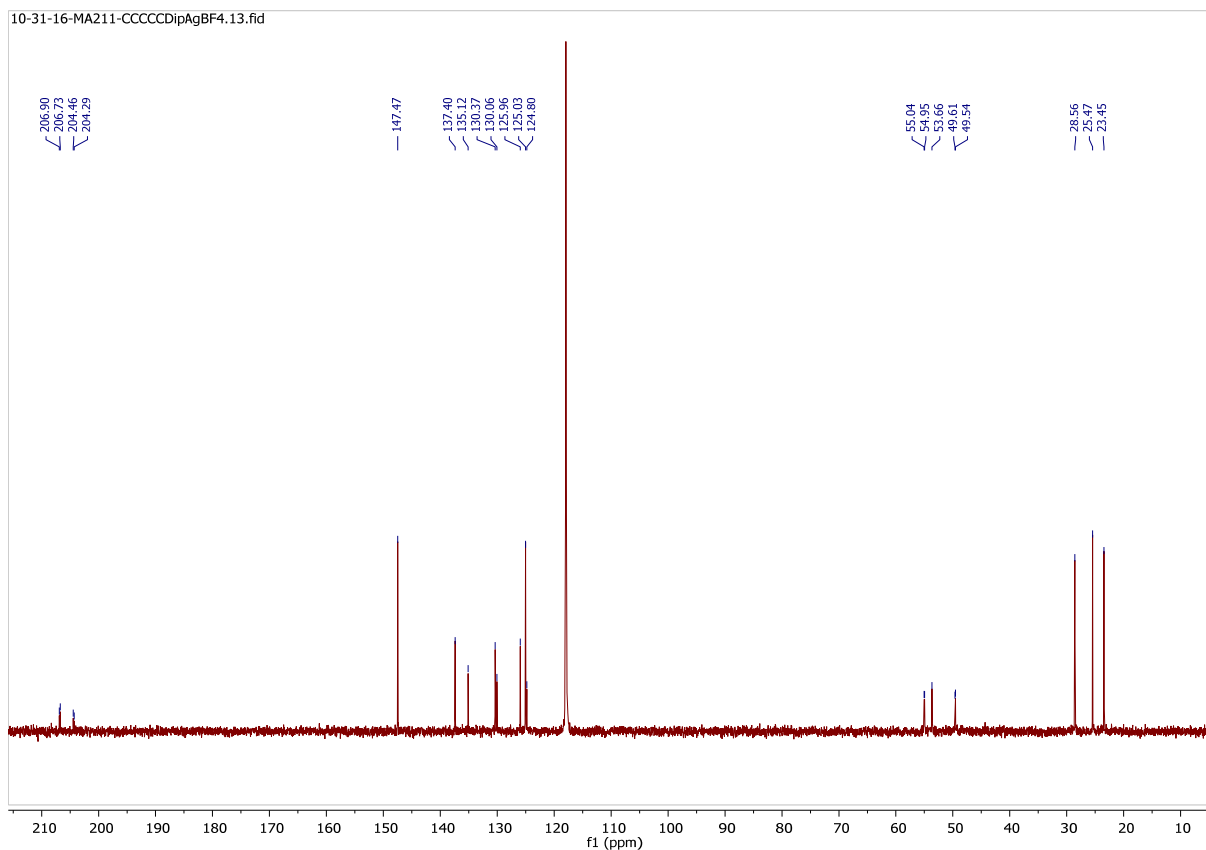


Figura S37. El espectro de ^{13}C NMR del compuesto $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-dip}][\text{BF}_4]$.

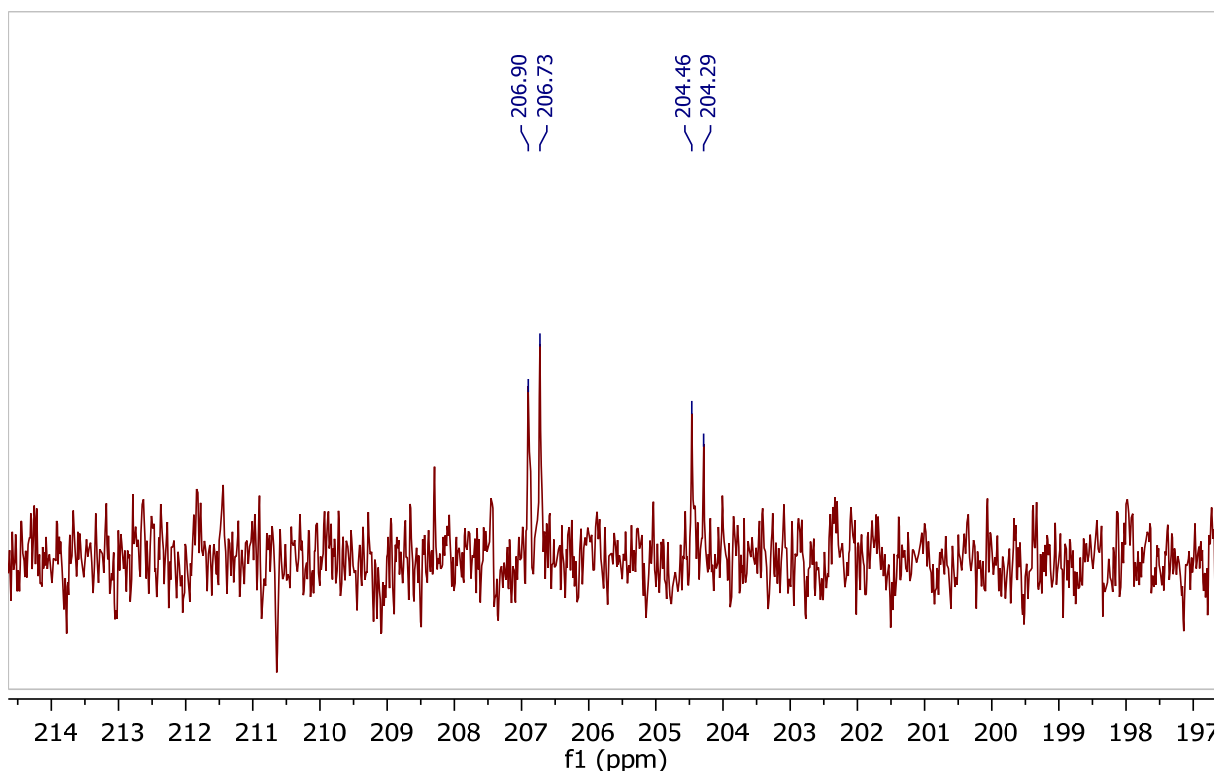


Figura S38. Vista ampliada del espectro de ^{13}C NMR del compuesto $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-dip}][\text{BF}_4]$ que muestra el acoplamiento Ccarbene-Ag a 107Ag y 109Ag.

LURMN-1000_MQ55.1.fid
Investigador Dr. Matthew A
Instituto de Química, Laboratorio Universitario de Resonancia Magnética Nuclear (LURMN)
Bruker AVANCE III HD 500 MHz
Sonda BBFO BB/19F-1H/2H de 5mm
LURMN-1000_MQ55
22-noviembre-2017
LURMN_PROTON DMSO /home/nmr/LURMN-IQ/MathewA BQG 23

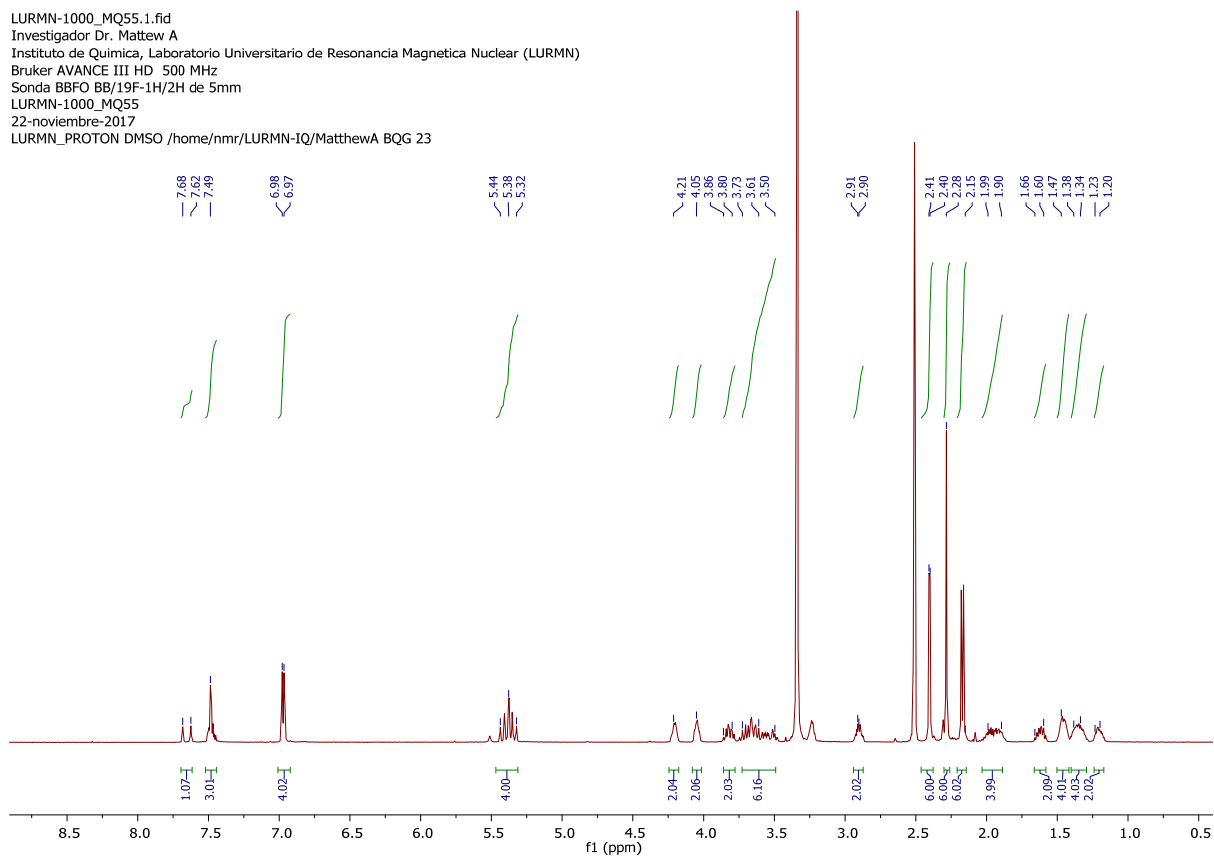


Figura S39. El espectro ¹H NMR del compuesto [Ir₂][L²-mes][Cl₂].

LURMN-1000_MQ55.2.fid
Investigador Dr. Matthew A
Instituto de Química, Laboratorio Universitario de Resonancia Magnética Nuclear (LURMN)
Bruker AVANCE III HD 500 MHz
Sonda BBFO BB/19F-1H/2H de 5mm
LURMN-1000_MQ55
22-noviembre-2017
LURMN_13C DMSO /home/nmr/LURMN-IQ/MatthewA BQG 23

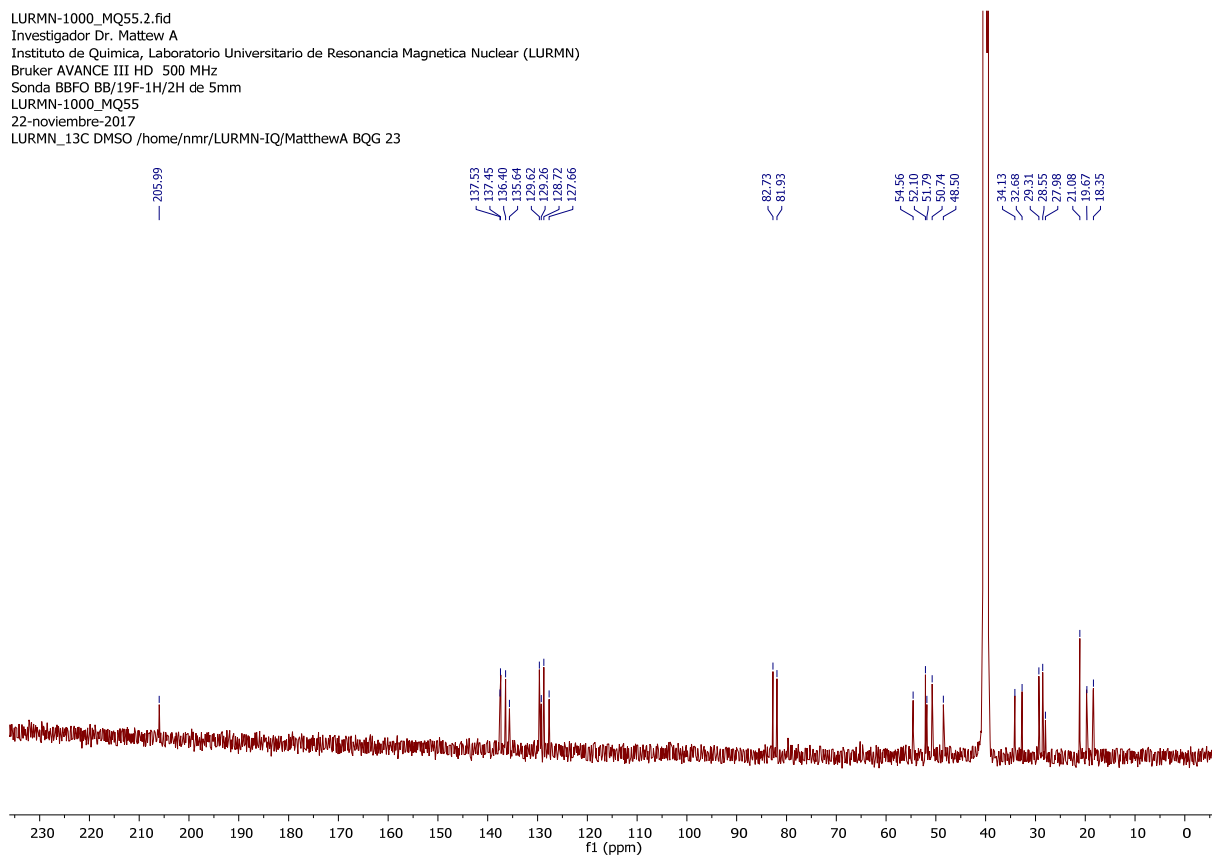


Figura S40. El espectro ^{13}C NMR del complejo diiridio $[\text{Ir}_2][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}_2]$.

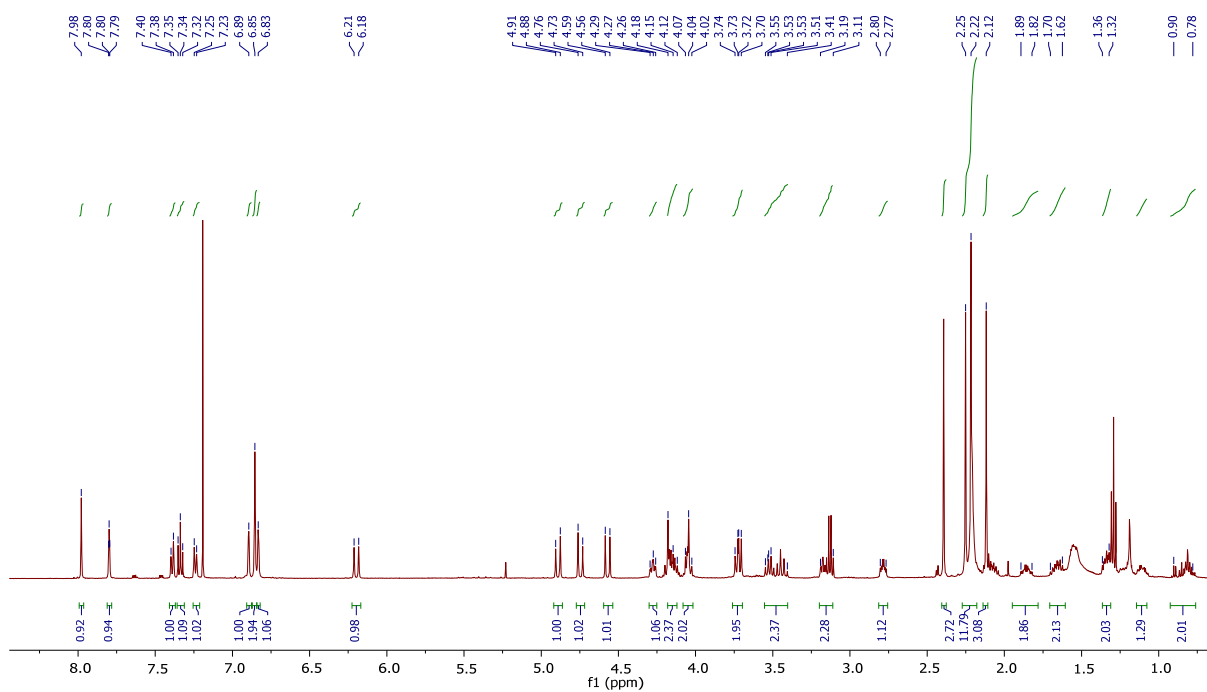


Figura S41. El espectro ^1H NMR del compuesto $[\text{Ir}][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}][\text{PF}_6]$.

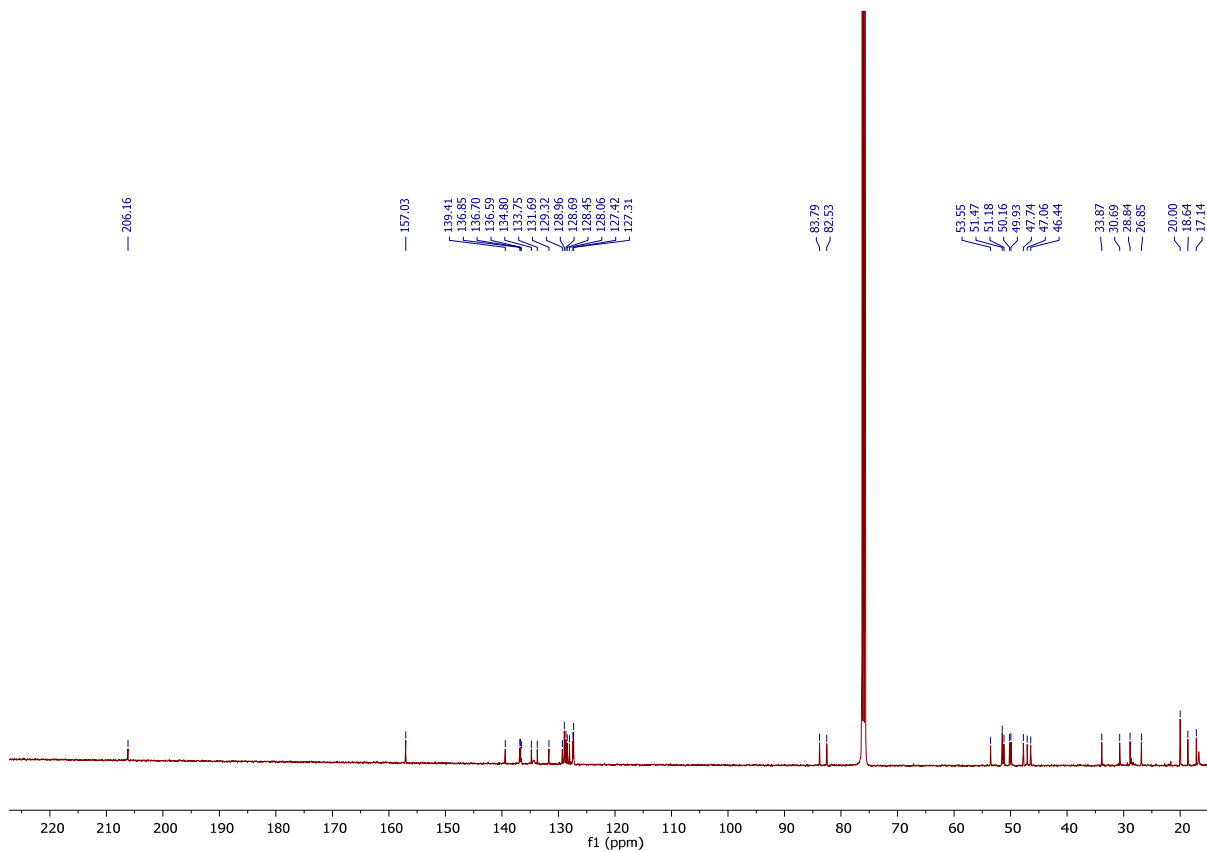


Figura S42. El espectro ^{13}C NMR del complejo $[\text{Ir}][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}][\text{PF}_6]$ de iridio.

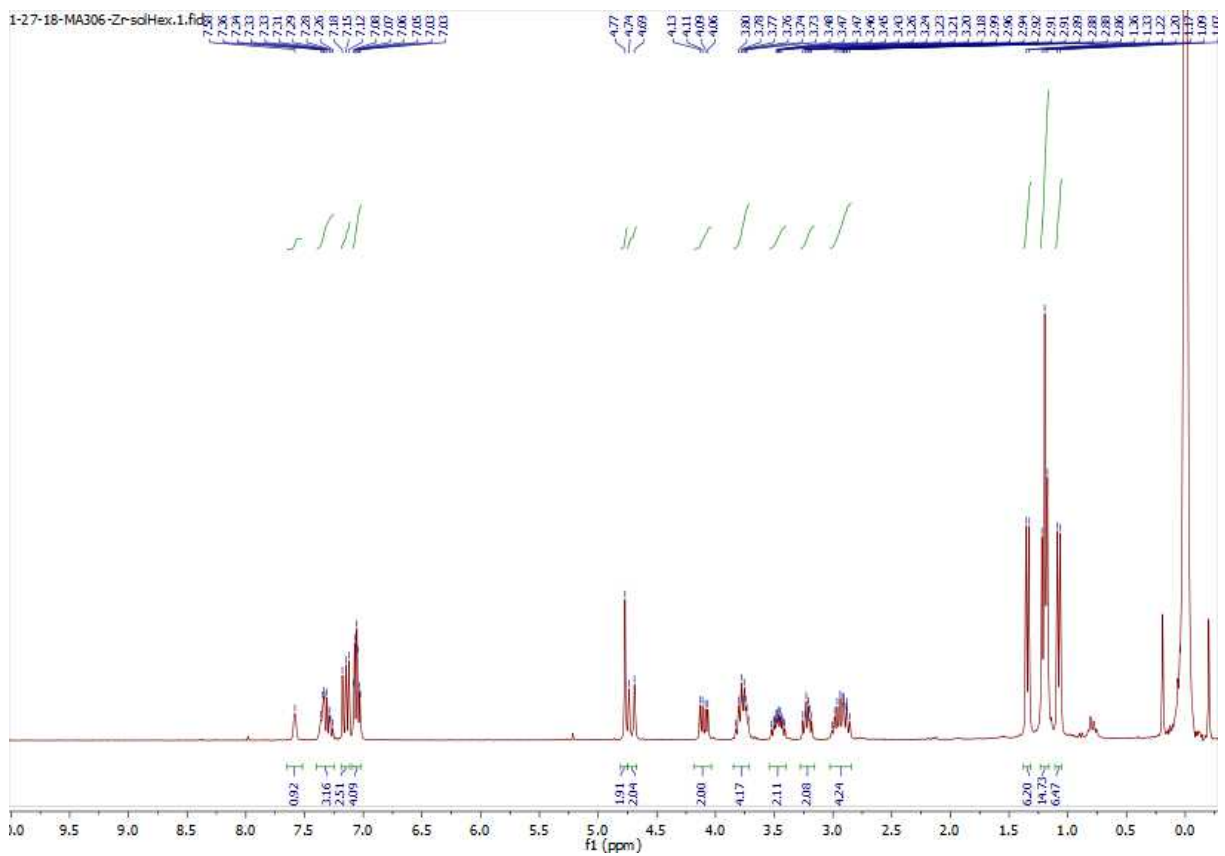


Figura S43. El espectro ¹H NMR del aducto de cloroformo [L²-dip][CCl₃].

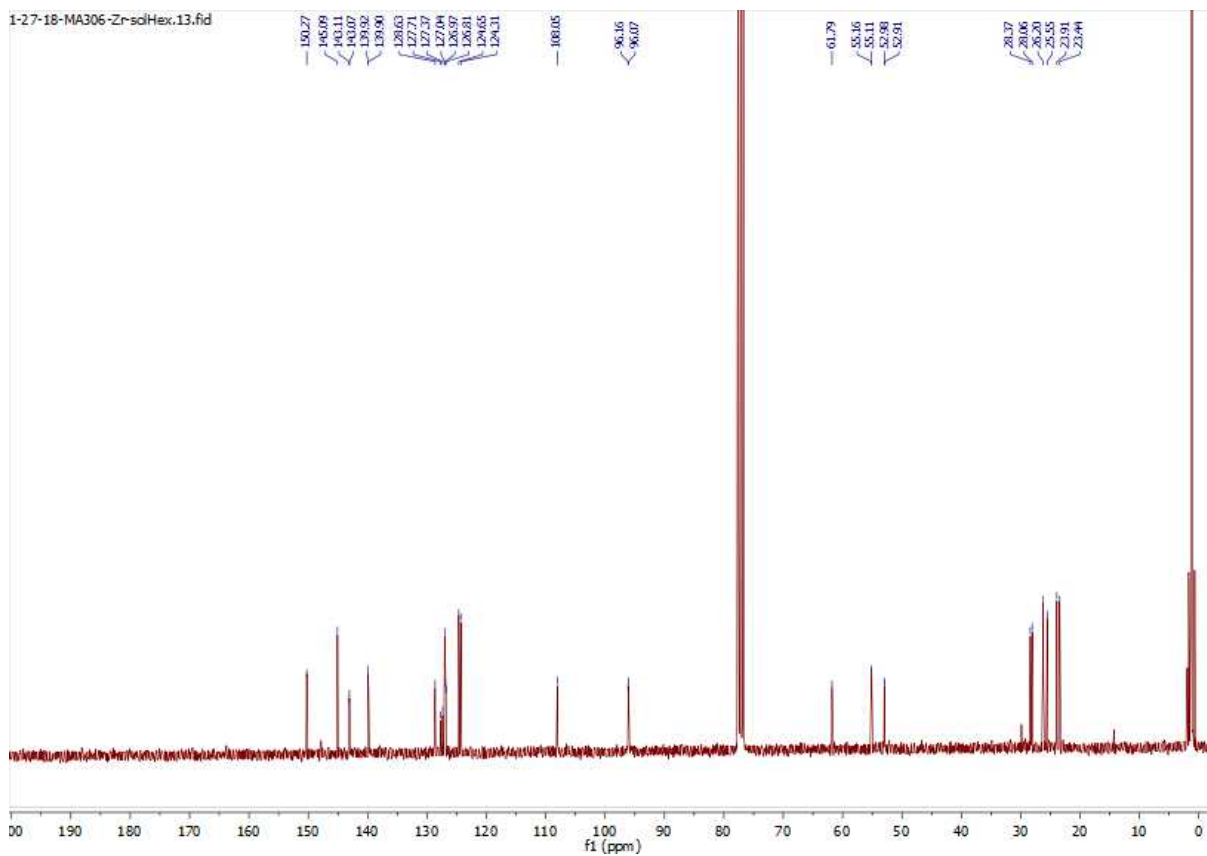


Figura S44. El espectro ^{13}C NMR del aducto de cloroformo $[\text{L}^2\text{-dip}][\text{CCl}_3]$.

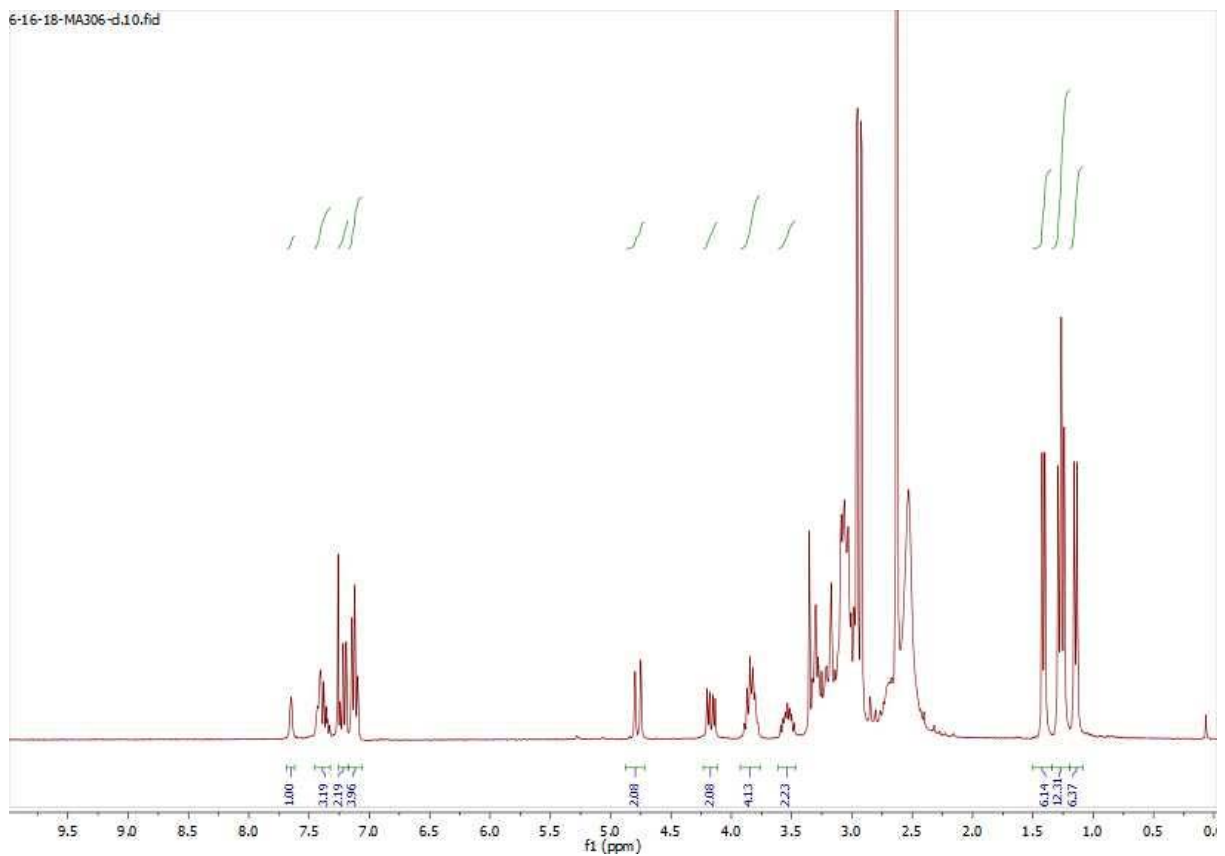


Figura S45. El espectro ^1H NMR de la mezcla de reacción del aducto de cloroformo $[\text{L}^2\text{-dip}][\text{CCl}_3\text{-}d_2]$.

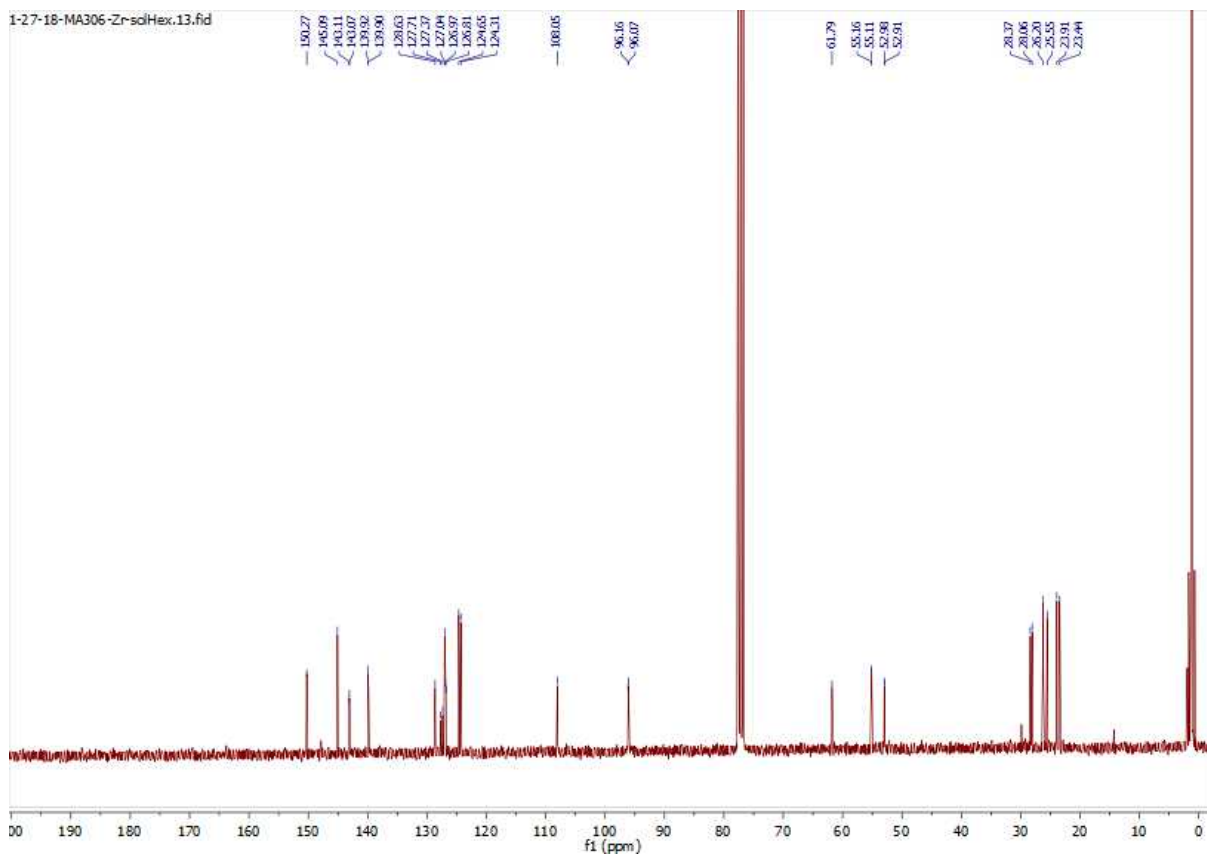


Figura S46. El espectro de ^{13}C NMR del aducto de cloroformo $[\text{L}^2\text{-dip}][\text{CCl}_3]\text{-}d_2$.

III. Datos de rayos X

Los datos para **[L¹-mes][Br]** (407ASM16_0m_a) se obtuvieron en un difractorómetro Bruker APEX II CCD a 150K, utilizando radiación Mo-K α ($k = 0.71073 \text{ \AA}$), de una fuente Incoatec ImuS y monocromadores ópticos multicapa. [3] Los marcos fueron recolectados usando escaneos omega e integrados con SAINT. [4] Se aplicó la corrección de absorción de escaneo múltiple (SADABS). [4] Los cristales adecuados se revistieron con aceite de hidrocarburo (Paratone), se recogieron con una fibra de vidrio y se montaron en la corriente de nitrógeno frío del difractorómetro. Las estructuras se resolvieron mediante la fase intrínseca (SHELXT) [5] y se refinaron mediante mínimos cuadrados de matriz completa en F2 [6] utilizando la GUI ShelXle. [7] Los átomos de hidrógeno de los enlaces C – H se colocaron en idealizados y su posición se refinó con Uiso atado al átomo original.

El compuesto 1a cristalizó en el grupo espacial monoclinico C2/c como bloques transparentes. Un grupo mesitilo de **[L¹-mes][Br]** está desordenado en dos posiciones con una ocupación del 74% para la ubicación principal. También hay moléculas de solvente de cloroformo de agua y diclorometano ubicadas en la celda de los cristales de **[L¹-mes][Br]**. El cloroformo con una ocupación del 71% comparte una posición con una molécula de diclorometano (ocupación del 16%), que se distribuye en dos posiciones, mientras que el 13% final permanece vacante. El desorden posicional se resolvió usando geometría (SAME, FLAT, SADI y DFIX) y restricciones Uij (SIMU, EADP y RIGU) implementadas en SHELXL [4] y la ocupación se refinó usando una variable libre. El archivo completo de información cristalográfica (.CIF) se ha depositado en el CCDC y se puede obtener de forma gratuita utilizando el identificador CCDC 1580587.

Tabla S1. Datos de refinamiento de cristal y estructura para **[L¹-mes][Br]**.

Identification code	407ASM16_0m_a
Elemental formula	C ₃₁ H ₃₉ N ₅ Br ₂
Formula weight	757.8
Crystal system	Monoclinic

Space group	C2/c
Unit cell dimensions	$a = 38.4249(10) \approx \alpha = 90$ $b = 11.6569(3) \approx \beta = 105.409(2)$ $c = 16.4681(4) \approx \gamma = 90$
Volume	7111.2(3) \approx^3
No. of formula units, Z	8
Calculated density	1.416 Mg/m ³
$F(000)$	3103
Absorption coefficient	2.496 mm ⁻¹
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 \approx
Crystal colour, shape	clear block
Crystal size	0.362 mm x 0.327 mm x 0.076 mm
Crystal mounting	on a glass fibre, in oil, fixed in cold N ₂ stream
θ range for data collection	1.8 to 28.3
Limiting indices	$-49 \leq h \leq 51, -15 \leq k \leq 15, -21 \leq l \leq 21$
Completeness to $\theta =$	25.2 100.0 %
No. of unique reflections	8821 [R_{int} for equivalents = 0.136]
Refinement:	Full-matrix least-squares on F^2 in SHELXL
Data / restraints / parameters	8821 / 787 / 536
Goodness-of-fit on F^2	1.013
Final R indices ('observed' data)	$R_1 = 0.051, wR_2 = 0.090$
Final R indices (all data)	$R_1 = 0.130, wR_2 = 0.115$
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.55 and -0.49 e \approx^3

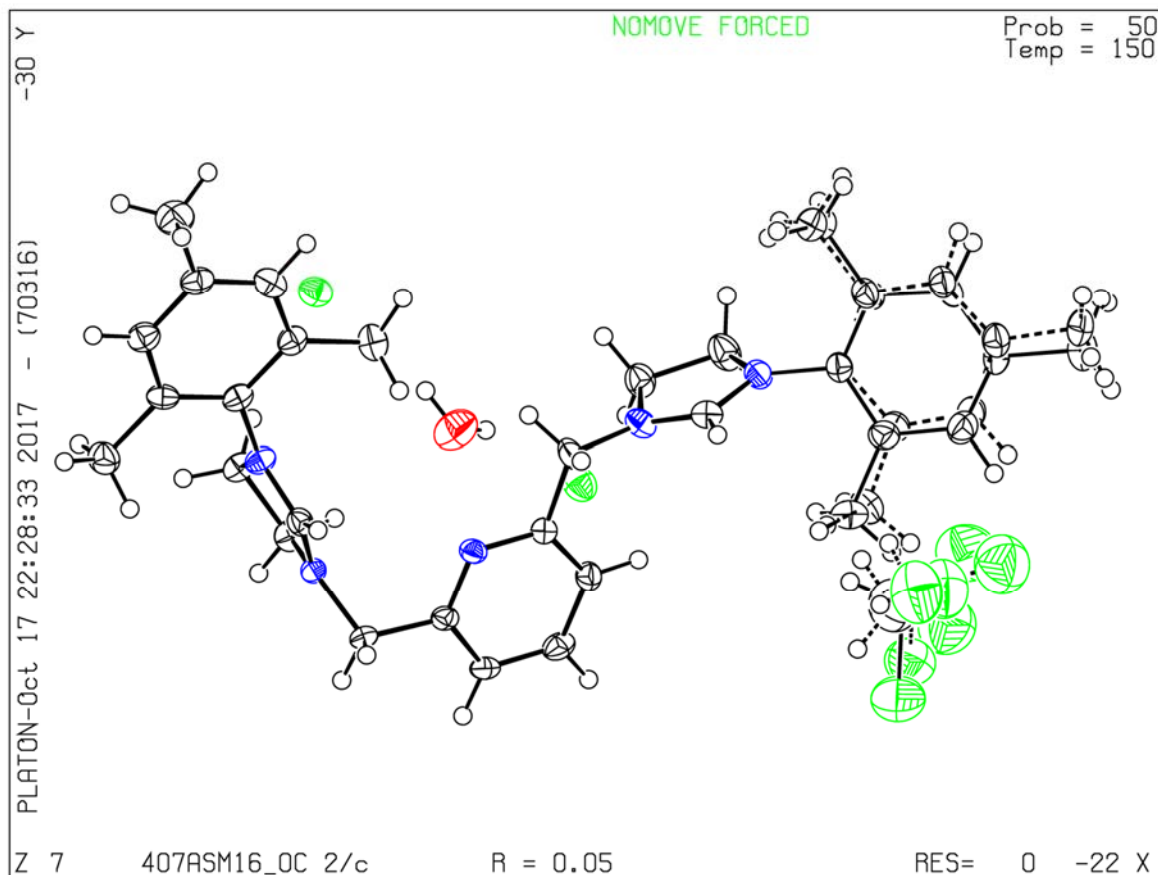


Figura S47. Estructura cristalina de rayos X de $[L^1\text{-mes}][\text{Br}]$, que muestra un grupo Mes desordenado y moléculas de disolvente (H_2O y CHCl_3 CH_2Cl_2 , los dos últimos tienen una ocupación parcial con el CH_2Cl_2 desordenado en dos posiciones).

El compuesto $[L^2\text{-mes}][\text{Br}]$ cristalizó en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$ como bloques transparentes. Una de las moléculas de agua presenta desorden posicional en dos posiciones con ocupación refinada en una proporción de 60/40. El archivo completo de información cristalográfica (.CIF) se ha depositado en el CCDC y se puede obtener de forma gratuita utilizando el identificador CCDC 1851164

Tabla S1. Datos de refinamiento de cristal y estructura para $[L^2\text{-mes}][\text{Br}]$

Identification code	mo_028ASM17_0m
Empirical formula	$\text{C}_{32} \text{H}_{44} \text{Br}_2 \text{N}_4 \text{O}_2$
Formula weight	676.53

Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 7.91973(9) Å α = 90°. b = 37.0804(5) Å β = 106.6518(5)°. c = 11.65888(13) Å γ = 90°.
Volume	3280.24(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.370 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.505 mm ⁻¹
F(000)	1400
Crystal size	0.317 x 0.210 x 0.184 mm ³
Theta range for data collection	1.904 to 27.446°.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -47 ≤ k ≤ 47, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	45779
Independent reflections	7503 [R(int) = 0.0295]
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7503 / 17 / 395
Goodness-of-fit on F ²	1.034
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0266, wR2 = 0.0611
R indices (all data)	R1 = 0.0314, wR2 = 0.0627
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.601 and -0.439 e.Å ⁻³

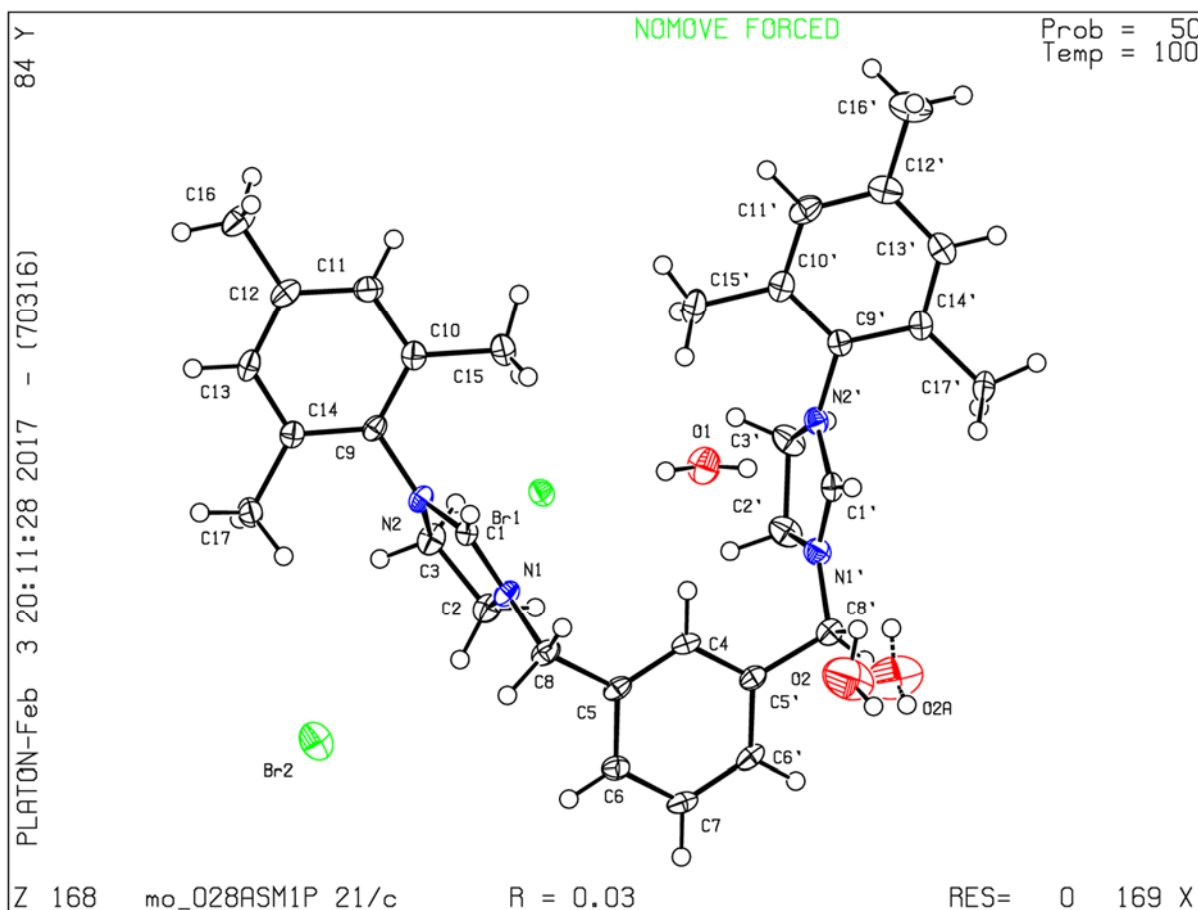


Figura S48. Estructura cristalina de rayos X de $[L^2\text{-mes}][\text{Br}]$.

Los datos para $[L^2\text{-dip}][\text{Br}]$ (twin 5) se obtuvieron en un difractor CCD Bruker APEX II a 100K, utilizando radiación Mo-K α ($k = 0.71073 \text{ \AA}$), de fuentes Incoatec ImuS y monocromadores ópticos multicapa. [3] Los marcos fueron recolectados usando escaneos omega e integrados con SAINT. [4] Se aplicó la corrección de absorción de escaneo múltiple (SADABS). [4] Los cristales adecuados se recubrieron con aceite de hidrocarburo (Parabar), se recogieron con un bucle de nylon y se montaron en la corriente de nitrógeno frío del difractor. Las estructuras se resolvieron mediante la fase intrínseca (SHELXT) [5] y se refinaron mediante mínimos cuadrados de matriz completa en F2 [6] utilizando la GUI shelXle. [7] Los átomos de hidrógeno de los enlaces C – H se colocaron en posiciones idealizadas y se refinaron con Uiso atado al átomo original.

El compuesto $[L^2\text{-dip}][\text{Br}]$ cristalizó en el grupo espacial triclinico P-1. Una molécula de

agua y un anión bromuro presentan un desorden posicional, relacionado entre sí, en dos posiciones con ocupación refinada en una proporción de 84/16, que se resolvió mediante geometría (SAME y DFIX) y restricciones Uij (SIMU y RIGU) implementadas en SHELXL [4] y la ocupación se refinó utilizando variables libres. El archivo completo de información cristalográfica (.CIF) se ha depositado en el CCDC y se puede obtener de forma gratuita utilizando el identificador CCDC 1851165.

Tabla S2. Datos de cristal y refinamiento de estructura para [4b] [Br].

Identification code	twin5	
Empirical formula	C ₃₈ H _{57.70} Br ₂ N ₄ O _{2.84}	
Formula weight	775.89	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.2559(2) Å	α = 98.4942(11)°.
	b = 10.8530(2) Å	β = 90.4235(10)°.
	c = 20.0395(5) Å	γ = 101.4568(9)°.
Volume	1949.90(7) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.321 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.117 mm ⁻¹	
F(000)	813	
Crystal size	0.268 x 0.262 x 0.090 mm ³	
Theta range for data collection	1.937 to 27.532°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 13, 0 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	8891	
Independent reflections	8891	
Completeness to theta = 25.242°	99.2 %	

Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	8891 / 563 / 565
Goodness-of-fit on F^2	1.125
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0387, wR2 = 0.1068
R indices (all data)	R1 = 0.0429, wR2 = 0.1086
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.135 and -0.579 e.Å ⁻³

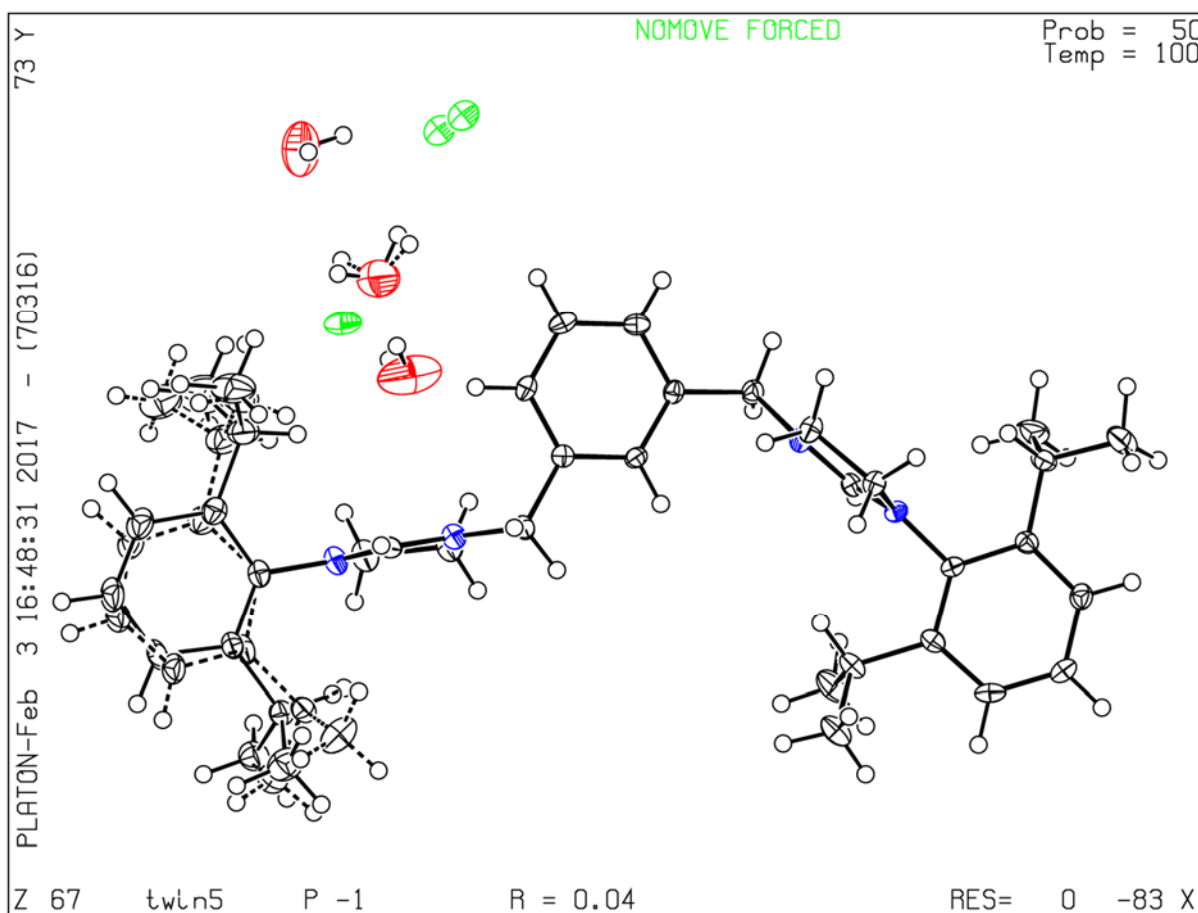


Figure S49. Estructura cristalina de rayos X de $[L^2\text{-dip}][\text{Br}]$.

Los datos para $[\text{Ag}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$ (082ASM17) se obtuvieron en un difractómetro CCD Bruker APEX II a 100K, utilizando radiación Mo-K α ($k = 0.71073 \text{ \AA}$), de fuentes Incoatec ImuS y monocromadores ópticos de múltiples capas. [3] Los marcos fueron recolectados usando escaneos omega e integrados con SAINT. [4] Se aplicó la corrección de absorción de escaneo múltiple (SADABS). [4] Los cristales adecuados se revistieron con aceite de hidrocarburo (Parabar), se recogieron con un asa de nylon y se montaron en la corriente de nitrógeno frío del difractómetro. Las estructuras se resolvieron mediante la fase intrínseca (SHELXT) [5] y se refinaron mediante mínimos cuadrados de matriz completa en F2 [6] utilizando la GUI shelXle. [7] Los átomos de hidrógeno de los enlaces C – H se colocaron en idealizados y su posición se refinó con Uiso atado al átomo original.

El compuesto $[\text{Ag}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$ cristalizó en el grupo espacial triclinico P-1. En el cristal de $[\text{Ag}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$, el anión BF_4 presenta un desorden posicional en dos posiciones con 51.2 (15)% de ocupación para la posición principal. En el cristal de $[\text{Ag}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$, 5.36 moléculas de acetonitrilo están ocluidas en la célula unitaria y presentan un desorden posicional en posiciones generales y en una posición especial que se resolvió usando geometría (SAME y DFIX) y restricciones Uij (SIMU y RIGU) implementadas en SHELXL [4] y la ocupación se refinó usando una variable libre. El archivo completo de información cristalográfica (.CIF) se ha depositado en el CCDC y se puede obtener de forma gratuita utilizando el identificador CCDC 1580588.

Tabla S3. Datos de cristal y refinamiento de estructura para $[\text{Ag}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$.

Identification code	mo_082AMS17_0m
Empirical formula	C84.72 H114.08 Ag2 B2 F8 N15.36
Formula weight	1737.06
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	$a = 11.8598(2) \text{ Å}$ $a = 93.2277(7)^\circ$.

	$b = 12.8419(2) \text{ \AA}$	$b = 100.9169(7)^\circ$
	$c = 14.7347(3) \text{ \AA}$	$g = 99.1125(7)^\circ$
Volume	2167.07(7) \AA^3	
Z	1	
Density (calculated)	1.331 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.521 mm ⁻¹	
F(000)	906	
Crystal size	0.237 x 0.134 x 0.122 mm ³	
Theta range for data collection	2.035 to 27.445°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	45491	
Independent reflections	9903 [R(int) = 0.0257]	
Completeness to theta =	25.242°	99.9 %
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9903 / 607 / 657	
Goodness-of-fit on F ²	1.065	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0225, wR2 = 0.0563	
R indices (all data)	R1 = 0.0249, wR2 = 0.0576	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.540 and -0.321 e.Å ⁻³	

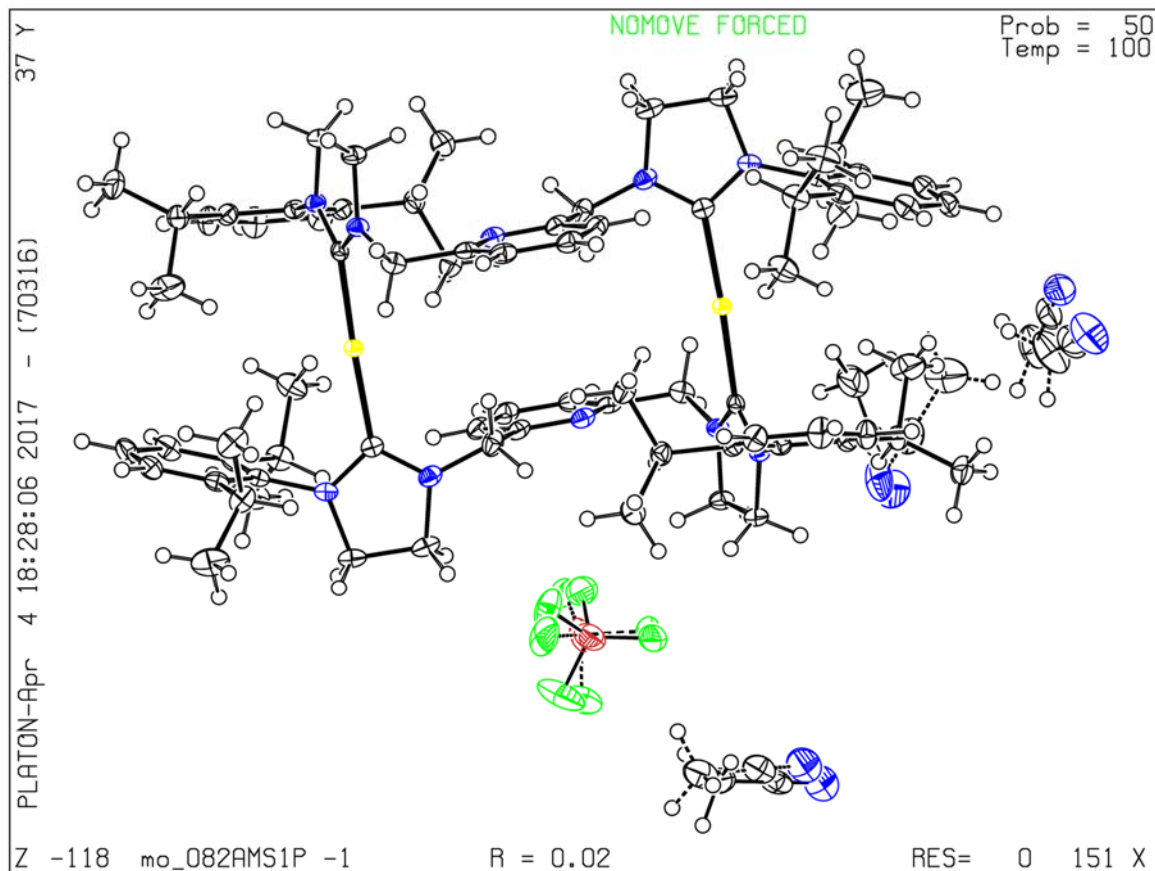


Figura S48. Estructura cristalina de rayos X de $[\text{Ag}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$, que muestra el contraión BF_4 desordenado y las moléculas de disolvente acetonitrilo, que están desordenadas y tienen una ocupación parcial.

El compuesto $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-dip}][\text{PF}_6]$ cristalizó como bloques en el grupo espacial triclínico P-1. En el cristal de $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-dip}][\text{PF}_6]$ una de las moléculas de acetonitrilo presenta un desorden posicional en una posición especial (centro de inversión) que se modeló en dos posiciones diferentes con la ocupación refinada en una proporción de 80/20. La ocupación global se fijó en 0,5. El archivo completo de información cristalográfica (.CIF) se ha depositado en el CCDC y se puede obtener de forma gratuita utilizando el identificador CCDC 1851166.

Tabla S4. Datos de cristal y refinamiento de estructura para $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-dip}][\text{PF}_6]$

Identification code 083AMS17_0m

Empirical formula	C ₈₆ H ₁₁₅ Ag ₂ F ₁₂ N ₁₃ P ₂
Formula weight	1836.58
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 11.8752(2) Å a = 94.7901(5)°. b = 12.8426(2) Å b = 99.9807(5)°. c = 15.1054(2) Å g = 100.9198(5)°.
Volume	2211.58(6) Å ³
Z	1
Density (calculated)	1.379 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.555 mm ⁻¹
F(000)	954
Crystal size	0.241 x 0.194 x 0.179 mm ³
Theta range for data collection	1.780 to 27.446°.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	73017
Independent reflections	10113 [R(int) = 0.0212]
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10113 / 87 / 572
Goodness-of-fit on F ²	1.038
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0195, wR2 = 0.0505
R indices (all data)	R1 = 0.0204, wR2 = 0.0512
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.477 and -0.319 e.Å ⁻³

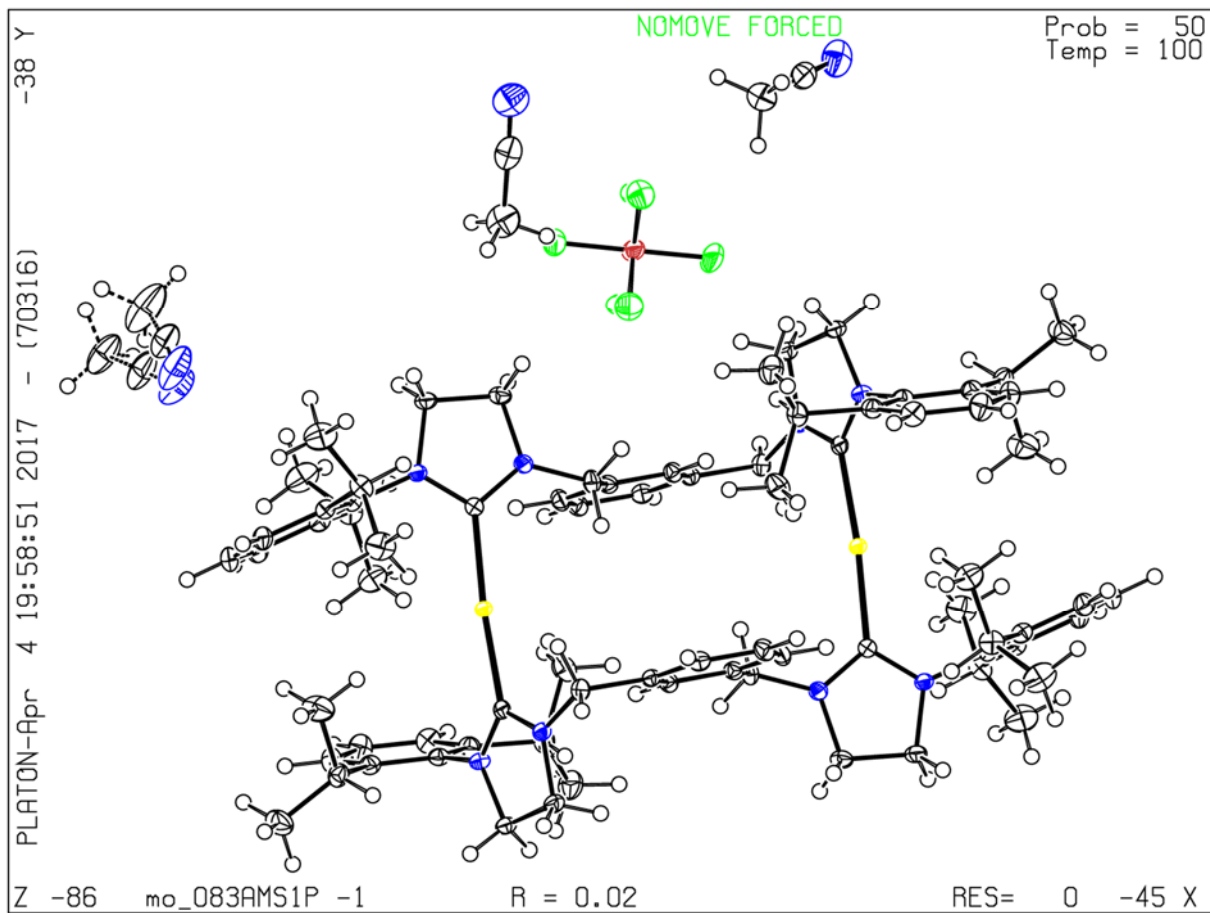


Figure S49. Estructura cristalina de rayos X $[\text{Ag}][\text{L}^2\text{-dip}][\text{PF}_6]$.

Los datos para $[\text{Ni}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$ (180ASM17) se obtuvieron en un difractómetro CCD Bruker APEX II a 100K, utilizando radiación Cu-K α ($k = 1.54178 \text{ \AA}$), de fuentes Incoatec ImuS y monocromadores ópticos de múltiples capas. [3] Los marcos fueron recolectados usando escaneos omega e integrados con SAINT. [4] Se aplicó la corrección de absorción de escaneo múltiple (SADABS). [4] Los cristales adecuados se recubrieron con aceite de hidrocarburo (Parabar), se recogieron con una asa de nylon y se montaron en la corriente de nitrógeno frío del difractómetro. Las estructuras se resolvieron mediante la fase intrínseca (SHELXT) [5] y se refinaron mediante mínimos cuadrados de matriz completa en F2 [6] utilizando la GUI shelXle. [7] Los átomos de hidrógeno de los enlaces C – H se colocaron en idealizados y su posición se refinó con Uiso atado al átomo original.

El compuesto $[\text{Ni}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$ cristalizó como agujas en el grupo espacial ortorrómbico Pbca. En el cristal de $[\text{Ni}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$, una molécula de tolueno está ocluida y presenta un desorden posicional en tres posiciones que se resolvió usando geometría (SAME) y restricciones Uij (SIMU, RIGU) y la ocupación se fijó a la unidad usando la instrucción SUMP implementada en SHELXL [4], el puesto principal tiene 46.1 (3)% de ocupación y los segundos puestos tiene 39.9 (3)% de ocupación. El archivo completo de información cristalográfica (.CIF) se ha depositado en el CCDC y se puede obtener de forma gratuita utilizando el identificador CCDC 1580589.

Tabla S5. Datos de cristal y refinamiento de estructura para $[\text{Ni}][\text{L}^1\text{-dip}][\text{BF}_4]$.

Identification code	cu_180ASM17_0m	
Empirical formula	C44 H57 B Cl F4 N5 Ni	
Formula weight	836.91	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54178 \AA	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 13.5178(3) \AA	a= 90°.
	b = 22.3027(5) \AA	b= 90°.

	$c = 27.9572(6) \text{ \AA}$	$g = 90^\circ$.
Volume	8428.6(3) \AA^3	
Z	8	
Density (calculated)	1.319 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.698 mm ⁻¹	
F(000)	3536	
Crystal size	0.142 x 0.032 x 0.024 mm ³	
Theta range for data collection	3.161 to 70.067°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 16, -27 ≤ k ≤ 25, -34 ≤ l ≤ 31	
Reflections collected	41159	
Independent reflections	7981 [R(int) = 0.0579]	
Completeness to theta =	67.679°	99.9 %
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7981 / 1002 / 645	
Goodness-of-fit on F ²	1.039	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0395, wR2 = 0.0846	
R indices (all data)	R1 = 0.0602, wR2 = 0.0962	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.305 and -0.267 e.Å ⁻³	

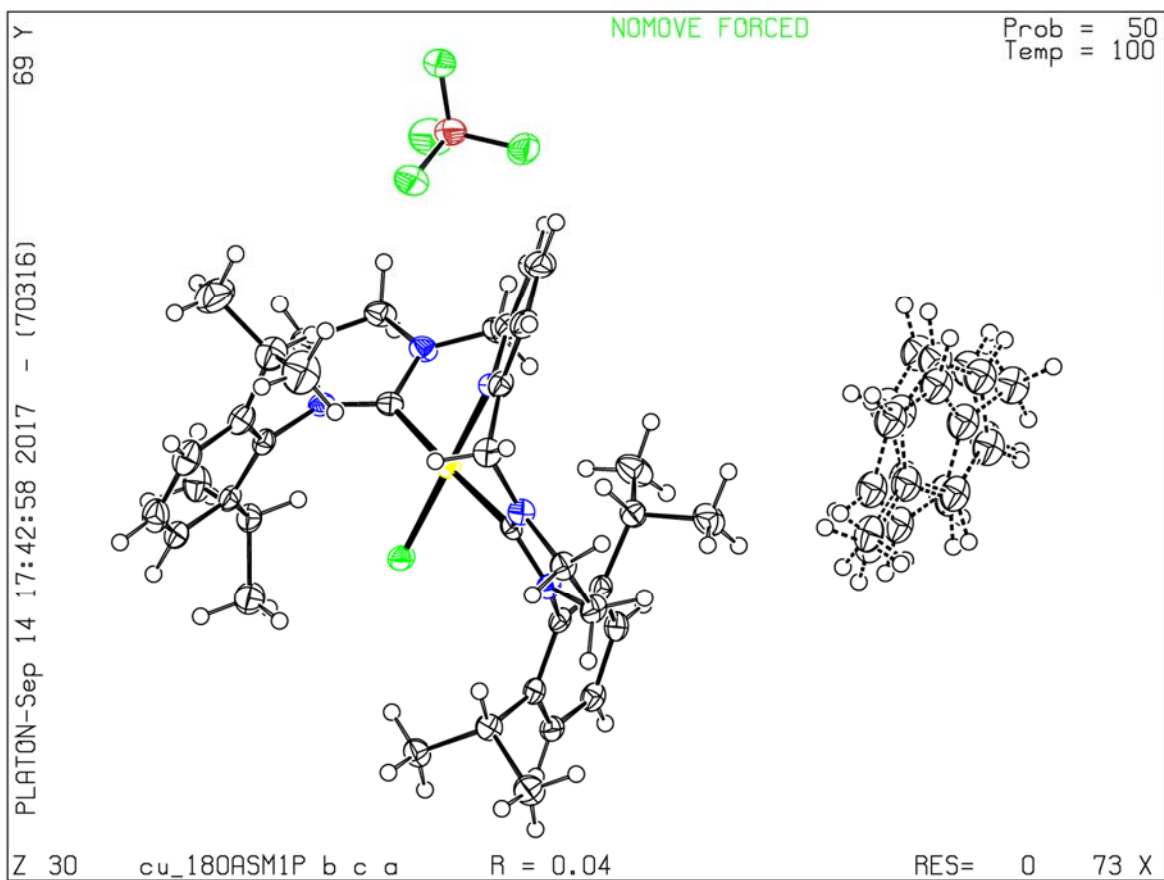


Figura S50. Estructura cristalina de rayos X de 4b, que muestra una molécula de disolvente de tolueno desordenada.

Los datos para **[Ir₂][L²-mes][Cl₂]** (163ASM18_2C2c) se obtuvieron en un difractor CCD Bruker APEX II a 100K, utilizando radiación Cu-K α ($k = 1,54178 \text{ \AA}$), de fuentes Incoatec ImuS y monocromadores ópticos multicapa. [3] Los marcos fueron recolectados usando escaneos omega e integrados con SAINT. [4] Se aplicó la corrección de absorción de escaneo múltiple (SADABS). [4] Los cristales adecuados se recubrieron con aceite de hidrocarburo (Parabar), se recogieron con un bucle de nylon y se montaron en la corriente de nitrógeno frío del difractor. Las estructuras se resolvieron mediante la fase intrínseca (SHELXT) [5] y se refinaron mediante mínimos cuadrados de matriz completa en F2 [6] utilizando la GUI shelXle. [7] Los átomos de hidrógeno de los enlaces C – H se colocaron en posiciones idealizadas y se refinaron con Uiso atado al átomo original.

El compuesto **[Ir₂][L²-mes][Cl₂]** cristalizó como bloques naranjas en el grupo espacial monoclinico C2/c. En el cristal de 6 está presente una de las moléculas de acetonitrilo. El archivo completo de información cristalográfica (.CIF) se ha depositado en el CCDC y se puede obtener de forma gratuita utilizando el identificador CCDC 1851163.

Tabla S6. Datos de cristal y refinamiento de estructura para 6

Identification code	163ASM18_2C2c	
Empirical formula	C50 H65 Cl2 Ir2 N5	
Formula weight	1191.37	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54178 \AA	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	$a = 28.1877(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 14.2540(3) \text{ \AA}$	$\beta = 91.0523(11)^\circ$.
	$c = 11.8552(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	4762.5(2) \AA^3	
Z	4	

Density (calculated)	1.662 Mg/m ³
Absorption coefficient	11.984 mm ⁻¹
F(000)	2352
Crystal size	0.137 x 0.117 x 0.115 mm ³
Theta range for data collection	3.475 to 71.835°.
Index ranges	-34<=h<=34, -17<=k<=17, -14<=l<=14
Reflections collected	41917
Independent reflections	4606 [R(int) = 0.0295]
Completeness to theta = 67.679°	99.3 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4606 / 24 / 285
Goodness-of-fit on F ²	1.108
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0201, wR2 = 0.0525
R indices (all data)	R1 = 0.0203, wR2 = 0.0526
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.352 and -0.678 e.Å ⁻³

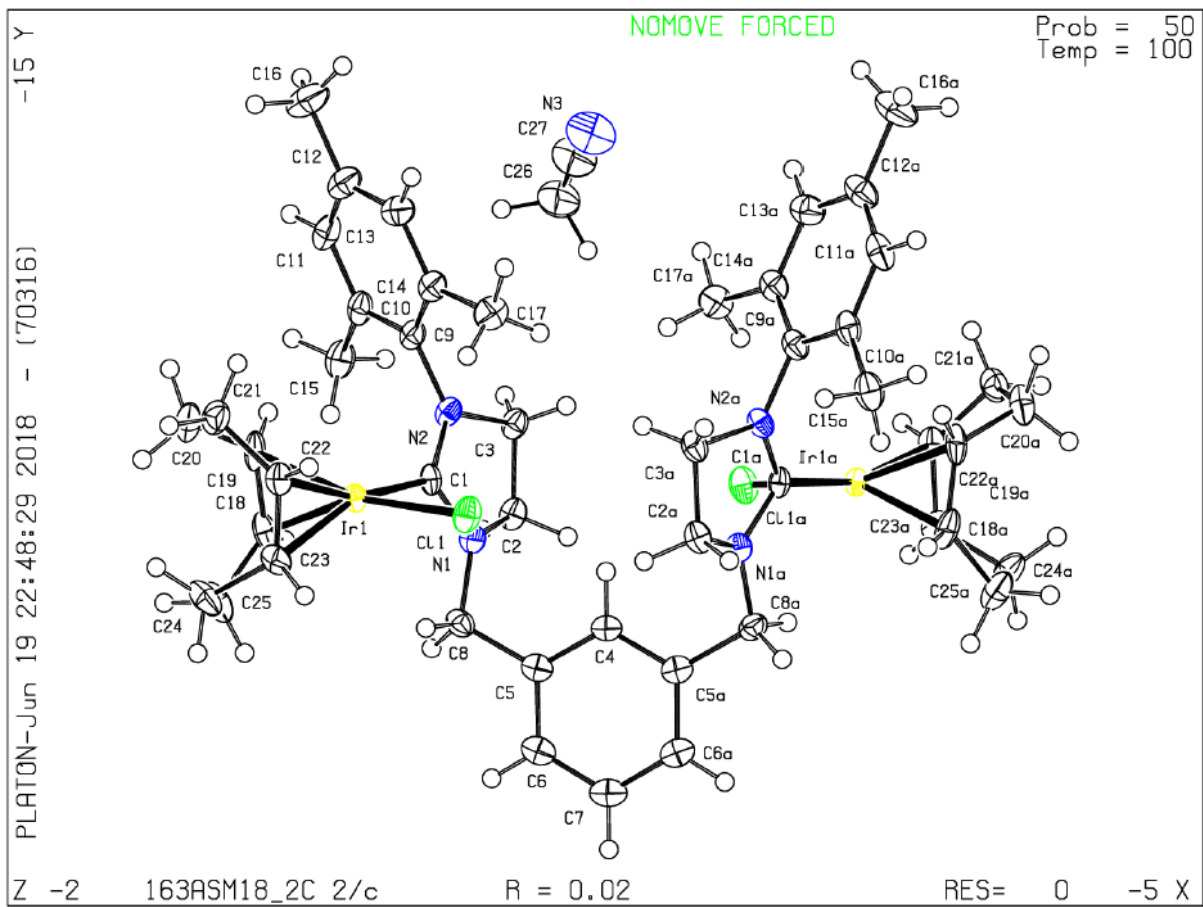


Figure S51. X-ray crystal structure of $[\text{Ir}_2][\text{L}^2\text{-mes}][\text{Cl}_2]$

IV Referencias

1. A. Paczal, A. C. Bényei, A. Kotschy, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5969-5979.
2. M. Bessel, F. Rominger, B. F. Straub, *Synthesis* **2010**, *2010*, 1459-1466.
3. APEX 2 software suite. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA
4. SAINT and SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2007.
5. SHELXT, G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3-8
6. G. M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3–8.
7. ShelXle, C.B. Hübschle, G.M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*, 1281–1284.

Dalton Transactions

Accepted Manuscript



This article can be cited before page numbers have been issued, to do this please use: M. Quezada-Miriel, J. R. Ochoa-Sanfelice, S. Mendoza-Tellez, D. Martinez-Otero and M. J. ASAY, *Dalton Trans.*, 2018, DOI: 10.1039/C8DT04181D.



This is an Accepted Manuscript, which has been through the Royal Society of Chemistry peer review process and has been accepted for publication.

Accepted Manuscripts are published online shortly after acceptance, before technical editing, formatting and proof reading. Using this free service, authors can make their results available to the community, in citable form, before we publish the edited article. We will replace this Accepted Manuscript with the edited and formatted Advance Article as soon as it is available.

You can find more information about Accepted Manuscripts in the [author guidelines](#).

Please note that technical editing may introduce minor changes to the text and/or graphics, which may alter content. The journal's standard [Terms & Conditions](#) and the ethical guidelines, outlined in our [author and reviewer resource centre](#), still apply. In no event shall the Royal Society of Chemistry be held responsible for any errors or omissions in this Accepted Manuscript or any consequences arising from the use of any information it contains.

Metalation Behavior of a Bis-Saturated NHC Ligand with a Flexible *m*-Xylyl Linker

View Article Online
DOI: 10.1039/C8DT04191DReceived 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xxMagdalena Quezada-Mirieli,^a J. Rubén Ochoa-Sanfelice,^a Sebastian Mendoza-Tellez,^a Diego Martinez-Otero^b and Matthew Asay^{a**}

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

Saturated N-Heterocyclic Carbenes have unique ligand properties that differ even from their unsaturated analogs. While the unsaturated version has been extensively used in multidentate ligand scaffolds, the incorporation of the saturated version is less common. Here we report the straightforward synthesis of a new bis-saturated N-heterocyclic carbene ligand wherein the carbene moieties are linked by a flexible meta-xylyl unit. Carbene metal complexes of the proligand can be generated by direct metalation, transmetalation or base assisted metalation all of which lead to monodentate coordinations modes of silver or iridium. Attempts at direct metalation using zirconium tetrakis-dimethylamide did not lead to complex formation but to the chloroform adduct or amide addition product. As yet, a method to generate pincer complexes from this ligand has not been found. The flexible nature of the xylyl linker as well as the higher σ -basicity and π -acidity are postulated to contribute to these results.

Introduction

Carbene ligands have become ubiquitous in transition metal chemistry, particularly the N-heterocyclic carbene (NHC).¹ The *de rigueur* NHC has an unsaturated backbone and has been implemented in nearly every ligand framework imaginable, including a variety of multidentate scaffolds.² This is primarily due to the strong σ -donor and weak π -acceptor properties of carbenes, the particularly facile synthetic methodologies for the synthesis of unsaturated NHC (uNHC) proligands (imidazolium salts) and the ease with which these precursors can be deprotonated to generate either the free carbene or the desired metal complexes. The saturated analogs (sNHCs) have, since their first report in 1995,³ received significantly less attention despite, for example, their indispensable application in ruthenium metathesis chemistry.⁴ Initially it was believed that the ligand properties of sNHCs and uNHCs were essentially equivalent as evidenced by their nearly identical Tolman electronic parameters (TEPs)⁵ (e.g. uNHC $\nu = 2050.7, 1969.8 \text{ cm}^{-1}$, sNHC $\nu = 2051.5, 1970.6 \text{ cm}^{-1}$ for the 2,4,6-trimethylphenyl substituted version of each NHC).⁶ However, subsequent theoretical and experimental research found that there are significant differences in both their σ -donor and π -acceptor properties. These studies have attempted to abstract the donor and acceptor contributions from the overall ligand properties and have come to the consensus that sNHC are in fact stronger σ -donors but also better π -acceptors than uNHCs.⁶⁻⁷

Our research group is focused on utilizing the unique ligand properties of sNHCs in multidentate, specifically tridentate meridionally coordinating pincer, platforms. Recently we

reported the synthesis of a neutral pincer ligand featuring two sNHCs linked by a 2,6-lutidene group, which once coordinated generates two 6-member metallacycles.⁸ The natural extension of this work is the investigation of the anionic equivalent: a ligand featuring two sNHCs linked by a meta-xylyl group **A** (Fig. 1). This configuration is reminiscent of the popular and broadly applicable PCP **B**⁹ and POPOP **C**¹⁰ ligands reported by Shaw and Jensen, respectively.¹¹ In fact, the uNHC version of these ligands was reported more than 15 years ago.¹² Metal complexes of ligand **D**, which features two sNHC and no methylene linker, have been reported but remain rare.¹³

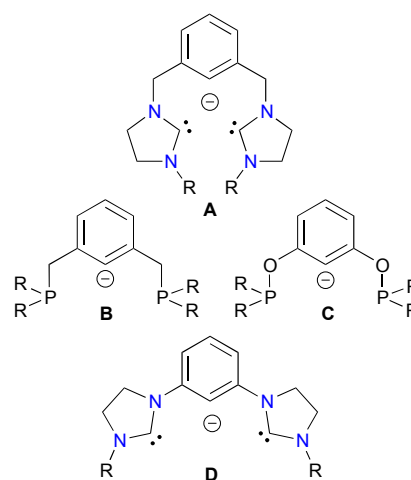


Fig. 1 Target sNHC pincer **A**, phosphorus based pincers **B** and **C** and reported sNHC pincer **D**.

Interestingly, the ligation of PCP and POCOP precursors, which involves the activation of an aryl C-H bond, has proven to be somewhat straightforward, in many cases simply requiring the proligand, an appropriate metal precursor and heat. The analogous ligands featuring two carbene ligands have resisted such protocols and cases of fully tridentate bis-carbenes with an aryl linker are still rare.^{12a, 13-14} One reasonable explanation for this difference is that the natural proligand for the anionic pincer bis-carbene ligand is a dicationic triply protonated

^a Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, CDMX, México.

^b Laboratorio de Rayos X, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlaquilco km. 14.5, C.P. 50200, Toluca, Estado de México, México.

^{*} Current Address: Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, Los Angeles. Los Angeles, CA 90095-1569.

Electronic Supplementary Information (ESI) available: NMR spectra, X-ray diffraction details. See DOI: 10.1039/x0xx00000x

version of the target ligand **A** $[A-H_3][X]_2$, which complicates complex formation because of charge and solubility. Both of these problems could be solved by generating the free carbene proligand, thus making it more analogous to the bis-phosphine systems **B** and **C**, however, deprotonation of multicarbene ligands has proven difficult. In fact, to our knowledge, there is only a single example of an isolated aryl-linked bis-carbene proligand **1**, which was generated using benzyl potassium (Fig. 2).^{14a} Once generated the free carbene species **1** does form the $1NiH$ complex by aryl C-H activation, indicating that the activation process is facilitated by use of the free carbene. The deprotonation of related systems has been reported using lithium tetramethylpiperidine (LiTMP) or potassium hexamethyldisilazane (KHMDs) but only NMR data was reported for these species due to instability.^{13b, 14b}

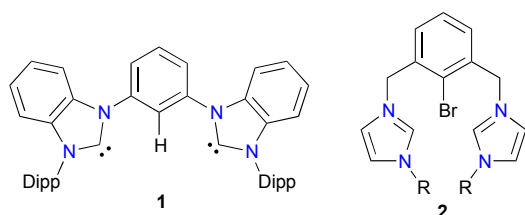


Fig. 2 Free carbene pincer precursor **1** and brominated pincer proligand **2** (R = Me, Mes or Dip).

An alternative to deprotonation is direct metalation, which is common in the pyridine-linked bis-carbene systems.¹⁵ One of the most common direct metalation methods involves the use of silver bases, such as silver(I) oxide.¹⁶ The advantage of the resultant silver carbene complexes is their ability to undergo transmetalation reactions to a variety of other metals. However, the oxide only deprotonates the two carbenes and therefore gives access to a stabilized silver complex of the pincer proligand without aryl C-H activation. These silver complexes have yet to be used to form pincer complexes via transmetalation/C-H activation. Other basic metal complexes have been used, often those with amide ligands ($M(NR_2)_n$), in order to directly generate pincer ligand complexes. In fact one of the first examples of direct metalation to form tridentate aryl-linked bis-NHC complexes of **D** and its unsaturated analog was generated by using $Zr(NMe_2)_4$, which had the additional benefit that the Zr complex undergoes transmetalation to form pincer complexes of several other metals.^{13a, 17} An alternative to the aryl C-H activation process is to synthesize the bromide substituted proligands such as **2**. These proligands have been metalated in the presence of base to form the $2PdBr$ complex (R = Me, Dip)^{12a, 14e} or metalated with silver and subsequently transmetalated with iridium to form the $2IrCl_2$ complex (R = Mes).¹⁸

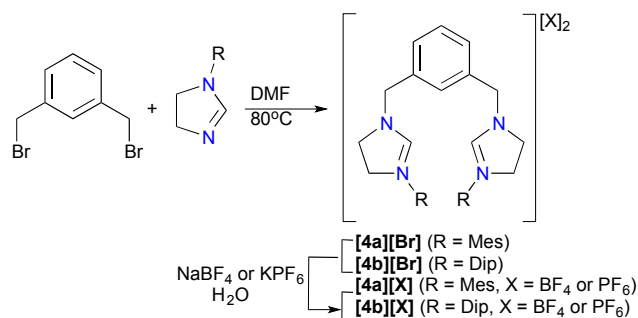
Here we report the straightforward synthesis of the proligands of **A** featuring two sNHC moieties. The introduction of saturated carbenes can have a pronounced effect on the electronics of the subsequent metal complexes, which can affect their reactivity. Various methodologies have been used to metalate these proligands and silver and iridium complexes have been isolated and characterized. Despite our best efforts

we have yet to find an effective synthetic route to generate pincer complexes from these proligands, which may, in part, be the result of the increased σ -basicity and high π -acidity of the sNHC and the increased flexibility afforded by the methylene linkers.

Results and discussion

All of the known aryl and pyridine linked bis-carbene ligands that feature a methylene linker between the central ring and the NHCs have been synthesized by relatively straightforward substitution reactions.¹⁶ The target bis-sNHC proligands are no exception to this trend. The N-substituted dihydroimidazoles **3** were synthesized from commercially available products in 2 or 3 steps following slight modifications of established procedures.¹⁹ The bulky aryl groups 2,4,6-trimethylphenyl (Mes) and 2,6-diisopropylphenyl (Dip) were chosen as the wingtip substituents because of their common implementation in such systems, their steric bulk, and tendency to form compounds with greater solubility in organic medium. The dicationic proligands were prepared by dissolving the dihydroimidazoles **3** in a minimum quantity of dimethylformamide (DMF) and then adding the α, α' -dibromo-meta-xylene linker (Scheme 1). Highly concentrated reaction mixtures led to cleaner products, which simplified the subsequent work-up. The reaction mixture was stirred at 80°C for 18 hours and upon washing gave an off-white solid that was pure by multi-nuclear NMR. The product was easily identified by the imidazolium proton in the 1H NMR spectra, which appears significantly downfield (**4a** = 9.80, **4b** = 9.34 ppm). Crystals could be grown from warm water and single crystal X-ray diffraction analysis confirmed the structures of the bromide salts of **4a** and **4b**, respectively (Fig. 3 and ESI Fig. S38).

With the desired proligands in hand a methodology to generate transition metal complexes was sought. Some efforts were made to simply twice deprotonate the proligands **4** in order to generate the neutral species, however a variety of amide, hydride and oxide bases led to starting materials or mixtures of products, and no indication of carbenic species was evidenced. This result was unsurprising inasmuch as only one such dicarbene proligand **1** has been isolated^{14a} (vide supra) and the proligands **4** feature additional acidic protons (i.e. the protons on the methylene linkers are α to the nitrogen in addition to being benzylic).



Scheme 1 Synthesis of proligands **4**.

The silver complexes of the proligand also seemed a reasonable target. While silver salts of aryl-linked systems have only led to pincer linked systems in the case of the bromo-substituted proligand **2**,¹⁸ they have been used for transmetallation to other metals and similar silver compounds are known to have medicinal applications.²⁰ Silver(I) oxide was used to deprotonate the proligands **[4][Br]** to give the corresponding silver salts simply by mixing an excess of Ag₂O (1.5 equivalents) with the proligand in DCM and stirring in the absence of light for 18 hours. After workup, ¹H NMR of the light brown solids no longer had the imidazolium proton and ¹³C NMR had a new broad signal downfield (e.g. 207 ppm for **[5a][Br]**), which is indicative of a silver sNHC complex.

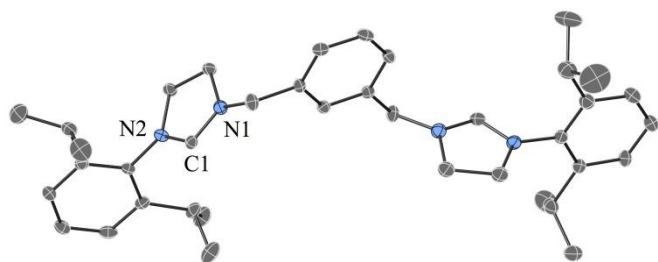


Fig. 3 The X-ray crystal structure of proligand **[4b][Br]**. Hydrogen atoms, bromide counterions and solvent molecules (H₂O) have been omitted for clarity. Thermal ellipsoids at 50% probability. Bond lengths (Å) and angles (°): C1-N1 = 1.305(4), C1-N2 = 1.315(4), N1-C1-N2 = 113.7(3).

These silver bromide salts had several drawbacks; first, they resisted crystallization and purification, second, the stoichiometry and morphology of NHC silver bromide complexes can vary to include clusters or species with more complicated counterions and third, transmetallation chemistry with metal chlorides can be complicated by halogen metathesis reactions.^{18, 21} For these reasons the halogen anions were exchanged for non-coordinating counterions (PF₆ and BF₄). The reaction of these new proligand salts with 1.5 equivalents of Ag₂O was also successful but, because of their solubility, acetonitrile was used and the mixtures were heated to 75°C for 18 hours (Fig. 4, left). The addition of a small quantity of molecular sieves to the reaction led to cleaner products and higher yields. Upon workup, the ¹³C NMR showed well defined pseudo doublet of doublets for the sNHC carbene peaks (e.g. **[5b][PF₆]**, $\delta = 205.6$, $^1J_{CAg} = 197$ and 171 Hz, see: ESI Figures S15, 18, 21, and 24). This is due to non-fluxional complexes, wherein the coupling to both ¹¹⁷Ag and ¹¹⁹Ag can be observed without fast exchange. The ¹H NMR appears very similar to the starting

material but lacks the imidazolium proton, as expected. Furthermore, single crystals of **[5b][PF₆]** could be grown from a concentrated solution of acetonitrile and the X-ray crystal structure measured. As is often the case with NHC silver salts with non-coordinating counterions, the structure is dimeric in nature with the silver atoms bridging sNHCs (Fig. 4, right). A closer look at the X-ray crystallographic data shows carbene-silver bond lengths within the range of other such interactions with the distance to the carbene center not within the asymmetrical unit of the cell being slightly longer (C1-Ag1 = 2.0971(12) Å, C1'-Ag1 = 2.1020(12) Å). Additionally, the coordination at the silver center is nearly linear (C1-Ag1-C1' = 174.41(4) Å), with the small deviation probably due to the constraints of the bidentate structure and/or crystal packing effects. The important aspect of the structure is that the counterion exchange has led to a well-defined system, which can be easily isolated and used in subsequent transmetallation chemistry without fear of halogen metathesis.

The obvious subsequent step was to use the silver complexes in transmetallation chemistry. While any number of metals would be interesting, iridium(I) complexes were first used to examine the transmetallation properties because of their potential to activate the aryl C-H bond, their robustness and their utility in a variety of catalytic transformations.^{11d, 14d, 22} The chloride bridged iridium dimer [Ir(μ-Cl)(cod)]₂ (cod = 1,5-cyclooctadiene) was used as a starting material and mixed with freshly prepared silver salt **[5a][X]** (X = PF₆ or BF₄) in acetonitrile (Scheme 2). After heating at 60°C for 18 hours and extraction of soluble products the bis-iridium complex **6** could be isolated. The clearest indication of complex formation is the collapse of the doublet of doublets to a single peak at 206.0 ppm in the ¹³C NMR. The formation of a pincer complex was easily eliminated by observation of the C-H aryl proton (7.58 ppm) that would be activated in the ligation process. Additionally, there was no indication of the formation of a metal hydride at high field. The methylene linkers in the ¹H NMR spectra also change dramatically from a single peak to a multiplet centered at 5.38 ppm. These methylene linkers can be notoriously complicated because they are diastereotopic in the proligand and once ligated to a metal, diastereomers are possible because of the hindered rotation of the bulky aryl groups and/or at the C-Ir bond. To confirm the structure of **6**, X-ray quality crystal were grown from acetonitrile and X-ray diffraction data was obtained (Fig. 5). The results clearly show the presence of two Ir(cod)Cl moieties on a single ligand unit with short C-Ir bond lengths (C1-Ir1 = 2.033(3) Å) typical of metal carbene complexes.

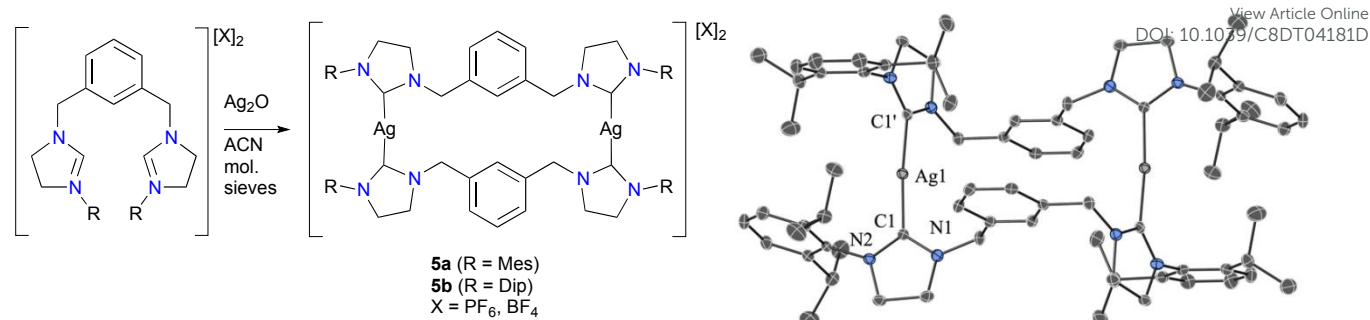
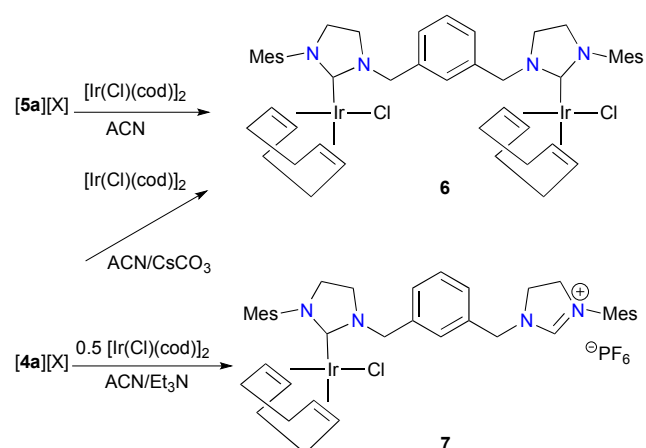


Fig. 4 Synthesis of Silver complexes **5** (left) and X-ray crystal structure of [**5b**][PF₆] showing the silver bridged dimer structure (right). The hydrogen atoms, PF₆ counterions, and solvent molecules (acetonitrile) have been omitted for clarity. Thermal ellipsoids at 50% probability. Bond lengths (Å) and angles (°): C1–Ag1 = 2.0971(12), C1'–Ag1 = 2.1020(12), N1–C1–C2 = 108.25(10), C1–Ag1–C1' = 174.41(4).

Varying the stoichiometry of the [Ir(μ-Cl)(cod)]₂ starting material only changed the yield and not the isolated product. Additionally, changing conditions (solvent, temperature, reaction time) and adding base (triethyl amine, cesium carbonate) did not lead to activation of the aryl C–H bond and formation of the corresponding pincer complex. Higher temperatures may be required to facilitate the activation process but when the reaction was heated above 80°C yields decreased and formation of the proligand was observed with concomitant deposition of silver(0) due to decomposition of the silver complex. Interestingly, isolated **6** does not appear to decompose at the melting point (194.3–195.2°C), indicating thermolysis does not lead to pincer complex formation. The fragility of the silver complexes was clearly demonstrated when Dip substituted silver complex [**4b**][PF₆] was used. In this case the silver complex [**4b**][PF₆] did not react at 80°C and decomposed before forming the bis-iridium complex in sufficient quantities to isolate. These results indicate that transmetallation from silver may not be a viable method for pincer complex formation for ligands **A** because of their thermal instability.

transmetallation procedure a direct metalation route was envisioned using an appropriate metal precursor and a base. To this end the proligands **4** were reacted the same iridium precursor [Ir(μ-Cl)(cod)]₂ in order to evaluate if this was a feasible strategy. Cesium carbonate has been used in such direct metalation applications because it is a poor nucleophile and a poor ligand. Interestingly if 0.5 equivalents of the iridium dimer [Ir(μ-Cl)(cod)]₂ was used with proligand **4a** in the presence of 3.5 equivalents of Cs₂CO₃ the bis-iridium complex **6** was observed by NMR. By using a full equivalent of the iridium dimer and heating to 60°C in acetonitrile for one day **6** could be generated as the major product.



Scheme 2 Synthesis of bis-iridium complex **6** and mono iridium complex **7**.

While the success of the transmetallation with iridium is an interesting result and such bis-iridium compounds have potential applications in catalytic reactions, the pincer ligation mode remains very attractive. As an alternative to the

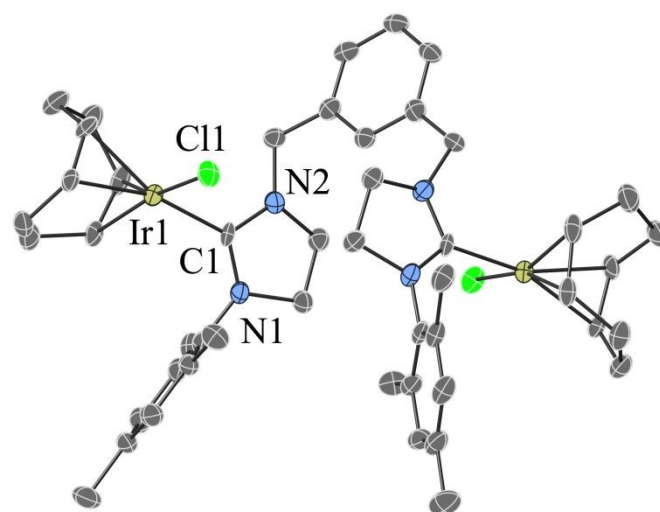


Fig. 5 The X-ray crystal structure of bis-iridium complex **6**. Hydrogen atoms and a solvent molecule (acetonitrile) have been omitted for clarity. Thermal ellipsoids at 50% probability. Bond lengths (Å) and angles (°): C1–Ir1 = 2.033(3), Ir1–C1 = 2.3685(7), C1–N1 = 1.336(3), C1–N2 = 1.344(3), C1–Ir1–C1 = 89.34(7), N1–C1–N2 = 107.9(2).

Careful monitoring of the reaction did show the formation of an intermediate, which would appear in small quantities along with the product and proligand. To identify this intermediate an alternative base, triethyl amine (1.1 equivalents), was used with 0.5 equivalents of [Ir(μ-Cl)(cod)]₂. After 24 hour of heating to 60°C in acetonitrile the maximum quantity of the intermediate was evident by NMR. The compound could then be isolated by column chromatography

albeit in low yield (14%). The ^1H NMR shows the imidazolium proton moved from 8.13 to 7.89 ppm and integrates to one proton and the methylene linkers divided into two sets of doublets (4.57, 6.20 with $^2J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz and 4.75, 4.89 with $^2J_{\text{HH}} = 14.9$, correlation confirmed by COSY NMR), which can be attributed to two diastereotopic vicinal protons. There was also evidence for the inclusion of a single iridium(cod)Cl in the molecule by integration of the cod protons. The ^{13}C NMR shows carbenic (206.16 ppm) and imidazolium (157.03 ppm) carbon signals, both of which vary from **[4b][PF₆]** and **6** (206.0 and 158.3 ppm, respectively). Additionally, complex **6** was not sufficiently soluble in acetonitrile for NMR to be taken while the new compound dissolves easily in acetonitrile. This data is very suggestive of the mono iridium complex **7**. High-resolution mass spectrometry confirmed the molecular formula $[\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{ClIrN}_4]^+$ (calculated = 815.3431, found = 815.3426, error = 0.6 ppm). The isolation of large quantities of **7** in excellent yield could serve as a precursor for additional pathways to the formation of the pincer complex or could lead to heterobimetallic complexes. However, attempts to further optimize the reaction conditions failed. The high cost of iridium makes preparation of synthetic quantities unfeasible with the current synthetic methodologies and efforts continue to find a synthetically viable route to this compound.

The use of transition metals with amide ligands has also been investigated. As noted above the use of $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ has led to the isolation of pincer complexes and the zirconium complexes have been reported to undergo transmetalation with a variety of late transition metals.^{13a, 17a} Initial reactions of $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ with prolignand **4** were promising inasmuch as the imidazolium protons were missing from the ^1H NMR of reaction mixtures. However, no signal of the carbenic carbon could be located in the ^{13}C NMR even at long acquisition times with larger relaxation delays. The ^1H and ^{13}C NMR of the crude product obtained by mixing **4b** with two equivalents of $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ in chloroform clearly showed unexpected signals at 4.77 ppm (in ^1H) and 108.3 and 93.2 ppm (in ^{13}C). Additionally, many signals in both the proton and carbon NMR spectra appeared doubled. A careful analysis of the spectra indicated the likely formation of diastereomers, with two stereocenter at the N-C*-N carbons of the imidazolium substituents to give **8** (Fig. 6, top). Free carbenes are known to react with a variety of polar/acidic solvents,²³ however reactions of $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ with uNHC pincer prolignands have been reported to work in dichloromethane. By performing the reaction in CDCl_3 , the formation of the diastereometric chloroform adduct **8-d₂** becomes clear. The singlet at 4.77 ppm in the ^1H NMR spectra, which corresponded to the the N-CH(CCl_3)-N proton, disappears and the signal at 93.2 ppm in the ^{13}C NMR becomes a multiplet due to C-D coupling (Fig. 6, bottom). The choice of substituent (Mes or Dip) and counterion (Br, PF₆, or BF₄) did not change the outcome of the reaction. The chloroform adduct **8** should remind one of Wanzlick's seminal work in carbene chemistry inasmuch as he generated carbenes via thermolysis of such adducts.²⁴ Therefore, it could be argued that we have generated a new and attractive precursor for bis-carbenes and/or pincer

systems in a rather inefficient, impractical and expensive manner.

DOI: 10.1039/C8DT04181D

The obvious solution seemed to be to change the solution to less polar solvents such as toluene or THF. Using similar reaction conditions with these solvents led to no reaction in the case of **[4][PF₆]** and **[4][BF₄]**, almost certainly due to their poor solubility. However, reaction of **[4b][Br]** in both toluene and THF led to a new product, which unfortunately could be identified by NMR as a mixture of diastereomers. In this case the imidazolium carbon moves to 98.7 ppm in the ^{13}C NMR spectrum and becomes an sp^3 CH; in the ^1H NMR this proton appears as a doublet (singlets from each diastereomer) at 4.9 ppm and integrates for 2H. A new doublet also appears at 2.36 ppm, integrating for 12 protons, which corresponds to addition of two equivalents of dimethylamide to the prolignand **[4b][Br]** to form **9** (Fig. 6, top). Addition of nucleophiles, such as amides, to imidazolium salts has been reported although $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ is an unpopular source of amide.²⁵

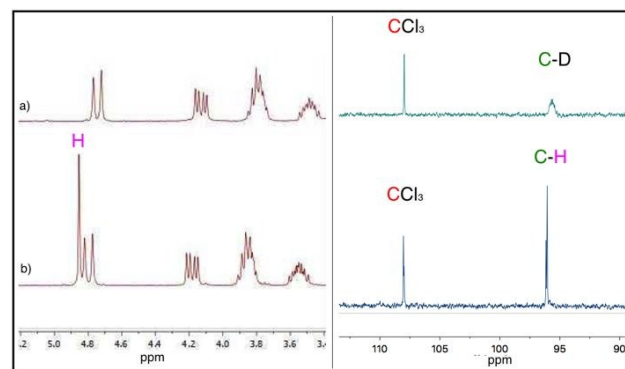
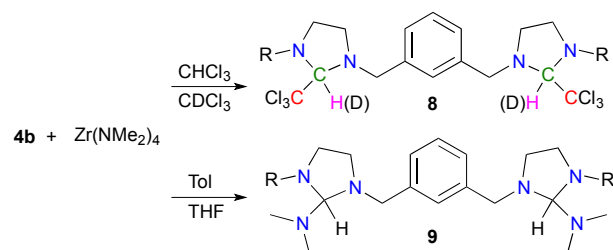


Fig. 6 Reaction leading to chloroform and dimethylamine adducts **8** and **9**, respectively (top) and an expanded view of the ^1H NMR (bottom left) and ^{13}C (bottom right) of **8-d₂** (a) and **8** (b), which show the inclusion of deuterium into the molecule.

While both reactions appear to form similar adducts the mechanism of formation must be quite different. The addition of a deuterium to the carbene center (importantly ~100% incorporation of deuterium is observed by ^1H NMR) in the case of **8**, indicates the Zr complex does indeed generate the carbene however fleetingly, which subsequently reacts with CDCl_3 . In unreactive solvents the Zr acts as an amide transfer reagent. In both cases the unique reactivity can be attributed to the greater σ -acidity and π -basicity of the sNHC.

Experimental

General Considerations

All manipulations of air and moisture-sensitive materials were carried out using standard vacuum line, Schlenk and cannula techniques. Solvents were dried according to standard methods: acetonitrile (NCC₃ and NCCD₃), chloroform (CHCl₃ and CDCl₃) and dichloromethane were lyophilized and distilled from calcium hydride, tetrahydrofuran, benzene (C₆H₆ and C₆D₆) and toluene (C₆H₅CH₃ and C₆D₅CD₃) were lyophilized over a potassium mirror and distilled. All reagents were purchased from Sigma-Aldrich, Chemical Co. and used as received. 4 Å molecular sieves (Sigma-Aldrich, Chemical Co.) were activated prior to use by heating under vacuum to 250 °C for 24 hours and stored in a glove box. The 1-mesityl-4,5-dihydro-1H-imidazole and 1-(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazole were prepared following a slight modification of the reported methods.¹⁹ NMR data were recorded on JEOL GX300 (300 MHz), Bruker Fourier (300 MHz) and Bruker AVANCE III HD (500 MHz) NMR machines. Chemical shifts (δ) and coupling constants (J) are expressed in ppm and Hz, respectively. The spectra were referenced internally using the signal from the residual protio-solvent (¹H) or the signals of the solvent (¹³C). The NMR spectra of all compounds can be seen in the supplementary information document associated with this article. Elemental analysis of the compounds was performed with a Vario-Micro V2.0.11 elemental (CHNS) analyzer. The melting points of the compounds were obtained using a MEL-TEMP melting point apparatus with a Fluke 51 II electronic thermometer and are reported uncorrected. Mass spectra were obtained using a JEOL The MStation JMS-700 liquid secondary-ion mass spectroscopy instrument (LSIMS / FAB⁺) or an Agilent Technologies 6210 G1969A LCTOF multimode ESI/APCI with direct injection.

Proligand synthesis

2,6-bis ((1-mesityl-dihydroimidazolium)methyl)phenyl dibromide [4a][Br]. A mixture of 1-(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazole **3** (2.7 g, 14.4 mmol) and α,α' -dibromo-m-xylene (1.9 g, 7.2 mmol) in DMF (5 ml) was heated to 80 °C for 18 hours. After cooling to room temperature, diethyl ether (100 mL) was added to the reaction mixture. The pale yellow solid was filtered and washed with diethyl ether (3 x 15 mL) to yield 4.2 g, (92%). Single crystals suitable for X-ray diffraction analysis were grown by dissolving the salt in warm water and allowing the solution to gradually cool to give transparent blocks. m.p. = 312.9–313.5 °C. ¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*, 25 °C): δ 2.21 (s, 6H, CH₃ *p*-mesityl), 2.25 (s, 12H, CH₃ *o*-mesityl), 4.17 (m, 8H, CH₂ imid), 5.19 (s, 4H, CH₂ linker), 6.83 (s, 4H, CH *m*-mesityl), 7.25 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, CH 4-phenyl), 7.39 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, CH 3,5-phenyl), 7.91 (s, 1H CH 1-phenyl) 9.80 (s, 2H, 2-imid) ¹³C[¹H] NMR (75 MHz, Chloroform-*d*, 25 °C): δ 18.40 (CH₃ *o*-mesityl), 21.03 (CH₃ *p*-mesityl), 48.95 (CH₂ linker), 51.27 (CH₂ imid), 51.50 (CH₂ imid), 129.01 (C 2,6-phenyl), 129.21 (CH 1-phenyl), 129.78 (C *p*-mesityl), 130.00 (CH *m*-mesityl), 130.60 (CH 4-phenyl), 133.92 (C *o*-mesityl), 135.15 (CH 3,5-phenyl), 140.25 (C *ipso*-mesityl), 159.09 (CH 2-imid). FAB⁺ (Acetonitrile) m/z: [C₃₂H₄₀BrN₄]⁺ = 559.2436 (calc'd = 559.2431).

2,6-bis ((1-(2,6-diisopropylphenyl)-dihydroimidazolium)methyl)phenyl dibromide [4b][Br]. Compound [4b][Br] was prepared in a procedure analogous to [4a][Br] from α,α' -dibromo-m-xylene (1.3 g, 4.8 mmol) and 1-(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazole (2.3 g, 9.9 mmol) in DMF (5 ml). Yield: 2.35 g, (67%). Single crystals suitable for X-ray diffraction analysis were grown by dissolving the salt in warm water and allowing the solution to gradually cool. m.p. = 321.7 – 323.3 °C. ¹H NMR (301 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 1.27 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 24H, CH₃ *iPr*), 3.03 (hept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H, CH *iPr*), 4.15 (s, 8H, CH₂ imid), 5.01 (s, 4H, CH₂ linker), 7.36 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 4H, CH *m*-Dip), 7.51–7.46 (m, 2H, CH Dip/phenyl), 7.62–7.57 (m, 3H, CH phenyl), 7.84 (s, 1H, CH 1-phenyl), 9.54 (s, 2H, CH 2-imid). ¹³C[¹H] NMR (75 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 23.70 (CH₃ *iPr*), 24.91 (CH₃ *iPr*), 28.91 (CH *iPr*), 49.42 (CH₂ imid), 51.60 (CH₂ linker), 53.98 (CH₂ imid), 125.40 (CH *m*-Dip), 129.67 (CH 2,6-phenyl), 130.34 (CH 1-phenyl), 130.41 (CH 4-phenyl), 130.94 (CH *p*-Dip), 131.55 (CH *o*-Dip), 135.19 (CH *p*-Dip), 147.52 (CH *ipso*-Dip), 159.37 (CH 2-imid). FAB⁺ (Acetonitrile) m/z: [C₃₈H₅₂BrN₄]⁺ = 644.3331 (calc'd = 644.3328).

Anion exchange general procedure

The dibromide salt [4][Br] was dissolved in warm water (60 °C, ~1 mmol/60 mL). A saturated solution of NaBF₄ or KPF₆ (~2.5 mmol) in water was then added drop-wise. After 15 minutes the mixture was allowed to cool to room temperature and left for 12 hours. The precipitate was then filtered, washed with cold water (2 x 5mL), and dried.

[2,6-bis ((1-mesityl-dihydroimidazole)methyl)phenyl] [bis(hexafluorophosphate)] [4a][PF₆]. Synthesized starting from [4a][Br] (0.3 g, 0.47 mmol) and KPF₆ (0.2 g, 1.1 mmol) in 25 mL of water. Salt [4a][PF₆] was obtained as a white solid. Yield: 0.35 g, (97%). m.p. = 140.8–142.0 °C. ¹H NMR (300 MHz, Acetonitrile-*d*₃, 25 °C): δ 2.29 (s, 6H, CH₃ *p*-mesityl), 2.33 (s, 12H, CH₃ *o*-mesityl), 4.02–4.22 (m, 8H, CH₂ imid), 4.76 (s, 4H, CH₂ linker), 7.07 (s, 4H, CH *m*-mesityl), 7.43 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H CH 4-phenyl), 7.50 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, CH 3,5-phenyl), 7.61 (s, 1H CH 1-phenyl) 8.11 (s, 2H, 2-imid) ¹³C[¹H] NMR (75 MHz, Acetonitrile-*d*₃, 25 °C): δ 17.40 (CH₃ *o*-mesityl), 20.65 (CH₃ *p*-mesityl), 49.17 (CH₂ linker), 51.57 (CH₂ imid), 52.21 (CH₂ imid), 129.89 (CH 3,5-phenyl), 130.04 (CH *m*-mesityl), 130.27 (C *p*-mesityl), 130.76 (C *o*-mesityl), 131.37 (CH 4-phenyl), 134.55 (CH 1-phenyl), 136.33 (C *ipso*-mesityl), 141.05 (C 2,6-phenyl), 158.86 (CH 2-imid). Elemental analysis (%) calc'd for C₃₂H₄₀P₂F₁₂N₄: C, 49.87; H, 5.23; N, 7.27. Found: C, 49.80; H, 4.99; N, 7.34. FAB⁺ (Acetonitrile) m/z: [C₃₂H₃₉N₄]⁺ = 479.3176 (calc'd = 479.3175).

[2,6-bis ((1-(2,6-diisopropylphenyl)-dihydroimidazole)methyl)phenyl] [bis(hexafluorophosphate)] [4b][PF₆]. Synthesized starting from [4b][Br] (0.8 g, 1.1 mmol) and KPF₆ (0.5 g, 2.8 mmol) in 60 mL of water. Salt [4b][PF₆] was obtained as a white solid. Yield: 0.85 g, (84%). m.p. = 265.2–266.5 °C. ¹H NMR (300 MHz, Acetonitrile-*d*₃, 25 °C): δ 1.27 (dd, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 15.7 Hz, 24H, CH₃ *iPr*), 3.01 (hept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H, CH *iPr*), 4.06–

4.24 (m, 8H, CH_2 imid), 4.77 (s, 4H, CH_2 linker), 7.38 (d, $^3J_{HH} = 7.42$ Hz, 4H, CH *m-Dip*), 7.48–7.68 (m, 6H, CH 1,3,4,5-phenyl and CH *p-Dip*), 8.13 (s, 2H, CH 2-imid). $^{13}C[^1H]$ NMR (75 MHz, Acetonitrile- d_3 , 25°C) δ 23.89 (CH_3 *iPr*), 24.56 (CH_3 *iPr*), 28.93 (CH *iPr*), 49.46 (CH_2 imid), 52.23 (CH_2 linker), 54.20 (CH_2 imid), 125.52 (CH *m-Dip*), 129.80 (CH 3,5-phenyl), 130.24 (CH 4-phenyl), 130.71 (CH 1-phenyl), 130.90 (CH 2,6-phenyl) 131.76 (CH *p-Dip*), 134.64 (CH *o-Dip*) 147.46 (C *ipso-Dip*), 158.53 (CH 2-imid). Elemental analysis (%) calc'd for $C_{38}H_{52}P_2F_{12}N_4$: C, 53.39; H, 6.13; N, 6.55. Found: C, 52.81; H, 6.18; N, 6.59. The low value for C is likely caused by a substoichiometric quantity of water (~0.5 equivalents) remaining in the sample after the ion exchange reaction.

[2,6-bis((1-mesityl-dihydroimidazole)methyl)phenyl] [bis(tetrafluoroborate)] [4a][BF₄]. Synthesized starting from **[4a][Br]** (0.3 g, 0.46 mmol) and $NaBF_4$ (0.13 g, 2.5 mmol) in 25 mL of water. Salt **[4a][BF₄]** was obtained as a white solid. Yield: 0.25 g, (81%). m.p. = 206.2 – 208.8°C. 1H NMR (300 MHz, Acetonitrile- d_3 , 25°C): δ 2.30 (s, 12H, CH_3 *o-mesityl*), 2.33 (s, 6H, CH_3 *p-mesityl*), 4.00–4.22 (m, 8H, CH_2 imid), 4.80 (s, 4H, CH_2 linker), 7.06 (s, 4H, CH *m-mesityl*), 7.55 (m, 4H, CH 1,3,4,5-phenyl), 8.24 (s, 2H, CH 2-imid). $^{13}C[^1H]$ NMR (75 MHz, Acetonitrile- d_3 , 25°C) δ 17.40 (CH_3 *o-mesityl*), 20.63 (CH_3 *p-mesityl*), 49.09 (CH_2 imid), 51.50 (CH_2 imid), 52.12 (CH_2 linker), 129.87 (CH 3,5-phenyl), 130.07 (CH 4-phenyl), 130.21 (CH *m-mesityl*), 130.62 (CH 1-phenyl) 131.38 (C 2,6-phenyl), 134.61 (C *p-mesityl*), 136.34 (C *o-mesityl*), 140.97 (C *ipso-mesityl*), 158.93 (CH 2-imid). Elemental analysis (%) calc'd for $C_{32}H_{40}B_2F_8N_4$: C, 58.74; H, 6.16; N, 8.56. Found: C, 58.00; H, 6.40; N, 8.34. The low value for C is likely caused by a substoichiometric quantity of water (~0.5 equivalents) remaining in the sample after the ion exchange reaction. APCL/ESI⁺ (Acetonitrile) m/z: $[C_{32}H_{40}N_4]^{++} = 240.1624$ (calc'd = 240.1621).

[2,6-bis((1-(2,6-diisopropylphenyl)-dihydroimidazole)methyl)phenyl] [bis(tetrafluoroborate)] [4b][BF₄]. Synthesized starting from **[4b][BF₄]** (0.2 g, 0.27mmol) and $NaBF_4$ (0.06 g, 0.56 mmol) in 15 mL of water. Salt **[4b][BF₄]** was obtained as a white solid. Yield: 0.19 g, (93%). m.p. = 250.3–251.5°C. 1H NMR (300 MHz, Acetonitrile- d_3 , 25°C): δ 1.27 (dd, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 15.7 Hz, 24H, CH_3 *iPr*), 3.01 (hept, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 4H, CH *iPr*), 4.04–4.23 (m, 8H, CH_2 imid), 4.79 (s, 4H, CH_2 linker), 7.38 (d, $^3J_{HH} = 7.42$ Hz, 4H, CH *m-Dip*), 7.47–7.66 (m, 6H, CH 1,3,4,5-phenyl and CH *p-Dip*), 8.16 (s, 2H, CH 2-imid). $^{13}C[^1H]$ NMR (75 MHz, Acetonitrile- d_3 , 25°C) δ 23.83 (CH_3 *iPr*), 24.51 (CH_3 *iPr*), 28.87 (CH *iPr*), 49.37 (CH_2 imid), 52.15 (CH_2 linker), 54.13 (CH_2 imid), 125.47 (CH *m-Dip*), 129.75 (CH 3,5-phenyl), 130.19 (CH 4-phenyl), 130.64 (CH 1-phenyl), 130.81 (CH 2,6-phenyl) 131.71 (CH *p-Dip*), 134.61 (CH *o-Dip*) 147.39 (C *ipso-Dip*), 158.52 (CH 2-imid). Elemental analysis (%) calc'd for $C_{38}H_{52}B_2F_8N_4$: C, 61.81; H, 7.10; N, 7.59. Found: C, 61.19; H, 6.88; N, 7.40. The low value for C is likely caused by a substoichiometric quantity of water (~0.5 equivalents) remaining in the sample after the ion exchange reaction. APCL/ESI⁺ (Acetonitrile) m/z: $[C_{38}H_{52}BF_4N_4]^+ = [C_{38}H_{52}N_4]^{++} = 282.2091$ (calc'd = 282.2091).

General procedure for the synthesis of silver complex View Article Online
DOI: 10.1039/C8DT04181D
The proligand salt **[4][X]** (X = PF_6 or BF_4) (1 equivalent), Ag_2O (1.5 equivalents) and 4Å molecular sieves were weighed into a Schlenk flask in a glovebox. Acetonitrile was added and the heterogeneous mixture was stirred vigorously for 18 hours at 75°C. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature and then filtered. The solution was evaporated to obtain the corresponding silver complex **[5][X]**. The entire process was performed with minimal exposure to light, compounds were weighted in a dark glove box and Schlenk flasks were wrapped in aluminum foil whenever possible. The 1H and ^{13}C NMR as well as HRMS data were nearly identical with either counterion and therefore only the values of the PF_6 salts are given below. For full spectra of all silver complexes please see the Supporting Information Figures S13 – S24.

[2,6-bis((1-mesityl-dihydroimidazol-2-ylidene)methyl)phenyl] silver hexafluorophosphate [5a][PF₆] and silver tetrafluoroborate [5a][BF₄]. Salt **[4a][PF₆]** (0.105 g, 0.126 mmol), Ag_2O (0.044 g, 0.189 mmol) in acetonitrile (8 mL) gave **[5a][PF₆]** as a white solid. Yield: 0.090 g, (97%). m.p. = 115.1–115.4°C (Decomp.). Salt **[4a][BF₄]** (0.126 g, 0.193 mmol), Ag_2O (0.068 g, 0.289 mmol) in acetonitrile (8 mL) gave **[5a][BF₄]** as a white solid. Yield: 0.125 g, (96%). m.p. = 112.0–112.6°C (Decomp.). 1H NMR (500 MHz, Acetonitrile- d_3 , 25°C) δ 1.85 (s, 12H, CH_3 *o-mesityl*), 2.31 (s, 6H, CH_3 *p-mesityl*), 3.59–3.64 (m, 4H, CH_2 imid), 3.67–3.72 (m, 4H, CH_2 imid), 4.27 (s, 4H, CH_2 linker), 6.83 (s, 4H, CH *m-mesityl*), 6.94 (s, 1H, CH 1-phenyl) 7.02 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 2H, CH 3,5-phenyl), 7.29 (t, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 1H, CH 4-phenyl). $^{13}C[^1H]$ NMR (126 MHz, Acetonitrile- d_3 , 25°C) δ 17.47 (CH_3 *o-mesityl*), 20.80 (CH_3 *p-mesityl*), 50.27 (CH_2 imid), 51.74 (CH_2 imid), 53.28 (CH_2 linker), 126.01 (CH 4-phenyl), 126.33 (CH 3,5-phenyl), 129.92 (CH *m-mesityl*), 135.98 (CH 1-phenyl), 136.35 (C *o-mesityl*), 138.23 (C *p-mesityl*), 138.92 (C *ipso-mesityl*), 206.6 (dd, $^1J_{CAG} = 194$ Hz, $^1J_{CAG} = 169$ Hz, C carbene). FAB⁺ (Acetonitrile) m/z: $[C_{32}H_{38}AgN_4]^+ = 585.2158$ (calc'd = 585.2147).

[2,6-bis((1-(2,6-diisopropylphenyl)-dihydroimidazol-2-ylidene)methyl)phenyl] silver hexafluorophosphate [5b][PF₆] and silver tetrafluoroborate [5b][BF₄]. Salt **[4b][PF₆]** (0.110 g, 0.128 mmol), Ag_2O (0.045 g, 0.193 mmol) in acetonitrile (8 mL) gave **[5b][PF₆]** as a white solid. Yield: 0.105 g, (95%).m.p. = 122.4–122.7°C (decomp.). Salt **[4b][BF₄]** (0.300g, 0.461 mmol), Ag_2O (0.141g, 0.608 mmol) in acetonitrile (8 mL) gave **[5b][BF₄]** as a white solid. Yield: 0.287 g, (93%).m.p. = 118.3–118.5°C (decomp.). 1H NMR (300 MHz, Acetonitrile- d_3 , 25°C): δ 0.77 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 12H, CH_3 *iPr*) 1.10 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 12H, CH_3 *iPr*), 2.78–2.82 (m, 4H, CH *iPr*), 3.60–3.64 (m, 4H, CH_2 imid), 3.69–3.73 (m, 4H, CH_2 imid), 4.43 (s, 4H, CH_2 linker), 6.84 (s, 1H, CH 1-phenyl) 6.96 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2H, CH 3,5-phenyl), 7.08 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 4H, CH *m-Dip*), 7.17–7.28 (m, 3H, CH *p-Dip* and CH 4-phenyl). $^{13}C[^1H]$ NMR (76 MHz, Acetonitrile- d_3 , 25°C) δ 23.45 (CH_3 *iPr*), 25.47 (CH_3 *iPr*), 28.56 (CH *iPr*), 49.58 (CH_2 imid), 53.66 (CH_2 linker), 55.00 (CH_2 imid), 124.80 (CH 4-phenyl), 125.03 (CH *m-Dip*), 125.96 (CH 3,5-phenyl), 130.06 (CH 1-phenyl), 130.37 (C

2,6-phenyl), 135.12 (CH *p*-Dip), 137.40 (C *o*-Dip), 147.47 (C *ipso*-Dip), 205.68 (dd, $^1J_{\text{CAG}} = 171$ Hz, $^1J_{\text{CAG}} = 197$ Hz, C carbene). FAB⁺ m/z [C₃₈H₅₂AgN₄]⁺ = 671.3081 (calc'd = 671.3083).

Transition Metal Complexes

[1,3-phenylene] bis(methylene) bis[1-(mesityl) dihydroimidazol-2-ylidene] bis[(η⁴-1,5-cyclooctadiene) iridium(I) chloride] 6. The silver salt [5a][PF₆] was generated via the above procedure from [4a][PF₆] (0.178 g, 0.231 mmol) and silver oxide (0.080 g, 0.345 mmol). The filtered reaction mixture was then added dropwise to a Schlenk flask charged with [Ir(μ-Cl)(cod)]₂ (0.155 g, 0.231 mmol) and stirred at 60°C for 18 h in the absence of light. The reaction mixture was filtered and crystals were obtained by slow evaporation to give compound **6**. Yield: 0.118 g (44%). m.p. = 194.3–195.2°C. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C): δ 1.17–1.23 (m, 2H CH₂ cod), 1.29–1.40 (m, 4H CH₂ cod), 1.43–1.49 (m, 4H CH₂ cod), 1.58–1.66 (m, 2H CH₂ cod), 1.88–2.02 (m, 4H CH₂ cod), 2.16 (s, 3H CH₃ *o*-mesityl), 2.18 (s, 3H CH₃ *o*-mesityl), 2.28 (s, 6H CH₃ *p*-mesityl), 2.40 (s, 3H CH₃ *o*-mesityl), 2.41 (s, 3H CH₃ *o*-mesityl), 2.87–2.93 (m, 2H CH₂ cod), 3.21–3.24 (m, 2H CH₂ cod), 3.48–3.86 (m, 8H CH imid), 4.03–4.06 (m, 2H CH₂ cod), 4.20–4.22 (m, 2H CH₂ cod), 5.32–5.44 (m, 4H CH₂ linker), 6.97 (s, 2H CH mesityl), 6.98 (s, 2H CH mesityl), 7.45–7.50 (m, 3H CH phenyl), 7.65 (s, 1H, phenyl). ¹³C[¹H] NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ 18.38 (CH₃ *o*-mesityl), 19.70 (CH₃ *o*-mesityl) 21.08 (CH₃ *p*-mesityl), 28.55 (CH₂ cod), 29.31 (CH₂ cod), 32.68 (CH₂ cod), 34.13 (CH₂ cod), 48.50 (CH₂ imid), 50.74 (CH cod), 51.79 (CH₂ imid), 52.10 (CH cod), 54.56 (CH₂ linker), 81.93 (CH cod), 82.73 (CH cod), 127.66 (CH 2-phenyl) 128.72 (CH 4,6-phenyl), 129.26 (CH 5-phenyl) 129.62 (CH mesityl), 135.64 (C *p*-mesityl), 136.40 (C *o*-mesityl) 137.42 (C 1,3-phenyl) 137.55 (C *ipso*-mesityl), 205.99 (C carbene). Only low resolution data could be obtained using FAB⁺ (acetonitrile) with the molecular ion peak apparent at m/z [C₄₈H₆₂Cl₂Ir₂N₄]⁺ = 1150 and the fragmentation peak [C₄₈H₆₂Cl₁Ir₂N₄]⁺ = 1115. This is because of the insolubility of the complex in all solvents aside from DMSO, which is insufficiently volatile for use in FAB⁺.

[[1,3-phenylene] bis(methylene) [1-(mesityl) dihydroimidazolium] [3-(mesityl) dihydroimidazol-2-ylidene] (η⁴-1,5-cyclooctadiene) iridium(I) Chloride hexafluorophosphate 7. Solid [4a][PF₆] (0.100 g, 0.12 mmol), [Ir(μ-Cl)(cod)]₂ (0.040 g, 0.06 mmol), and triethylamine (0.014 g, 0.14 mmol) were stirred in acetonitrile (10 mL) at 60°C for 24 h. The suspension was then filtered, and the solvent was removed in vacuo. The mixture was purified by column chromatography on silica gel (1 : 1 DCM/acetone). Yield: 0.016 g (14%). m.p. = 174.7–175.9°C. ¹H NMR (500 MHz, Acetonitrile-*d*₃, 25 °C): δ 0.78–0.90 (m, 2H, CH₂ cod), 1.32–1.36 (m, 2H, CH₂ cod), 1.62–1.70 (m, 2H, CH₂ cod), 1.82–1.89 (m, 2H, CH₂ cod), 2.12 (s, 3H, CH₃ mesityl) 2.22 (s, 3H, CH₃ mesityl) 2.25 (s, 3H, CH₃ mesityl) 2.39 (s, 3H, CH₃ mesityl) 2.77–2.80 (m, 1H, CH₂ cod), 3.11–3.19 (m, 2H, CH₂ cod), 3.11–3.19 (m, 2H, CH₂ imid), 3.41–3.55 (m, 2H, CH₂ imid), 3.70–3.74 (m, 2H, CH₂ imid), 4.02–4.07 (m, 2H, CH₂ imid), 4.12–4.18 (m, 2H, CH cod), 4.26–4.29 (m, 1H, CH cod), 4.57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 15.03$ Hz, 1H, CH₂ linker), 4.75 (d, $^3J_{\text{HH}} = 14.91$ Hz, 1H, CH₂ linker), 4.89 (d, $^3J_{\text{HH}} = 14.91$ Hz, 1H, CH₂ linker), 6.20 (d,

$^3J_{\text{HH}} = 15.03$ Hz, 1H, CH₂ linker), 6.83 (s, 1H, CH *m*-mesityl), 6.85 (s, 2H, CH *m*-mesityl), 6.89 (s, 1H, CH *m*-mesityl), 7.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.54$ Hz, 1H, CH phenyl), 7.34 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.54$ Hz, 1H, CH 4-phenyl), 7.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.91$ Hz, 1H, CH phenyl), 7.80 (s, 1H, CH 1-phenyl), 7.98 (s, 1H CH 2-imid) ¹³C[¹H] NMR (126 MHz Acetonitrile-*d*₃, 25 °C) δ 17.14 (CH₃ *o*-mesityl), 18.64 (CH₃ *o*-mesityl), 20.00 (CH₃ *p*-mesityl), 26.85 (CH₂ cod), 28.84 (CH₂ cod), 30.69 (CH₂ cod), 33.87 (CH₂ cod), 46.44 (CH₂ imid), 47.06 (CH₂ imid), 47.74 (CH₂ linker), 49.93 (CH₂ imid), 50.16 (CH cod), 51.18 (CH₂ imid), 51.47 (CH cod), 53.55 (CH₂ linker), 82.53 (CH cod), 83.79 (CH cod), 127.31 (CH phenyl), 127.42 (CH phenyl), 128.06 (CH phenyl), 128.45 (CH phenyl) 128.69 (CH phenyl) 128.96 (CH phenyl), 129.32 (CH mesityl), 131.69 (C mesityl), 133.75 (C mesityl), 134.80 (C mesityl), 136.59 (C mesityl), 136.70 (C mesityl), 136.85 (C *ipso*-mesityl), 139.41 (C *ipso*-mesityl), 157.03 (CH imid), 206.16 (C carbene). FAB⁺ m/z [C₄₀H₅₁ClIrN₄]⁺ = 815.3426 (calc'd = 815.3431).

Reaction with Zr(NMe₂)₄

1,3-bis [(3-(2,6-diisopropylphenyl)-2-(trichloromethyl) imidazolidine-1-yl)methyl] benzene 8. The proligand [4b][PF₆] (30 mg, 0.035 mmol) was weighed into a Schlenk flask with a magnetic stir bar. In a glove box Zr(NMe₂)₄ (19 mg, 0.07 mmol) was added and, to the stirring mixture of solids was added chloroform (2 ml). The solution immediately turned pale yellow and was allowed to stir for 12 hours. A solid white precipitate was filtered off and the volatiles were removed under vacuum to give a white solid. ¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*, 25°C) δ 1.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, CH₃ *iPr*) 1.20 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 12H, CH₃ *iPr*), 1.34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6H, CH₃ *iPr*), 2.83–3.04 (m, 4H, CH *iPr*), 3.22 (td, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$, 5.3 Hz, 2H, CH₂ imid), 3.39–3.54 (m, 2H, CH₂ imid), 3.70–3.86 (m, 4H, CH₂ imid), 4.10 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 14.1$, 6.3 Hz, 2H, CH₂ linker), 4.71 (d, $^3J_{\text{HH}} = 14.1$ Hz, 2H, CH₂ linker), 4.77 (s, 2H, CH(CCl₃)), 7.05 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, 1.9 Hz, 4H, CH dip), 7.10–7.19 (m, 2H, CH dip), 7.31 (m, 3H, CH aryl), 7.58 (s, 1H, CH aryl). ¹³C[¹H] NMR (76 MHz, Chloroform-*d*, 25°C) δ 23.67 (d, $J = 35.6$ Hz, CH *iPr*), 25.87 (d, $J = 48.9$ Hz, CH₃ *iPr*), 28.22 (d, $J = 23.2$ Hz, CH *iPr*), 52.95 (d, $J = 5.3$ Hz, CH₂ imid), 55.14 (d, $J = 3.8$ Hz, CH₂ imid), 61.79 (CH₂ linker), 96.12 (d, $J = 7.0$ Hz, CH(CCl₃)), 124.48 (d, $J = 25.6$ Hz, CH aryl), 108.05 (CCl₃), 126.89 (d, $J = 12.3$ Hz, CH aryl), 127.04 (CH aryl), 127.54 (d, $J = 26.0$ Hz, CH aryl), 128.63 (CH aryl), 139.91 (d, $J = 1.9$ Hz, C aryl), 143.09 (d, $J = 2.8$ Hz, C aryl), 145.09 (C aryl), 150.27 (C aryl).

X-ray crystallographic structures

Details concerning the resolution of the crystal structures for compounds [3a][Br], [3b][Br], [4b][PF₆] and **6** can be found in the supplementary material. Additionally, the Crystallographic Information Files (CIFs) have been deposited at the CCDC with the identifiers 1851163, 1851164, 1851165, and 1851166. These files can be accessed free of charge at <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>.

Conclusions

A new proligand featuring two saturated NHC moieties linked by a flexible meta-xylyl group has been synthesized in a straightforward, high yield manner. This proligand completes the set of aromatic-linked sNHC systems. The unique donor and acceptor properties of the sNHC can be useful to tune the electronic properties of the metal center, however, a simple and effective process for generating pincer systems of this ligand are still required and remains an active area of research in our group. The two carbene centers can be easily deprotonated to generate the silver complex, which has been shown to undergo transmetalation to form the bis-iridium complex, which is also accessible by in situ deprotonation using weak bases such as cesium carbonate. Even these systems point to potential applications either in medicinal chemistry (silver salts), bimetallic catalysis and possibly heterobimetallic complexes. Finally, the proligand undergoes reaction with $Zr(NMe_2)_4$ to form the chloroform solvent adduct or the dimethylamide adduct. This ability to form sp^3 carbon centers via insertion or addition is a direct result of the increased σ -donor and π -acceptor properties of the sNHCs.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This work was funded by a Ciencias Basica grant from CONACYT Mexico (Project: 252344) and the IQ-UNAM. The authors acknowledge the valuable contributions of LURMN, the high field NMR facility at the IQ-UNAM, which has been funded by CONACYT Mexico (Project: 0224747) and UNAM. Thanks are also given to M. en C. Alejandra Núñez Pineda of the Laboratorio de Análisis Térmico y Análisis Elemental CCIQS UAEM-UNAM for performing the elemental analysis. Thanks are also given to Steven Fisher of the University of California, Riverside for taking the APCI/ESI⁺ HRMS.

Notes and references

- (a) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï and G. Bertrand, *Chem. Rev.*, 1999, **100**, 39-92; (b) M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup and G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, **56**, 10046-10068; (c) M. Melaimi, M. Soleilhavoup and G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 8810-8849; (d) S. P. Nolan, *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, 2006; (e) F. E. Hahn and M. C. Jahnke, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 3122-3172; (f) L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Lapponnaz and V. César, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 2705-2733; (g) J. P. Moerdyk and C. W. Bielawski, in *Contemporary Carbene Chemistry*, ed. R. A. Moss, M. P. Doyle, John Wiley & Sons, Inc, 2013, pp. 40-74; (h) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler and F. Glorius, *Nature*, 2014, **510**, 485-496.
- (a) M. Poyatos, J. A. Mata and E. Peris, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3677-3707; (b) V. Charra, P. de Frémont and P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **341**, 53-176; (c) J. A. Mata, M. Poyatos and E. Peris, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 841-859; (d) E. Peris and R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 2239-2246; (e) D. Pugh and A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 610-641; (f) R. E. Andrew, L. Gonzalez-Sebastian and A. B. Chaplin, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 1299-1305.
- A. J. Arduengo, J. R. Goerlich and W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 11027-11028.
- M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee and R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 953-956.
- C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, 1977, **77**, 313-348.
- R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff and S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2485-2495.
- (a) O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin and G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 2939-2943; (b) Su and H. Plenio, *Chem. Commun.*, 2005, 5417-5419; (c) A. M. Magill, K. J. Cavell and B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 8717-8724; (d) A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo and S. P. Nolan, *Organometallics*, 2003, **22**, 4322-4326.
- M. Asay, M. Quezada-Mirieli, J. R. Ochoa-Sanfelice and D. Martinez-Otero, *J. Organomet. Chem.*, 2018, **859**, 10-17.
- C. J. Moulton and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 1020-1024.
- D. Morales-Morales, C. Grause, K. Kasaoka, R. o. Redón, R. E. Cramer and C. M. Jensen, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **300-302**, 958-963.
- (a) M. Asay and D. Morales-Morales, in *The Privileged Pincer-Metal Platform: Coordination Chemistry & Applications*, eds. G. van Koten and R. A. Gossage, Springer International Publishing, 2016, vol. 54, ch. 135, pp. 239-268; (b) M. Asay and D. Morales-Morales, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 17432-17447; (c) C. Gunanathan and D. Milstein, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 12024-12087; (d) J. Choi, A. H. R. MacArthur, M. Brookhart and A. S. Goldman, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 1761-1779; (e) *The Chemistry of Pincer Compounds*, ed. C. M. Jensen, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2007; (f) *Pincer Compounds*, ed. D. Morales-Morales, Elsevier, 2018.
- (a) S. Gründemann, M. Albrecht, J. A. Loch, J. W. Faller and R. H. Crabtree, *Organometallics*, 2001, **20**, 5485-5488; (b) A. M. Magill, D. S. McGuinness, K. J. Cavell, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, A. H. White and B. W. Skelton, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **617-618**, 546-560; (c) V. C. Vargas, R. J. Rubio, T. K. Hollis and M. E. Salcido, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 4847-4849.
- (a) R. J. Rubio, G. T. S. Andavan, E. B. Bauer, T. K. Hollis, J. Cho, F. S. Tham and B. Donnadieu, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 5353-5364; (b) L. González-Sebastián and A. B. Chaplin, *Inorg. Chim. Acta*, 2017, **460**, 22-28.
- (a) E. M. Matson, G. Espinosa Martinez, A. D. Ibrahim, B. J. Jackson, J. A. Bertke and A. R. Fout, *Organometallics*, 2015, **34**, 399-407; (b) G. T. S. Andavan, E. B. Bauer, C. S. Letko, T. K. Hollis and F. S. Tham, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 5938-5947; (c) A. D. Ibrahim, K. Tokmic, M. R. Brennan, D. Kim, E. M. Matson, M. J. Nilges, J. A. Bertke and A. R. Fout, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 9805-9811; (d) A. R. Chianese, A. Mo, N. L. Lampland, R. L. Swartz and P. T. Bremer, *Organometallics*, 2010, **29**, 3019-3026; (e) A. A. Danopoulos, A. A. D. Tulloch, S. Winston, G. Eastham and M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.*, 2003, 1009-1015.
- M. Asay, in *Pincer Compounds*, Elsevier, 2018, ed. D. Morales-Morales, pp. 431-449.
- J. C. Garrison and W. J. Youngs, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3978-4008.
- (a) J. Cho, T. K. Hollis, T. R. Helgert and E. J. Valente, *Chem. Commun.*, 2008, 5001-5003; (b) E. B. Bauer, G. T. S. Andavan, T. K. Hollis, R. J. Rubio, J. Cho, G. R. Kuchenbeiser, T. R. Helgert, C. S. Letko and F. S. Tham, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 1175-1178; (c) X. Zhang, A. M. Wright, N. J. DeYonker, T. K.

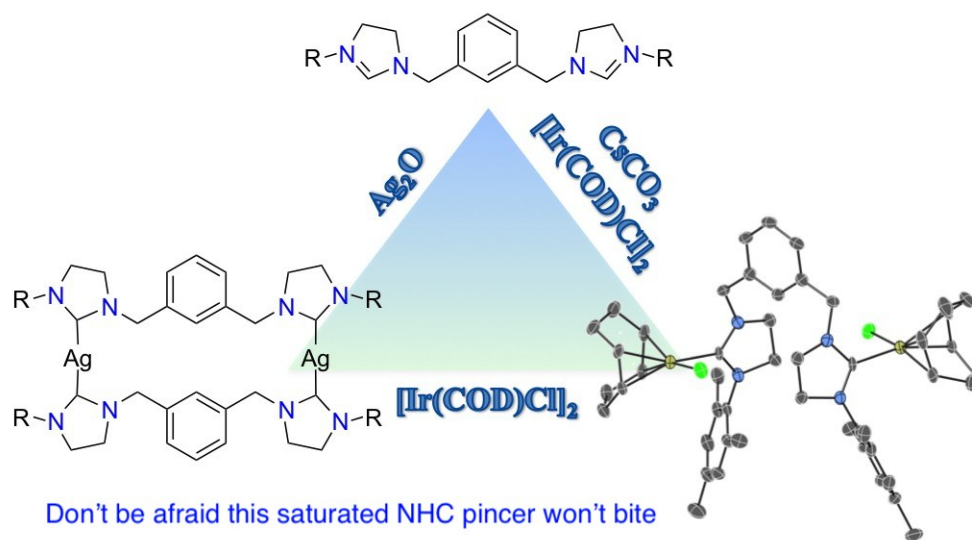
ARTICLE

Journal Name

- Hollis, N. I. Hammer, C. E. Webster and E. J. Valente, *Organometallics*, 2012, **31**, 1664-1672.
- 18 K. M. Schultz, K. I. Goldberg, D. G. Gusev and D. M. Heinekey, *Organometallics*, 2011, **30**, 1429-1437.
- 19 (a) M. Bessel, F. Rominger and B. F. Straub, *Synthesis*, 2010, **2010**, 1459-1466; (b) A. Paczal, A. C. Bényei and A. Kotschy, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 5969-5979.
- 20 (a) K. M. Hindi, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon and W. J. Youngs, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3859-3884; (b) L. Mercs and M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 1903-1912; (c) W. Liu and R. Gust, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **329**, 191-213; (d) M. Marinelli, C. Santini and M. Pellei, *Curr. Top. Med. Chem.*, 2016, **16**, 2995-3017; (e) L. Oehninger, R. Rubbiani and I. Ott, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 3269-3284; (f) A. Melaiye, R. S. Simons, A. Milsted, F. Pingitore, C. Wesdemiotis, C. A. Tessier and W. J. Youngs, *J. Med. Chem.*, 2004, **47**, 973-977.
- 21 D. Serra, P. Cao, J. Cabrera, R. Padilla, F. Rominger and M. Limbach, *Organometallics*, 2011, **30**, 1885-1895.
- 22 M. C. Haibach, C. Guan, D. Y. Wang, B. Li, N. Lease, A. M. Steffens, K. Krogh-Jespersen and A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 15062-15070.
- 23 (a) A. J. Arduengo, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall and T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 12742-12749; (b) A. J. Arduengo, J. C. Calabrese, F. Davidson, H. V. Rasika Dias, J. R. Goerlich, R. Krafczyk, W. J. Marshall, M. Tamm, R. Schmutzler, *Helv. Chim. Acta*, 1999, **82**, 2348-2364.
- 24 W. Hans-Werner and S. Eberhard, *Chem. Ber.*, 1961, **94**, 2389-2393.
- 25 S. Alejandra, C. Vanina and P. I. A., *J. Heterocycl. Chem.*, 1997, **34**, 709-716.

View Article Online
DOI: 10.1039/C8DT04181D

Dalton Transactions Accepted Manuscript



367x201mm (72 x 72 DPI)