



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Compuestos de 1,3-imidazoles funcionalizados con calcogenoeteres y ferrocenilos:
Síntesis y reacciones**

TESIS

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. RODARY DYMARCUZ GONZÁLEZ VILLA

TUTOR

**DR. PANKAJ SHARMA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO 2020

Jurado

Presidente

Dr. Verónica García Montalvo.

Facultad de Química, UNAM

Secretario

Dr. José Guadalupe López Cortés.

Instituto de Química, UNAM

Vocal

Dra. Teresa Mancilla Percino.

CINVESTAV, IPN

Vocal

Dr. José Guillermo Penieres Carrillo.

FES-Cuautitlan, UNAM

Vocal

Dra. Elizabeth Gómez Pérez.

Instituto de Química, UNAM

Sustentante

Tutor

Q. Rodary Dymarcuz González Villa

Dr. Pankaj Sharma



El presente trabajo se realizó en el laboratorio 2 del departamento de Química Inorgánica del Instituto de química (IQ) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) bajo la tutela del Dr. Pankaj Sharma y con el apoyo de la beca **915760** otorgada por el Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y con el apoyo del proyecto PAPIIT **IN208218** y **IN209020** concedido por DGAPA.

Esta Tesis fue expuesta en modalidad cartel en el Simposio interno del Instituto de Química llevado a cabo del 19 al 21 de junio del 2019 en la ciudad de México.

Agradecimientos

Debo agradecer de manera especial y sincera al Dr. Pankaj Sharma por aceptarme para realizar la tesis de maestría bajo su dirección. Su apoyo, guía y confianza han sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de este trabajo sino también para mi formación. Muchas gracias.

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

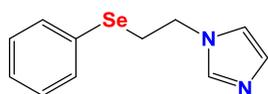
Se agradece al personal técnico del Instituto de Química de la UNAM, por las facilidades brindadas.

A mis amigos Claudia y Bertin quienes guiaron con gran habilidad cada uno de mis pasos por la maestría. Gracias por sus valiosos consejos y sugerencias, por esas tardes de trabajo, risas y buena música y sobre todo por permitirme aprender de ustedes.

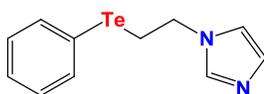
ABREVIATURAS

Fc:	Ferroceno
Me:	Metilo
Ph:	Fenilo
CDCL₃:	Cloroformo deuterado
CD₃COCD₃:	Acetona deuterada
°C:	Grados Celsius
Rt	Temperatura ambiente.
HPLC:	Cromatografía líquida de alta eficacia
ppm:	Partes por millón
EM	Espectrometría de masas
FAB:	Bombardeo con átomos rápidos
DART:	Análisis directo en tiempo real
HRMS:	Espectrometría de masas de alta resolución
<i>m/z</i>:	Relación masa carga
RMN:	Resonancia magnética nuclear
Hz:	Hertz
δ:	Desplazamiento químico
<i>J</i>:	Constante de acoplamiento
<i>s</i>	Simple
<i>d</i>	Doble
<i>dd</i>	Doble de dobles
<i>t</i>	Triple
<i>m</i>	Múltiple
COSY:	Espectroscopía de correlación H-H (CORrelated SpectroscopY)
HSQC:	Heteronuclear Simple Quantum Coherence
HMBC:	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
NOESY:	NOE SpectroscopY
ORTEP	Programa de diagrama de elipsoide de la Oak Ridge

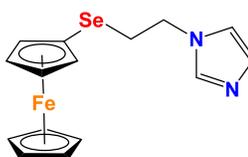
INDICE DE COMPUESTOS



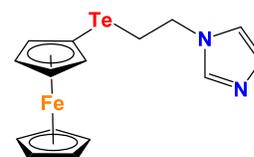
1a



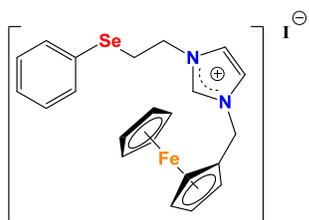
1b



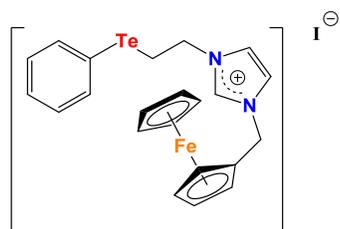
1c



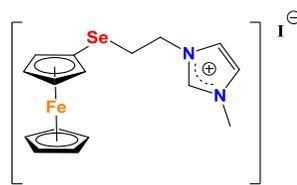
1d



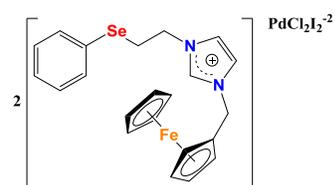
2a



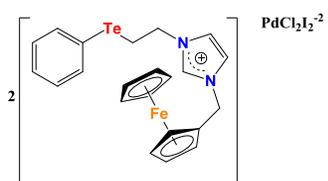
2b



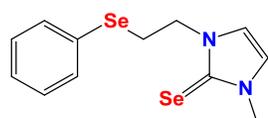
2c



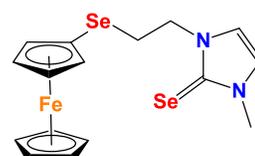
3a



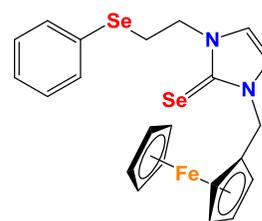
3b



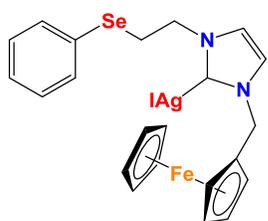
4a



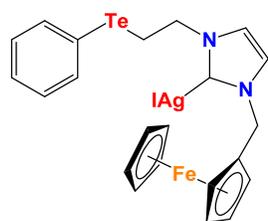
4b



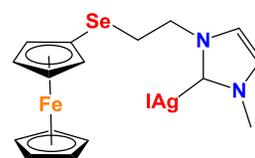
4c



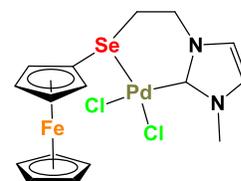
5a



5b



5c



6a

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1. Ferroceno	3
2.1.1. Propiedades estructurales	4
2.1.2. Propiedaes electrónicas	5
2.1.3. Reactividad.....	5
2.2 Carbenos	7
2.2.1 Carbenos <i>N</i> -heterocíclicos	8
2.2.2. Formación de complejos Ag(NHC)	10
2.2.3. Transmetalación.....	11
2.2.4. Carbenos funcionalizados	13
2.3. Organoselenio	13
2.3.1. Síntesis de compuestos organoselénicos nucleofílicos	14
2.3.2. Selenocarbonilos.....	16
2.3.3. Métodos Preparativos.....	17
3. HIPÓTESIS.....	19
4. OBJETIVOS	20
Objetivo general.....	20
Objetivos particulares.	20
5. PARTE EXPERIMENTAL	21
5.1. Procedimiento general en la síntesis de los precursores (Ph/Fc)(Se/Te)EtIm (1a-d)	22
5.1.1 Síntesis de 1-(2-(fenilselenil)etil)imidazol (1a).....	23
5.1.2 Sintesis de 1-(2-(fenilteluril)etil)imidazol (1b).	23
5.1.3 Síntesis de 1-(2-(ferrocenilselenil)etil)imidazol (1c).	23
5.1.4 Síntesis de 1-(2-(ferrocenilteluril)etil)imidazol (1d).....	24
5.2. Procedimiento general para la síntesis de ligantes [Ph(Se/Te)EtImCH ₂ Fc][I]	24
5.2.1 Síntesis de ioduro de 3-ferrocenilmetil-1-(2-(fenilselenil)etil)imidazolio (2a).....	25
5.2.2 Síntesis de ioduro de 3-ferrocenilmetil-1-(2-(fenilteluril)etil)imidazolio (2b).	25
5.2.3 Síntesis de ioduro de 3-metil-1-(2-(fenilselenil)etil)imidazolio (2c).	26
5.3. Procedimiento general para la síntesis de complejos de paladio [PhSeEtImCH ₂ Fc] ₂ [PdI ₂ Cl ₂].	26

5.3.1 Síntesis de diclorodiyodopaladato de 3-ferrocenilmetil-1-(2-(fenilselenil)etil)imidazolio (3a).....	26
5.3.2 Síntesis de diclorodiyodopaladato de 3-ferrocenilmetil-1-(2-(fenilteluril)etil)imidazolio (3b).....	27
5.4. Procedimiento general para la síntesis de Ph/FcSe ₂ EtImCH ₃	28
5.4.1 Síntesis de 3-metil-1-(2-fenilselenil)etilimidazolin-2-selenona (4a)	28
5.4.2 Síntesis de 3-metil-1-(2-ferrocenilselenil)etilimidazolin-2-selenona (4b)	28
5.4.3 Síntesis de 3-ferrocenilmetil-1-(2-fenilselenil)etilimidazolin-2-selenona (4c).....	29
5.5. Síntesis general para los complejos de plata Ph(Se/Te)EtImCH ₂ FcAgI	29
5.5.1 Síntesis de ioduro de 3-ferrocenilmetil-1-(2-(fenilselenil)etil)imidazolin-2-plata(I) (5a). 30	
5.5.2 Síntesis de ioduro de 3-ferrocenilmetil-1-(2-(fenilteluril)etil)imidazolin-2-plata(I) (5b) . 30	
5.5.3 Síntesis de ioduro de 3-metil-1-(2-(ferrocenilselenil)etil)imidazolin-2-plata(I) (5c).....	31
5.6. Síntesis del complejos de paladio 5,5-dicloro-4-ferrocenil-7-metil-1,7-diaza-5-palada-4-selenabicyclo[4,3,0]-8-noneno [PdCl ₂ (FcSeEtImCH ₃)]. (6a)	31
6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	33
6.1. Consideraciones previas	33
6.2. Precursores de imidazol monosustituido	33
6.3. Sales de yoduro de imidazolio	39
6.4. Complejos iónicos de paladio	48
6.5. Selenocarbonilos.....	49
6.6. Complejos de plata	59
6.7. Complejo de paladio 5,5-dicloro-4-ferrocenil-7-metil-1,7-diaza-5-palada-4-selenabicyclo[4,3,0]-8-noneno 6a.	63
7. CONCLUSIONES	72
8. PERSPECTIVAS.....	74
9. REFERENCIAS.....	75
10. APENDICE.....	80
10.1. Espectros de RMN de los compuestos sintetizados	80

1. INTRODUCCIÓN

Los carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) y sus aductos de elementos del grupo principal han sido objeto de intensa investigación durante las últimas tres décadas en química de coordinación y en catálisis homogénea.¹⁻⁹ El gran interés de los NHC como ligantes se debe a su fácil accesibilidad, en comparación con las fosfinas clásicas, y a su capacidad de modulación de sus sustituyentes, modificando así sus propiedades electrónicas y estéricas.^{10,11} La funcionalización de los sustituyentes del anillo de imidazol con átomos donadores como el N, P, O¹²⁻¹⁶ y otros no tan explorados como el S y Se^{17,18} han generado una gran gama de ligantes bi- y tridentados los cuales se han reportado en los últimos años.

La presencia de grupos donadores con una predisposición conformacional libre en el carbeno NHC, propicia la formación de interacciones lábiles o hemilábiles, las cuales llegan a estabilizar intermediarios de reacción y así promueven transformaciones catalíticas mediante la generación de sitios de coordinación que conducen a la interacción con otros sustratos.¹⁹ La funcionalización del fragmento imidazólico con sustituyentes ferrocénlicos le otorga al carbeno NHC propiedades únicas.²⁰ Primeramente lo hace más estable, seguido de un incremento de sus propiedades electrónicas, esto se puede explicar gracias al impedimento estérico que produce el ferroceno y a su capacidad electrodonadora. En la literatura hay poca información relacionada a carbenos *N*-heterocíclicos cuya cadena cuenten con grupos donadores sustituidos con ferroceno y, hasta donde sabemos, no hay información disponible que se mencione sobre carbenos *N*-heterocíclicos sustituidos con ferrocenil calcogenuros, propiamente selenio y telurio, por lo que es interesante explorar esta área.

Recientemente, el uso de organocalcógenos más pesados como ligantes en química organometálica ha recibido especial atención en comparación con otros ligantes como los organofosforados, que suelen ser más tóxicos, además de ser más sensibles al aire y a la humedad. Por otro lado, los compuestos organocalcógenos han demostrado tener una mayor estabilidad térmica, esto es debido a la capacidad para generar interacciones intra- e

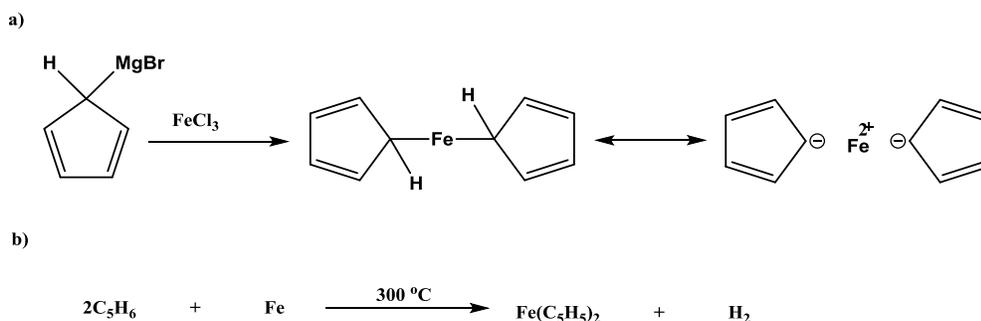
intermoleculares.^{21,22} En particular, los ligantes de organoselenio presentan un carácter donador similar a ligantes organofosforados, lo que los ha llevado a la síntesis de muchos complejos de metales de transición que sirven como catalizadores para una variedad de reacciones de acoplamiento cruzado.²³

La selección de un carbeno para un propósito específico requiere un conocimiento detallado de sus propiedades estereoelectrónicas. Recientemente han aparecido reportes sobre aductos de selenio con carbenos *N*-heterocíclicos (selenoureas o selenonas), los cuales han sido de utilidad para la determinación del carácter electrodonador de los ligantes NHC. Actualmente el parámetro electrónico de Tolman (TEP) es uno de los más empleados para elucidar las propiedades generales de los ligantes, sin embargo, este parámetro no proporciona información de la naturaleza σ donadora o π aceptora de los ligantes NHC.

2. ANTECEDENTES

2.1. Ferroceno

El 15 de diciembre de 1951 T. J. Kealy y P. L. Pauson sintetizaron por primera vez la molécula de ferroceno en un intento por formar el fulvaleno a partir de bromuro de ciclopentadienilmagnesio con cloruro de hierro (III). Si bien la reacción no procedió como se esperaba, se logró aislar un compuesto organometálico que formularon como un simple dialquilo (Esquema 1a); este compuesto mostró tener una elevada estabilidad térmica además de ser notablemente estable frente al oxígeno y humedad medioambiental.²⁴ De forma simultánea Miller, Tebboth y Tremaine sintetizaron la misma molécula en 1952.²⁵ (Esquema 1.b)



Esquema 1. a) Síntesis de Ferroceno de Kealy y Pauson; b) Síntesis de Miller et al.

Fischer, Wilkinson, y Woodward le dieron el nombre de Ferroceno. (Este nombre hace referencia a la semejanza que tiene esta molécula con respecto al benceno, esto es debido a que se demostró que tenía un carácter aromático). Ellos coincidieron en proponer la conocida estructura de tipo sándwich basándose en estudios de IR y de RX.^{26 27}

Estos estudios permitieron comprender de forma más precisa la unión metal-ligante, proponiéndose una forma de interacción entre los orbitales *d* del átomo metálico y los orbitales π del ciclopentadienilo. Su descubrimiento, así como la elucidación estructural y el conocimiento de sus propiedades químicas, es considerado por muchos como el inicio de la

química organometálica moderna. La molécula de ferroceno está constituida por un ion ferroso (Fe^{+2}) coordinado a dos anillos de ciclopentadienilo (Cp). Los orbitales de tipo d del (Fe^{+2}) se encuentran solapados con los orbitales π de los anillos Cp, formando así la típica estructura de tipo sándwich característica de esta molécula (Figura 1).

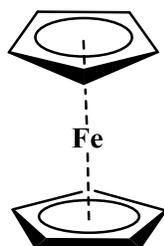


Figura 1. Estructura tipo sándwich del ferroceno.

2.1.1. Propiedades estructurales

Los ciclopentadienilos son un grupo cíclico de cinco átomos de carbono insaturados los cuales en el ferroceno se ubican paralelos y equidistantes al átomo de Fe y se encuentran separados uno del otro a una distancia de 3.32 Å. Adicionalmente, la distancia del enlace C-Fe es apenas de 2.04 Å. Los enlaces C-C en el anillo tienen la misma distancia, entre 1.423 y 1.440 Å. Los anillos de ciclopentadienilo del ferroceno pueden estar orientados de forma eclipsada D_{5h} o alternada D_{5d} y la barrera para energía rotacional es de apenas 3.8 KJ/mol, pero estudios teóricos han demostrado que la forma eclipsada es un poco más estable que la forma alternada (2.78 KJ/mol) ^[14](Figura 2).

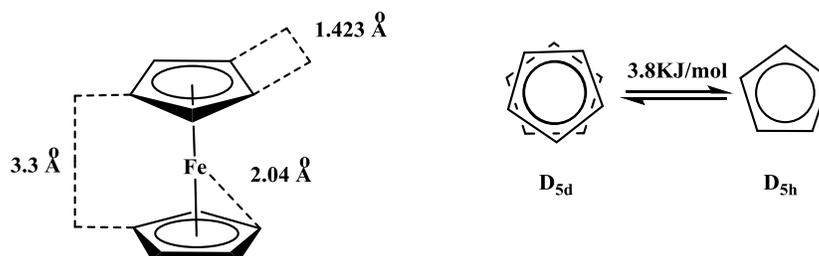
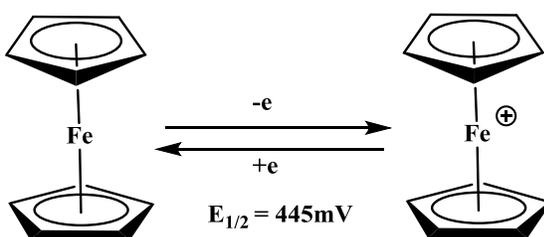


Figura 2. Distancias de enlace del Ferroceno. b) Estructura eclipsada y alternada del ferroceno

2.1.2. Propiedades electrónicas

En solución, el ferroceno se puede oxidar fácilmente en presencia de FeCl_3 , HNO_3 , Ag^+ y I_2 para generar un catión de color verde-azul en soluciones diluidas llamado ferrocinio o de color rojo sangre en soluciones concentradas, este proceso de oxidación se puede ver con más detalle en el Esquema 2.



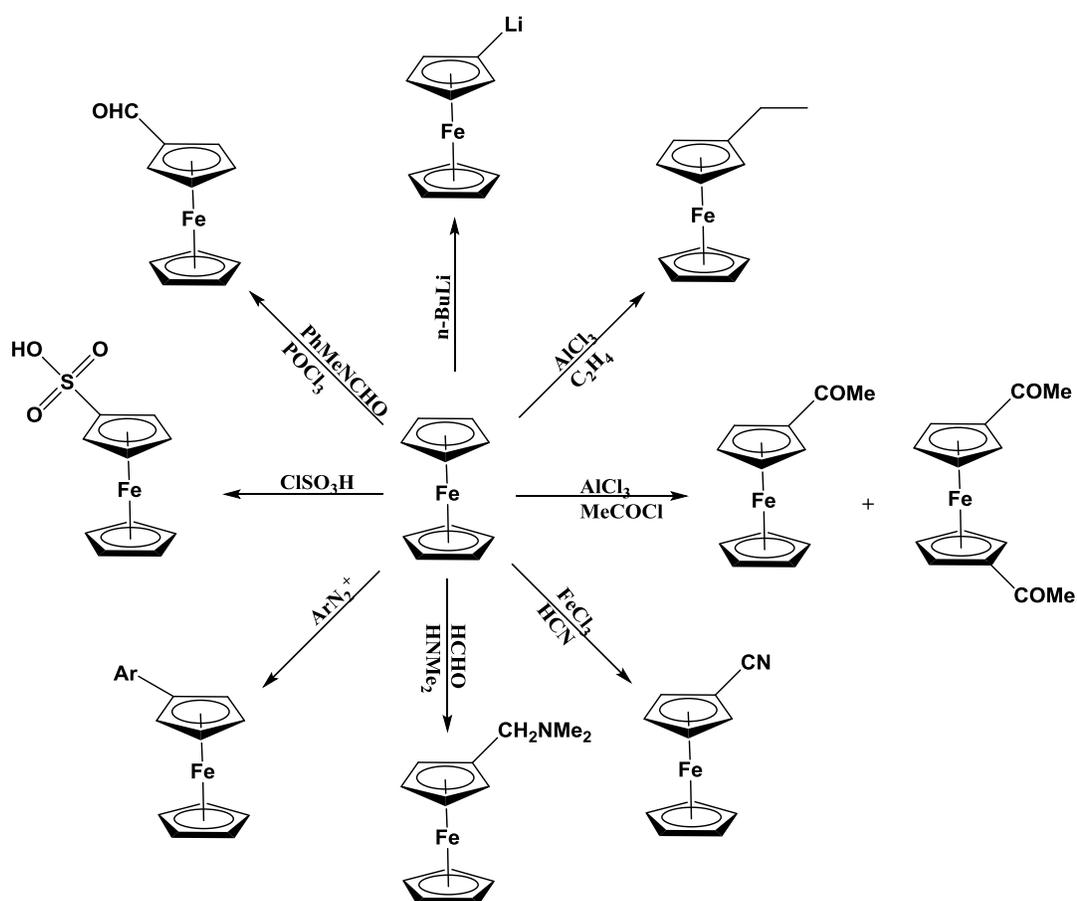
Esquema 2. Proceso de óxido-reducción del ferroceno.

En general, el ferrocinio es menos soluble que el ferroceno, pero ésta se puede incrementar dependiendo del contraión utilizado. Las sales de ferrocinio suelen emplearse como agentes oxidantes, debido a que el producto de reacción es fácil de separar de los iónicos.

El potencial redox puede verse afectado por la presencia de sustituyentes que estén presentes en el anillo de ciclopentadienilo. Así pues, grupos electroattractores modifican el potencial en dirección catódica, mientras que grupos electrodonadores lo harán en la dirección anódica. El ferroceno a menudo es utilizado como estándar interno para la calibración de potenciales redox en electroquímica no acuosa.

2.1.3. Reactividad

Como ya se mencionó con anterioridad, el ferroceno se comporta como un sistema aromático, por lo que la reactividad del ferroceno se puede predecir en términos de la aromaticidad del ciclopentadienilo. A continuación se muestran en el Esquema 3 algunas de las reacciones que puede tener el ferroceno con diferentes reactivos.



Esquema 3. Reacciones de sustitución electrofílica aromática del ferroceno.

El ferroceno bajo condiciones típicas de sustitución electrofílica aromática, es 10^6 veces más reactivo que un anillo bencénico,²⁸ esto se atribuye a que la densidad electrónica del anillo ciclopentadienilo es más alta que la que muestra el benceno, ya que la retrodonación de los orbitales *d* del hierro fortalecen el carácter electrodonador del Cp, esta tendencia es evidente en reacciones electrofílicas tales como la acilación de Friedel Crafts, la reacción de Vilsmeier para la introducción de grupos formilo o para la reacción de Mannich empleada para la introducción del grupo dimetilaminometilo.

Finalmente es importante destacar la estabilidad que muestra el ferroceno bajo condiciones drásticas de reacción (150 °C y 200 Atm), por lo que se puede emplear en un gran número de procesos sintéticos; estas características hacen del ferroceno una molécula muy versátil

2.2 Carbenos

Los carbenos son compuestos neutros divalentes en los que el átomo de carbono posee tan solo seis electrones en su capa de valencia. En su estado fundamental los dos electrones no compartidos pueden estar en el mismo orbital ya sea σ^2 o p^2_π con espines antiparalelos (lo que genera el estado singulete 1A_1) o en dos orbitales $\sigma^1 p^1_\pi$ diferentes con espines paralelos (lo que genera el estado triplete 3B_1) o antiparalelos en un estado excitado (lo que genera el estado triplete 1B_1) como se observa en la Figura 3.^{29,30}

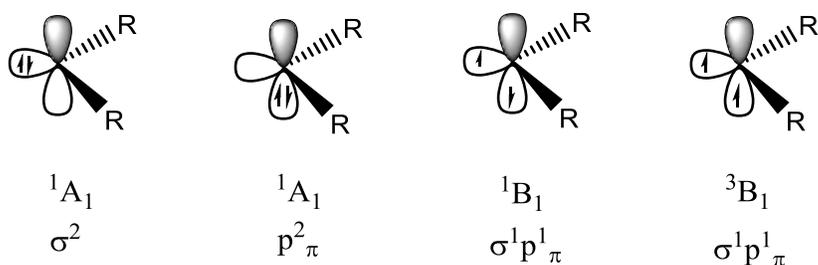


Figura 3. Configuraciones electrónicas de los carbenos.

Los carbenos pueden ser más estables ya sea como triplete o como singulete, dependiendo de los sustituyentes unidos al carbono carbénico. Los carbenos con sustituyentes que son electroattractores (O, N o S) serán a menudo más estables en estado singulete, mientras que los carbenos con hidrógeno o grupos alquilo son típicamente más estables en estado triplete.^{29,30}

De forma general se pueden definir a los carbenos en tres tipos diferentes, de Fischer, de Schrock, los cuales deben su nombre a los investigadores que trabajaron con ellos por primera vez, y los carbenos N-heterocíclicos que forman parte del grupo de diaminocarbenos cíclicos o carbenos de Arduengo, Figura 4.³⁰

Los carbenos de Fisher cuentan con un enlace de tipo σ al metal y un orbital π vacío, generalmente cuenta con al menos un sustituyente π donador que junto con la contribución π propia del metal estabilizarán al carbeno. Por otro lado, los carbenos de tipo Schrock tienden a estabilizarse mejor con metales de la primera serie de transición generalmente con estados

de oxidación altos, además muestra una mejor donación de densidad electrónica del orbital π lleno del carbeno hacia orbitales d vacíos del metal.^{29,30}

Con respecto a los carbenos de Arduengo, la estabilidad que presenta esta especie es debido a la donación π que se lleva a cabo desde los orbitales p de los átomos de nitrógeno adyacentes al orbital p vacío del carbeno. Esta donación π modera la reactividad electrofílica del carbeno, mientras que un efecto electrotractor vía enlace σ en el sistema N-C-N, ejercido por la electronegatividad de los átomos de nitrógeno, moderan la reactividad nucleofílica típica del carbeno.³¹

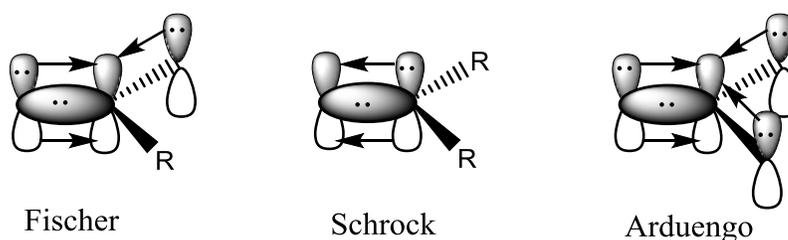


Figura 4. Diagrama de orbitales de carbenos tipo Fischer, Schrock y Arduengo.

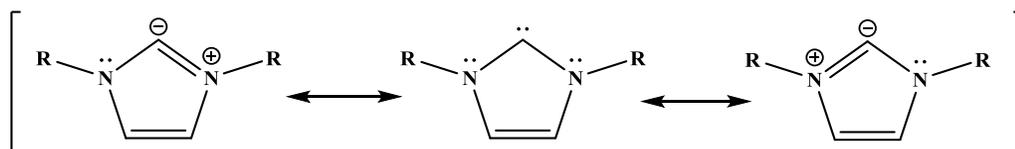
2.2.1 Carbenos N-heterocíclicos

Los carbenos N-heterocíclicos fueron investigados por primera vez por Wanzlick a principios de la década de 1960,³² poco después Wanzlick y Öfele describieron de forma independiente la primera aplicación de los NHCs como ligantes para complejos metálicos, esto en 1968.³³ Sin embargo, el campo de los ligantes carbénicos N-heterocíclicos en la química de los metales de transición permaneció inactivo hasta 1991 fecha en la cual Anthony J. Arduengo publicó un artículo sobre la extraordinaria estabilidad, aislamiento y consecuente caracterización del primer carbeno singulete libre.³⁴

Los carbenos de Arduengo están estabilizados por efectos electrónicos y por efectos estéricos. En primer lugar el blindaje estérico, dependiendo de los sustituyentes en posición 1 y 3 aumenta la vida útil del carbeno. En segundo lugar, y lo más importante, es que el carbeno

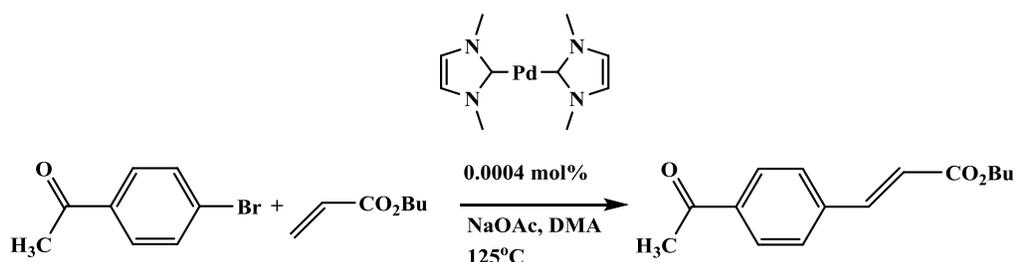
singulete se estabiliza mediante la interacción de su orbital p vacío con los pares de electrones no libres de los átomos de nitrógeno vecinos.

Mientras que los carbenos “tradicionales” son especies que generalmente se concideran como deficientes de electrones, los carbenos de Arduengo son compuestos nucleofílicos ricos en electrones, (la estructura resonante nos brinda una mejor comprensión de la estabilidad que presentan estas especies, Esquema 4).³⁵



Esquema 4. Estructuras resonantes para carbenos de Arduengo.

En años posteriores surgieron numerosos reportes de complejos empleando nuevos carbenos N-Heterocíclicos como ligantes y otros carbenos estables como los cíclicos. Este desarrollo fue impulsado por el trabajo pionero de Herman et al. quienes fueron los primeros en demostrar la actividad catalítica de los complejos carbénicos con metales de transición.³⁶ En su reporte inicial se demostró que los complejos NHCs con paladio son excelentes para llevar a cabo reacciones de tipo Heck, este tipo de compuestos tienen una alta actividad catalítica y una vida útil notablemente larga. Este hallazgo despertó la atención de numerosos grupos de investigación y surgieron numerosas aplicaciones para los carbenos N-heterocíclicos como imitadores de fosfinas en el área de catálisis.³⁷

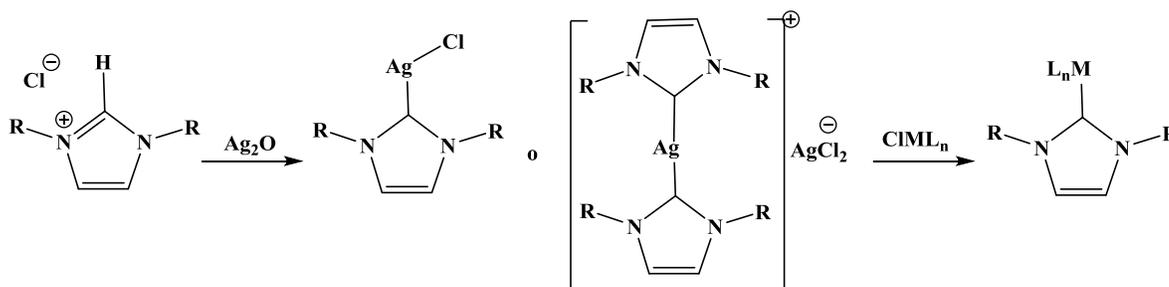


Esquema 5. Reacción de acoplamiento cruzado catalizada por un complejo Pd-NHC.

2.2.2. Formación de complejos Ag(NHC)

En 1998 Wang y Lin informaron que la labilidad del enlace Ag-NHC podría ser empleada en procesos de transferencia de carbenos. En su trabajo emplearon un complejo de benzimidazolideno de plata (I) como fuente de carbenos para la complejación con Pd y Au.³⁸ Desde entonces el número de publicaciones sobre complejos Ag(NHC) se incrementó considerablemente.³¹ El uso de complejos Ag(NHC) como reactivos de transferencia de carbenos proporcionan en muchos casos una forma conveniente para superar las dificultades derivadas del uso de bases fuertes. En la mayoría de los casos, estas reacciones de transmetalación pueden llevarse a cabo bajo condiciones normales de reacción y el proceso ha demostrado ser exitoso para una variedad muy amplia de metales como lo son Au, Cu, Ni, Pd, Pt, Rh y Ru.

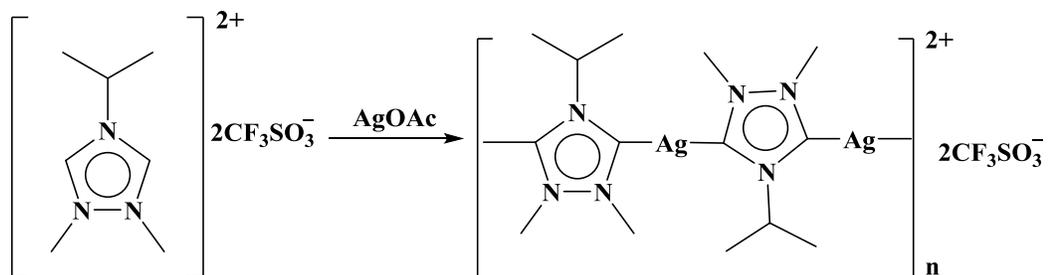
Típicamente, una sal de imidazol reacciona con Ag₂O para formar el complejo de plata mono o el di sustituido, posteriormente se agrega el cloruro del metal de interés. La labilidad del enlace Ag-NHC y la baja solubilidad del halogenuro de plata son la fuerza motriz de la reacción como se muestra en el Esquema 6.



Esquema 6. Reacción de transmetalación.

Durante la formación del complejo de plata, la reacción procede en condiciones muy suaves, a temperatura ambiente salvo ciertos casos en los que la sal de imidazolio esté estéricamente impedida. La desprotonación mediante el uso de base de plata ha sido el método más empleado en la síntesis de complejos N-Heterocíclicos de plata. Este procedimiento se puede lograr empleando una gran variedad de bases de plata como Ag₂O, Ag₂CO₃ o AgOAc, siendo

esta última la base empleada por Bertrand y colaboradores en la síntesis del primer polímero de Ag carbeno *N*-Heterocíclico. (Esquema 7)



Esquema 7. Carbeno de plata generado a partir de AgOAc.

2.2.3. Transmetalación

Algunos complejos de Ag(NHC) han encontrado aplicaciones en catálisis y como agentes antimicrobianos, pero la gran mayoría de estos complejos se preparan para llevar a cabo reacciones de transmetalación y así obtener nuevos complejos con metales de transición.³¹ Por lo tanto, es importante discutir algunos de los rasgos característicos involucrados en una reacción típica de transferencia de carbeno. Dependiendo de la naturaleza del agente de transferencia, así como de los precursores del complejo metálico receptor, se deben diferenciar algunas situaciones.

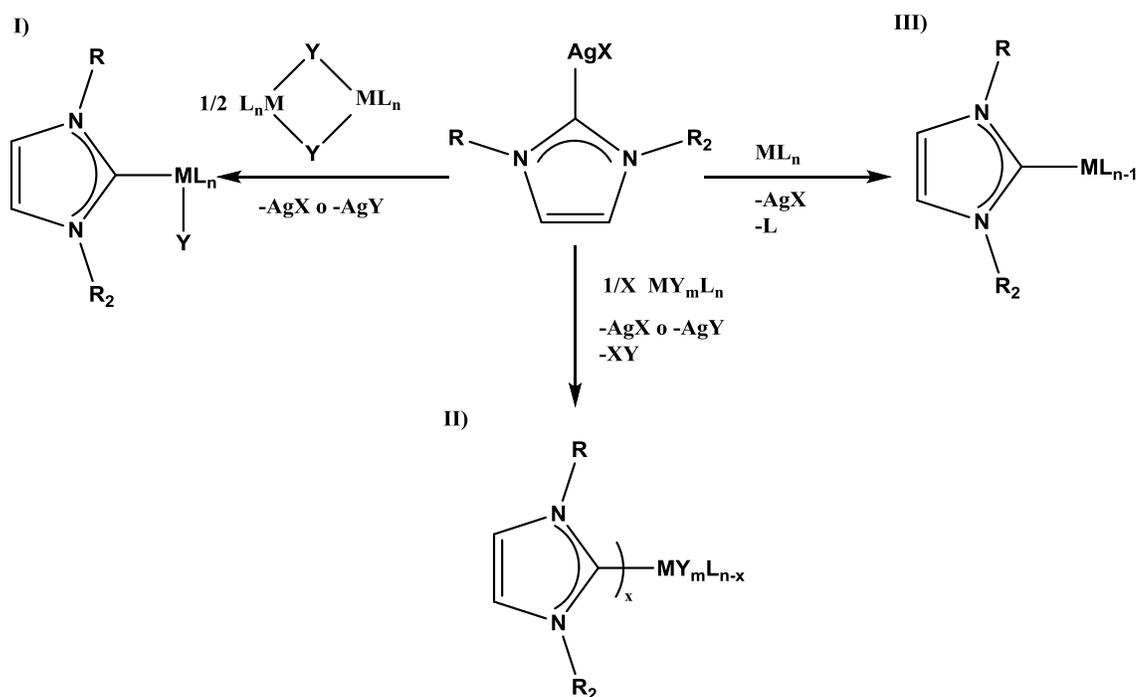
Si el complejo de plata contiene un ligante halogenuro, que en el caso más simple estará representado por la especie neutra [AgX(NHC)], donde X es el halogenuro, entonces la transferencia a otro metal suele ser sencilla. Aquí se pueden garantizar tres resultados posibles de reacción como se muestra en el Esquema 8.

I) Los complejos metálicos dinucleares con ligandos μ^2 -halogenuros [M₂(μ^2 -Y₂)L_n] son coordinadamente insaturados y por lo tanto precursores ideales. El carbeno transferido desde la plata puede participar en una simple reacción de escisión en puente, lo que da como resultado complejos monocarbeno estables y coordinados saturados, sin la necesidad de ninguna disociación de ligante adicional. En general este tipo de reacciones es tanto

entálpicamente como entrópicamente favorecida. Se prefiere usar el mismo ligante halogenuro tanto en el complejo de plata como en el complejo receptor del carbeno.

II) La transferencia de n equivalentes de $[AgX(NHC)]$ a un complejo saturado coordinadamente saturado de $[MY_mL_n]$, donde Y es un halogenuro terminal, puede conducir al reemplazo de los ligantes neutros más lábiles (L) por el mismo número (n) de (NHC) que resultan en complejos di- o poli-NHCs, dependiendo de la estequiometría empleada. La formación de nuevos y más fuertes enlaces metal-NHC contribuyen a una entalpia de reacción negativa que, junto con la precipitación de la sal de halogenuro de plata como subproducto, hace que la reacción sea muy favorable.

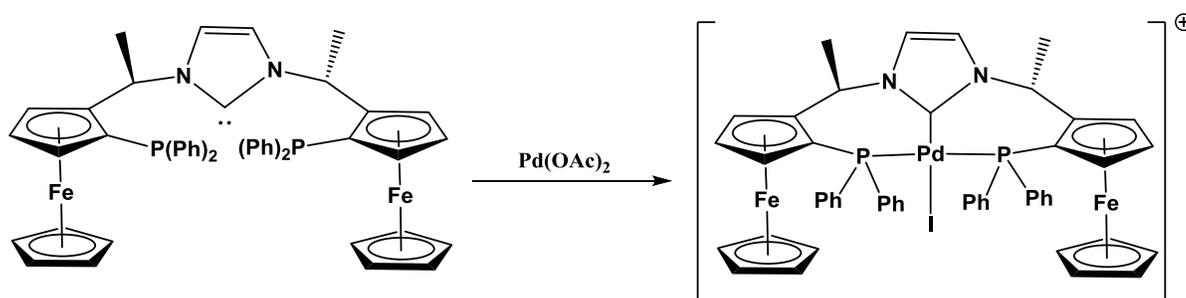
III) El último ejemplo solo implica un reemplazo 1:1 de un ligante neutro L con el carbeno que ocurre con la misma fuerza impulsora que en la ruta II.



Esquema 8. Posibles rutas a seguir, dependiendo de la naturaleza del agente de transferencia y del complejo metálico receptor.

2.2.4. Carbenos funcionalizados

Varios han sido los autores que han funcionalizado los carbenos con átomos de oxígeno, nitrógeno o di(aril/alquil)fosfinas en la o las cadenas laterales del imidazol, con la finalidad de formar quelatos y así aumentar la estabilidad de los complejos metal-carbeno. En el 2004 A. Togni reportó la síntesis del ligante carbénico PCP muy parecido a la trifosfina Pigifos, el cual se hace reaccionar con $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, generando un complejo catiónico de Pd con geometría cuadrado plano como se muestra en el *Esquema 9*.³⁹



Esquema 9. Reacción de metalación.

2.3. Organoselenio

Desde el descubrimiento de la eliminación de selenóxido a principios de la década de los 70s la química de los compuestos organoselénicos se ha desarrollado como una herramienta importante en la química orgánica sintética. Desde entonces se han introducido muchos reactivos organoselénicos diferentes y se han descrito reacciones quimio-, regio- y estereoselectivas, así como estereoespecíficas en diversas transformaciones sintéticas como selenilaciones, eliminaciones de selenóxidos y reordenamientos 2,3-sigmatrópicos empleando condiciones experimentales relativamente leves. En los últimos años los reactivos de organoselenio han recibido especial atención debido a sus diversas aplicaciones en catálisis.²³

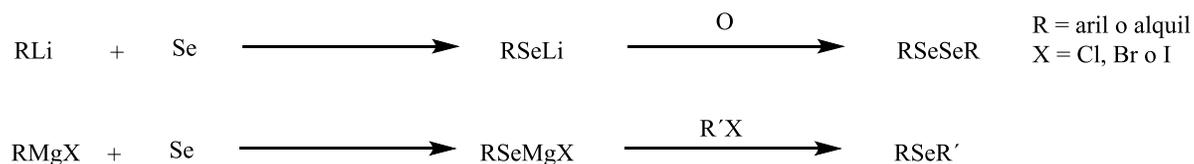
Los compuestos organoselénicos pueden funcionar como especies nucleofílicas, eletrofilicas o como radicalarias, para ser introducidos en otras moléculas orgánicas y una vez

incorporado puede convertirse directamente en diferentes grupos funcionales o puede emplearse para una mayor manipulación de la molécula.^{40,41}

2.3.1. Síntesis de compuestos organoselénicos nucleofílicos

La introducción nucleofílica del fragmento organoselénico a un compuesto orgánico es una estrategia muy común y fácil hacia la síntesis de tales compuestos, siendo los halogenuros y los epóxidos las especies orgánicas por excelencia empleadas como sustratos para dichas transformaciones.

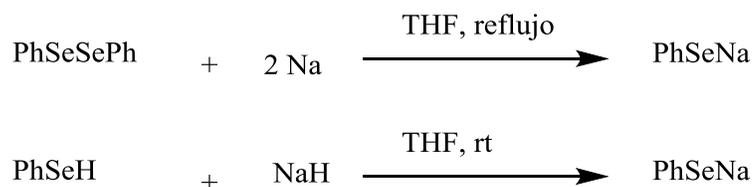
La inserción de selenio elemental en reactivos de aril- y alquillitio o reactivos de Grignard, es uno de los métodos más útiles y generales para la preparación de especies nucleofílicas de selenio. La reacción se usa generalmente para la síntesis de diferentes especies de diselenuros o selenuros como se muestra en el Esquema 10



Esquema 10. Reacción de inserción para la formación de selenio nucleofílico.

Sin embargo, las aplicaciones son limitadas debido a la alta reactividad de los reactivos que quedan en el seno de la reacción.

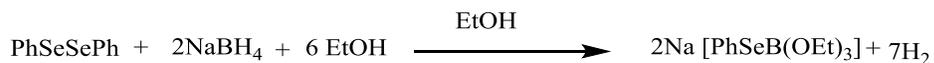
La reducción de difenildiselenio, empleando sodio metálico en reflujo de THF, produce grandes cantidades de fenilselenato de sodio, este compuesto también se puede generar al reducir fenilselenol con hidruro de sodio. Esquema 11



Esquema 11. Reacciones empleadas para la formación de selenuros de sodio.

Se pueden reducir dos equivalentes a su correspondiente selenato empleando dos equivalentes de hidruro alcalino (NaH, KH o LiH) en THF o en DMF. El rendimiento depende significativamente de la estructura del sustrato y las condiciones de reacción. En general la reactividad a los hidruros aumenta en el siguiente orden $\text{KH} > \text{NaH} > \text{LiH}$ y diarildiselenios se reducen más fácilmente que dialquildiselenios. Finalmente la reacción es más rápida en THF.^{40,41}

La reducción de difenildiselenio con borohidruro de sodio en alcohol (Esquema 12) es el método más común y fácil para preparar especies nucleofílicas de selenio. Durante la reacción se liberan grandes cantidades de hidrógeno molecular, seguida de la pérdida de color. Recientemente, la estructura real del complejo de selenio incoloro se ha caracterizado por Miyashita y colaboradores, quienes midieron el volumen de gas de hidrógeno generado para determinar la estequiometría de la reacción y caracterizaron la estructura del complejo inequívocamente por RMN de protón; dicho estudio mostró que se forma fenilseleno(trietoxiborato) de sodio. Este complejo es ligeramente menos nucleófilo en comparación con el anion selenato que se prepara usando metales alcalinos o hidruros metálicos.⁴²



Esquema 12. Reducción con borohidruro de sodio.

Diversos diselenuros también pueden reducirse fácilmente empleando borohidruro de sodio a las especies de selenio nucleófilas.

2.3.2. Selenocarbonilos

En principio, todos los átomos de oxígeno de todos los compuestos de tipo carbonilo se pueden reemplazar con átomos de selenio, pero la estabilidad y la reactividad de los compuestos selenocarbonilos resultantes dependen en gran medida de los sustituyentes alfa al carbono selenocarbonílico. Los compuestos selenocarbonílicos se pueden clasificar en cuatro tipos.

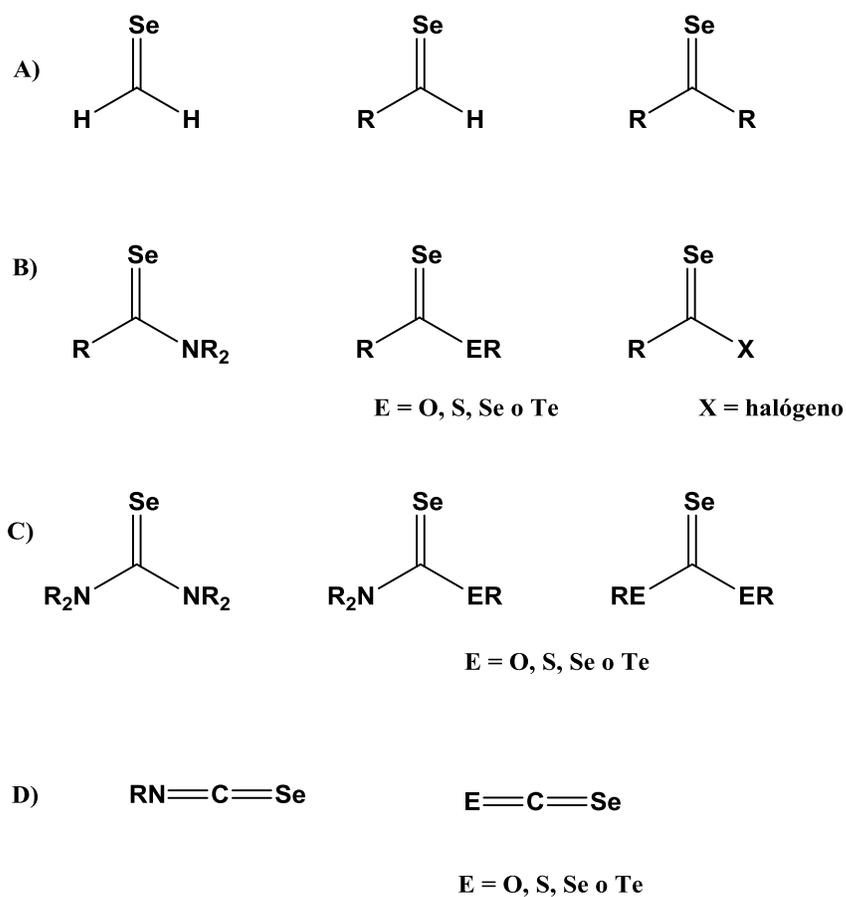
Esquema 13.

A) Los de esta categoría poseen como sustituyentes átomos de hidrógeno o carbono unidos al grupo selenocarbonílico, generando así selenoformaldehídos, selenoaldehídos y selenocetonas. Estos compuestos generalmente son muy inestables pero su generación y posterior reacción con dienos que conducen a reacciones de Diels-Alder, fue uno de los grandes tópicos en los últimos 15 años del siglo 20.⁴¹

B) Los compuestos que poseen un sustituyente que contiene un heteroátomo alfa al selenocarbonilo, generalmente nitrógeno, oxígeno o halógenos, estos últimos deben manipularse a bajas temperaturas. Este tipo de compuestos sigue siendo muy estudiado en la actualidad.⁴¹

C) En esta categoría, los dos sustituyentes unidos al grupo selenocarbonílico son heteroátomos, siendo generalmente nitrógeno, oxígeno o calcógenos. En este grupo destaca la selenourea, molécula que se ha utilizado para la preparación de heterociclos que contienen selenio y complejos metálicos, además de ser usada como una de las fuentes de selenio más empleadas en el campo de la química inorgánica.⁴¹

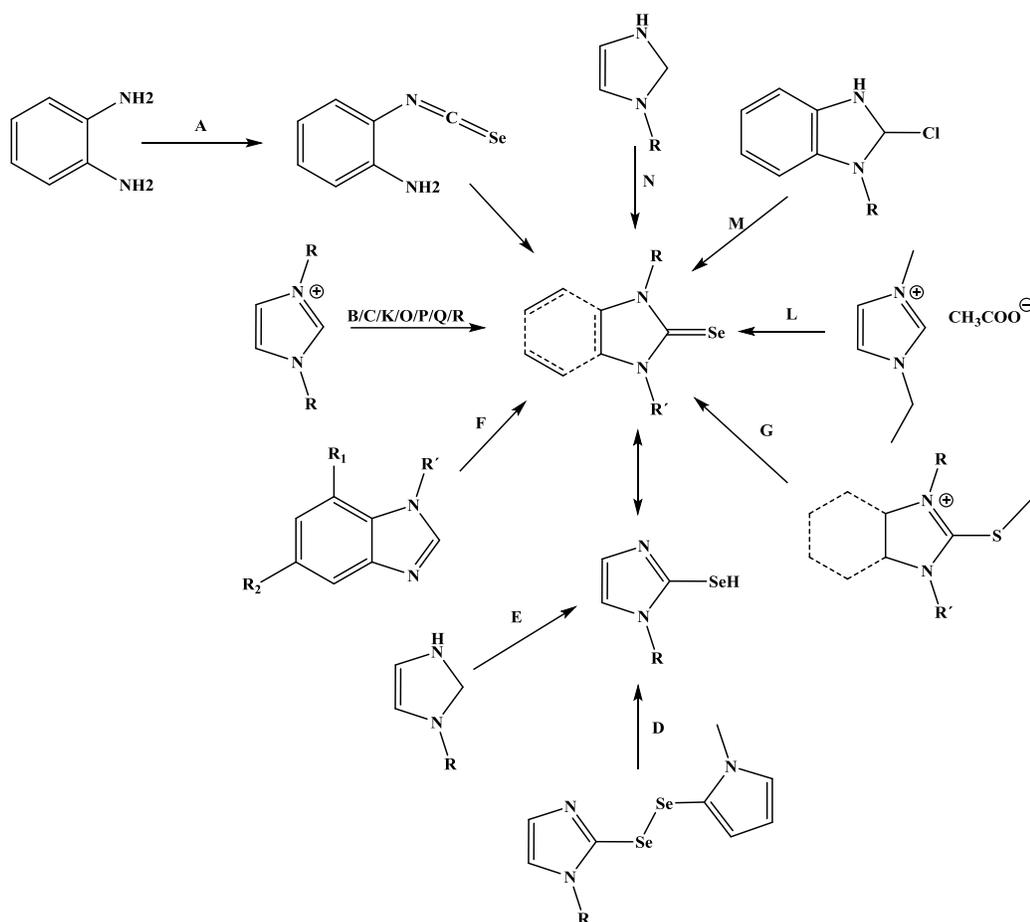
D) El átomo de carbono de este grupo tiene una configuración sp y un heteroátomo está unido a él (además del Se), entre los que destacan nitrógeno, oxígeno, azufre, selenio o telurio. Los isoselenocianatos son precursores clave para selenoureas y heretociclos que contengan selenio.⁴¹



Esquema 13. Tipos de selenonas.

2.3.3. Métodos Preparativos

Warner en 1963 reportó la síntesis de la primera selenona derivada de un carbeno *N*-heterocíclico; esta reacción se llevó a cabo empleando una solución de *o*-fenilendiamina y diselenuro de carbono en CCl_4 . La reacción produjo el 2-isoselenocianatoanilina. La reacción intramolecular entre el isoselenocianato y la amina producen la selenona.⁴³ Posteriormente, varios otros grupos de investigación han empleado enfoques diversos para la síntesis de selenonas, como se muestra en el Esquema 14.



Esquema 14. Várias rutas para la síntesis de selenonias: Reactivos y condiciones; A = CSe_2 , CCl_4 , refluxo; B = K_2CO_3 , MeOH, Se; C = KH, THF, Se; D = $NaBH_4$, H_2O ; E = $n-BuLi$, hexano, Se, ácido; F = K_2SeSO_3 , $H_2O+EtOH$; G = SeH ; H = $KSeCN$; I = $NH_2OH.HCl$; J = base; K = piridina, Se; L = Se, $70^\circ C$; M = $NaBH_4$, Se, EtOH, 5h. refluxo; N = Cianofenilacetileno, Se, CH_3CN , refluxo; O = $n-BuLi$, THF, Se; P = $t-BuOK$, THF, Se; Q = $t-BuOK$, THF, Na_2Se_2 ; R = $t-BuOK$, THF, Na_2Se .⁴⁴

Actualmente hay muchos reportes en los que han sido sintetizadas una gran cantidad de selenonias a partir de sales de imidazolio 1,3-disustituídos con selenio elemental en presencia de una base. El precursor imidazolio generalmente es preparado por dos rutas diferentes:

a) mediante sustitución nucleofílica de uno de los nitrógenos del imidazol, seguida de la formación de la sal cuaternaria de la posición N' .

b) Por reacciones multicomponente para la generación del heterociclo N,N' -disustituído.

3. HIPÓTESIS

Dado que es posible formar selenonas derivadas de carbenos *N*-heterocíclicos a partir de selenio elemental y K_2CO_3 , entonces será posible sintetizar, empleando dicha metodología, nuevas selenonas con grupos donadores que posean una predisposición conformacional libre en el carbeno *N*-heterocíclico.

Debido a que los carbenos NHC con sustituyentes fosforados son empleados como ligantes para la formación de complejos con metales de transición y, dada la naturaleza donadora que presenta el selenio la cual es similar al fósforo, entonces será factible sintetizar carbenos NHC con átomos de selenio como sustituyentes que sirvan como ligantes para la formación de complejos con metales de transición

La reacción de transmetalación usando complejos de $Ag(NHC)$ es utilizada para obtener derivados $Pd(NHC)$, por lo que es posible usar esta metodología para sintetizar nuevos complejos de Pd con grupos donadores que posean una predisposición conformacional libre en el carbeno *N*-heterocíclico.

4. OBJETIVOS

Objetivo general.

Estudiar la reactividad de las sales de azolio 1,3 disustituidas funcionalizadas con ferroceno y cadenas alquílicas que contengan selenio o telurio para la formación de selenonas, complejos de plata (I) y complejos de Pd (II).

Objetivos particulares.

- Diseñar una ruta sintética para la obtención de las sales de azolio 1,3-disustituidos, así como una metodología para su purificación y caracterización empleando técnicas espectroscópicas y espectrométricas.
- Sintetizar nuevas selenonas, a partir de las sales de azolio 1,3-disustituidas con selenio elemental.
- Estudiar la reactividad en reacciones de transmetalación de carbenos *N*-heterocíclicos de plata (I) provenientes de sales de azolio 1,3 disustituidas.
- Evaluar la formación de complejos de paladio (II) a partir de los complejos de plata (I) los cuales serán empleados como agentes de transferencia de la especie NHC.

5. PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos empleados durante las reacciones fueron de grado analítico (Merck y Aldrich). Los disolventes empleados en las reacciones y las purificaciones, tales como el tetrahidrofurano (THF), acetonitrilo, acetato de etilo y hexano, fueron secados antes de ser usados. El selenio y el telurio fueron previamente tratados con ácido acético concentrado para remover óxidos superficiales. El diferrocenildiselenio, diferrosenilditelurio⁴⁵ y el 1-(2-cloroetil)-1*H*-imidazol fueron sintetizados de acuerdo a lo reportado en la literatura.^{46,47} El seguimiento del avance de reacción se llevó a cabo por cromatografía de capa fina, sobre cromatofolios de silufol UV₂₅₄. La revelación de los cromatofolios se hizo mediante irradiación de luz UV en un intervalo de longitud de onda entre 365 y 254 nm. Todos los compuestos fueron purificados mediante cromatografía de columna usando silica gel (230:400 malla) u óxido de aluminio (150 malla) como fase estacionaria y empleando mezclas de hexano, acetato de etilo y acetonitrilo como eluyentes o bien, por diferencia de solubilidades. Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se obtuvieron los equipos Bruker Avance III (400MHz), Bruker Avance (300MHz) y Bruker Fourier (300 MHz); como disolventes se emplearon cloroformo-d₁ al 99.8%, acetona-d₆ y acetonitrilo d₃. Los valores de desplazamiento químico (δ) se expresan en ppm. Los espectros de masas fueron obtenidos en un espectrómetro de alta resolución AccuTOF JMS 100LC, mediante el método de DART (análisis directo en tiempo real) y un espectrómetro de alta resolución JEOL JMS-SX102A mediante la técnica de FAB⁺(bombardeo rápido de átomos). Los datos de difracción de Rayos X fueron obtenidos en un difractor de Rayos X Bruker SMART APEX a 298.15 K, usando radiación de molibdeno. K α ($K=0.71073\text{Å}$).

5.1. Procedimiento general en la síntesis de los precursores (Ph/Fc)(Se/Te)EtIm (1a-d)

En un matraz balón de tres bocas se adicionaron 2.0 mmol de diarildicalcogenuro disueltos en etanol (30 mL) grado HPLC; a continuación se agregó el borohidruro de sodio en exceso. La mezcla de reacción se dejó en agitación bajo atmósfera de nitrógeno a 90 °C por 1 h; el montaje del sistema empleado para la reducción de los diarildicalcogenuros se muestra en Figura 5. Una vez que la mezcla de reacción cambió de color, se adicionó gota a gota una solución de 1-(2-cloroetil)-1*H*-imidazol (4.0 mmol) disueltos en etanol (5 mL) y se deja a reflujo por 6 h. Una vez terminado el reflujo, a la solución se le adicionan 25 mL de agua y se extrae con diclorometano (4 x 25 mL). La fase orgánica se seca con sulfato de sodio anhidro y el filtrado se evapora a presión reducida. Los precursores se purificaron en columna de sílica gel (230:400), empleando una mezcla hexano acetato de etilo 95/5.

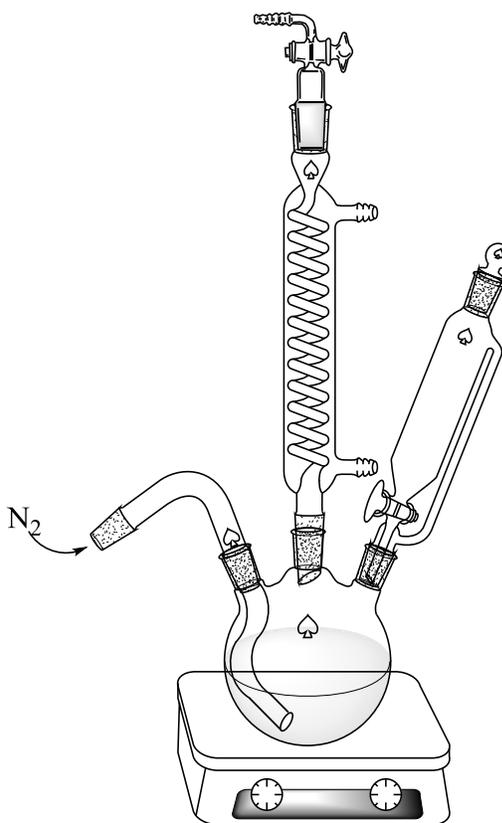
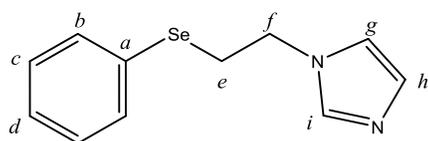


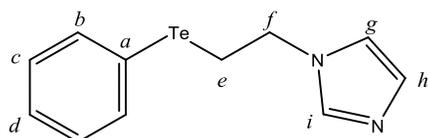
Figura 5. Montaje de sistema empleado para la reducción de los diarildicalcogenos.

5.1.1 Síntesis de 1-(2-(fenilselenil)etil)imidazol (1a).



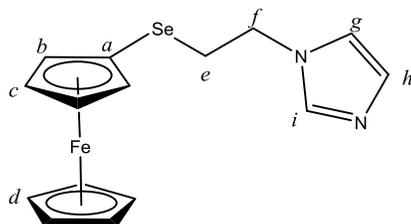
Difenildiselenio (0.624 g, 2.0 mmol), borohidruro de sodio (0.151 g, 4.0 mmol) y 1-(2-cloroetil)-1*H*-imidazol (0.522 g, 4.0 mmol) se hicieron reaccionar en etanol grado HPLC para obtener el precursor **1a**, aceite amarillo con un rendimiento del 95% (0.956 g). **RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ:** 7.46 (d, $J_{H-H} = 8.0$, 2H, H_b), 7.40 (s, 1H, H_i), 7.28 (t, $J_{H-H} = 6.8$, 1H, H_d), 7.26 (dd, $J_{H-H} = 8.0, 6.8$, 2H, H_c), 7.00 (s, 1H, H_g), 6.85 (s, 1H, H_h), 4.10 (t, $J_{H-H} = 7.0$, 2H, H_f), 3.11 (t, $J_{H-H} = 7.0$, 2H, H_e). **RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ:** 137.0 (C_i), 133.4 (C_b), 129.6 (C_d), 129.5 (C_c), 128.3 (C_a), 127.8 (C_h), 118.6 (C_g), 46.9 (C_f), 28.0 (C_e). **RMN de ⁷⁷Se (57 MHz, CDCl₃) δ:** 284.0. **(DART)-MS m/z :** 253 [M+H]⁺, 225, 185. **HRMS (DART) m/z** calculado para [M+H]⁺ 253.0244, encontrado 253.0241.

5.1.2 Síntesis de 1-(2-(fenilteluril)etil)imidazol (1b).



Difenil ditelurio (0.818 g, 2.0 mmol), borohidruro de sodio (0.151 g, 4.0 mmol) y 1-(2-cloroetil)-1*H*-imidazol (0.522 g, 4.0 mmol) se hicieron reaccionar en etanol grado HPLC, para obtener el precursor **1b**, aceite amarillo con un rendimiento del 87% (1.056 g). **RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ:** 7.66 (d, $J_{H-H} = 7.7$, 2H, H_b), 7.37 (s, 1H, H_i), 7.27 (t, $J_{H-H} = 6.7$, 1H, H_d), 7.16 (dd, $J_{H-H} = 7.7, 6.7$, 2H, H_c), 6.95 (s, 1H, H_g), 6.80 (s, 1H, H_h), 4.18 (t, $J_{H-H} = 7.4$, 2H, H_f), 3.07 (t, $J_{H-H} = 7.4$, 2H, H_e). **RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ:** 139.0 (C_b), 136.7 (C_i), 129.7 (C_d), 129.5 (C_c), 128.4 (C_h), 118.2 (C_g), 110.2 (C_a), 48.9 (C_f), 7.9 (C_e) **(DART)-MS m/z :** 303 [M+H]⁺, 275, 235. **HRMS (DART) m/z** calculado para [M+H]⁺ 303.0141, encontrado 303.0149.

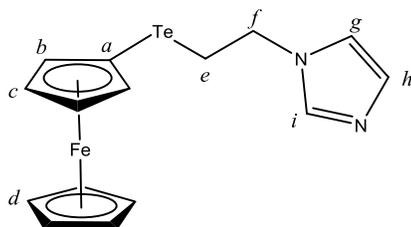
5.1.3 Síntesis de 1-(2-(ferrocenilselenil)etil)imidazol (1c).



Diferrocenil diselenio (0.15 g, 0.2841 mmol), borohidruro de sodio (0.0434 g, 1.1472 mmol) y 1-(2-cloroetil)-1*H*-imidazol (0.0739 g, 0.5682 mmol) se hicieron reaccionar en etanol grado HPLC, para obtener el precursor **1c**, aceite amarillo con un rendimiento del

70.5% (0.1442 g) **RMN de ^1H (300 MHz, CD_3COCD_3) δ :** 7.41 (s, 1H, H_i), 6.99-6.92 (m, 1H, H_g), 6.76 (m, 1H, H_h), 4.23-4.17 (m, 2H, H_b), 4.14-4.12 (m, 2H, H_c) 4.11-4.01 (m, H_d/H_f , 7H), 2.91-2.79 (m, 2H, H_e). **RMN de ^{13}C (75 MHz, CD_3COCD_3) δ :** 137.15 (C_i), 128.76 (C_h), 118.70 (C_g), 75.10 (C_b), 69.78 (C_c), 69.74 (C_a), 69.14 (C_d), 46.77 (C_f), 29.31 (C_e). **RMN de ^{77}Se (57 MHz, CD_3COCD_3) δ :** 180.07. **DART-MS m/z :** 361 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 265.

5.1.4 Síntesis de 1-(2-(ferrocenilteluril)etil)imidazol (**1d**).

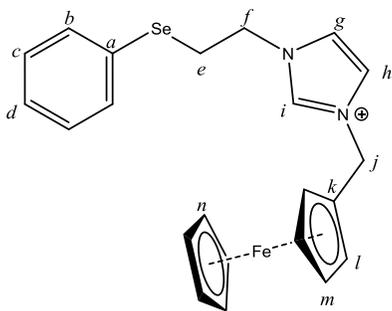


Diferrocenil ditelurio (0.15 g, 0.2381 mmol), borohidruro de sodio (0.0367 g, 0.9526 mmol) y 1-(2-cloroetil)-1*H*-imidazol (0.0619 g, 0.4763 mmol) se hicieron reaccionar en etanol grado, para obtener el precursor **1d**, aceite amarillo con un rendimiento del 80% (0.156 g) **RMN de ^1H (400 MHz, CD_3COCD_3) δ :** 7.51 (s, 1H, H_i), 7.05 (m, 1H, H_g), 6.88 (m, 1H, H_h), 4.36 (m, 2H, H_b), 4.31-4.24 (m, 4H, H_c/H_f) 4.16 (s, H_d , 5H), 3.01-2.95 (t, 2H, H_e). **RMN de ^{13}C (100 MHz, CD_3COCD_3) δ :** 136.79 (C_i), 128.84 (C_h), 118.37 (C_g), 79.33 (C_b), 71.34 (C_c), 69.05 (C_d), 48.56 (C_f), 42.44 (C_a), 8.23 (C_e). **DART-MS m/z :** 409 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

5.2. Procedimiento general para la síntesis de ligantes $[\text{Ph}(\text{Se}/\text{Te})\text{EtImCH}_2\text{Fc}][\text{I}]$

En un matraz Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno, se preparó una solución de yoduro de (trimetilamonio)metilferroceno (6.50 mmol) disuelto en acetonitrilo, posteriormente se adicionó el correspondiente precursor de imidazol monosustituido (7.00 mmol) disuelto en acetonitrilo seco (20 mL) y se dejó la reacción a reflujo por 24 h. Una vez transcurrido este período, se agregó agua a la solución (10 mL) y se extrajo con cloroformo (4 x 25 mL). La fase orgánica se secó con sulfato de sodio y se evaporó a presión reducida. Los ligantes se purificaron mediante lavados con hexano.

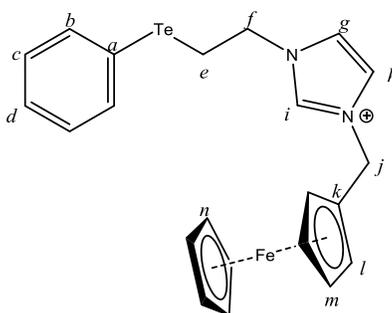
5.2.1 Síntesis de ioduro de 3-ferrocenilmetil-1-(2-(fenilselenil)etil)imidazolio (2a).



El ioduro de (trimetilamonio)metilferroceno (1.6780 g, 6.50 mmol) y el 1-(2-(fenilselenil)etil)-1H-imidazol (1.758337 g, 7 mmol) se hicieron reaccionar en acetonitrilo para obtener el compuesto **2a**, aceite amarillo con un rendimiento del 85% (3.46 g) **RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ :** 9.74 (s, 1H, H_i), 7.43 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.5, 2.2$ Hz, 2H, H_b), 7.33 (dd, $J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz, 1H, H_g), 7.15 (dd, $J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz, 2H, H_h), 7.24

(dd, $J_{\text{H-H}} = 7.5, 6.3$ Hz, 2H, H_c), 7.23 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz, 1H, H_d), 5.29 (s, 2H, H_j), 4.54 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 2H, H_f), 4.45 (dd, $J_{\text{H-H}} = 1.5, 1.5$ Hz, 2H, H_l), 4.25 (dd, $J_{\text{H-H}} = 1.5, 1.5$ Hz, 2H, H_m), 4.24 (s, 5H, H_n), 3.39 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 2H, H_e). **RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ :** 135.7 (C_i), 133.3 (C_b), 129.7 (C_c), 128.0 (C_d), 127.6 (C_a), 122.3 (C_h), 121.2 (C_g), 78.2 (C_k), 69.9 (C_l), 69.7 (C_m), 69.3 (C_n), 50.1 (C_j), 50.0 (C_f), 27.2 (C_e). **RMN de ^{77}Se (57MHz, CdCl_3) δ :** 284 **HRMS (FAB) m/z :** calculado para $[\text{M-I}]^+$ 451.0376, encontrado 451.0376.

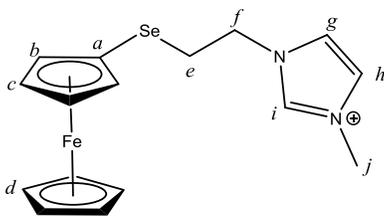
5.2.2 Síntesis de ioduro de 3-ferrocenilmetil-1-(2-(fenilteluril)etil)imidazolio (2b).



El ioduro de (trimetilamonio)metilferroceno (1.6780 g, 6.50 mmol) y el 1-(2-(fenilteluril)etil)-1H-imidazol (1.7583 g, 7 mmol) se hicieron reaccionar en acetonitrilo seco para obtener el compuesto **2b**, aceite amarillo con un rendimiento del 80% (3.82 g) **RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ :** 9.64 (s, 1H, H_i), 7.61 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 2H, H_b), 7.40 (d, 1H, H_g) 7.26 (d, 1H, H_h), 7.22 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 1H,

H_d), 7.14 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.4, 7.1$ Hz, 2H, H_c), 5.27 (s, 2H, H_j), 4.59 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 2H, H_f), 4.46 (d, 2H, H_l), 4.20 (d, 2H, H_m), 4.20 (s, 5H, H_n), 3.32 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 2H, H_e). **RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ :** 138.6 (C_b), 134.9 (C_i), 129.7 (C_c), 128.3 (C_d), 122.1 (C_h), 121.6 (C_g), 110.9 (C_a), 78.6 (C_k), 69.8 (C_l/C_m), 69.2 (C_n), 51.8 (C_f), 50.0 (C_j), 7.9 (C_e). **HRMS (FAB) m/z** calculado para $[\text{M-I}]^+$ 501.0273, encontrado 501.0278.

5.2.3 Síntesis de ioduro de 3-metil-1-(2-(fenilselenil)etil)imidazolio (2c).



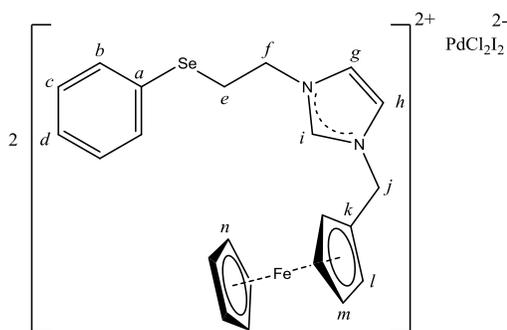
En un matraz Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno, se preparó una solución de 1-(2-(ferrocenilselenil)-1H-imidazol (0.4901 g, 1.3645 mmol) disuelto en acetonitrilo 20 mL, posteriormente se agregó un exceso de ioduro de metilo (0.2 mL, 3.2126 mmol) y se dejó a reflujo con agitación por 3h. La mezcla de reacción se evaporó a presión reducida y el producto se lavó con hexano seco. El producto **2c**, polvo amarillo con un rendimiento de 96 % (0.4901 g) **RMN de ¹H (400 MHz, CD₃COCD₃) δ:** 9.44 (s, 1H, H_i), 7.8 (m, 1H, H_g), 7.7 (m, 1H, H_h), 4.58 (t, J_{H-H} = 6.85 Hz, 2H, H_f), 4.36 (m, 2H, H_b), 4.25 (m, 2H, H_c), 4.25 (m, 5H, H_d), 4.07 (s, 3H, H_j), 3.18 (t, J_{H-H} = 6.78 Hz, 2H, H_e). **RMN de ¹³C (100 MHz, CD₃COCD₃) δ:** 137.80 (C_i), 124.54 (C_h), 123.42 (C_g), 76.01 (C_b), 70.75 (C_c), 70.05 (C_a), 69.92 (C_d), 50.90 (C_f), 36.78 (C_j), 28.76 (C_e). **RMN de ⁷⁷Se (57 MHz, CD₃COCD₃) δ:** 175.40. **EM-FAB⁺ m/z:** [M+H]⁺ 375.

5.3. Procedimiento general para la síntesis de complejos de paladio [PhSeEtImCH₂Fc]₂ [PdI₂Cl₂].

Una solución de 3-(trimetilamonioetil)-1-(2-(ferrocenilcalcogenil)-1H-imidazol (6.50 mmol) en 10 mL de cloroformo anhidro se le agregó gota a gota una solución de (8.431 g 3.25 mmol) de PdCl₂(CH₃CN)₂ disueltos en cloroformo (2 mL) y se dejó en agitación. El crudo de reacción fue evaporado a presión reducida dando en ambos casos un aceite color rojo.

5.3.1 Síntesis de diclorodiyodopaladato de 3-ferrocenilmetil-1-(2-(fenilselenil)etil)imidazolio (3a).

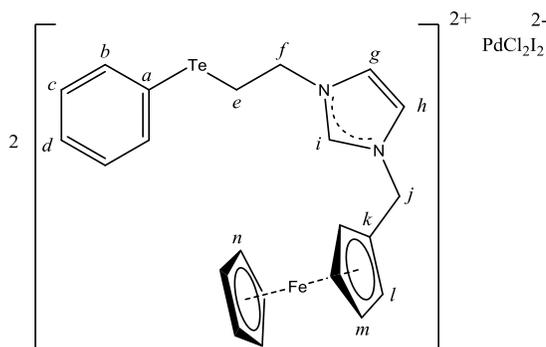
El bis acetonitrilo dicloropaladato (0.8516 g, 3.25 mmol) y el 3-trimetilamonioetil-1-(2-(fenilselenil) etil)-1H-imidazol (1.4665 g, 3.25 mmol) se hicieron reaccionar en cloroformo



para obtener el compuesto **3a**, aceite amarillo con un rendimiento del 91 % (3.91 g) **RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 10.09 (s, 1H, H_i), 7.38 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.5, 2.2$ Hz, 2H, H_b), 7.31 (dd, $J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz, 1H, H_g), 7.09 (dd, $J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz, 1H, H_h), 7.18 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.5, 6.3$ Hz, 2H, H_c), 7.16 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz, 1H, H_d), 5.23 (s, 2H, H_j), 4.52 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 2H,**

H_f), 4.38 (dd, $J_{\text{H-H}} = 1.5$ Hz, 5, 2H, H_i), 4.16 (dd, $J_{\text{H-H}} = 1.5$ Hz, 2H, H_m), 4.17 (s, 5H, H_n), 3.38 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 2H, H_e). **RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ : 134.3 (C_i), 133.3 (C_b), 127.6 (C_c), 125.9 (C_d), 125.8 (C_a), 120.5 (C_h), 119.0 (C_g), 76.6 (C_k), 67.8 (C_l), 67.6 (C_m), 67.3 (C_n), 48.1 (C_j), 48.0 (C_f), 27.9 (C_e). **RMN de ^{77}Se (57 MHz, CDCl_3) δ : 277.3. **MS (FAB) m/z : 430 [PdCl₂I₂]⁺. HRMS (FAB⁺) m/z calculado para [M-PdCl₂I₂]⁺ 451.0376, encontrado 451.0376.******

5.3.2 Síntesis de diclorodiyodopaladato de 3-ferrocenilmetil-1-(2-(fenilteluril)etil)imidazolio (3b).



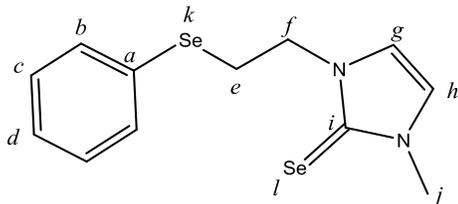
El bis acetónitrilo dicloropaladato (0.8516 g, 3.25 mmol) y el 3-trimetilamonioetil-1-(2-(fenilteluril)etil)-1H-imidazol (1.62 g, 3.25 mmol) se hicieron reaccionar en cloroformo para obtener el compuesto **3b**, aceite amarillo con un rendimiento del 87 % (4.06 g) **RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 10.23 (s, 1H, H_i),**

7.82 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 2H, H_b), 7.58 (d, 1H, H_g), 7.18 (d, 1H, H_h), 7.32 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 1H, H_d), 7.21 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 7.2, 2H, H_c), 5.28 (s, 2H, H_j), 4.75 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 2H, H_f), 4.45 (m, 2H, H_i), 4.22 (m, 2H, H_m), 4.23 (s, 5H, H_n), 3.70 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 2H, H_e). **RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ : 138.3 (C_b), 135.8 (C_i), 129.7 (C_c), 129.4 (C_d), 122.3 (C_h), 121.2 (C_g), 114.6 (C_a), 78.7 (C_k), 69.8 (C_l), 69.7 (C_m), 69.2 (C_n), 50.3 (C_f), 49.9 (C_j), 17.9 (C_e).**

5.4. Procedimiento general para la síntesis de Ph/FcSe₂EtImCH₃

En un matraz Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno, se preparó una suspensión de polvo selenio (2.5 mmol) en acetonitrilo (15 mL), posteriormente se adicionó el correspondiente precursor de imidazol 1,3 disustituido (2.00 mmol) y se dejó la reacción a reflujo por 12 h. Una vez transcurrido este periodo, se agregó agua a la solución (10 mL) y se extrajo con cloroformo (4 x 25 mL). La fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y se evapora a presión reducida. Los Ligantes se purificaron mediante lavados con hexano.

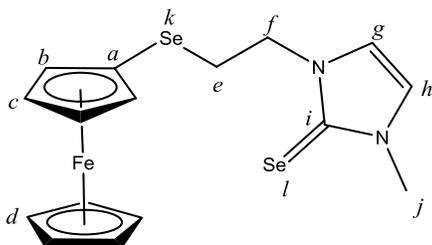
5.4.1 Síntesis de 3-metil-1-(2-fenilselenil)etilimidazolin-2-selenona (4a)



El selenio (0.1974 g, 2.5 mmol) y el yoduro de 3-metil-1-(2-(fenilselenil) etil)-1H-imidazol (0.6655 g, 2.5 mmol) se hicieron reaccionar en acetonitrilo seco para obtener el compuesto **4a**, aceite amarillo con un rendimiento del 93 % (0.8001 g) **RMN de ¹H (400**

MHz, CD₃COCD₃) δ: 7.56-7.50 (m, 2H, H_c), 7.29-7.20 (m, 3H, H_d/H_b), 6.98 (d, *J*_{H-H} = 2.3 Hz, 1H, H_g), 6.92 (d, *J*_{H-H} = 2.3 Hz, 1H, H_h), 4.30 (t, *J*_{H-H} = 9 Hz, 2H, H_f), 3.52 (s, 3H, H_j), 3.38-3.25 (t, *J*_{H-H} = 9 Hz, 2H, H_e). **RMN de ¹³C (100 MHz, CD₃COCD₃) δ:** 155.94 (C_i), 132.54 (C_c), 129.85 (C_b), 127.54 (C_d), 120.58 (C_g), 120.07 (C_h), 118.01 (C_a), 50.30 (C_f), 37.03 (C_j), 25.49 (C_e). **RMN de ⁷⁷Se (57 MHz, CD₃COCD₃) δ:** 268.66 (s, Se_k), 32.56 (s, Se_l). **DART-MS *m/z*:** 247 [M+H]⁺.

5.4.2 Síntesis de 3-metil-1-(2-ferrocenilselenil)etilimidazolin-2-selenona (4b)

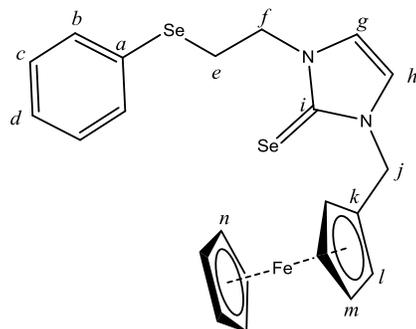


El selenio (0.1974 g, 2.5 mmol) y el yoduro de 3-metil-1-(2-(ferrocenilselenil) etil)-1H-imidazol (0.9353 g, 2.5 mmol) se hicieron reaccionar en acetonitrilo seco para obtener el compuesto **4b**, aceite amarillo con un rendimiento del 95 % (1.07369 g) **RMN de ¹H (400**

MHz, CD₃COCD₃) δ: 7.08 (d, *J*_{H-H} = 2.29 Hz, 1H, H_g), 7.06 (d, *J*_{H-H} = 2.28 Hz, 1H, H_h),

4.28-4.26 (m, 2H, H_b), 4.17 (t, $J_{H-H} = 6$ Hz, 2H, H_f), 4.12-4.10 (m, 2H, H_c), 4.05 (s, 5H, H_d), 3.48 (s, 3H, H_j), 2.91 (t, $J_{H-H} = 6$ Hz, 2H, H_e). **RMN de ¹³C (100 MHz, CD₃COCD₃) δ:** 156.22 (C_i), 119.37 (C_g), 119.16 (C_h), 74.56 (C_b), 70.49 (C_a), 69.48 (C_c), 69.17 (C_d), 49.77 (C_f), 36.02 (C_j), 26.54 (C_e), **RMN de ⁷⁷Se (57 MHz, CD₃COCD₃) δ:** 170.36 (s, Se_k), 11.53 (s, Se_l). **DART-MS m/z :** 455 [M+H]⁺.

5.4.3 Síntesis de 3-ferrocenilmetil-1-(2-fenilselenil)etilimidazolin-2-selenona (4c)

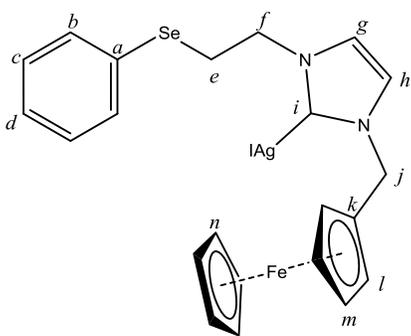


El selenio (0.1974 g, 2.5 mmol) y el ioduro de 3-trimetilamoni metil-1-(2-(fenilselenil) etil)-1H-imidazol (2.9365 g, 2.5 mmol) se hicieron reaccionar en acetonitrilo seco para obtener el compuesto **4c**, aceite amarillo con un rendimiento del 95 % (1.07369 g) **RMN de ¹H (300 MHz, CD₃COCD₃) δ:** 7.62-7.54 (m, 2H, H_c), 7.31-7.22 (m, 3H, H_b/H_d), 7.15 (d, $J_{H-H} = 2.25$ Hz, 1H, H_g), 7.08 (d, $J_{H-H} = 2.25$ Hz, 1H, H_h), 5.08 (s, 2H, H_j), 4.49 (dd, 2H, H_l), 4.39 (t, $J_{H-H} = 7.15$ Hz, 2H, H_f), 4.23 (m, 5H, H_n), 4.16 (dd, 2H, H_m), 3.38 (t, $J_{H-H} = 7.17$ Hz, 2H, H_e). **RMN de ¹³C (75 MHz, CD₃COCD₃) δ:** 156.49 (C_i), 132.55 (C_b), 130.27 (C_a), 130.05 (C_c), 127.58 (C_d), 120.31 (C_g), 119.21 (C_h), 83.7 (C_k), 70.27 (C_l), 69.46 (C_n), 69.14 (C_m), 50.40 (C_f), 49.08 (C_j), 25.38 (C_e). **RMN de ⁷⁷Se (57 MHz, CD₃COCD₃) δ:** 268.46 (s, Se_k), 14.68 (s, Se_l). **DART-MS m/z :** 530 [M+H]⁺.

5.5. Síntesis general para los complejos de plata Ph(Se/Te)EtImCH₂FcAgI

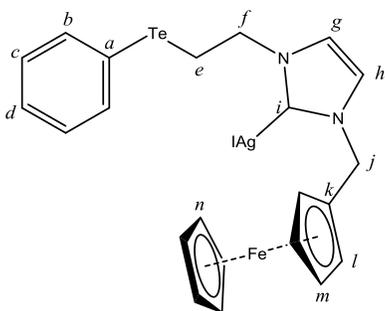
A una solución de ioduro de 1-ferrocenilmetil-3-[fenil(calcofenil)etil]imidazolio (0.5 mmol) disuelto en diclorometano (20 mL) se le agregó (0.5 mmol) de Ag₂O y se dejó en agitación a temperatura ambiente en ausencia de luz por 12 h. Una vez concluido este periodo de tiempo, la solución resultante fue filtrada y evaporada a presión reducida, dando como producto un aceite color amarillo. Posteriormente se adicionó hexano (10 mL) para precipitar el compuesto deseado, el sólido resultante fue filtrado y secado a temperatura ambiente.

5.5.1 Síntesis de ioduro de 3-ferrocenilmetil-1-(2-(fenilselenil)etil)imidazolin-2-plata(I) (5a)



El óxido de plata (I) (0.1158 g, 0.5 mmol) y el ioduro de 1-ferrocenilmetil-3-((fenilselenil)etil)imidazolio (0.2251 g, 0.5 mmol) se hicieron reaccionar en diclorometano seco para obtener el compuesto **5a**, solido amarillo con un rendimiento del 81 % (280 mg). **RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ :** 7.32 (d, $J_{\text{H-H}} = 6.0$, 2H, H_b), 7.11 (dd, $J_{\text{H-H}} = 6.0$, 6.0 Hz, 6.0, 2H, H_c), 7.09 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.0$, 1H, H_d), 6.83 (d, 1H, H_g) 6.77 (d, 1H, H_h), 5.03 (s, 2H, H_j), 4.33 (t, $J_{\text{H-H}} = 5.8$ Hz, 2H, H_f), 4.26 (d, 2H, H_i), 4.07 (d, 2H, H_m), 4.13 (s, 5H, H_n), 3.22 (t, $J_{\text{H-H}} = 5.8$ Hz, 2H, H_e). **RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ :** 181.5 (C_i), 132.8 (C_b), 129.4 (C_c), 128.9 (C_a), 127.3 (C_c), 121.2 (C_h), 120.3 (C_g), 82.1 (C_k), 69.4 (C_l), 68.9 (C_m), 69.1 (C_n), 51.8 (C_f), 51.6 (C_j), 29.2 (C_e). **RMN de ^{77}Se (57 MHz, CDCl_3) δ :** 274.1.

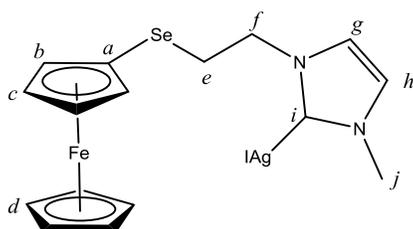
5.5.2 Síntesis de ioduro de 3-ferrocenilmetil-1-(2-(fenilteluril)etil)imidazolin-2-plata(I) (5b)



El óxido de plata (I) (0.1158 g, 0.5 mmol) y el ioduro de 1-ferrocenilmetil-3-((fenilteluril)etil)imidazolio (0.2494 g, 0.5 mmol) se hicieron reaccionar en diclorometano para obtener el compuesto **5b**, solido amarillo con un rendimiento del 84 % (0.310 g). **^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ :** 7.72 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, 2H, H_b), 7.24 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, 1H, H_d), 7.11 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, 7.2 Hz, 2H, H_c), 6.82 (d, 1H, H_g), 6.78 (d, 1H, H_h), 5.17 (s, 2H, H_j), 4.65 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 2H, H_f), 4.37 (d, 2H, H_i), 4.07

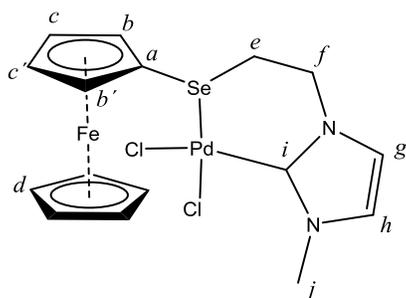
(d, 2H, H_m), 4.21 (s, 5H, H_n), 3.34 (t, $J_{H-H} = 6.9$ Hz, 2H, H_e). **RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃)** δ : 182.7 (C_i), 138.6 (C_b), 129.5 (C_c), 128.5 (C_d), 120.3 (C_h), 120.2 (C_g), 111.9 (C_a), 82.3 (C_k), 69.5 (C_l), 68.9 (C_m), 69.1 (C_n), 52.4 (C_f), 51.6 (C_j), 13.6 (C_e).

5.5.3 Síntesis de ioduro de 3-metil-1-(2-(ferrocenilselenil)etil)imidazolin-2-plata(I) (5c)



A una solución de ioduro de 1-metil-3-(ferrocenilselenil)imidazolio (0.1870 g 0.5mmol) disuelto en acetonitrilo seco (20 mL) se le agregó (0.1158 g 0.5mmol) de Ag₂O y se dejó en agitación a temperatura ambiente y a obscuras por 12 h. Una vez concluido este periodo de tiempo, la solución resultante fue filtrada y evaporada a presión reducida, dando como producto un sólido color amarillo. El producto fue un sólido amarillo con un rendimiento del 67 % (0.204 g) **RMN de ¹H (300 MHz, CD₃COCD₃)** δ : 7.38 (s, 1H, H_g), 7.32 (s, 1H, H_h), 4.46 (t, $J_{H-H} = 6.85$ Hz, 2H, H_f), 4.33 (m, 2H, H_b), 4.17-4.16 (m, 7H, H_c/H_d), 3.91 (s, 3H, H_j), 3.09 (t, $J_{H-H} = 6.8$ Hz, 2H, H_e). **RMN de ¹³C (100 MHz, CD₃COCD₃)** δ : 182.46 (C_i), 122.74 (C_g), 121.63 (C_h), 75 (C_b), 70.30 (C_a), 69.73 (C_c), 69.28 (C_d), 51.98 (C_f), 38.31 (C_j), 30.26 (C_e). **RMN de ⁷⁷Se (57 MHz, CD₃COCD₃)** δ : 162.46 (s).

5.6. Síntesis del complejo de paladio 5,5-dicloro-4-ferrocenil-7-metil-1,7-diaza-5-palada-4-selenabicyclo[4,3,0]-8-noneno [PdCl₂(FcSeEtImCH₃)]. (6a)



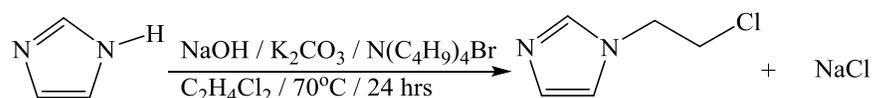
Se preparó una solución del complejo **5c** (0.5 mmol) disuelto en acetonitrilo (20 mL) se le agregaron (0.5 mmol) de PdCl₂(CH₃CN)₂ y se dejó en agitación a temperatura ambiente por 2 h. Una vez concluido este periodo de tiempo, la solución resultante fue filtrada y evaporada a presión reducida, dando como producto un aceite color rojo. El complejo se purificó en columna de celita empleando una mezcla hexano acetato de

etilo 95/5. El sólido resultante fue filtrado y secado a temperatura ambiente. **RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ :** 7.16 (dd, 1H, H_g); 7.10 (dd, 1H, H_h); 4.6-4.54 (m, 2H, H_f); 4.47 (s, 5H, H_d); 4.29 (m, 2H, H_c/H_c'); 4.11 (m, 4H, H_j/H_b); 3.73 (s, 1H, H_b); 3.56-3.51 (m, 1H, H_e'); 2.37-2.23 (m, 1H, H_e). **RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ :** 151.84 (C_i); 123.07 (C_h); 121.25(C_g); 73.05 (C_a); 70.80(C_b); 70.29 (C_b'); 69.72 (C_c); 69.62 (C_c'); 69.46 (C_d); 50.10 (C_f); 37.20 (C_j); 35.33 (C_e). **RMN de ^{77}Se (57 MHz, CDCl_3) δ :** 162.45. **DART-MS m/z :** 589 $[\text{M}+\text{H}+\text{Cl}]^+$.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

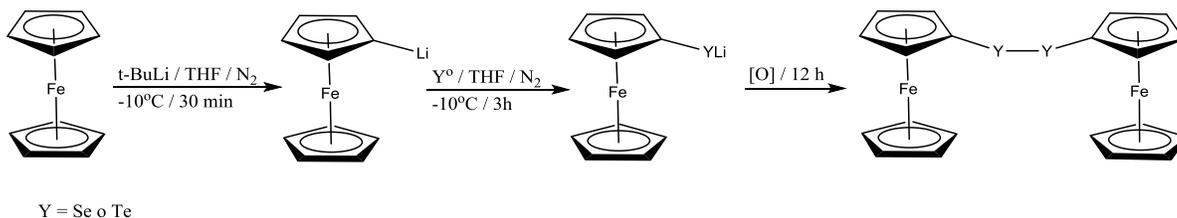
6.1. Consideraciones previas

La síntesis del 1-cloroetilimidazol se realizó a partir de una reacción de transferencia de fases sólido/líquido, la reacción se dejó a reflujo con agitación por 24 h y se empleó cloruro de tetrabutilamonio como intercambiador de fases, los rendimientos que se obtuvieron para esta reacción fueron del 98 %.



Esquema 15. Síntesis para la síntesis de 2-cloroetil imidazol.

El diferrocenildicalcogenuro se sintetizó a partir de la litiación del ferroceno y la subsecuente inserción de selenio o telurio, seguida de la oxidación de la sal de ferrocenilcalcogenuro de litio, para estas reacciones se obtuvieron rendimientos de alrededor del 40 %.

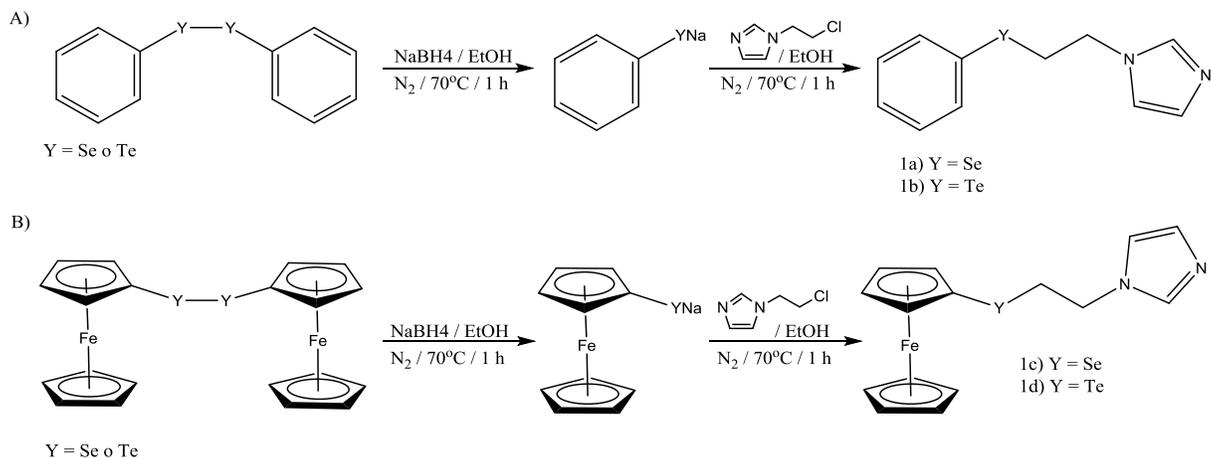


Esquema 16. Síntesis de diferrocenildicalcogeno

6.2. Precursores de imidazol monosustituido

La síntesis de los compuestos **1a** y **1b** se realizó a partir de 1-cloroetilimidazol y su respectivo fenilcalcogenuro de sodio en etanol, el cual se obtuvo *in situ* bajo atmósfera de nitrógeno mediante la reducción y consecuente división de su respectivo difenildicalcogeno, Esquema 17 A) por otro lado, la síntesis de los compuestos **1c** y **1d** de igual forma se realizó a partir

de 1-cloroetilimidazol; el ferrocenilcalcogenuro de sodio se obtuvo *in situ* bajo atmósfera de nitrógeno mediante la reducción de diferrocenildicalcogeno *Esquema 17 B*).

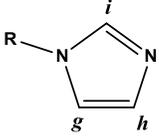


Esquema 17 Síntesis de general de los compuestos 1 a-d.

En general, los compuestos **1a-d** muestran en RMN de ^1H señales correspondientes a los protones H_i del imidazol, que aparecen entre 7.37 y 7.51 ppm, mientras que para los protones H_g de dichos compuestos se observan entre 7.67 y 6.95 ppm, seguidos de los protones H_h que aparecen entre 6.88 y 6.76 ppm. En los espectros de RMN de ^{13}C las señales más desplazadas hacia campo bajo corresponden a los átomos de carbono C_i que aparecen entre 139.0 y 136.79 ppm, seguidos de los carbonos C_g que se observan entre 118.7 y 118.2 ppm; finalmente, los carbonos C_h los cuales aparecen entre 128.84 y 127.8 ppm. Estos valores resultan ser congruentes con lo reportado en la literatura para compuestos de imidazol 1-sustituídos, por lo que no se observa ningún efecto electrónico importante por parte del calcógeno hacia los desplazamientos químicos del imidazol.

Además, en los compuestos **1c** y **1d** no se observa influencia del sustituyente ferrocenílico en los desplazamientos de los protones o de los carbonos del imidazol, esto se puede apreciar de mejor manera en la Tabla 1 que se muestra a continuación.

Tabla 1. Comparación de los desplazamientos químicos de protón y carbono del fragmento imidazólico

	H_i	H_g	H_h	C_i	C_g	C_h
1a	7.4	7.00	6.85	137.0	118.6	127.8
1b	7.37	6.95	6.80	139.0	118.2	128.4
1c	7.41	6.99	6.76	137.15	118.7	128.76
1d	7.51	7.05	6.88	136.79	118.37	128.84

R corresponde a la cadena alifática que va unida al selenio en la posición 1 del anillo de imidazol.

Las técnicas de correlación de RMN en 2D, son el centro de la investigación de RMN de purinas; principalmente experimentos como el COSY, HSQC o HMBC sirven, no solo para una asignación completa de ^1H o ^{13}C , sino también para obtener constantes de acoplamiento $^1\text{H}-^1\text{H}$ o $^1\text{H}-^{13}\text{C}$. En el experimento de RMN de correlación en 2D COSY, se aprecia más claramente el acoplamiento de los protones del anillo de imidazol para el compuesto **1c**, los protones H_i acoplan con los protones H_g y H_h , así mismo se aprecia un acoplamiento entre los protones H_g y H_h .

Por otro lado, hacia campo más bajo se alcanzan a observar un par de señales más, la primera, corresponde a los protones H_b y H_c del anillo de Cp monosustituído; la segunda señal corresponde a los protones de la cadena alquílica, esta interacción ocurre entre los protones H_e adyacentes al selenio, los cuales se encuentran ubicados entre 2.79 y 2.91 ppm y los protones H_f que aparecen alrededor de 4.3 ppm. Con estos resultados podemos confirmar la asignación inicial de protones, esto se puede apreciar con más claridad en la Figura 6.

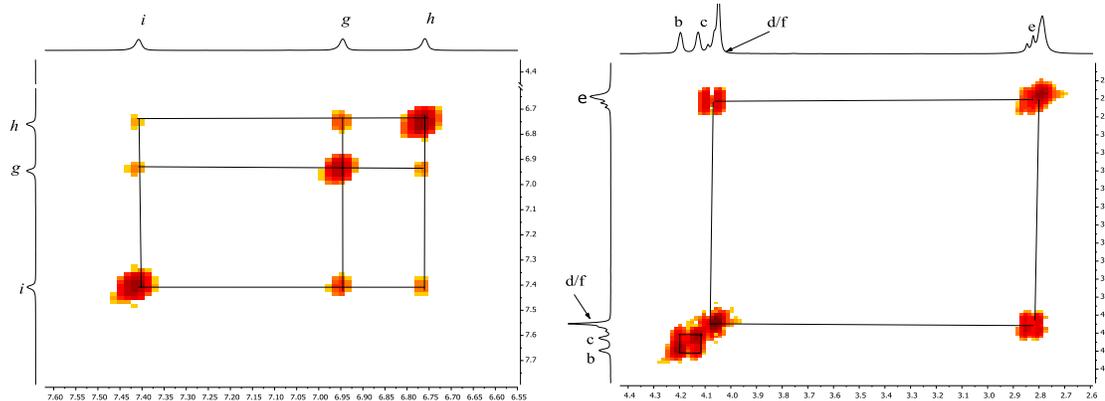


Figura 6 Espectro de COSY para el compuesto **1c**.

Típicamente en experimentos de correlación HMBC, las interacciones ^1H - ^{13}C a tres enlaces suelen tener una constante de acoplamiento cercana a 7.5 Hz y dicho valor se vuelve mayor cuando la interacción ocurre a través de un heteroátomo. Por otro lado, las interacciones ^1H - ^{13}C a un enlace proporcionan información estructural importante, dichas interacciones suelen tener acoplamiento por arriba de 160 Hz. A continuación se muestra un par de fragmentos de los espectros de HMBC para los compuestos **1c** y **1d** con sus respectivos acoplamientos Figura 7.

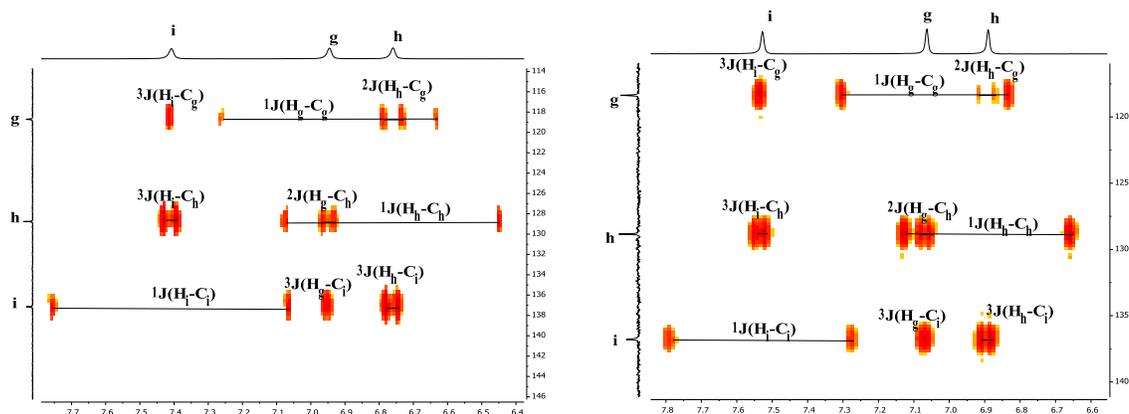
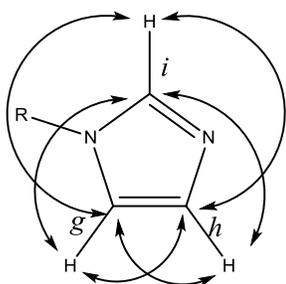


Figura 7. Espectros de HMBC para los compuestos **1c** y **1d**.



Como se observa en las tablas 2 y 3, los compuestos **1c** y **1d** muestran constantes de acoplamiento (H_h-C_g) mayores que los acoplamientos (H_g-C_h), esto se debe a que la cadena modifica la densidad electrónica sobre las posiciones g y h , lo que da como resultado una pérdida de simetría de la molécula de imidazol.

Tabla 2. Constantes de acoplamiento observadas para el compuesto **1c**

$^3J(H_i-C_g) = 6\text{Hz}$	$^1J(H_g-C_g) = 189\text{Hz}$	$^2J(H_h-C_g) = 18\text{Hz}$
$^3J(H_i-C_h) = 9\text{Hz}$	$^2J(H_g-C_h) = 9\text{Hz}$	$^1J(H_h-C_h) = 192\text{Hz}$
$^1J(H_i-C_i) = 2017\text{Hz}$	$^3J(H_g-C_i) = 6\text{Hz}$	$^2J(H_h-C_i) = 9\text{Hz}$

Tabla 3. Constantes de acoplamiento observadas para el compuesto **1d**

$^3J(H_i-C_g) = 6\text{Hz}$	$^1J(H_g-C_g) = 141\text{Hz}$	$^2J(H_h-C_g) = 12\text{Hz}$
$^3J(H_i-C_h) = 9\text{Hz}$	$^2J(H_g-C_h) = 9\text{Hz}$	$^1J(H_h-C_h) = 141\text{Hz}$
$^1J(H_i-C_i) = 1537\text{Hz}$	$^3J(H_g-C_i) = 6\text{Hz}$	$^2J(H_h-C_i) = 9\text{Hz}$

Con respecto a la cadena alquílica, los compuestos **1a** y **1b** muestran en RMN ^1H una señal triple correspondiente a los protones H_f de la cadena alifática en 4.10 ppm y 4.18 ppm, respectivamente, estas señales acoplan con los protones H_e que aparecen a un desplazamiento químico de 3.11 ppm y 3.07 ppm y cuentan con una constante de acoplamiento de 7.0 y 7.4 Hz. Los protones H_f de los compuestos **1c** y **1d** aparecen traslapados con las señales del ferroceno, en un intervalo de 4.11-4.61 ppm y 4.31-4.24 ppm respectivamente. Mediante COSY se observó el acoplamiento de estos protones con los protones H_e que aparecen en el intervalo 2.91-2.79 ppm y en 2.97 ppm.

El desplazamiento químico hacía campo alto de los compuestos **1a-d** es debido al efecto inductivo del calcógeno adyacente. El telurio cuenta con dos isotopos que son activos en RMN con una sensibilidad de media a baja, estos núcleos producen líneas estrechas en un rango de desplazamiento muy amplio, el ^{123}Te con una abundancia relativa de 0.89 % y el

^{125}Te con una abundancia relativa de 7.07 %, este último, al ser más sensible, produce señales más resueltas. El telurio a menudo muestra acoplamientos con otros núcleos como el ^1H , ^{13}C , ^{31}P , etc; estos acoplamientos se pueden llegar a observar como pequeñas señales satélites en los espectros de protón y carbono; además, se pueden confundir fácilmente con pequeñas señales de impurezas, en el caso del compuesto **1d** se alcanza a observar dos pares de señales satélite, producto del acoplamiento del telurio con los protones H_e a dos enlaces de distancia y tienen una constante de acoplamiento de 21 y 33 Hz respectivamente

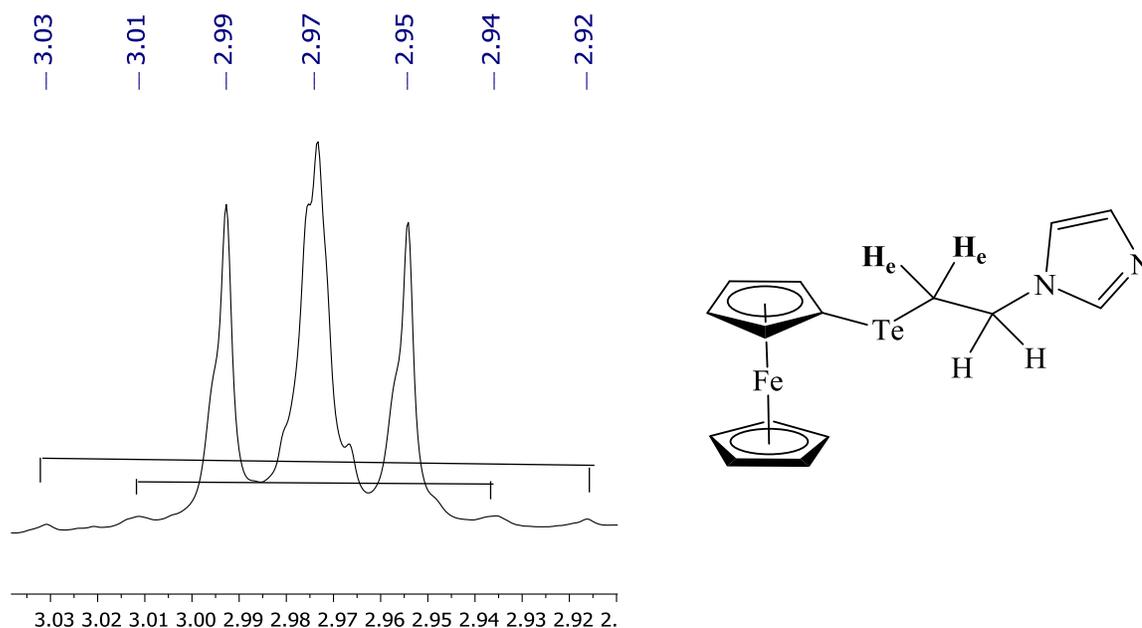
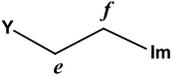


Figura 8. Señales satélite en espectro de protón de compuesto **1d**.

De la misma forma, las señales que corresponden al carbono C_f se encuentran desplazadas hacia campo bajo, entre 46 y 49 ppm, esto es debido al efecto inductivo que ejerce el nitrógeno del imidazol hacia la cadena alifática. Por otra parte se observa una diferencia de desplazamientos muy significativo entre los carbonos C_e adyacentes al calcógeno; los compuestos con selenio (**1a** y **1c**) muestran una señal simple en 28.0 y 29.31 ppm, respectivamente, mientras que los compuestos con telurio (**1b** y **1d**) aparecen en 7.9 y 8.23 ppm, respectivamente.

La diferencia en los desplazamientos químicos que presentan los carbonos C_e de los compuestos **1a** y **1c** con respecto a los compuestos **1b** y **1d**, es debido a que el selenio es más electronegativo que el telurio, por lo que el selenio ejerce un efecto desprotector mayor. (Tabla 4).

Tabla 4. Comparación de los desplazamientos químicos de protón y carbono del fragmento alquílico. $Y = Se$ o Te

	H_e	H_f	C_e	C_f
1a	3.11	4.10	28	46.9
1b	3.07	4.18	7.9	48.9
1c	2.91-2.79	4.11-4.61	29.31	46.77
1d	3.01-2.95	4.31-4.24	8.23	48.56

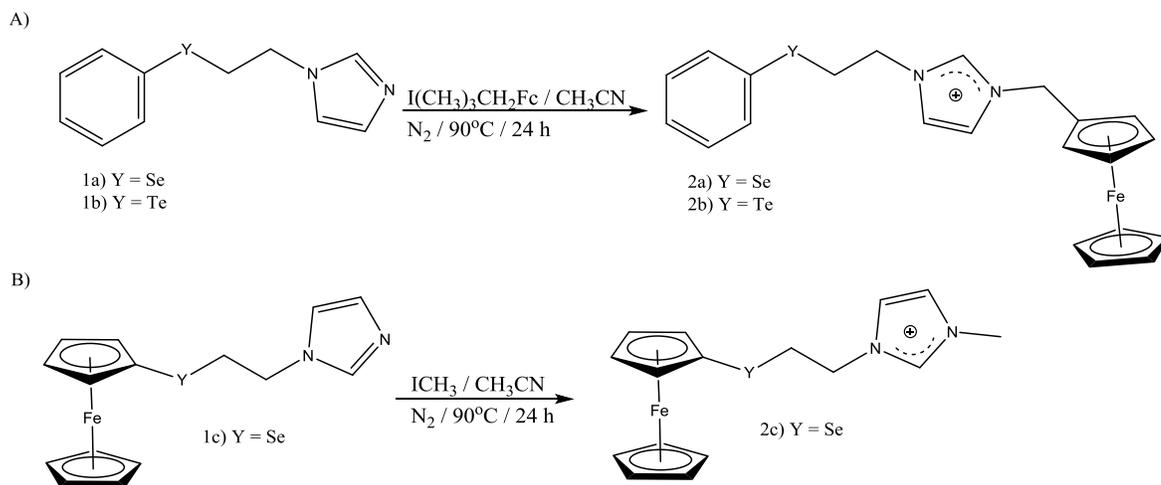
Finalmente, los compuestos **1a** y **1c** muestran en RMN de ^{77}Se una señal simple, la cual aparece en 284.0 y 180.07 ppm, respectivamente. Lo primero que resalta es una diferencia en los desplazamientos químicos del selenio muy significativa, esta diferencia se debe al carácter electrodonador del ferroceno, lo que hace que el selenio de compuesto **1c** aparezca a campo alto, en contraste con su análogo con fenilo.

Los espectros de masas DART de los compuestos de los compuestos **1a-d** mostraron a los iones moleculares $[M+H]^+$; en ambos casos se observó la contribución isotópica correspondiente al átomo de calcógeno, dichos iones moleculares aparecen en 361 y 409 m/z respectivamente.

6.3. Sales de yoduro de imidazolio

La síntesis de los compuestos **2a** y **2b** se realizó a partir de yoduro de (trimetilamonio) metilferroceno y su respectivo 1-fenilcalcogenilimidazol en acetonitrilo seco, obteniéndose rendimientos del 85 y 80 % respectivamente. El compuesto **2c** se obtuvo a partir de 1-

ferrocenilselenilimidazol y yoduro de metilo en acetonitrilo seco, con un rendimiento del 96 %, ambos procesos de muestran en el Esquema 18.



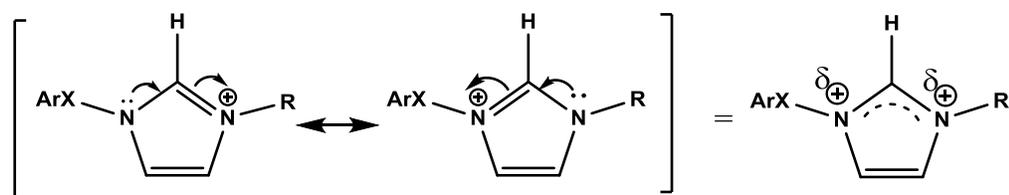
Esquema 18. Reacción para la formación de las sales de imidazolio.

El par de electrones no enlazados del átomo de nitrógeno en posición 3 está en un orbital sp^2 en el mismo plano que el imidazol, por lo que no interviene en el sistema π , esto hace que dichos electrones tengan un carácter básico y son los que reaccionan por medio de una SN_2 , para formar la sal de imidazolio, a diferencia del otro par de electrones que posee el nitrógeno en posición 1, los cuales forma parte del sexteto aromático, lo que hace que este par no sea básico.

En los espectros de RMN de 1H de los compuestos **2a** y **2b**, se observó las señales que corresponden a ferroceno monosustituido, para el compuesto **2a** se observó una señal doble de dobles que integró para 4H entre 4.45-4.25 ppm con una constante de acoplamiento $J_{H-H} = 1.5$ y 1.5; señal que corresponde a los protones H_l y H_m del anillo de Cp monosustituido, además de una señal simple que integra para 5H que aparece en 4.24 ppm que corresponde a los protones H_n del anillo de Cp no sustituido. Para el compuesto **2b** se observa una señal múltiple que integra para 4H, esta señal aparece entre 4.46 y 4.20 ppm y corresponde a un solapamiento de los protones H_l y H_m del anillo de Cp monosustituido; en 4.20 ppm aparece una señal simple que integra a 5H, la que corresponde a los protones del anillo de Cp no

sustituido. Para los compuestos **2a** y **2b** aparece una señal simple que integra para 2H en torno a 5.28 ppm, la cual corresponde a los protones H_j mientras que para la molécula **2c** se observó una señal simple que integra a 3H en 3.94 ppm, dicha señal corresponde los protones H_j de esta molécula.

En general los espectros de RMN de ¹H de las sales **2a-c** muestran un cambio significativo en la señal que corresponde al protón H_i en comparación con los desplazamientos químicos de sus respectivos precursores. Estos cambios en el desplazamiento químico de las señales que aparecen en 9.74, 9.64 y 9.32 ppm, son típicos en este tipo de sistemas cuando soportan una carga positiva y se encuentran en el rango reportado para los haluros de imidazolio, el cual aparece entre 9.0 y 12 ppm;⁴⁸⁻⁵⁰ este desplazamiento hacia campo bajo sugiere que los protones H_i incrementaron su acidez. Por otra parte, los protones H_g y H_h en los compuestos **2a-c** tienen un ligero desplazamiento a campo bajo en comparación con sus respectivos precursores. Este fenómeno se puede explicar fácilmente si se analizan los híbridos de resonancia.



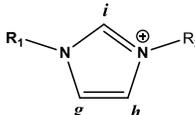
Esquema 19. Estructuras de resonancia e híbrido de resonancia para haluros de imidazolio.

La carga positiva resultante de la formación de la sal se encuentra deslocalizada entre los dos átomos de nitrógeno del anillo de imidazol, esto hace que los nitrógenos estén deficientes de densidad electrónica y éstos tendrán un fuerte efecto desprotector sobre el hidrógeno H_i; los protones H_g y H_h solo se verán afectados por su respectivo nitrógeno, por lo que el efecto desprotector no será tan fuerte para ellos.

En RMN de ¹³C no se observaron cambios significativos en los desplazamientos químicos del fragmento correspondiente al imidazol de los compuestos **2a-c** para las señales que

corresponden a los carbonos C_i, C_g y C_h que se comparan con las señales de sus respectivos precursores. Estos valores se observan mejor en la Tabla 5.

Tabla 5. Comparación de los desplazamientos químicos de protón y carbono del fragmento imidazólico de las sales. R corresponde a la cadena alifática unida a el arílcalcogenúro.

	H _i	H _g	H _h	C _i	C _g	C _h
1a	7.40	7.00	6.85	137.0	127.8	118.6
1b	7.37	6.95	6.80	136.7	128.4	118.2
1c	7.41	6.92	6.76	137.15	128.76	118.7
2a	9.74	7.33	7.15	135.6	122.3	121.2
2b	9.64	7.4	7.26	134.9	122.1	121.6
2c	9.32	7.67	7.58	136.9	122.57	123.6

R₁ corresponde a la cadena alifática que va unida al selenio en la posición 1 del anillo de imidazolina

R₂ corresponde al sustituyente metilo o ferrocenilmetilo en la posición 3 del anillo de imidazolina para las sales.

En el espectro de RMN de correlación en 2D HMBC del compuesto **2c**, en la zona correspondiente al imidazolio se observan varios acoplamientos ¹H-¹³C, esto se aprecia mejor en la Figura 9.

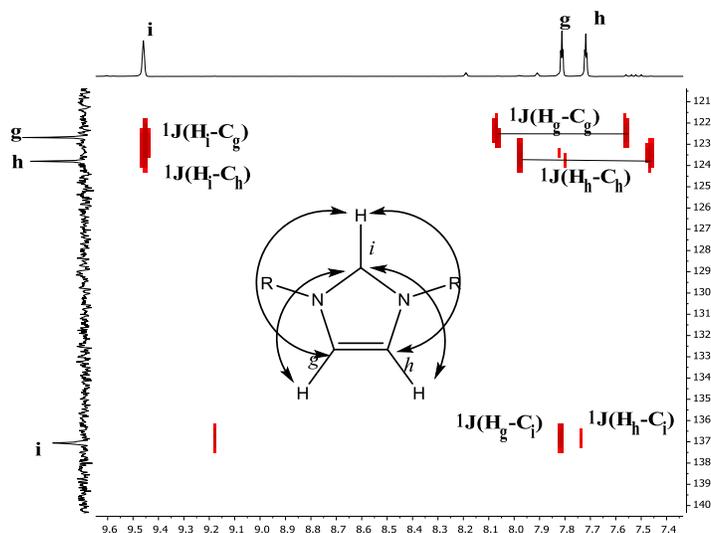


Figura 9. Fragmento de espectro HMBC para la sal **2c**

Para el compuesto **2c**, se observó una reducción considerable en los valores de los acoplamientos ^1H - ^{13}C a dos enlaces de distancia en comparación con los valores observados para el compuesto **1c**, Tabla 6, lo que sugiere que el anillo de imidazolio gana simetría en el sistema.

Tabla 6. Constantes de acoplamiento observadas para el compuesto 2c.

$^3\text{J}(\text{H}_i\text{-C}_g) = 6\text{Hz}$	$^1\text{J}(\text{H}_g\text{-C}_g) = 156\text{Hz}$	$^2\text{J}(\text{H}_h\text{-C}_g) = \mathbf{9\text{Hz}}$
$^3\text{J}(\text{H}_i\text{-C}_h) = 6\text{Hz}$	$^2\text{J}(\mathbf{H}_g\text{-C}_h) = \mathbf{6\text{Hz}}$	$^1\text{J}(\text{H}_h\text{-C}_h) = 153\text{Hz}$
$^1\text{J}(\text{H}_i\text{-C}_i) = 162\text{Hz}$	$^3\text{J}(\text{H}_g\text{-C}_i) = 6\text{Hz}$	$^3\text{J}(\text{H}_h\text{-C}_i) = 3\text{Hz}$

Los compuestos **2a** y **2b** muestran en RMN ^1H una señal triple correspondiente a los protones H_f de la cadena alifática en 4.54 y 4.59 ppm, respectivamente y estos protones se acoplan con los protones H_e que aparecen en 3.39 y 3.32 ppm y tienen una constante de acoplamiento de 6.5 y 6.8 Hz. Los protones H_f del **2c** aparecen en 4.46 ppm y cuentan con una constante de acoplamiento de 6.9 Hz; estos protones acoplan con los protones H_e que aparecen en 3.05 ppm. Los protones H_f de los compuestos **2a**, **2b** y **2c** muestran un ligero desplazamiento a campo bajo en comparación con los protones H_f de sus respectivos precursores.

El selenio cuenta con 29 isótopos, de los cuales seis son naturales y solo cinco son estables, de estos solo el ^{77}Se con una abundancia relativa de 7.36%, cuenta con un espín nuclear de 1/2. Al igual que el telurio, produce señales estrechas con un rango de desplazamiento químico muy amplio y a menudo muestra acoplamientos a otros núcleos, los que se observan como señales satélite en espectros de protón y de carbono. Los protones H_e del compuesto **2c** muestran un par de señales satélite, características del acoplamiento selenio-protón con una constante de acoplamiento de 21 Hz. (Figura 10)

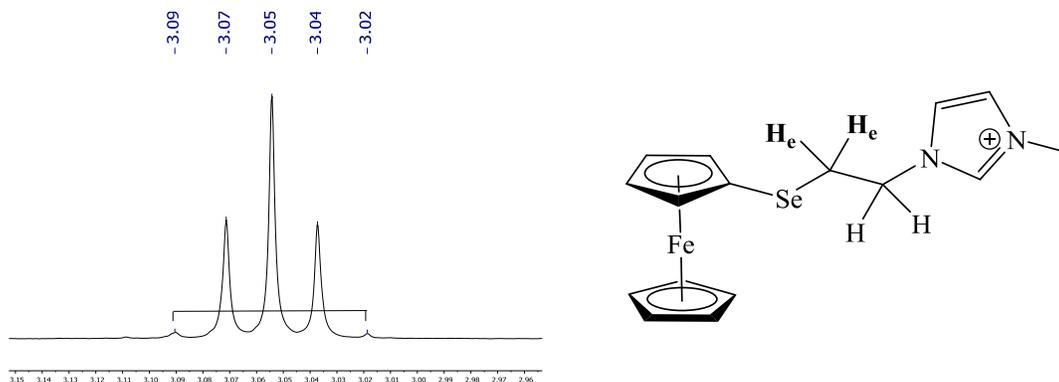


Figura 10. Señales satélite para el protón H_e del compuesto **2c**.

Los desplazamientos de los protones H_e para los compuestos **2a-b** no muestran un cambio significativo con respecto a sus respectivos precursores. En RMN de ^{13}C solo se observó un ligero cambio en los desplazamientos hacia campo bajo de los carbonos C_f para los compuestos **2a**, **2b** y **2c**, lo que implica que la parcial de carga sobre el nitrógeno adyacente a la cadena alquílica tiene un efecto desprotector sobre los carbonos C_f , lo que se puede apreciar mejor en la Tabla 7.

Tabla 7. Comparación de los desplazamientos químicos de protón y carbono de la cadena para las sales 1,3-disustituidas.

	1a	1b	1c	2a	2b	2c
H_f	4.10	4.18	4.11-4.61	4.54	4.59	4.46
C_f	46.9	48.9	46.77	50.0	51.8	56.64

Para el compuesto **2c**, en espectrometría de masas FAB^+ se logró observar el ion molecular $[M+H]^+$ con una abundancia relativa de 45%, propuesto para m/z 375. Asimismo, se lograron observar los fragmentos $[M-EtImCH_3]$ con una con abundancia relativa de 90%, $[M-SeEtImCH_3]$ con una abundancia relativa del 12%, además del patrón de fragmentación típico para la molécula de ferroceno y se logró observar la contribución isotópica correspondiente al átomo de selenio.

La estructura molecular del compuesto **2b**, se logró confirmar a través del análisis estructural por difracción de rayos X de monocristal, que se muestra en la Figura 11; los cristales se obtuvieron por difusión lenta empleando una mezcla de acetonitrilo y hexano

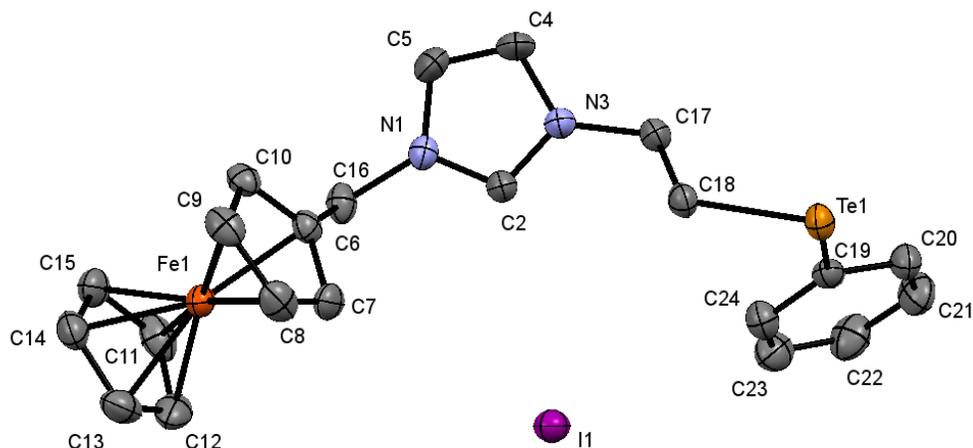


Figura 11. Dibujo ORTEP del yoduro de 3-ferrocenilmetil-1-(fenilteluril)etilimidazolio **2b**., Elipsoides mostradas con un 30% de probabilidad.

El valor para el ángulo de enlace N(1)-C(2)-N(3) de esta estructura es de 109.4° (4) el cual está dentro del intervalo reportado en la literatura para estructuras de halogenuros de imidazolio, en que dichos rango se encuentra entre 108.5° y 109.8°. El telurio presentó una geometría angular cuyo ángulo promedio C(19)-Te(1)-C(18) es de 96.32° (2). A continuación, se enlistan en la Tabla 8 valores de distancia de enlace y ángulos de enlace elegidos.

Tabla 8. Distancias y ángulos de enlace observados para el cristal del compuesto **2c**

Distancia de enlace				Ángulo de enlace	
Te(1)-C(19)	2.121(5)	N(3)-C(17)	1.478(7)	N(3)-C(17)-C(18)	111.6(4)
Te(1)-C(18)	2.138(5)	N(1)-C(5)	1.367(7)	C(2)-N(1)-C(16)	124.8(4)
N(1)-C(2)	1.314(7)	N(3)-C(4)	1.370(7)	C(2)-N(3)-C(17)	125.8(4)
N(1)-C(16)	1.484(7)	C(6)-C(16)	1.487(7)	N(1)-C(16)-C(6)	112.7(4)
N(3)-C(2)	1.330(6)	C(17)-C(18)	1.493(7)	Te(1)-C(18)-C(17)	113.2(3)

Cuando se considera el empaquetamiento 3D del compuesto **2c**, se detectaron interacciones intermoleculares e intramoleculares de catión/anión, dichas interacciones concuerdan con lo reportado en la literatura.⁵¹

La interacción intramolecular más corta que se pudo observar fue entre el protón ácido del anillo de imidazol con el átomo de yoduro $H(1) \cdots I(1)$, 2.867 Å, esta interacción demuestra que la carga positiva se encuentra soportada sobre el anillo de imidazol. En concordancia con lo observado en RMN, se detectaron dos interacciones intramoleculares: la primera, entre el μ -CH₂ que se encuentra entre el telurio y el CH₂ unido al imidazol con el átomo de yoduro $H(18) \cdots I(1)$, 3.141 Å y uno de los protones del anillo de benceno con el átomo de yoduro $H(24) \cdots I(1)$, 3.132 Å (Figura 12 A). Aún más interesante es la segunda interacción $H \cdots I$ que genera cadenas de moléculas que crecen paralelas al eje $H(7) \cdots I(1)$, 3.028 Å. Estas interacciones se pueden apreciar en la Figura 12 B.

Finalmente, esta cadena se encuentra unida por interacciones $CH \cdots C$ que generan cadenas que forman el empaquetamiento 3D $H(8) \cdots C(20)$, 2.859 Å; $H(17) \cdots C(10)$, 2.874 Å. Estas interacciones son impulsadas por el empaquetamiento y el efecto electrostático de los protones ácidos que estabilizan la estructura. (Figura 12 C).

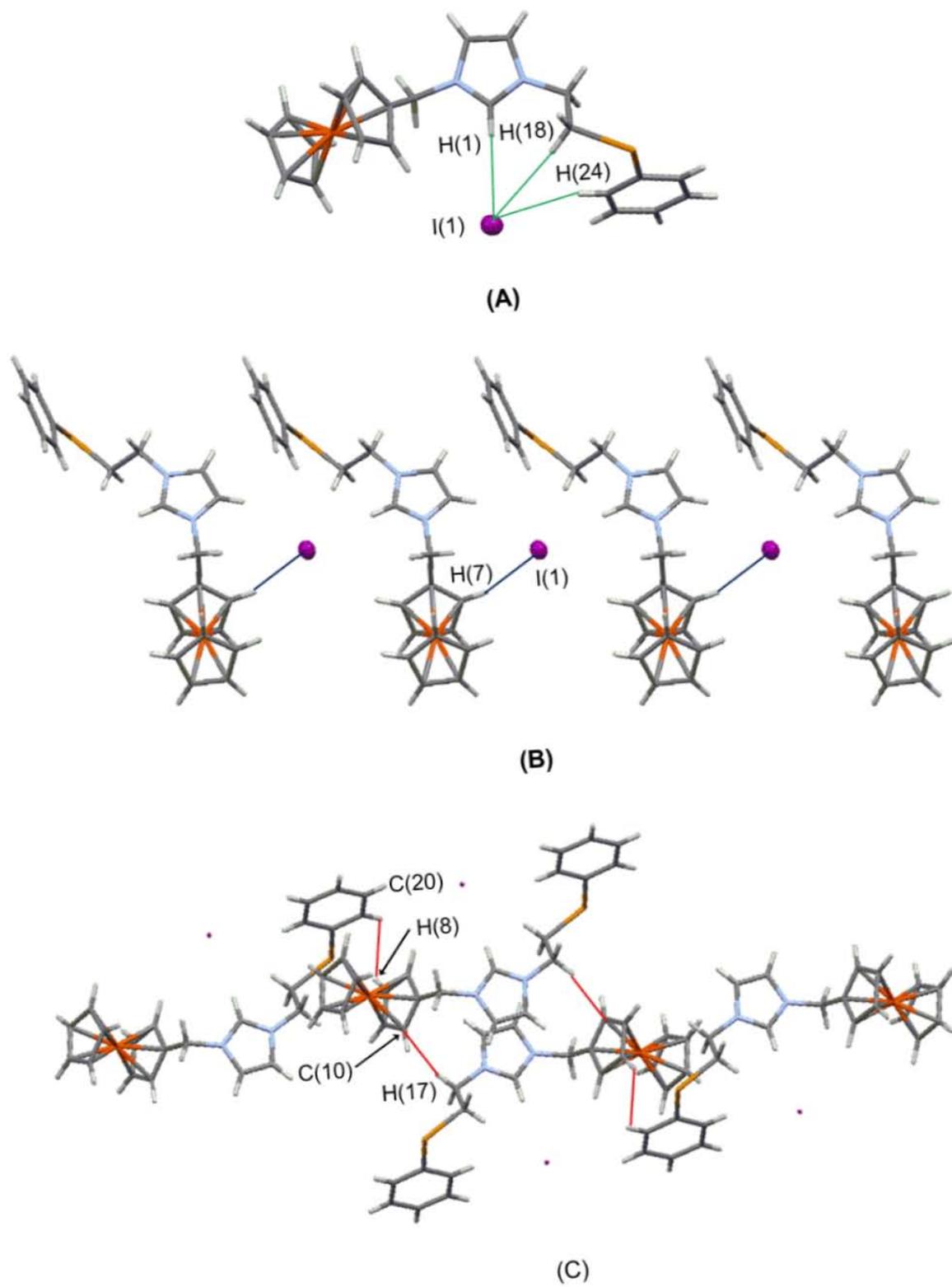
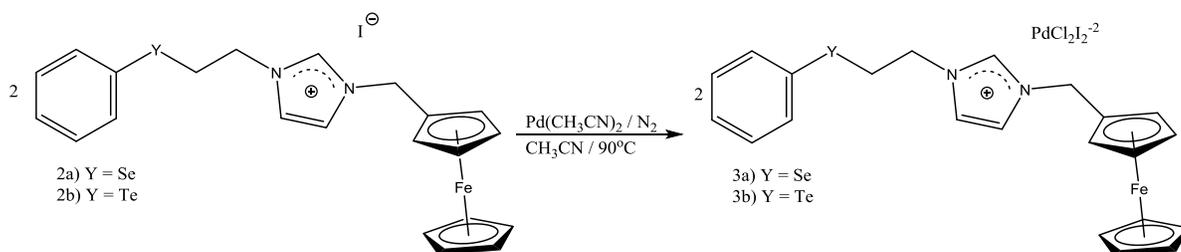


Figura 12. Representación de las interacciones intermoleculares CH...I

6.4. Complejos iónicos de paladio

La síntesis de los complejos aniónicos de paladio se realizó a partir de una solución de $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ y la respectiva sal de imidazolio **3a** o **3b**, disueltos en acetonitrilo seco (Esquema 20), obteniéndose un sólido rojo muy estable con buenos rendimientos.



Esquema 20 Reacción para la formación de los complejos de plata aniónicos

En general, los complejos **3a** y **3b** muestran en RMN de ^1H las señales correspondientes a los protones H_i del anillo de imidazol a 10.09 y 10.23 ppm, respectivamente. Estas señales aparecen ligeramente hacia campo bajo en comparación con sus precursores; por otro lado, los protones H_g y H_h no mostraron un cambio significativo en su desplazamiento; del mismo modo, los protones de la cadena H_e y H_f y los protones H_j no mostraron un cambio importante en sus desplazamientos. ($\sim\Delta\delta = 0.3$)

Se observó una tendencia opuesta en el espectro de RMN de ^{13}C para el carbono C_j de los compuestos **3a** y **3b** cuyos desplazamientos aparecen en 134.3 y 138.6 ppm respectivamente en comparación con su respectivo precursor. Finalmente no se observó ningún cambio en los espectros de RMN de ^{77}Se , lo que es una clara evidencia de la falta de coordinación del selenio al átomo de paladio.

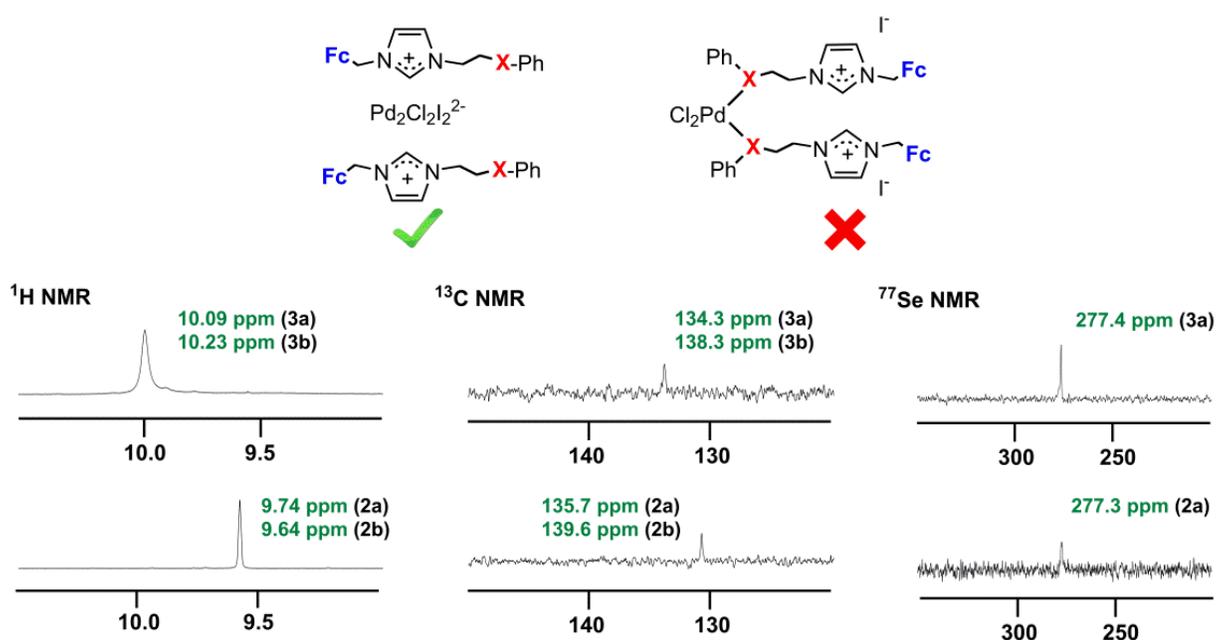
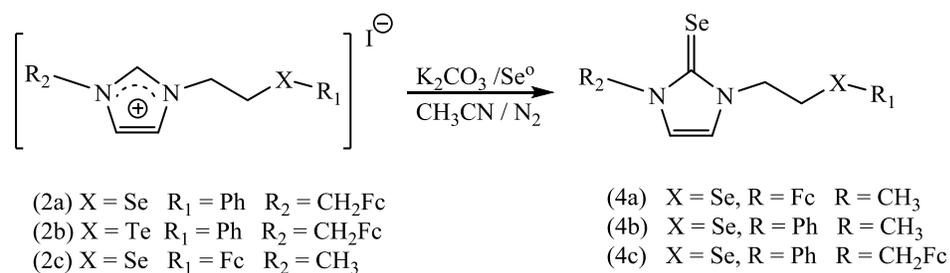


Figura 13. RMN de ^1H , ^{13}C y ^{77}Se de los complejos **3a** y **3b**.

En espectrometría de masas DART, se logró observar el ion molecular m/z 430 para el compuesto **3b**, lo que confirma la presencia del anión $\text{PdCl}_2\text{I}_2^{2-}$ en la estructura, dicha señal mostró el patrón de fragmentación correspondiente al compuesto esperado.

6.5. Selenocarbonilos

La síntesis de los compuestos **4a-4c** se realizó a partir de una solución de su respectiva sal de imidazolio disuelta en acetonitrilo seco con selenio metálico, considerando el incremento en la acidez de los protones H_i de los precursores; a la solución se le adicionó carbonato de potasio con la finalidad de formar el carbeno *in situ* para que reaccione con el selenio y los productos resultantes fueron obtenidos con rendimientos de $\sim 94\%$ (Esquema 21). El yoduro de 3-metil-1-(2-(fenilselenil)etilimidazolio se sintetizó de acuerdo con lo reportado en la literatura.⁵⁰



Esquema 21 Reacción para la formación de selenonas.

Los espectros de RMN de ¹H de los compuestos **4a-4c** muestran señales congruentes con las esperadas para estos compuestos y no se observó la señal simple del protón H_i característica de los precursores empleados. (Figura 14)

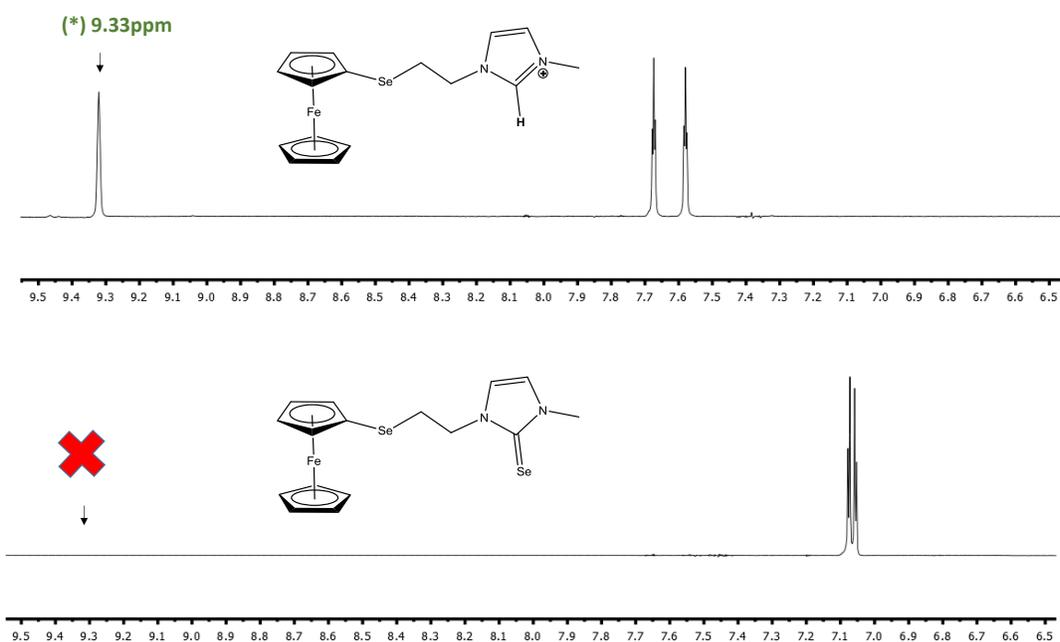


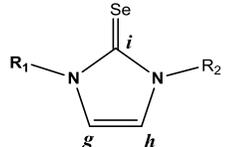
Figura 14 . RMN de ¹H de los compuestos 2c y 4b.

Para el compuesto **4a** los protones H_g y H_h aparecen en 6.98 y 6.92 ppm, respectivamente, estas señales se encuentran desplazadas hacia campo alto en comparación con su precursor.

Este mismo patrón se observa para los compuestos **4b** y **4c** y esto implica que los átomos de nitrógeno ya no tienen el mismo efecto inductivo que mostraban los precursores.

En los espectros de RMN de ^{13}C las señales que corresponden al átomo de carbono C_i de los compuestos **4a-c** aparecen en ~ 156 ppm, estas señales se encuentran muy desplazadas hacia campo bajo en comparación con las señales de sus precursores, las cuales aparecen en ~ 136.5 ppm, dicho cambio en los desplazamientos del carbono C_i sugieren la formación del enlace C-Se. Con respecto a los átomos de carbono que corresponden a C_g y C_h no hay un cambio importante en sus desplazamientos químicos en comparación con sus precursores, esto se puede apreciar mejor en la *Tabla 9*.

Tabla 9. Comparación de los desplazamientos químicos de las sales de imidazolio precursoras con las selenonas.

	H_g	H_h	C_i	C_g	C_h
Precursor^a	7.56	7.41	136.4	132.9	129.4
2c	7.67	7.58	136.94	122.57	123.69
2a	7.33	7.15	135.7	122.3	121.2
4a	6.98	6.92	155.94	120.58	120.07
4b	7.08	7.06	156.22	119.16	119.16
4c	7.15	7.08	156.49	120.31	119.21

^a Corresponde a valores reportados en literatura

R_1 corresponde a la cadena alifática que va unida al selenio en la posición 1 del anillo de imidazolina

R_2 corresponde al sustituyente metilo o ferrocenilmetilo en la posición 3 del anillo de imidazolina

Para el compuesto **4b**, en el espectro de HMBC (Figura 15), se observan las correlaciones a uno, dos y tres enlaces de distancia del anillo de imidazol, con la excepción de los acoplamiento $\text{H}_i\text{-C}_h$ y $\text{H}_i\text{-C}_g$ debido a la formación de la selenona, estos valores de acoplamiento heteronuclear se aprecian mejor en la *Tabla 10*.

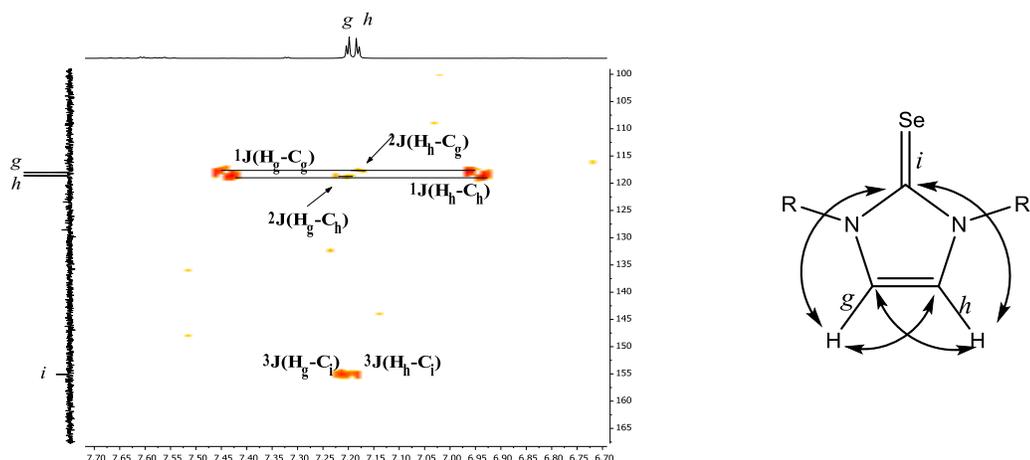


Figura 15 Fragmento de espectro HMBC del compuesto **4b**.

Tabla 10 Constantes de acoplamiento observadas para el compuesto **4b**

$^1J(\text{H}_g\text{-C}_g) = 150\text{Hz}$	$^2J(\text{H}_h\text{-C}_g) = 9\text{Hz}$
$^2J(\text{H}_g\text{-C}_h) = 9\text{Hz}$	$^1J(\text{H}_h\text{-C}_h) = 150\text{Hz}$
$^3J(\text{H}_g\text{-C}_i) = 3\text{Hz}$	$^3J(\text{H}_h\text{-C}_i) = 3\text{Hz}$

Las constantes de acoplamientos $^2J(\text{H}_h\text{-C}_g)$ y $^2J(\text{H}_g\text{-C}_h)$ para el anillo de imidazolina tienen un valor de 9 Hz, lo que implica que en dicho anillo hay una ganancia de simetría debido a la incorporación del átomo de selenio, en comparación con los valores observados de sus respectivos precursores que tiene un valor de 9 y 6 Hz respectivamente.

Para el compuesto **4b** se observaron las correlaciones a tres enlaces de distancia entre el carbono C_i con los protones H_f y H_j , además de los acoplamientos $\text{C}_g\text{-H}_f$ y $\text{C}_h\text{-H}_j$ como se muestra en la Figura 16. Acoplamientos a tres enlaces observados para el compuesto **4b**.

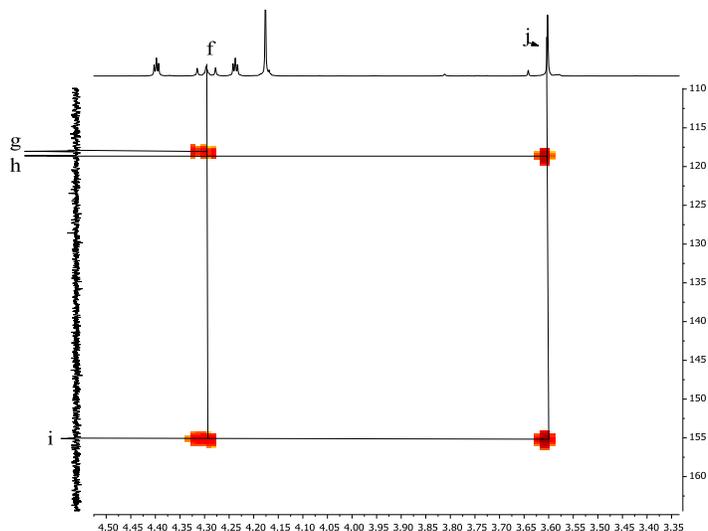
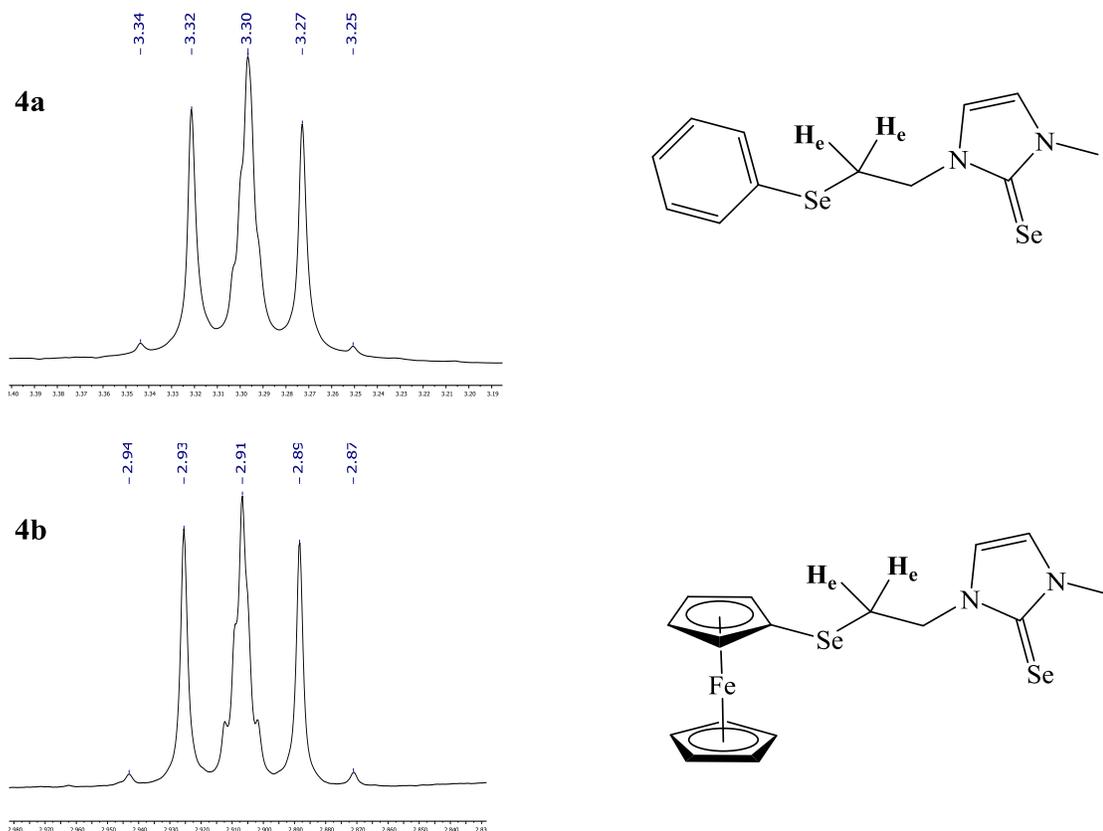


Figura 16. Acoplamiento a tres enlaces observado para el compuesto **4b**.

Con respecto a la cadena alquílica, los compuestos **4a- 4c** muestran en RMN ^1H una señal triple correspondiente a los protones H_f en ≈ 4.2 ppm, estas señales se acoplan con los protones H_e que aparecen alrededor de 3.1 ppm, las cuales tienen una constante de acoplamiento de 7.59, 7.53 y 7.17 Hz, respectivamente.

Los protones H_e para los compuestos **4a-c** no muestran un cambio significativo en sus desplazamientos con respecto a sus precursores, mientras que los protones H_f son desplazados hacia campo bajo. En el caso del compuesto **4a** se alcanzan a ver un par de señales satélite en el espectro de RMN de ^1H en 3.34 y 3.25 ppm con una constante de acoplamiento de 27 Hz, debido al acoplamiento H-Se.

Para el compuesto **4b** las señales satélites aparecen en 2.94 y 2.87 ppm, producto del acoplamiento del telurio con los protones H_e y tienen una constante de acoplamiento de 21 Hz como se muestra en la Figura 17.



*Figura 17. Señales satélite por el acoplamiento H_e -Se de los compuestos **4a** y **4b***

En RMN de ^{13}C , las señales que corresponden a los carbonos C_f para los compuestos **4a**, **4b** y **4c** aparecen alrededor de 50 ppm, estas señales se encuentran muy desplazadas hacia campo bajo en comparación con los valores reportados para los mismos carbonos de sus respectivos precursores; con respecto al carbono C_e , éstos aparecen alrededor de 25 ppm para los compuestos **4a** y **4c**, se observaron un par de señales satélite con una constante de acoplamiento de 68.25 Hz para el compuesto **4a** y 67.5 Hz para el compuesto **4c**, estas señales son por el acoplamiento del selenio con el átomo de carbono C_e y se muestran en la Figura 18.

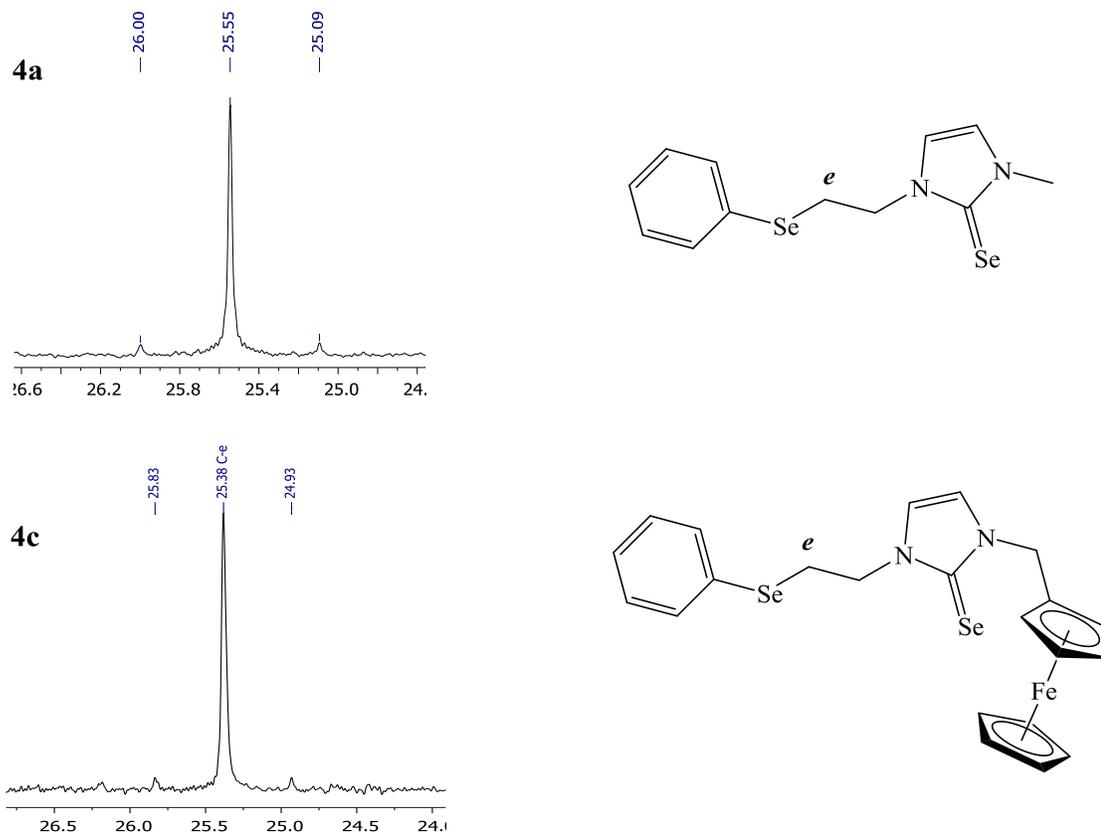
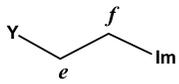


Figura 18. Señales satélite producto del acoplamiento C-Se de los compuestos **4a** y **4c**.

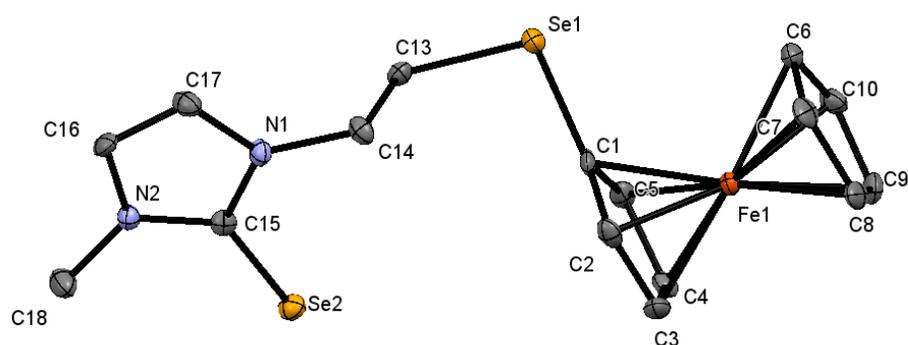
Las señales del átomo de carbono C_e de los compuesto **4a-c** aparecen ligeramente desplazados hacia campo alto, en comparación con su precursor, lo que implica que no hay mucho cambio con respecto a la distribución de densidad de carga soportada sobre este átomo; este fenómeno se puede observar de igual forma en el carbono C_e de los compuestos **4a** y **4c** en la Tabla 11

Tabla 11. Comparación de los desplazamientos químicos de las sales de imidazolio con las selenonas

	H_e	H_f	C_e	C_f
Sal fenilo ^a	3.47	4.63	28.76	28.76
2c	3.05	4.46	27.1	27.1
4a	3.38-3.25	4.3	25.55	50.30
4b	2.91	4.17	26.54	49.77
4c	3.38	4.39	25.38	50.40

Finalmente, en los espectros de RMN de ^{77}Se los compuestos **4a**, **4b** y **4c** muestran un par de señales simples. Para el compuesto **4a** la señal que aparece en 268.66 ppm corresponde al átomo de selenio adyacente al fenilo, mientras que la señal que aparece en 32.56 ppm corresponde al selenio unido al imidazolin. Para el compuesto **4b**, la señal que aparece en 170.36 ppm corresponde al selenio adyacente al fragmento ferrocenílico, mientras que la señal que aparece en 11.53 ppm corresponde al selenio unido al imidazol y finalmente las que corresponden al compuesto **4c** aparecen en 286.46 y 14.68 ppm.

La estructura molecular del compuesto **4b** se logró confirmar a través del análisis estructural por difracción de rayos X de monocristal que se muestra en la Figura 19, dichos cristales se obtuvieron por difusión lenta empleando una mezcla de acetonitrilo y hexano.



*Figura 19. Dibujo ORTEP del 3-metil-1-(2-(ferrocenilselenil)etil)imidazolin-2-selenon. **4b**. Elipsoides mostradas con un 30% de probabilidad*

Con respecto a los ángulos de enlace del anillo de imidazolin se observa un ángulo N(1)-C(15)-N(2) de 106.1° (2), el cual se encuentra dentro de los parámetros reportados en la literatura para compuestos similares.⁴⁴ El núcleo de imidazolin es plano y el átomo de selenio 2 se encuentra en el mismo plano, la distancia de enlace C(15)-Se(2) es de $1.855(8)$ Å. Con respecto al átomo de selenio 1, éste exhibe una geometría angular y se encuentra por arriba del plano del imidazolin cuenta con un ángulo de enlace C(1)-Se(1)-C(13) de $98.8(3)$ Å. A continuación se muestra en la Tabla 12 algunos de los ángulos y distancias de enlace obtenidos de la estructura cristalina.

Tabla 12. Distancias y ángulos de enlace del compuesto **4b**

Distancia de enlace				Ángulo de enlace	
Se(1)-C(1)	1.900(8)	C(15)-N(2)	1.341(9)	C(1)-Se(1)-C(13)	98.8(3)
Se(1)-C(13)	1.951(6)	C(15)-N(1)	1.358(9)	Se(2)-C(15)-N(1)	126.2(5)
Se(2)-C(15)	1.855(8)	N(2)-C(16)	1.38(1)	Se(2)-C(15)-N(2)	127.7(5)
N(1)-C(14)	1.466(9)	N(1)-C(17)	1.38(1)	C(15)-N(2)-C(18)	123.7(6)
N(2)-C(18)	1.442(9)	C(14)-C(13)	1.511(9)	C(15)-N(1)-C(14)	126.0(6)

La estructura molecular del compuesto **4c** se logró confirmar por difracción de rayos x de monocristal el cual se muestra en la Figura 20, dichos cristales se obtuvieron por evaporación lenta empleando acetonitrilo.

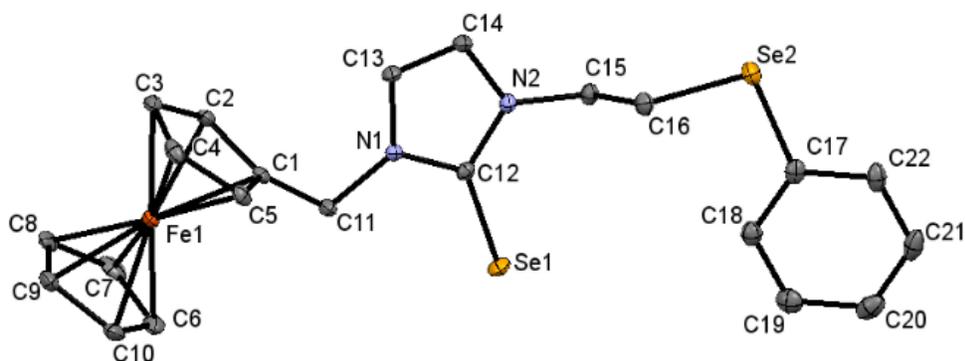


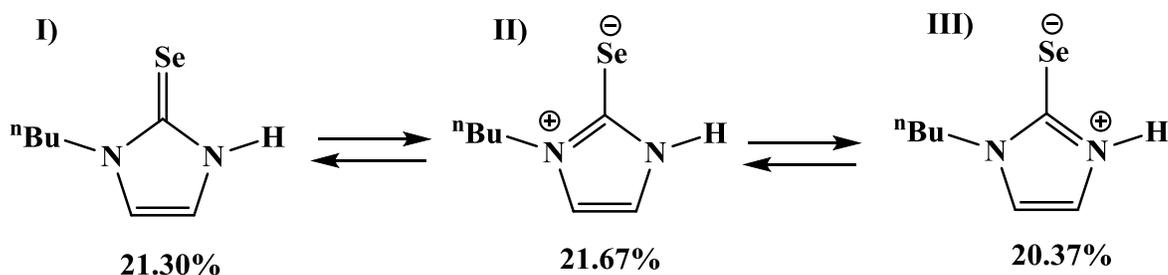
Figura 20. Dibujo ORTEP del 3-ferrocenilmetil-1-(2-(fenilselenil)etil)imidazolin-2-selenona **4c**. Elipsoides mostradas con un 30% de probabilidad

Esta estructura muestra distancias de enlace y ángulos de enlace similares al compuesto **4b**, con respecto a los ángulos de enlace del anillo de imidazolin se observa un ángulo de enlace N(1)-C(12)-N(2) de 105.7° (2). Mientras que la porción que involucra al Se(2) tiene un par de ángulos de enlace Se(1)-C(12)-N(2) 126.8° (2) y Se(1)-C(12)-N(1) 127.5° (2). Además, se observa un ángulo de enlace en la cadena C(17)-Se(2)-C(16) de 101.58° (9), este ángulo resulta ser mayor en comparación con el ángulo observado en el compuesto **4b**. En la Tabla 13 se muestran algunos ángulos y distancias de enlace obtenidos de la estructura cristalina.

Tabla 13. Distancias y ángulos de enlace del compuesto 4c

Distancia de enlace				Ángulo de enlace	
Se(2)-C(17)	1.917(2)	C(12)-N(1)	1.356(3)	C(17)-Se(2)-C(16)	101.58(9)
Se(2)-C(16)	1.955(2)	C(12)-N(1)	1.362(3)	Se(1)-C(12)-N(1)	126.2(5)
Se(1)-C(12)	1.840(2)	N(1)-C(13)	1.383(3)	Se(1)-C(12)-N(2)	127.5(5)
N(2)-C(15)	1.460(3)	N(2)-C(14)	1.381(3)	C(15)-N(2)-C(18)	126.8(2)
N(1)-C(11)	1.473(3)	C(16)-C(15)	1.512(3)	C(15)-N(1)-C(14)	126.0(2)

Las selenonas se consideran como un híbrido de resonancia de tres estructuras canónicas posibles, como se representa en el Esquema 22. Parkin y sus colaboradores calcularon teóricamente la contribución de las principales estructuras de resonancia para las selenonas,⁵² dicho estudio revela que las estructuras de resonancia zwitteriónicas combinadas con enlaces simples C-Se proporcionan una mayor contribución a la forma general de la molécula. Aún más, determinaron que la forma canónica II muestra la contribución más alta y fue la estructura de resonancia más prevaleciente.



Esquema 22. Contribuciones de las estructuras canónicas a la estructura real.

Al extrapolar los resultados obtenidos por Parkni, se logró observar una distancia de enlace N-C-N-Se 1.855 Å, esta distancia de enlace es mucho más larga que la reportada para enlaces dobles aislados como en el caso de Se=C=Se , la cual es de 1.698 Å. Aún más, la distancia observada está mucho más cerca a la distancia de enlace simple de 1.94 Å, lo que implica que en nuestro compuesto, la contribución de las estructuras resonantes zwitteriónicas también proporcionan una mayor contribución a la forma general

Para el compuesto **4a** el espectro de masas DART permitió observar al ion molecular [M+H] con una intensidad relativa del 100%, dicha molécula aparece en m/z 347 además, se observó la contribución isotópica correspondiente al átomo de selenio, dicho ion molecular aparece en 347 m/z . Para el compuesto **4b** el espectro de masas DART permitió observar a el ion molecular [M+H] que aparece en m/z 455, este fragmento mostró la isotopía correspondiente al átomo de selenio, además se observaron los fragmentos propuestos para [M-SeFc] con un m/z 265, [M-Se-CH₃] que aparece en m/z 361 y [M-Se₂EtImCH₃] que aparece en m/z 189.

6.6. Complejos de plata

La síntesis de los compuestos **5a-c** se realizó a partir de una solución de su respectiva sal de imidazolio disuelta en acetonitrilo seco, considerando el incremento en la acidez de los protones H_i de los precursores; a la solución se le adicionó óxido de plata (I) con la finalidad de formar el carbeno *in situ* dado su carácter básico, las reacciones se llevaron a cabo en ausencia de luz y los productos resultantes fueron obtenidos con rendimientos de buenos a regulares.

Los espectros de RMN de ¹H de los compuestos **5a**, **5b** y **5c** muestran señales congruentes con las esperadas para la formación de estos compuestos. No se observó la señal simple del protón H_i, característica de los precursores empleados (Figura 21), lo que implica que se llevó a cabo la metalación de la sal de azolio. Por otro lado, no hay que descartar la posibilidad de que ocurra un intercambio H/D como se ha observado en la literatura,^{53,54} aun cuando esto tiende a ocurrir solo cuando se emplean disolventes próticos deuterados, por lo que la información que proporcione el espectro de RMN de ¹³C resulta ser más confiable

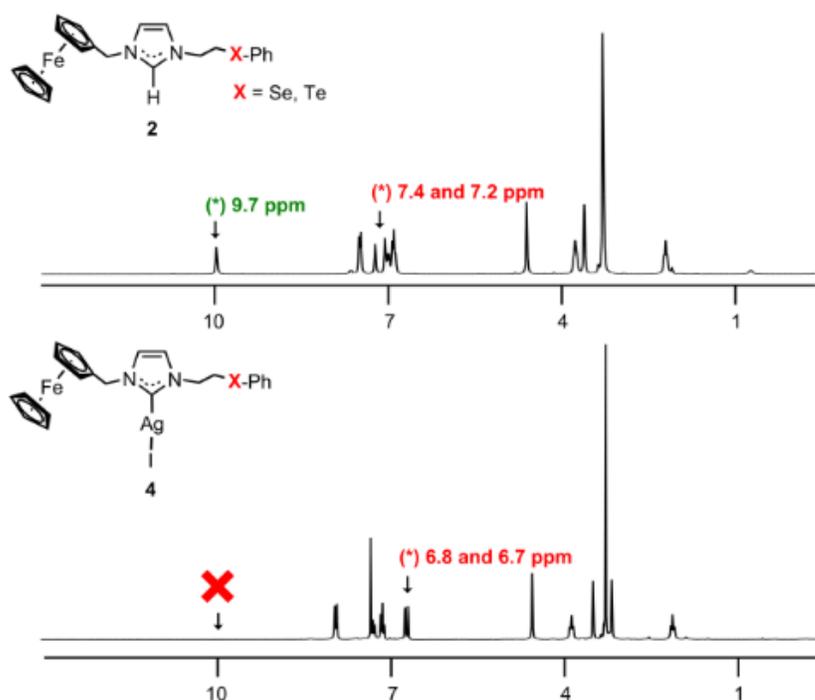
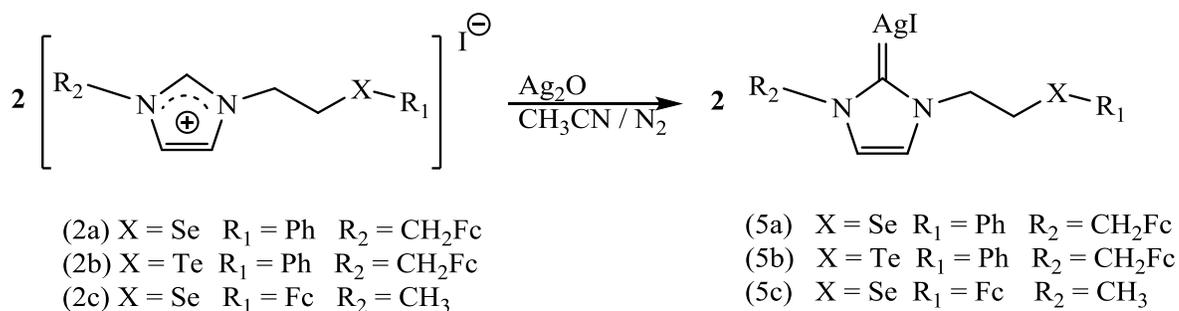


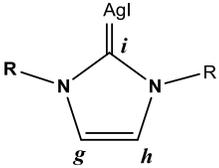
Figura 21. Comparación de RMN de ¹H de los complejos de plata y su precursor de yoduro de imidazolio

Para el compuesto **5a** los protones H_g y H_h aparecen en 6.83 y 6.77 ppm, respectivamente, dichas señales se encuentran desplazadas hacia campo alto en comparación con su precursor **4a**. Esto implica que los átomos de nitrógeno ya no tienen el mismo efecto inductivo que mostraban las sales de imidazolio. Para los compuestos **5b** y **5c** se observa la misma tendencia.

En RMN de ^{13}C las señales que corresponden a los átomos de carbono C_i de los compuestos **5a**, **5b** y **5c** aparecen en torno a 182 ppm, estas señales se encuentran muy desplazados hacia campo bajo en comparación con las señales de sus precursores, las cuales aparecen alrededor de 136 ppm. Este cambio en los desplazamientos sugiere la formación del enlace C-Ag, además de que estos valores son congruentes con lo reportado en la literatura para compuestos similares.³¹

Con respecto a los átomos de carbono C_g y C_h no hay un cambio importante en sus desplazamientos químicos en comparación con sus precursores, esto se puede apreciar mejor en la Tabla 14.

Tabla 14. Comparación de los desplazamientos químicos de las sales de imidazolio con los complejos de plata

	H_g	H_h	C_i	C_g	C_h
2a	7.33	7.15	135.6	122.3	121.2
2b	7.4	7.26	134.9	122.1	121.6
2c	7.67	7.58	136.9	122.57	123.6
5a	6.83	6.77	181.5	121.2	120.3
5b	6.82	6.78	182.7	120.3	120.2
5c	7.38	7.32	182.46	122.74	121.63

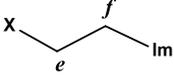
El compuesto **5a** muestra en RMN de ^1H un par de señales triples que integran a 2H, las que aparecen en 3.22 y 4.33 ppm, dichas señales cuentan con una constante de acoplamiento de 5.8 Hz por lo que corresponden a los protones H_e y H_f , respectivamente; además, se observa una señal simple que integra a 2H que aparece en 5.03 ppm, y que corresponde a los protones H_j . El compuesto **5b** muestra desplazamientos químicos similares, un par de señales triples que integran a 2H en 3.34 y 4.65 ppm con una constante de acoplamiento de 6.9 Hz, que corresponden a los protones H_e y H_f , y una señal simple que integra a 2 que aparece en 5.17 ppm, que corresponde a los protones H_j .

Con respecto al compuesto **5c**, de igual forma muestra desplazamientos químicos muy parecidos. Los protones H_e y H_f se observan como señales triples que integran a 2H con una constante de acoplamiento de 6.8 Hz y aparecen en 3.09 y 4.46 ppm, pero varía considerablemente en su protón H_j que aparece como una señal simple que integra a 3H en 3.91 ppm.

Al comparar los resultados obtenidos en RMN de ¹H, no se observó ningún cambio significativo en los desplazamientos químicos de los protones H_e y H_f, mientras que para los protones H_j de los compuestos **5a** y **5b** se observó un ligero desplazamiento a campo alto, mientras que los protones del compuesto **5c** no presentaron ningún cambio.

En RMN de ¹³C las señales que corresponden a los carbonos C_e de los compuestos **5a** y **5c**, aparecen en torno a 30.26 ppm, mientras que para el compuesto **5b** aparecen 13.6 ppm, estas señales muestran un ligero cambio hacia campo alto, lo que indica que estos carbonos ya no están tan desprotegidos al perder la carga. Este patrón se repite para los carbonos C_f los cuales aparecen alrededor de 52 ppm y para los carbonos C_j que aparecen en 51.6 ppm para los compuestos **5a** y **5b** y 38.31 ppm para el compuesto **5c**.

Tabla 15. Comparación de los desplazamientos químicos de la cadena de los complejos de plata con sus respectivas sales.

	H _e	H _f	H _j	C _e	C _f	C _j
2a	3.39	4.54	5.29	27.2	50.0	50.1
2b	3.32	4.59	5.27	7.9	51.8	50.0
2c	3.05	4.46	3.94	28.79	50.04	36.78
5a	3.22	4.33	5.03	29.2	51.8	51.6
5b	3.34	4.65	5.017	13.6	52.4	51.6
5c	3.09	4.46	3.91	30.26	51.98	38.31

El compuesto **5c** se analizó empleando un DEPT 135; en dicho espectro se observan un par de señales que aparecen en fase negativa en 51.8 y 30 ppm que corresponden a los carbonos C_f y C_e, respectivamente, así como el carbono C_j que aparece en fase positiva en 39.02 ppm.

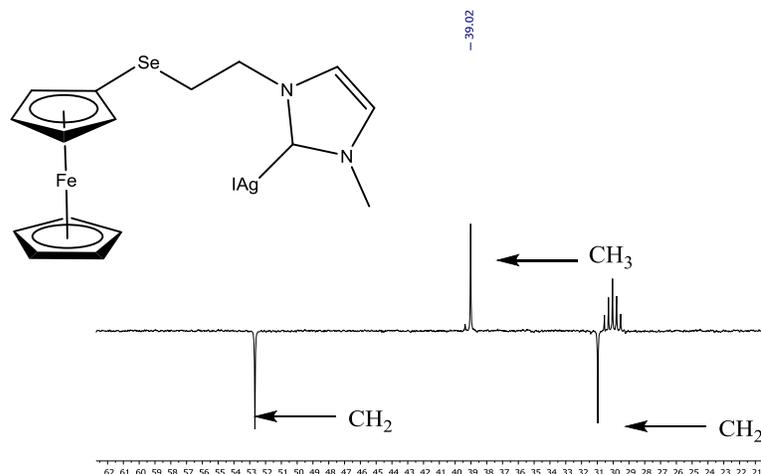
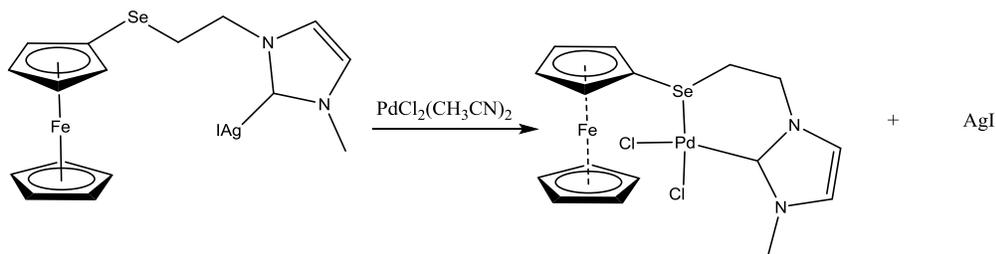


Figura 22 Espectro DEPT 135 del compuesto **5c**.

6.7. Complejo de paladio 5,5-dicloro-4-ferrocenil-7-metil-1,7-diaza-5-palada-4-selenabicyclo[4,3,0]-8-noneno **6a**.

Para la síntesis del complejo de paladio **6a**, se partió del complejo de plata **5c** el cual sirvió como agente de transferencia de la entidad carbénica, hacia el $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$. La reacción procedió con una estequiometría 1:1 para asegurar la formación del complejo bidentado y, a medida que llevó a cabo la reacción, se observó la formación de yoduro de plata como precipitado.



Esquema 23 Reacción de transmetalación para la formación del complejo de paladio

En RMN de ^1H se aprecian algunas señales que corresponden a la estructura esperada como los protones H_g y H_h de la imidazolina que aparecen como señales dobles en 7.16 y 7.10 ppm, respectivamente, o los protones del anillo de Cp no sustituido que aparecen como una señal

simple que integra a 5H en 4.47 ppm; desafortunadamente, los demás protones no son tan fáciles de elucidar, por lo que para la asignación se recurrió a experimentos de correlación en 2D.

En DEPT 135 se observan un par de señales que aparecen en fase negativa en 50.10 y 35.33 ppm; estas señales corresponden a los carbonos C_f y C_e , respectivamente, así como el carbono C_j , que aparece en 37.20 ppm. Algo importante que destacar del espectro es la aparición de cuatro señales simples en la zona del ferroceno, lo que implica que el anillo de Cp sustituido pierde simetría, esto explica la aparición de señales múltiples que integran a 1H en el espectro de RMN de ^1H

Finalmente, la desaparición de las señales en 153.70 y 75 ppm en el espectro DEPT 135 sugiere que se trata de los carbonos cuaternarios C_i y C_a , respectivamente.

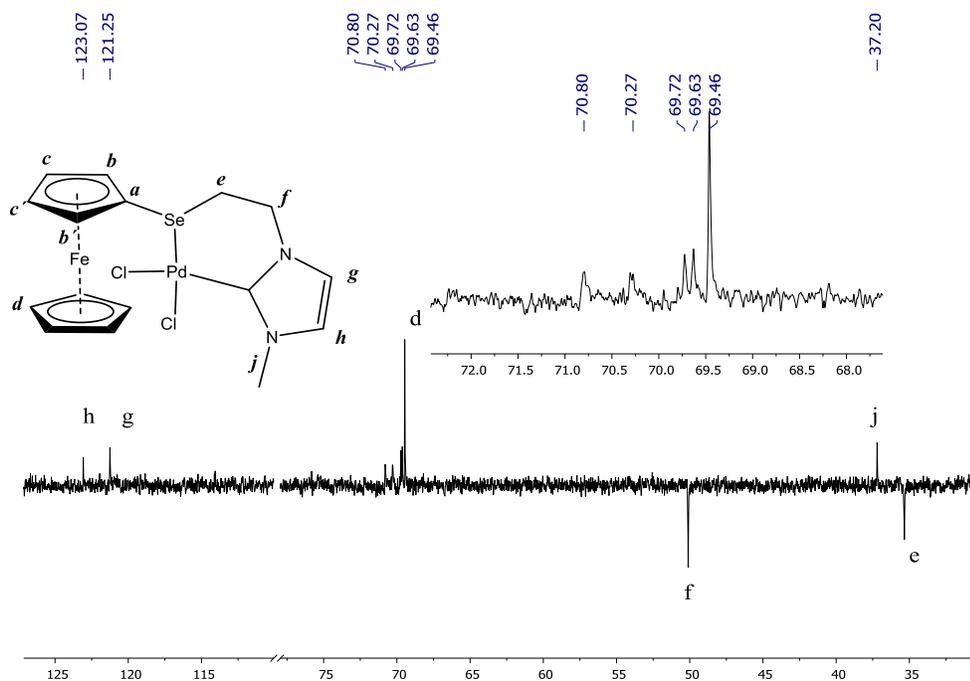


Figura 23. Fragmento del espectro DEPT 135 de complejo de paladio **6a**.

A partir de algunos valores definidos por RMN de protón y carbono, procedemos con el análisis de los espectros de correlación en 2D. En el experimento de HSQC, lo primero que salta a la vista es la interacción del carbono C_f con una señal múltiple que integra a 2H, que

aparece entre 4.59 y 4.54 ppm, por lo que esos protones corresponden a H_f. Lo mismo ocurre con el carbono C_j, el cual tiene una interacción con una señal múltiple que integra a 4H, que aparece con un desplazamiento químico de 4.09 ppm, por lo que muestra que los protones H_j están solapados con 1H.

Con respecto a C_e, se observa que éste interactúa con dos señales múltiples, los cuales aparecen en 3.54 y 2.12 ppm (Figura 24) ambas señales integran a 1H, por lo que se deben tratar de los protones H_e, lo que implica que el ambiente químico que experimentan dichos protones es diferente y, por lo tanto, se tratan de protones enantiotópicos.

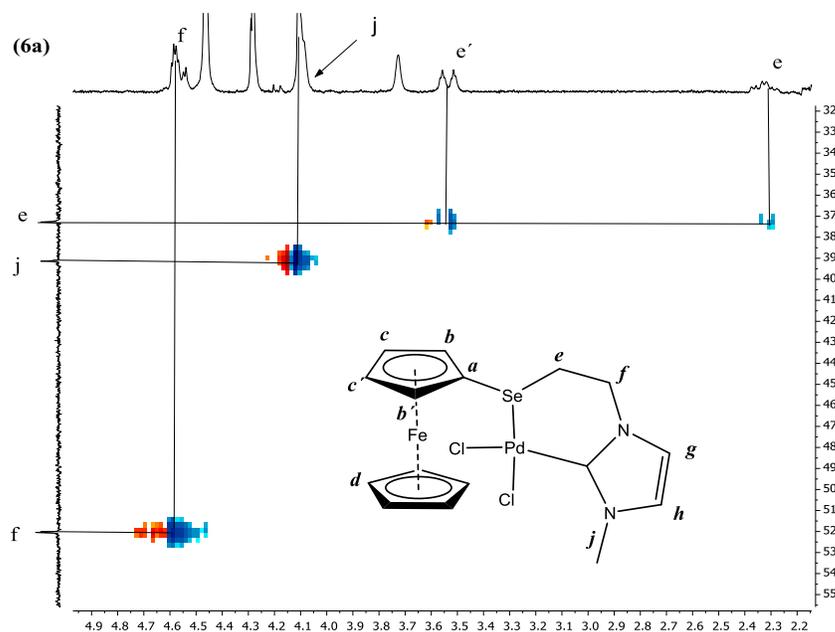


Figura 24. Fragmento correspondiente a la parte alquílica del espectro de correlación HSQC

Para la asignación de las señales que corresponden a los protones y carbonos del ferroceno se analizó el espectro de correlación en 2D HSQC. En dicho experimento se observó que los protones H_d que aparece en 4.47 ppm interactúan con la señal de carbono más intensa, lo que indica que esta señal en 71.40 ppm corresponde a los carbonos C_d del Cp no sustituido.

Además, en 71.57 y 71.66 ppm se observan un par de señales de carbono que interactúan con una señal múltiple en 4.20 ppm que integra a 2H; al comparar esta señal con el espectro de

RMN de protón de su precursor, se deduce que esta señal múltiple corresponde a los protones H_c , lo que implica que ambas señales de carbono corresponden a los carbonos C_c y $C_{c'}$.

Finalmente, se observan un par de señales de carbono que aparecen en 72.74 y 72.24 ppm, que corresponden a los carbonos C_b y $C_{b'}$ respectivamente, ambas señales correlacionan con un par de protones los cuales aparecen en 4.09 y 3.72 ppm, respectivamente lo, que implica que estas señales corresponden a H_b y $H_{b'}$ respectivamente. Hay que hacer notar que la señal de protón $H_{b'}$ aparece muy desplazada hacia campo alto, lo que implica que el ambiente químico de ese protón es muy diferente con respecto al protón H_b . Del mismo modo, el desplazamiento del carbono $C_{d'}$ resulta ser muy diferente en relación con respecto al carbón C_b .

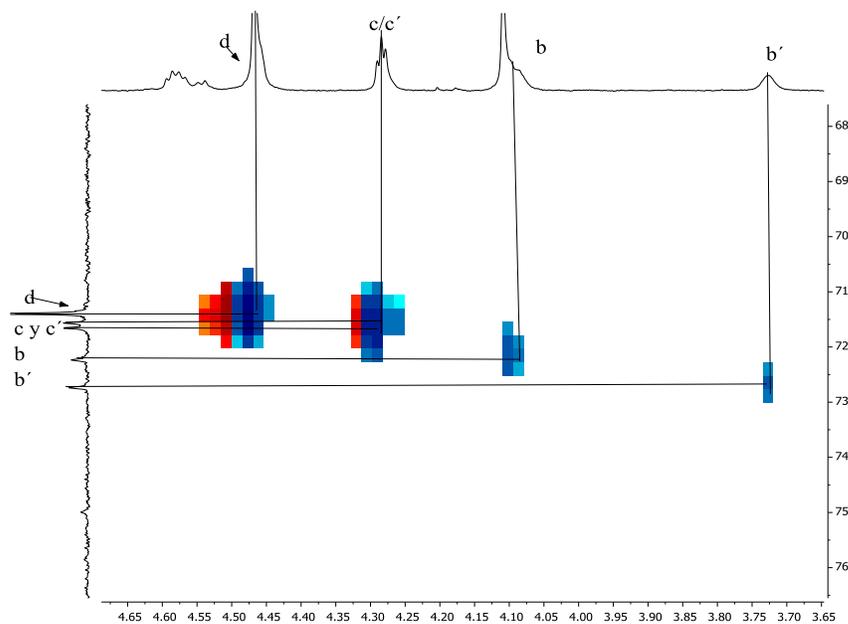


Figura 25. Fragmento correspondiente a la parte aromática del espectro de correlación HSQC

En el experimento de correlación COSY se observa como los protones H_f interactúan con los protones H_e y $H_{e'}$, además se observa una interacción entre los protones enantiotópicos H_e y $H_{e'}$ lo que confirma que dichos protones dejaron de ser equivalentes al formarse el anillo de seis miembros. Por otra parte, se observa una interacción de los protones H_c con los protones

H_b y H_{b'} lo que indica que sugiere que el anillo de Cp pierde simetría, finalmente se observa una interacción entre los protones H_g y H_h Figura 26.

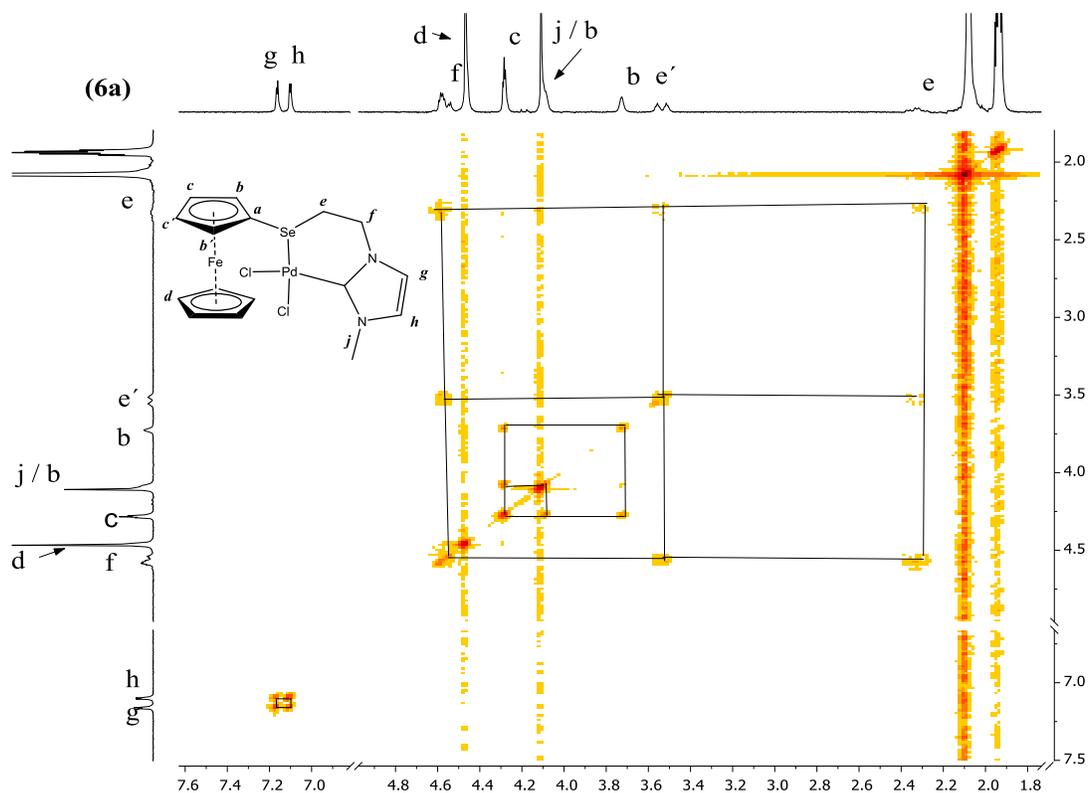


Figura 26. Espectro COSY del complejo de paladio.

En el experimento de correlación HMBC Figura 27 se observa que los protones H_j en 4.09 ppm tienen correlación con dos carbonos, el carbono C_h a 125.02 ppm y el carbono C_i a 153.7 ppm ambos a tres enlaces de distancia lo que corrobora dicha asignación.

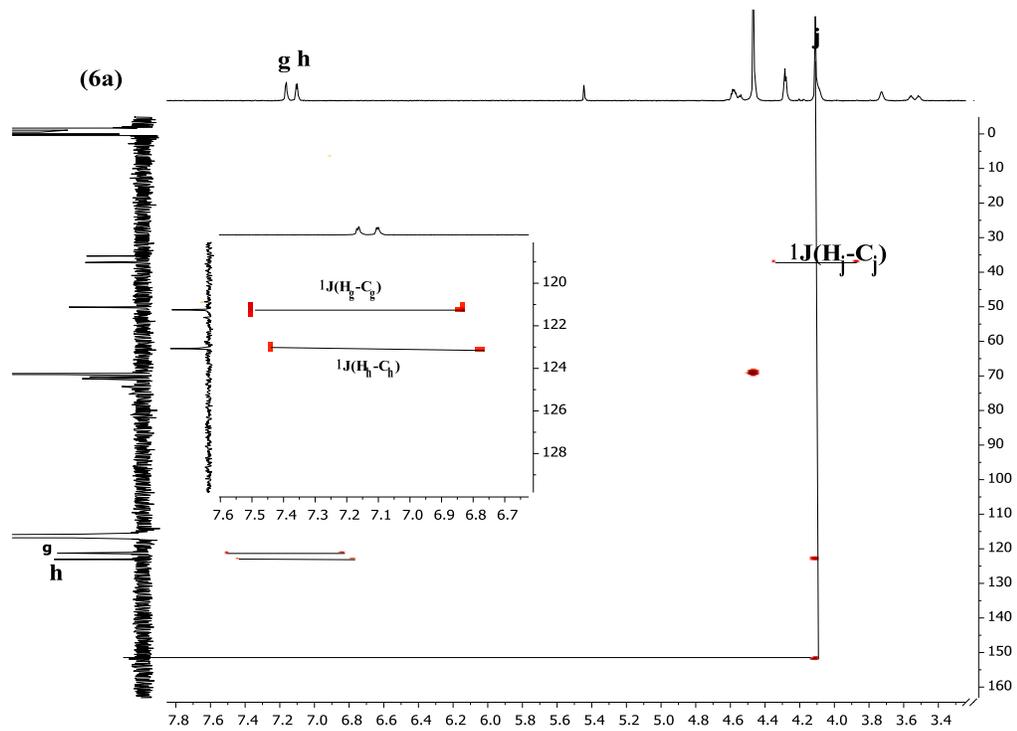


Figura 27. Espectro de correlación HMBC del complejo de paladio

La estructura molecular del compuesto **6a** se logró confirmar por difracción de rayos X de monocristal el cual se muestra en la Figura 28, dichos cristales se obtuvieron por evaporación lenta empleando acetonitrilo

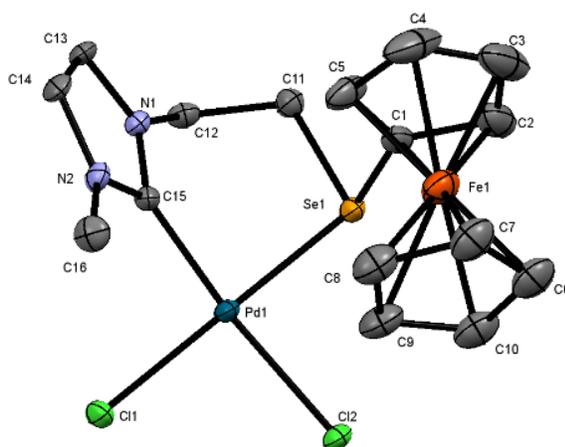


Figura 28. Dibujo ORTEP del complejo **6a**. Elipsoides mostradas con un 30% de probabilidad.

El centro de paladio adopta una geometría cuadrada plana distorsionada, el ligante se coordinó con el paladio de forma bidentada por el selenio el cual adopta una geometría angular y por el carbeno formando un anillo quelato de seis miembros y el anillo de imidazol se torció formando un ángulo con el plano de coordinación del metal.

La longitud del enlace Pd(1)-Se(1) es de 2.3808 (7) Å la cual es consistente con los valores reportados en la literatura de 2.381 (7)-2.385 (5) Å reportados para la especie [PdCl₂(Se,N)] [PdCl₂(N,Se,N)]⁺ 55 en el que también está presente el anillo de quelato de seis miembros, la longitud del enlace Pd₁-C₁₅ 1.970 (6) Å los cuales son consistentes con los reportados en la literatura de compuestos con enlaces Pd-NCN, estos valores rondan entre 1.978 (4) Å y 1.989 (4) Å 6

Solo se observó una interacción intramolecular entre el protón H_b con el carbón C_i del imidazolina, H(5) ··· C(15), 2.814 Å, esto explicaría la pérdida de la simetría del anillo Cp que se observó en RMN de ¹H.

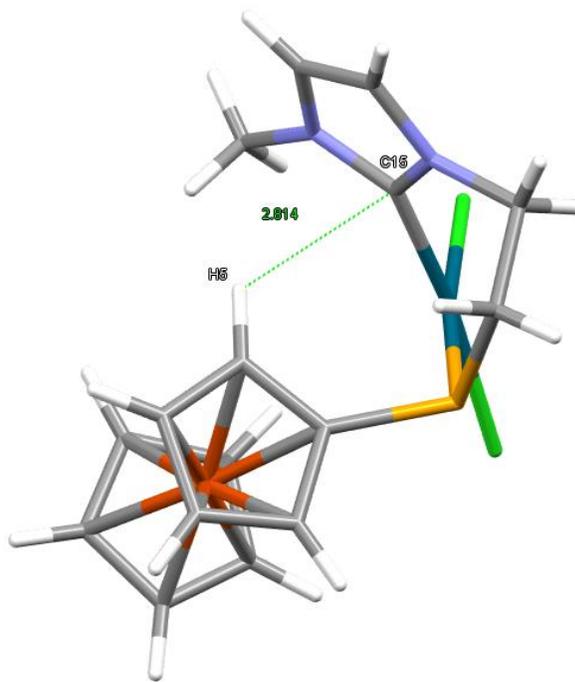


Figura 29. Interacciones intramoleculares

Cuando se considera el empaquetamiento 3D del compuesto **6a** se detectaron varias interacciones intermoleculares, primeramente uno de los protones H_e tiene una interacción de tipo CH...C con el carbono C_g de una molécula vecina H(11B)...C(13), 2.757 Å; mientras que el otro protón tiene una interacción con uno de los cloro H(11A)...Cl(2), 2.782 Å generando así protones enantiotópicos, esto explicaría porque los protones H_e tienen desplazamientos diferentes en RMN de ¹H. Además se observa una interacción entre uno de los protones H_f con cloro, H(12B)...Cl(2), 2.735 Å, lo que explicaría el desdoblamiento de dichos protones en RMN de ¹H. Finalmente se observó una interacción entre el Se de una molécula con el protón H_g de otra, H(13)...Se(1), 2.985 Å

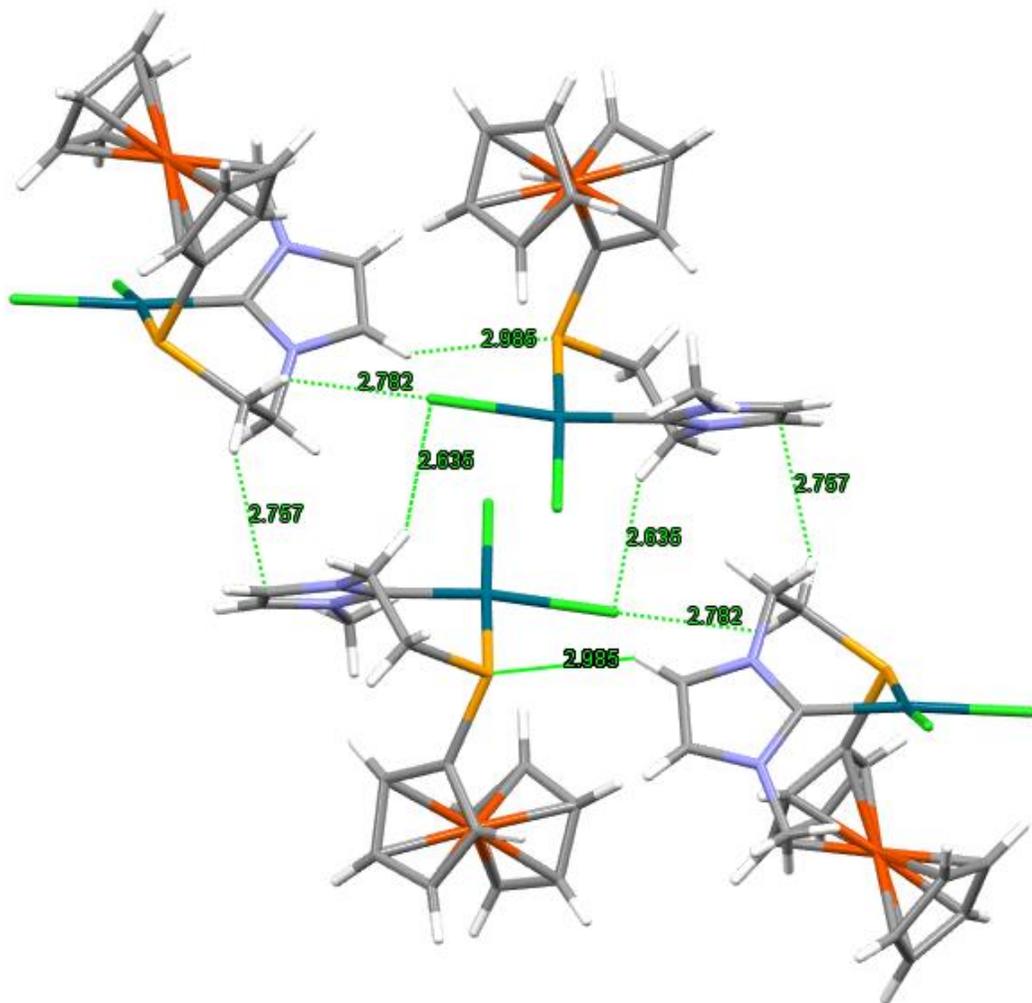


Figura 30. Interacciones intermoleculares.

7. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación aportan información importante para la química de los carbenos *N*-heterocíclicos que contienen grupos electrodonadores. A continuación, se muestran las principales conclusiones obtenidas a partir de la investigación realizada en el desarrollo de este trabajo.

- Se llevó a cabo la síntesis y caracterización de carbenos *N*-heterocíclicos con grupos donadores Se y Te sustituidos con ferroceno; la estructura de estas especies se determinó empleando RMN de ^1H , ^{13}C y ^{77}Se , así como espectrometría de masas DART y FAB⁺.
- Se estableció la mejor ruta sintética para la obtención de las sales de yoduro de imidazolio 1,3 disustituidos así como una metodología para su purificación y su debida caracterización empleando técnicas espectroscópicas y espectrométricas. De una de las sales se logró confirmar la estructura empleando difracción de rayos X de monocristal.
- A partir de las sales de yoduro de imidazolio obtenidas, se logró la síntesis y caracterización de una serie de nuevos complejos de plata (I). Estos complejos pudieron ser caracterizados empleando RMN multinuclear, pero en espectrometría de masas DART y FAB⁺ no fue posible determinar su ion molecular.
- Se logró la síntesis y caracterización de un complejo de paladio, empleando como agente de transferencia de la especie carbénica uno de los complejos de plata previamente sintetizados.
- Los resultados de RMN de ^{77}Se de los complejos de plata mostraron que los ligantes solo se unen al metal por el carbeno, mientras que los datos obtenidos para el complejo de paladio indican que el ligante actúa como una especie bidentada [C_{NHC} y Se] formando un anillo quelato de seis miembros.
- Finalmente se logró sintetizar y caracterizar un grupo de nuevas selenonas a partir de las sales de yoduro de imidazolio 1,3-disustituidas. Las selenonas sintetizadas

mostraron en RMN señales características para este tipo de compuestos, además, dos de las estructuras se lograron confirmar mediante difracción de rayos X.

8. PERSPECTIVAS

Resulta importante continuar con este proyecto de investigación dada la escasa información de carbenos (NHC) disustituidos con calcogenoéteres y ferrocenilos. El siguiente paso consistirá en establecer las condiciones de reacción adecuadas para la síntesis de ioduro de 3-metil-1-(2-(ferrocenilteluril)etil)imidazolio para su posterior uso en la obtención de selenonas y complejación con metales como paladio, platino y níquel.

Explorar la posibilidad de sintetizar complejos de paladio a partir de sus respectivos complejos iónicos.

9. REFERENCIAS

1. Visbal R, Gimeno MC. N-heterocyclic carbene metal complexes: Photoluminescence and applications. *Chem Soc Rev.* 2014;43(10):3551-3574. doi:10.1039/c3cs60466g
2. Article R. Antitumor Metallodrugs. 2013;755-773. doi:10.1039/c2cs35314h
3. Mercks L, Albrecht M. Beyond catalysis: N-heterocyclic carbene complexes as components for medicinal, luminescent, and functional materials applications. *Chem Soc Rev.* 2010;39(6):1903-1912. doi:10.1039/b902238b
4. Arduengo AJ, Iconaru LI. Fused polycyclic nucleophilic carbenes - Synthesis, structure, and function. *Dalt Trans.* 2009;(35):6903-6914. doi:10.1039/b907211j
5. Praetorius JM, Crudden CM. N-heterocyclic carbene complexes of rhodium: Structure, stability and reactivity. *Dalt Trans.* 2008;9226(31):4079-4094. doi:10.1039/b802114g
6. Fliedel C, Braunstein P. Thioether-functionalized n-heterocyclic carbenes: Mono- and bis-(S, C NHC) palladium complexes, catalytic C-C coupling, and characterization of a unique Ag₄I₄(S, C NHC)₂ planar cluster. *Organometallics.* 2010;29(21):5614-5626. doi:10.1021/om100500y
7. Enders D, Niemeier O, Henseler A. Organocatalysis by N-heterocyclic carbenes. *Chem Rev.* 2007;107(12):5606-5655. doi:10.1021/cr068372z
8. Biju AT, Kuhl N, Glorius F. Extending NHC-catalysis: Coupling aldehydes with unconventional reaction partners. *Acc Chem Res.* 2011;44(11):1182-1195. doi:10.1021/ar2000716
9. Ryan SJ, Candish L, Lupton DW. Acyl anion free n-heterocyclic carbene organocatalysis. *Chem Soc Rev.* 2013;42(12):4906-4917. doi:10.1039/c3cs35522e
10. Hillier AC, Sommer WJ, Yong BS, Petersen JL, Cavallo L, Nolan SP. A combined experimental and theoretical study examining the binding of N-heterocyclic carbenes (NHC) to the Cp*₂RuCl (Cp* = η⁵-C₅Me₅) moiety: Insight into stereoelectronic differences between unsaturated and saturated NHC ligands. *Organometallics.* 2003;22(21):4322-4326. doi:10.1021/om034016k
11. Würtz S, Glorius F. Surveying sterically demanding N-heterocyclic carbene ligands with restricted flexibility for palladium-catalyzed cross-coupling reactions. *Acc Chem Res.* 2008;41(11):1523-1533. doi:10.1021/ar8000876
12. Ren H, Yao P, Xu S, Song H, Wang B. A new class of o-hydroxyaryl-substituted N-heterocyclic carbene ligands and their complexes with palladium. *J Organomet Chem.* 2007;692(10):2092-2098. doi:10.1016/j.jorganchem.2007.01.028
13. Wheaton CA, Bow JPJ, Stradiotto M. New phosphine-functionalized NHC ligands:

- Discovery of an effective catalyst for the room-temperature amination of aryl chlorides with primary and secondary amines. *Organometallics*. 2013;32(21):6148-6161. doi:10.1021/om400684n
14. Gaillard S, Renaud JL. When phosphorus and NHC (N-heterocyclic carbene) meet each other. *Dalt Trans*. 2013;42(20):7255-7270. doi:10.1039/c2dt32789a
 15. Zhang J, Gandelman M, Shimon LJW, Rozenberg H, Milstein D. Electron-rich, bulky ruthenium PNP-type complexes. Acceptorless catalytic alcohol dehydrogenation. *Organometallics*. 2004;23(17):4026-4033. doi:10.1021/om049716j
 16. Tulloch AAD, Danopoulos AA, Tooze RP, Cafferkey SM, Kleinhenz S, Hursthouse MB. Pyridine functionalised N-heterocyclic carbene complexes of palladium. *Chem Commun*. 2000;99(14):1247-1248. doi:10.1039/b002645j
 17. Rishu, Prashanth B, Bawari D, et al. Hg(II) and Pd(II) complexes with a new selenoether bridged biscarbene ligand: Efficient mono- and bis-arylation of methyl acrylate with a pincer biscarbene Pd(II) precatalyst. *Dalt Trans*. 2017;46(19):6291-6302. doi:10.1039/c6dt04505g
 18. Bierenstiel M, Cross ED. Sulfur-functionalized N-heterocyclic carbenes and their transition metal complexes. *Coord Chem Rev*. 2011;255(5-6):574-590. doi:10.1016/j.ccr.2010.10.040
 19. Braunstein P, Chauvin Y, Nähring J, et al. Rhodium(I) and iridium(I) complexes with β -keto phosphine or phosphino enolate ligands. Catalytic transfer dehydrogenation of cyclooctane. *Organometallics*. 1996;15(26):5551-5567. doi:10.1021/om960814h
 20. Seo H, Kim BY, Lee JH, Park HJ, Son SU, Chung YK. Synthesis of chiral ferrocenyl imidazolium salts and their rhodium(I) and iridium(I) complexes. *Organometallics*. 2003;22(23):4783-4791. doi:10.1021/om0303193
 21. Bayse CA, Pavlou A. Tuning the activity of glutathione peroxidase mimics through intramolecular Se...N,O interactions: A DFT study incorporating solvent-assisted proton exchange (SAPE). *Org Biomol Chem*. 2011;9(23):8006-8015. doi:10.1039/c1ob05827d
 22. Mukherjee AJ, Zade SS, Singh HB, Sunoj RB. Organoselenium chemistry: Role of intramolecular interactions. *Chem Rev*. 2010;110(7):4357-4416. doi:10.1021/cr900352j
 23. Godoi M, Paixão MW, Braga AL. Chiral organoselenium-transition-metal catalysts in asymmetric transformations. *Dalt Trans*. 2011;40(43):11347-11355. doi:10.1039/c1dt11022e
 24. Kealy TJ, Pauson PL. Nature 1039. *Nature*. 1951;168(42):1039-1040.
 25. Miller A, Tebboth JA, Tremaine F. Dichlopentadienyliron. *J Chem Soc*. 1952;(632):1-4.

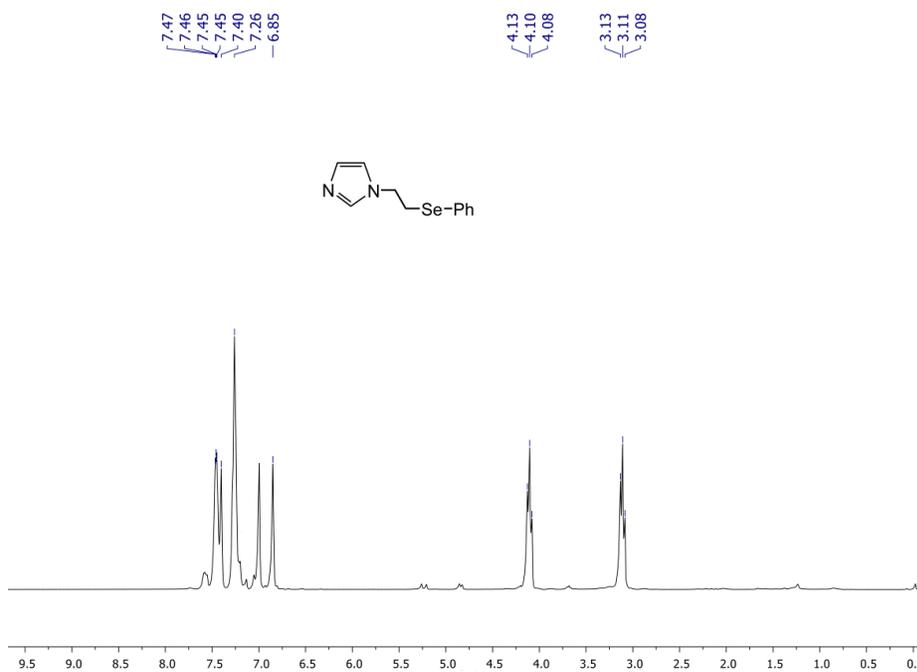
26. G. Wilkinson, M. Roseblum, M.C. Whiting RBW. No Title. *J Am Chem Soc.* 1952;74:2125-2126.
27. Fischer EO, Pfab W. Cyclopentadien-Metallkomplexe ein neuer Typ metallorganischer Verbindungen. *Z Naturforsch.* 1952;7b(7):377-379. doi:10.1515/znb-1952-0701
28. Wolf C, Xu H. Asymmetric catalysis with chiral oxazolidine ligands. *Chem Commun.* 2011;47(12):3339-3350. doi:10.1039/c0cc04629a
29. Huynh HV. *The Organometallic Chemistry of N-Heterocyclic Carbenes Inorganic Chemistry A Wiley Series of Advanced Textbooks Editorial Board Previously Published Books in This Series Bioinorganic Chemistry-Inorganic Elements in the Chemistry of Life: An Introduction.*; 2017. www.wiley.com/go/inorganic.
30. Dörwald FZ. Metal Carbenes in Organic Synthesis. *Met Carbenes Org Synth.* 1998. doi:10.1002/9783527614066
31. Garrison JC, Youngs WJ. Ag(I) N-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, structure, and application. *Chem Rev.* 2005;105(11):3978-4008. doi:10.1021/cr050004s
32. Wanzlick HW. Aspects of Nucleophilic Carbene Chemistry. *Angew Chemie Int Ed English.* 1962;1(2):75-80. doi:10.1002/anie.196200751
33. Wanzlick H -W, Schönherr H -J. Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex. *Angew Chemie Int Ed English.* 1968;7(2):141-142. doi:10.1002/anie.196801412
34. Arduengo AJ. Looking for stable carbenes: The difficulty in starting anew. *Acc Chem Res.* 1999;32(11):913-921. doi:10.1021/ar980126p
35. Scroll P, For D. Comments on Inorganic Chemistry : A Journal of Critical Discussion of the Current Literature Inorganic Spectroscopy : High Resolution. *Comments Inorg Chem A J Crit Discuss Curr Lit Publ.* 2010;(October 2012):285-299.
36. Herrmann WA, Elison M, Fischer J, Köcher C, Artus GRJ. Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbenes—A New Structural Principle for Catalysts in Homogeneous Catalysis. *Angew Chemie Int Ed English.* 1995;34(21):2371-2374. doi:10.1002/anie.199523711
37. Herrmann WA. ChemInform Abstract: N-Heterocyclic Carbenes. Part 31. N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis. *ChemInform.* 2010;33(32):1290-1309. doi:10.1002/chin.200232255
38. Wang HMJ, Lin IJB. Facile synthesis of silver(I)-carbene complexes. Useful carbene transfer agents. *Organometallics.* 1998;17(5):972-975. doi:10.1021/om9709704
39. Gischig S, Togni A. Synthesis and coordination chemistry of a new chiral tridentate

- PCP N-heterocyclic carbene ligand based on a ferrocene backbone. *Organometallics*. 2004;23(10):2479-2487. doi:10.1021/om049893k
40. Kelly TR. *Topics in Current Chemistry: Preface*. Vol 262.; 2005.
 41. Wirth T. *Organosulfur Chemistry in Asymmetric Synthesis Catalytic Asymmetric Conjugate Reactions Fundamentals of Organometallic Catalysis Catalytic Asymmetric Friedel- Crafts Alkylations Cinchona Alkaloids in Synthesis and Catalysis Modern Arylation Methods Classi*.
 42. Miyashita M, Suzuki T, Hoshino M, Yoshikoshi A. The organoselenium-mediated reduction of α,β -epoxy ketones, α,β -epoxy esters, and their congeners to β -hydroxy carbonyl compounds: Novel methodologies for the synthesis of aldols and their analogues. *Tetrahedron*. 1997;53(37):12469-12486. doi:10.1016/S0040-4020(97)00781-3
 43. Warner JS. of Carbon. *J Org Chem*. 1963;28(7):1642-1644.
 44. Yadav S, Deka R, Singh HB. Recent Developments in the Chemistry of NHC-based Selones: Syntheses, applications and reactivity. *Chem Lett*. 2019;48(2):65-79. doi:10.1246/cl.180748
 45. Wirth T. Chiral selenium compounds: Versatile reagents in organic synthesis. *Liebigs Ann*. 1997;55(11):2189-2196. doi:10.1002/jlac.199719971104
 46. Bogdal D, Jaskot K. Synthesis of vinyl monomers with active azaaromatic groups. Phase-transfer catalytic approach. *Synth Commun*. 2000;30(18):3341-3352. doi:10.1080/00397910008086974
 47. Müller J, Piotrowski I, Chrzanowski L von. Der erste Verbrückte. bifunktionelle Cyclopentadienyl-Imidazolyliden-Ligand und Komplexe mit Titan und Zirconium. *Z Naturforsch*. 2007;62b:467-474.
 48. Li W, Dai S, Li D, et al. Redox Reaction: A New Route for the Synthesis of Water-Miscible Imidazolium Ionic Liquids. *Synth*. 2017;49(5):1065-1072. doi:10.1055/s-0036-1589402
 49. Gründemann S, Albrecht M, Loch JA, Faller JW, Crabtree RH. Tridentate carbene CCC and CNC pincer palladium(II) complexes: Structure, fluxionality, and catalytic activity. *Organometallics*. 2001;20(25):5485-5488. doi:10.1021/om010631h
 50. Sharma KN, Joshi H, Sharma AK, Prakash O, Singh AK. Selenium-containing N-heterocyclic carbenes and their first palladium(II) complexes: Synthesis, structure, and pendent alkyl chain length dependent catalytic activity for Suzuki-Miyaura coupling. *Organometallics*. 2013;32(8):2443-2451. doi:10.1021/om400148c
 51. Vellé A, Cebollada A, Macías R, Iglesias M, Gil-Moles M, Sanz Miguel PJ. From Imidazole toward Imidazolium Salts and N-Heterocyclic Carbene Ligands: Electronic and Geometrical Redistribution. *ACS Omega*. 2017;2(4):1392-1399. doi:10.1021/acsomega.7b00138

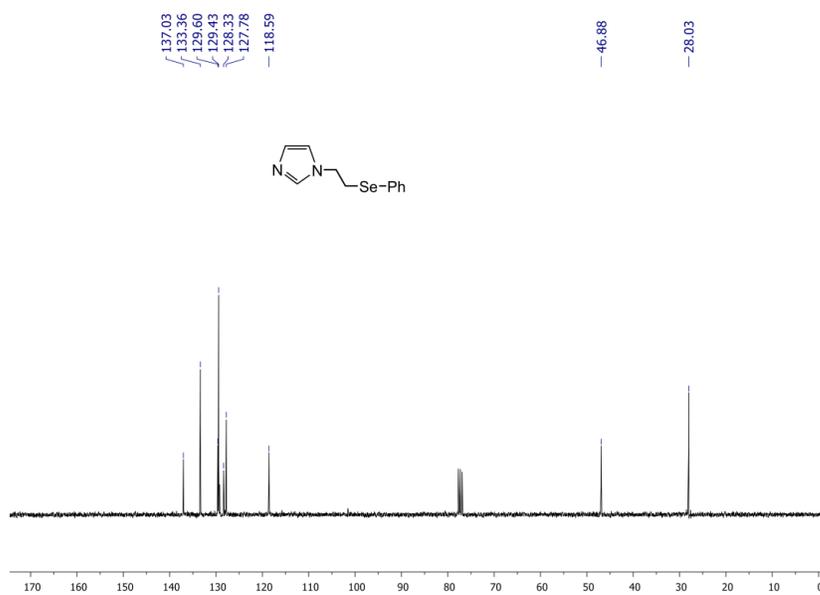
52. Rong Y, Al-Harbi A, Kriegel B, Parkin G. Structural characterization of 2-imidazolones: Comparison with their heavier chalcogen counterparts. *Inorg Chem.* 2013;52(12):7172-7182. doi:10.1021/ic400788g
53. Amyes TL, Diver ST, Richard JP, Rivas FM, Toth K. Formation and Stability of N-Heterocyclic Carbenes in Water: The Carbon Acid pKa of Imidazolium Cations in Aqueous Solution. *J Am Chem Soc.* 2004;126(13):4366-4374. doi:10.1021/ja039890j
54. Fahlbusch T, Frank M, Schatz J, Schühle DT. Kinetic acidity of supramolecular imidazolium salts - Effects of substituent, preorientation, and counterions on H/D exchange rates. *J Org Chem.* 2006;71(4):1688-1691. doi:10.1021/jo052319d
55. Sharma, K. N.; Joshi, H.; Sing, V. V.; Sing, P.; Sing AK. Accepted manuscript doi : Accepted manuscript doi : *Dalt Trans.* 2013;42(207890):3908. doi:10.1680/jmacr.18.00057

10. APENDICE

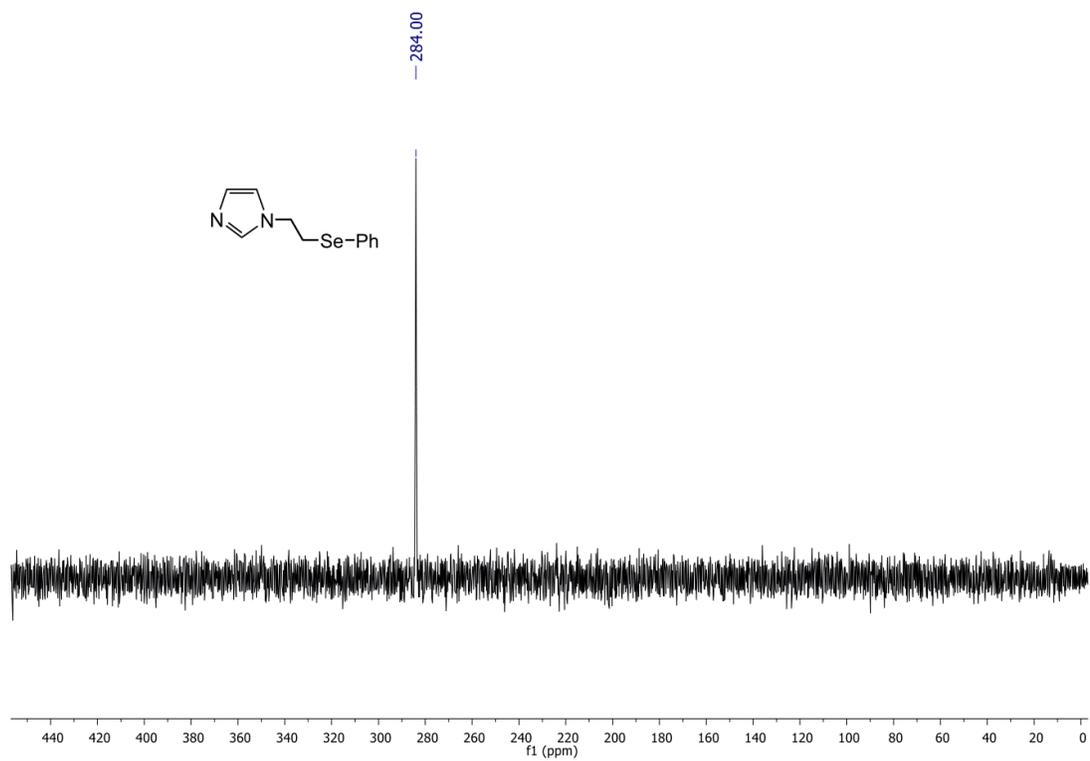
10.1. Espectros de RMN de los compuestos sintetizados



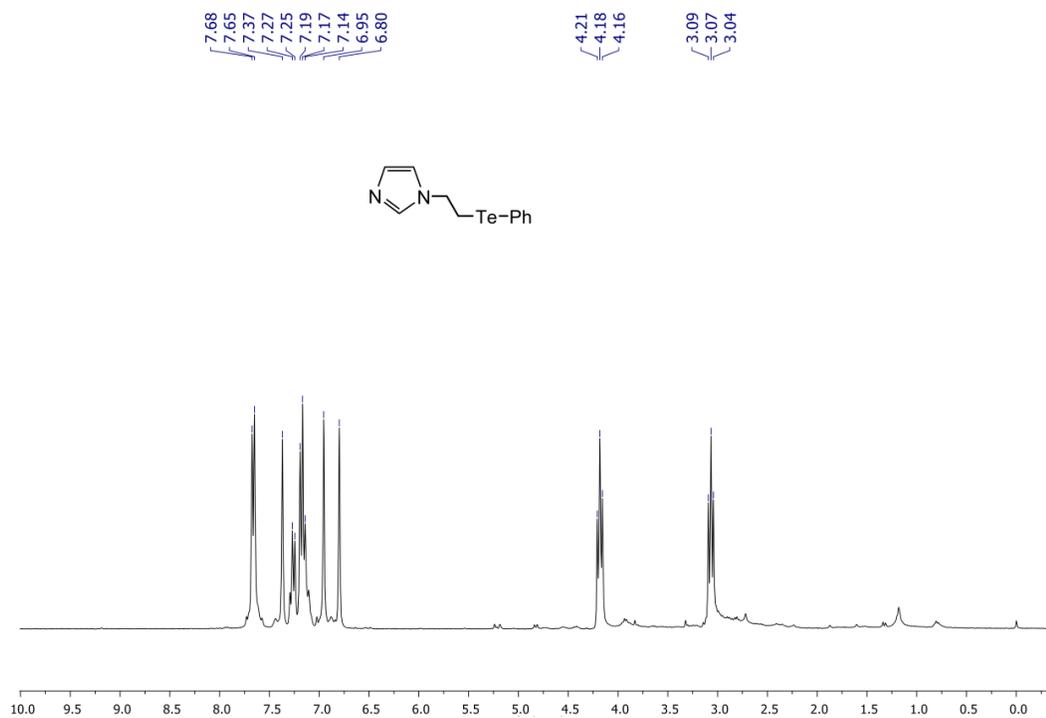
A1. RMN de ^1H (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**1a**).



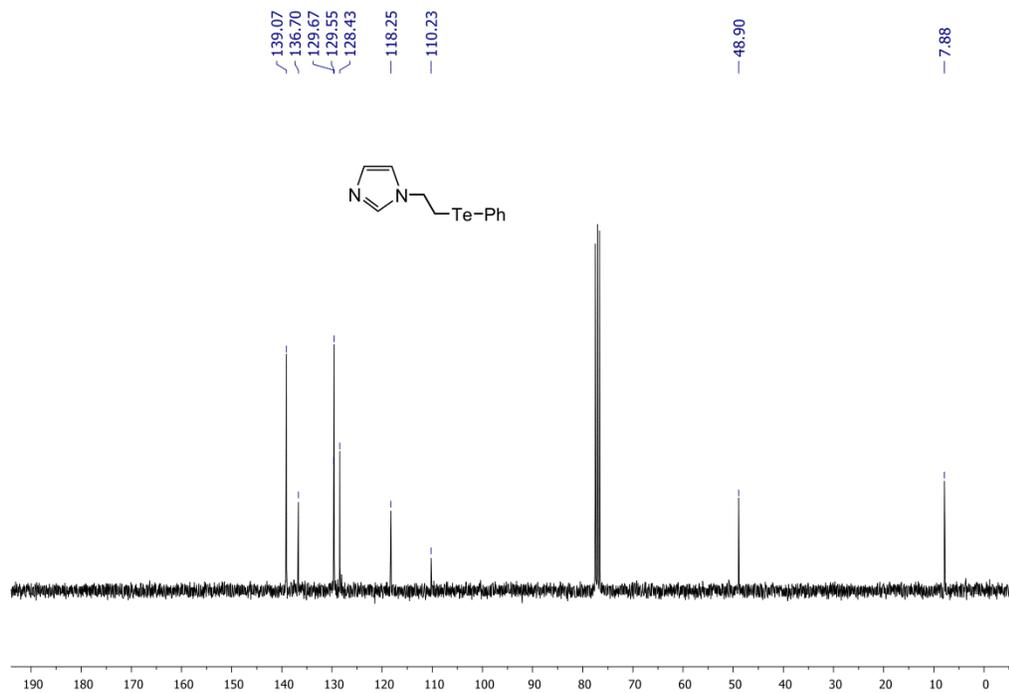
A2. RMN de ^{13}C (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**1a**).



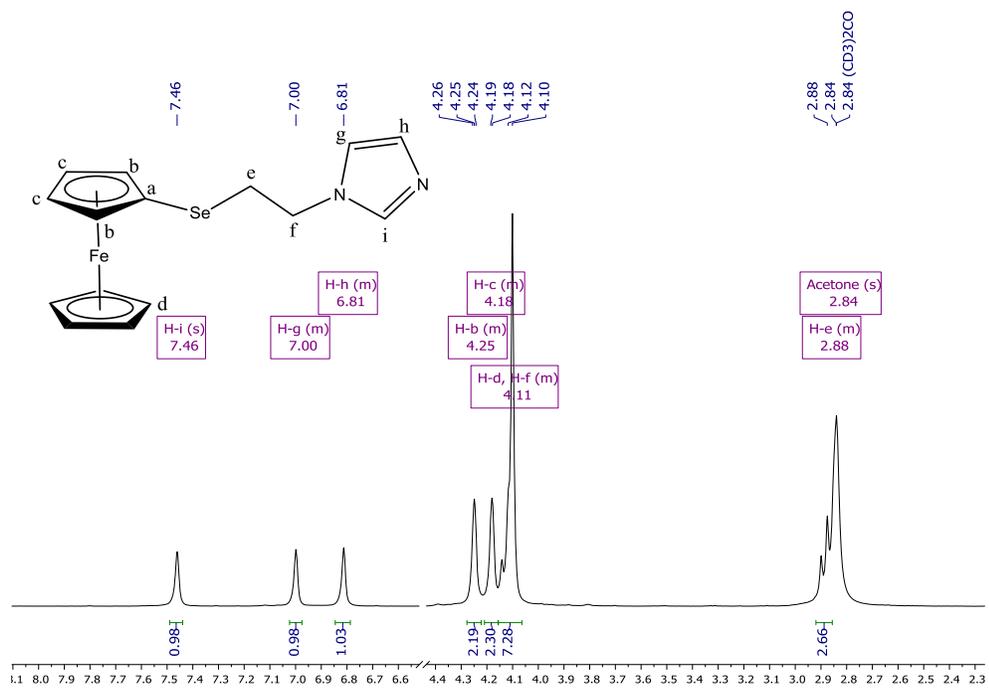
A3. RMN de ^{77}Se (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**1a**).



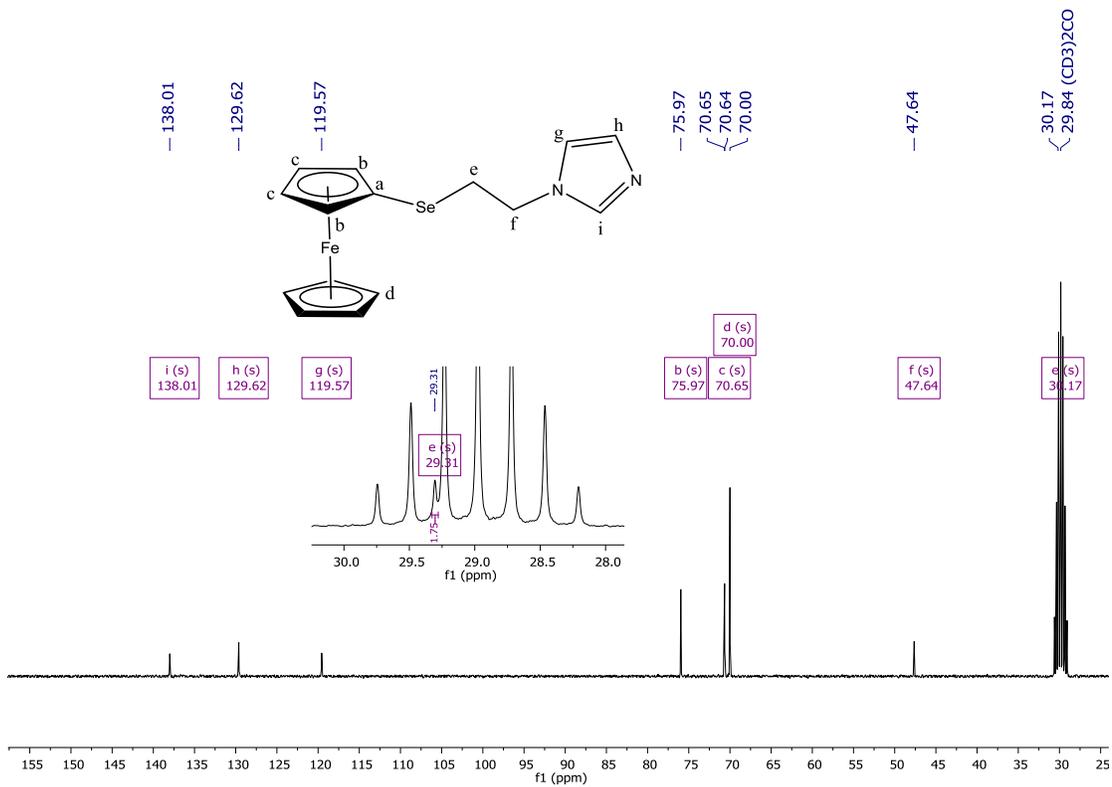
A4. RMN de ^1H (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**1b**).



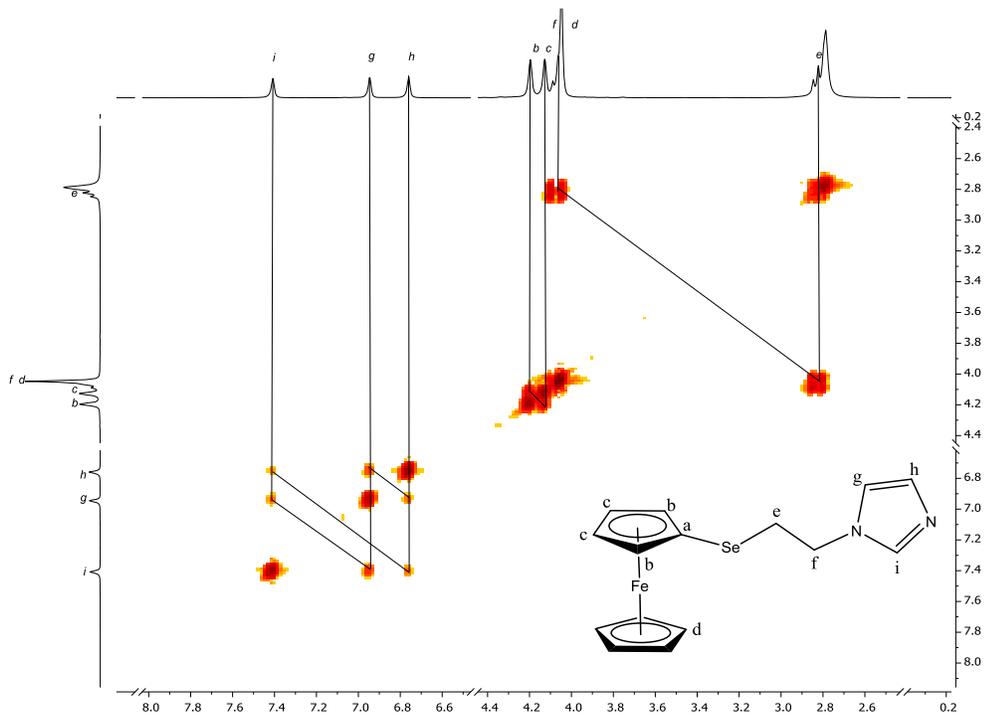
A5. RMN de ^{13}C (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**1b**).



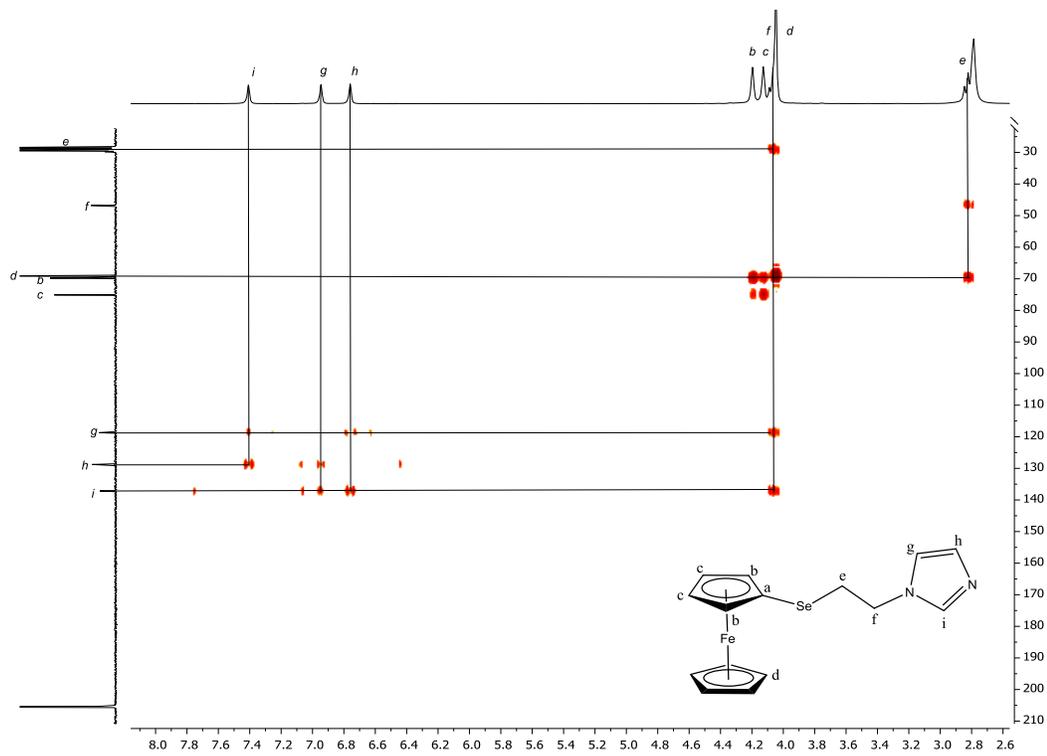
A6. RMN de ^1H (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**1c**).



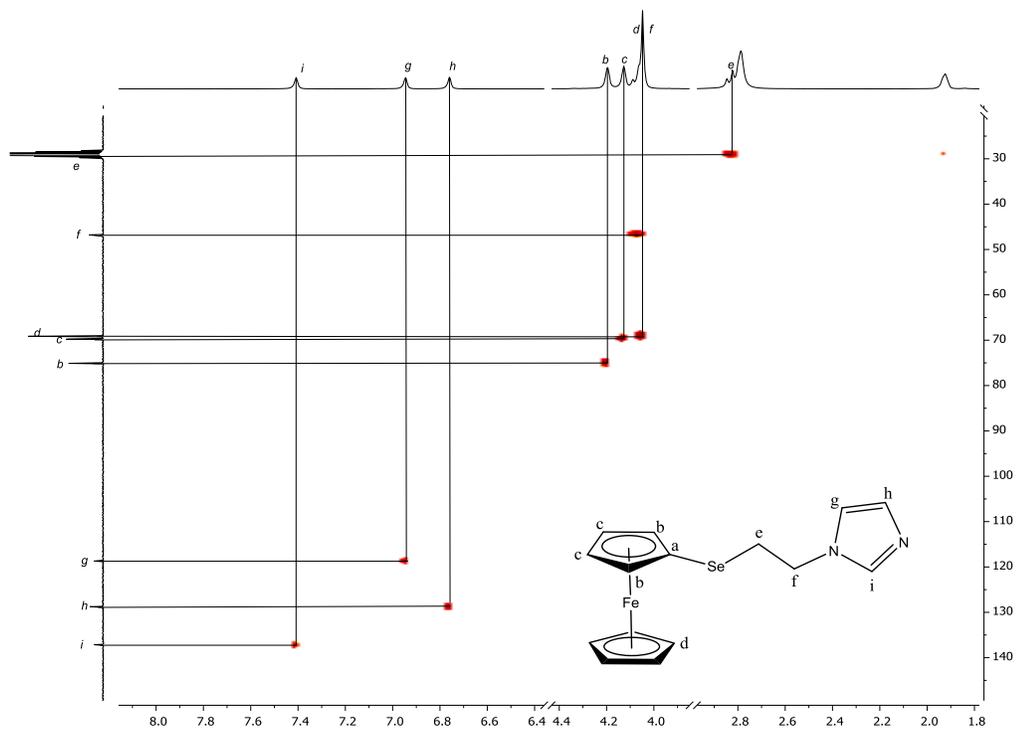
A7. RMN de ^{13}C (75 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**1c**)



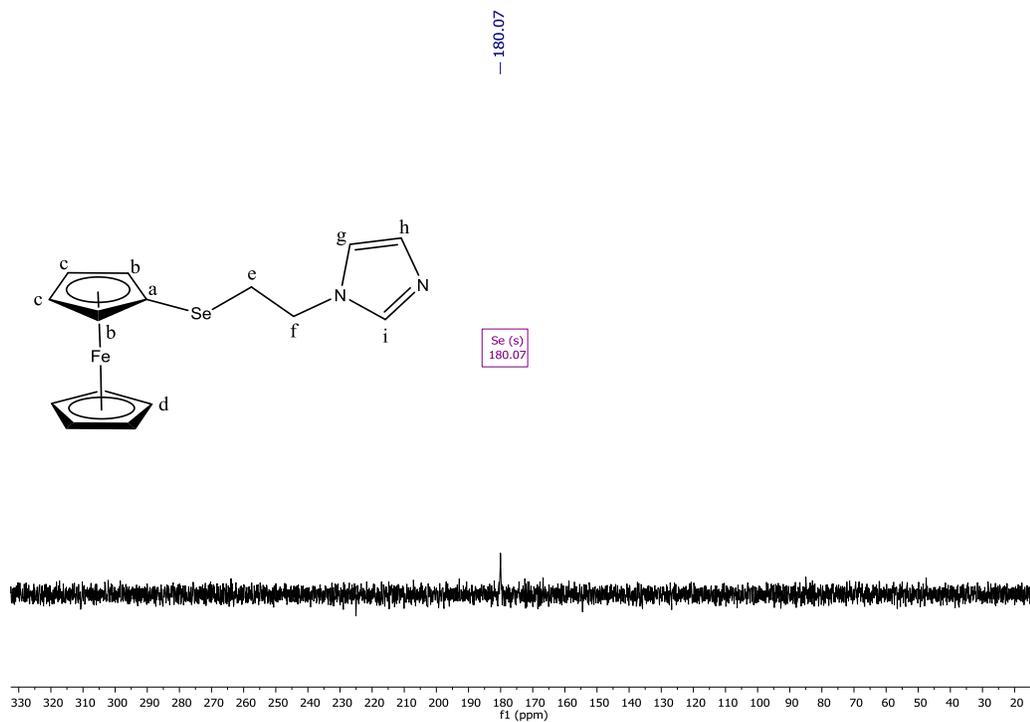
A8. Espectro COSY (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**1c**).



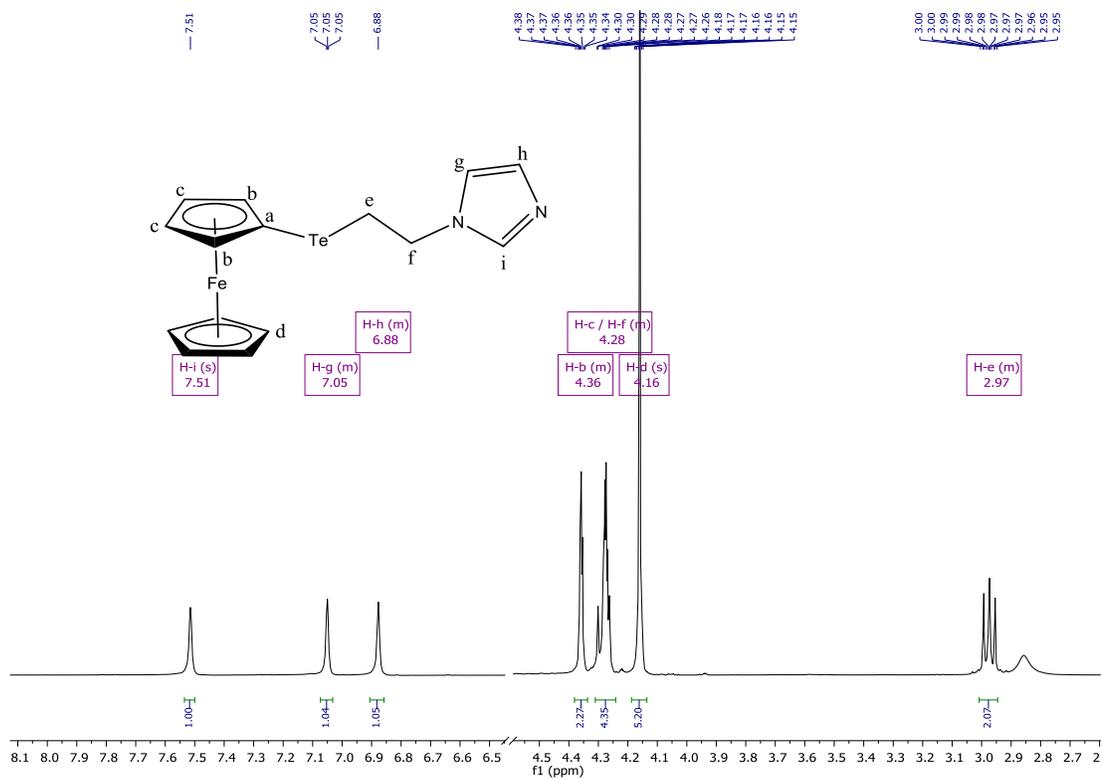
A9. Espectro HMBC (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**1c**).



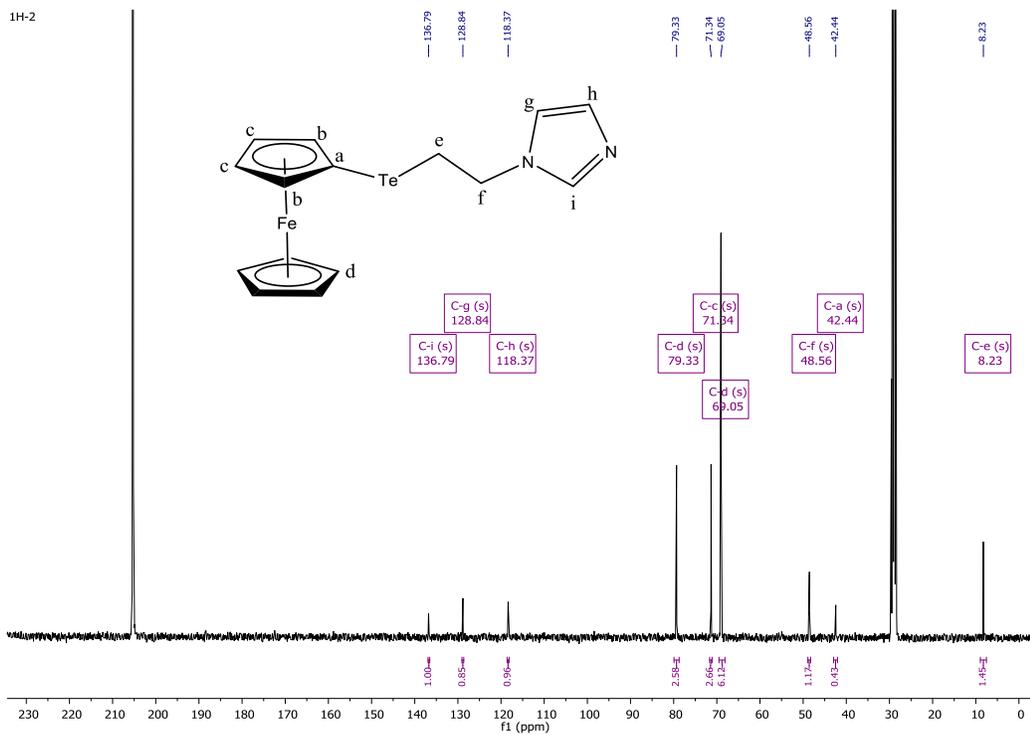
A10. Espectro HSQC (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**1c**).



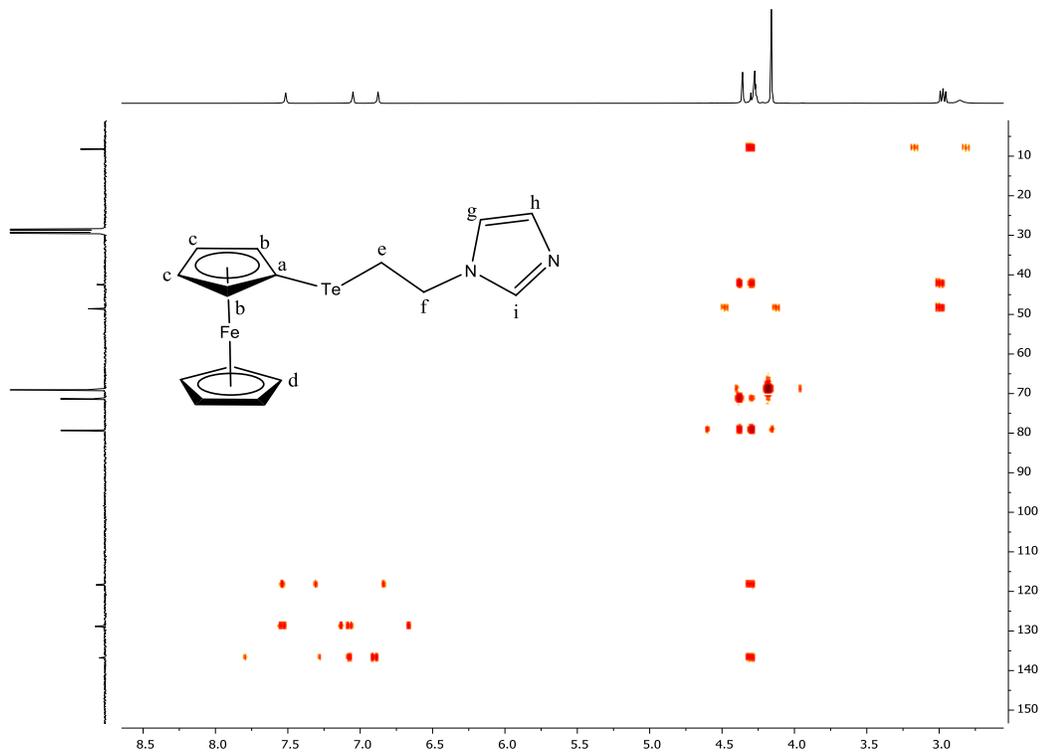
A11. RMN de ^{77}Se (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**1c**).



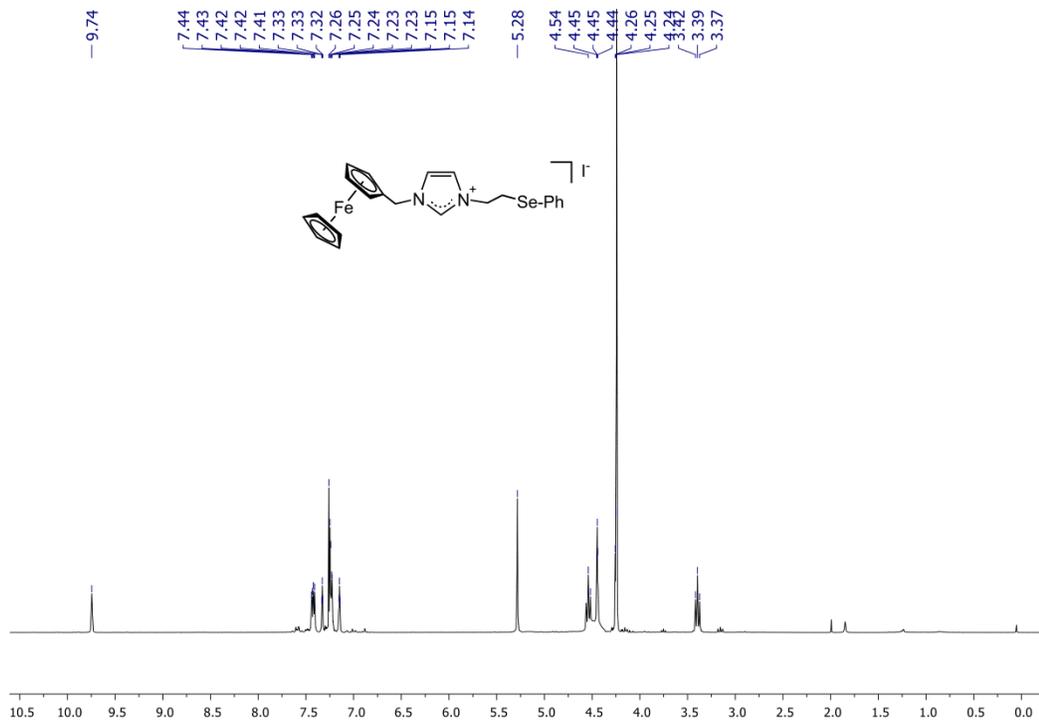
A12 RMN de ^1H (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**1d**).



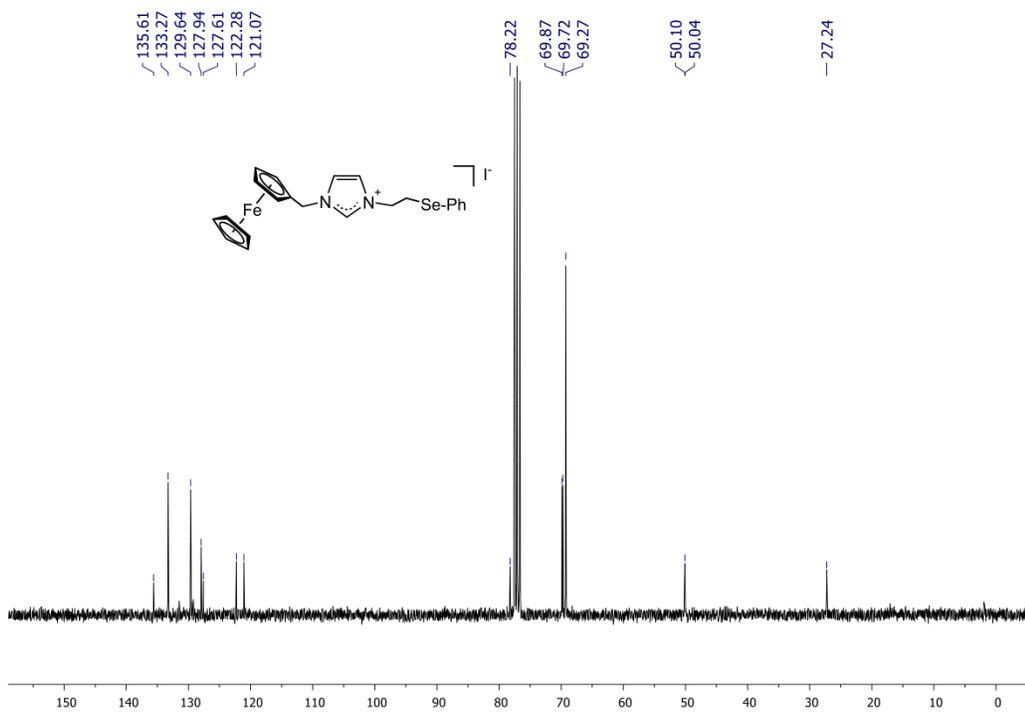
A13 RMN de ^{13}C (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**1d**).



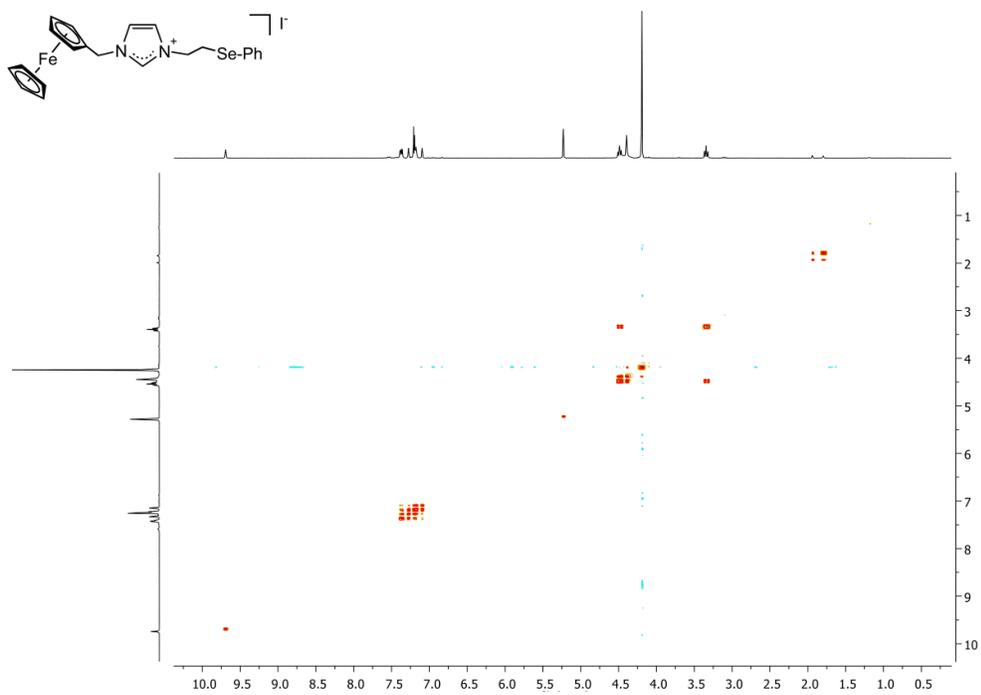
A14 Espectro HMBC (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**1d**).



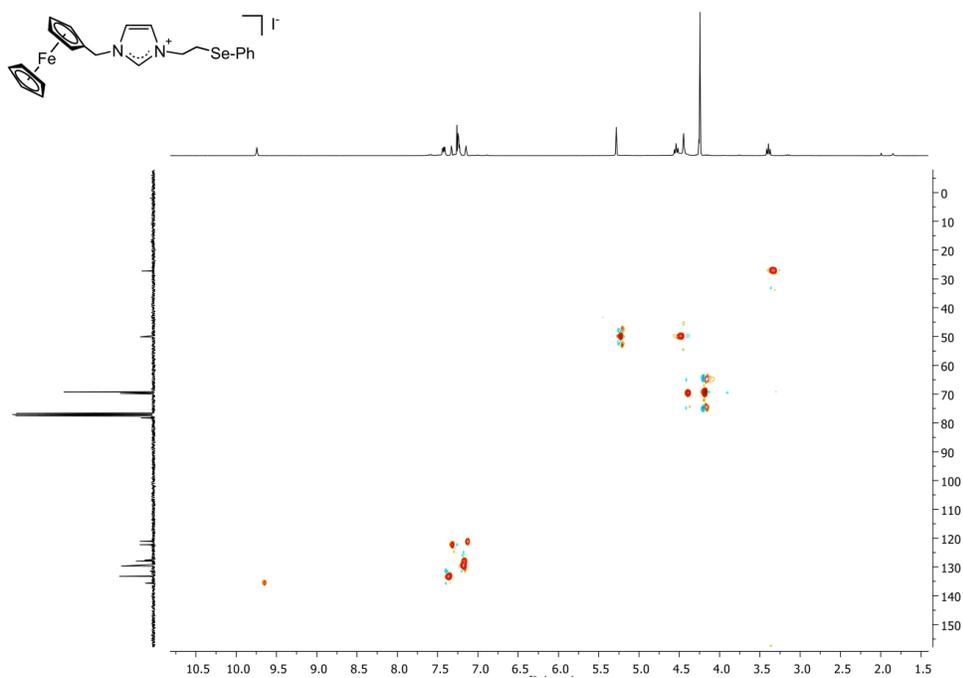
A15. RMN de ¹H (300 MHz-CD₃COCD₃) del compuesto (**2a**).



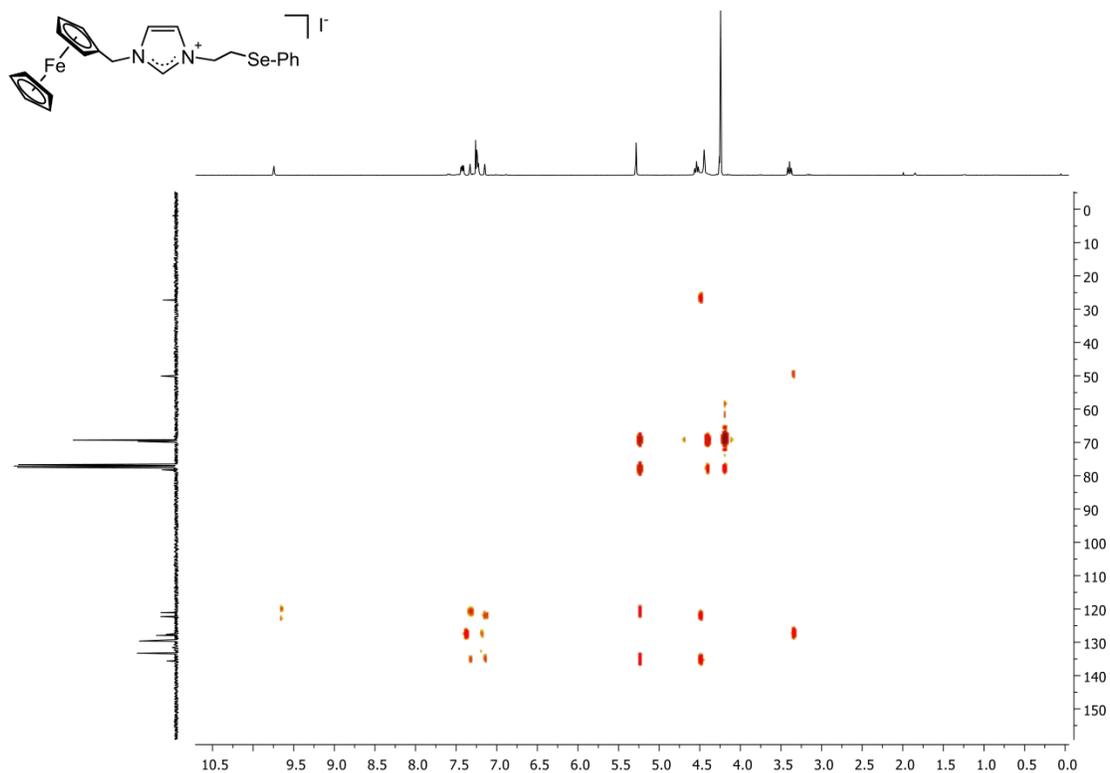
A16. RMN de ¹³C (300 MHz-CD₃COCD₃) del compuesto (**2a**).



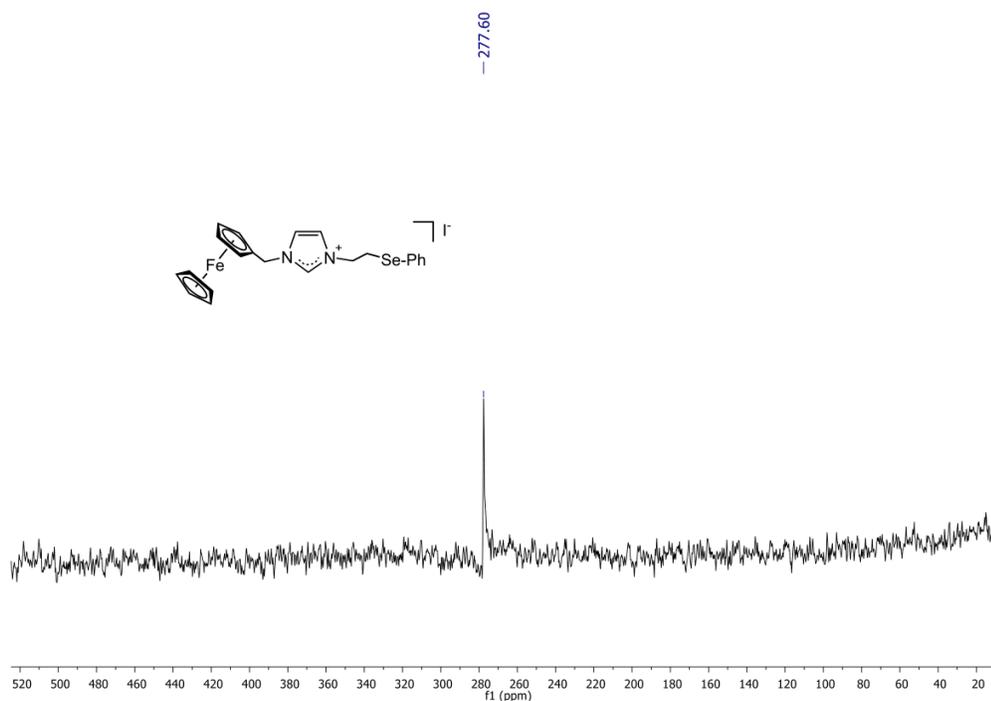
A17. Espectro COSY (300 MHz-CD₃COCD₃) del compuesto (2a).



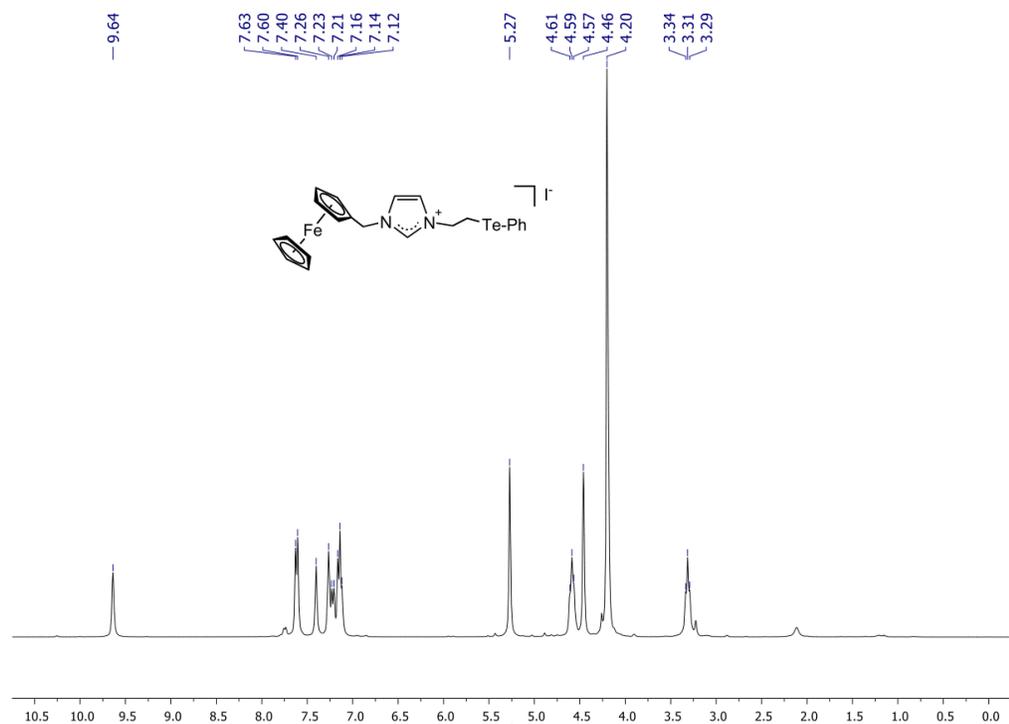
A18. Espectro HSQC (300 MHz-CD₃COCD₃) del compuesto (2a).



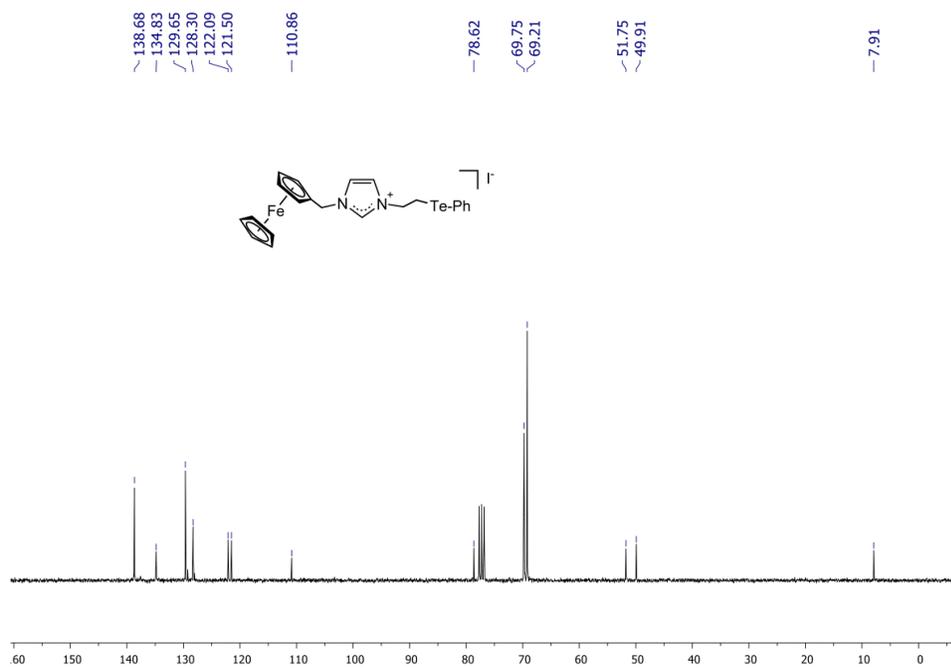
A19 Espectro HMBC (300 MHz-CD₃COCD₃) del compuesto (2a).



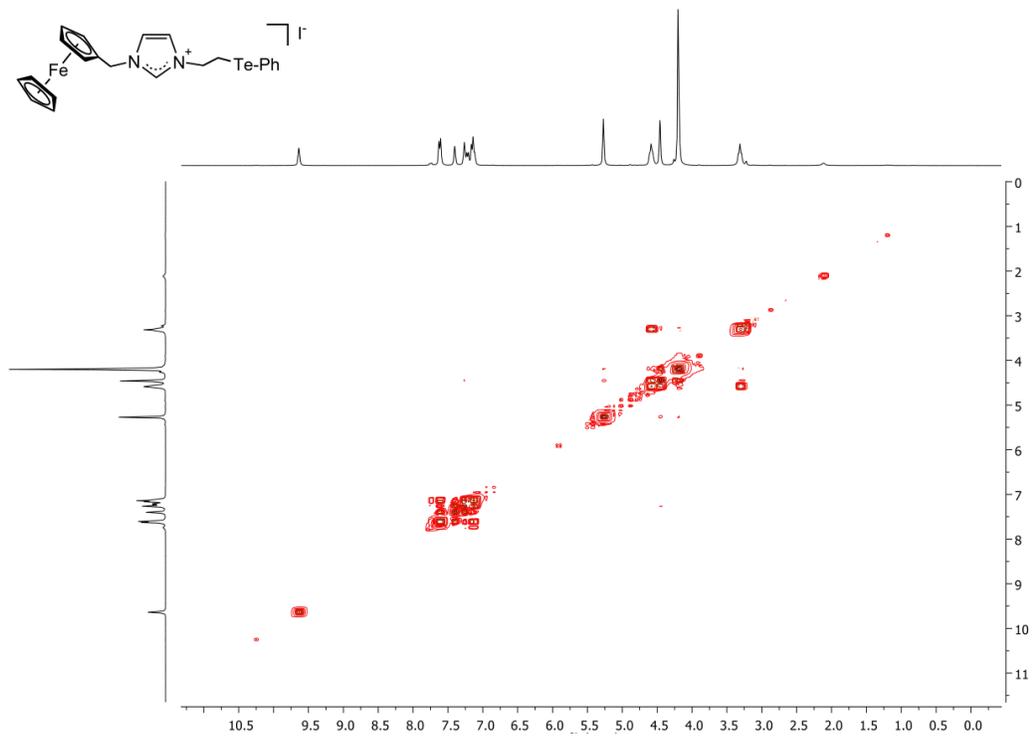
A20. RMN de ⁷⁷Se (300 MHz-CD₃COCD₃) del compuesto (2a).



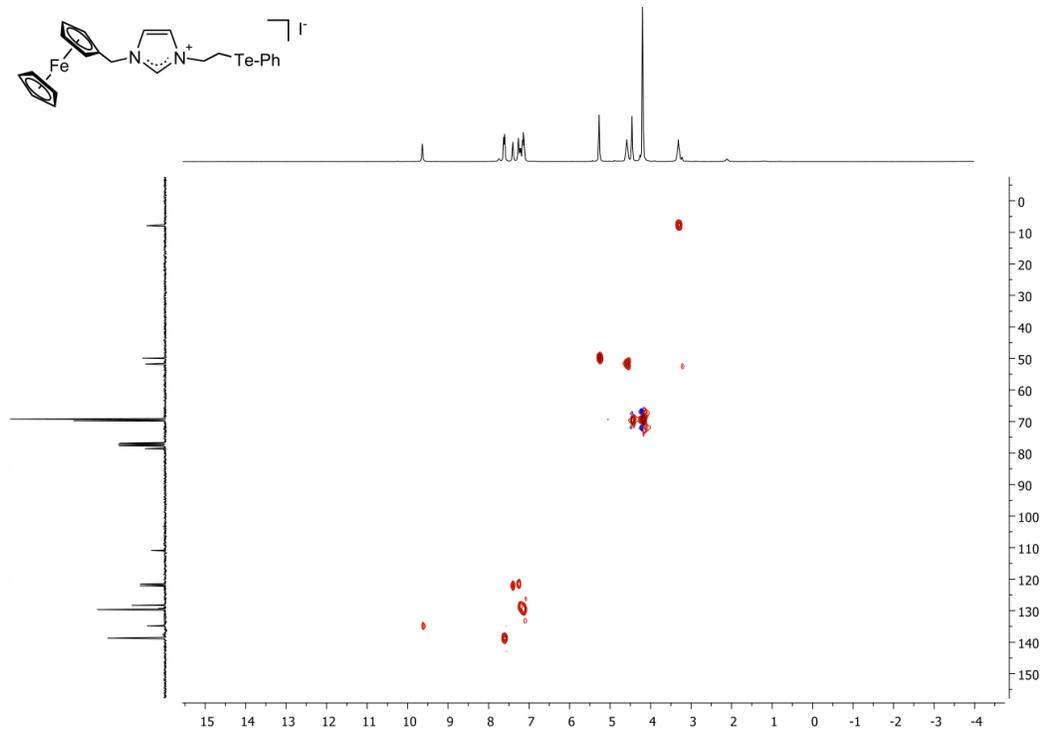
A21. RMN de ^1H (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**2b**).



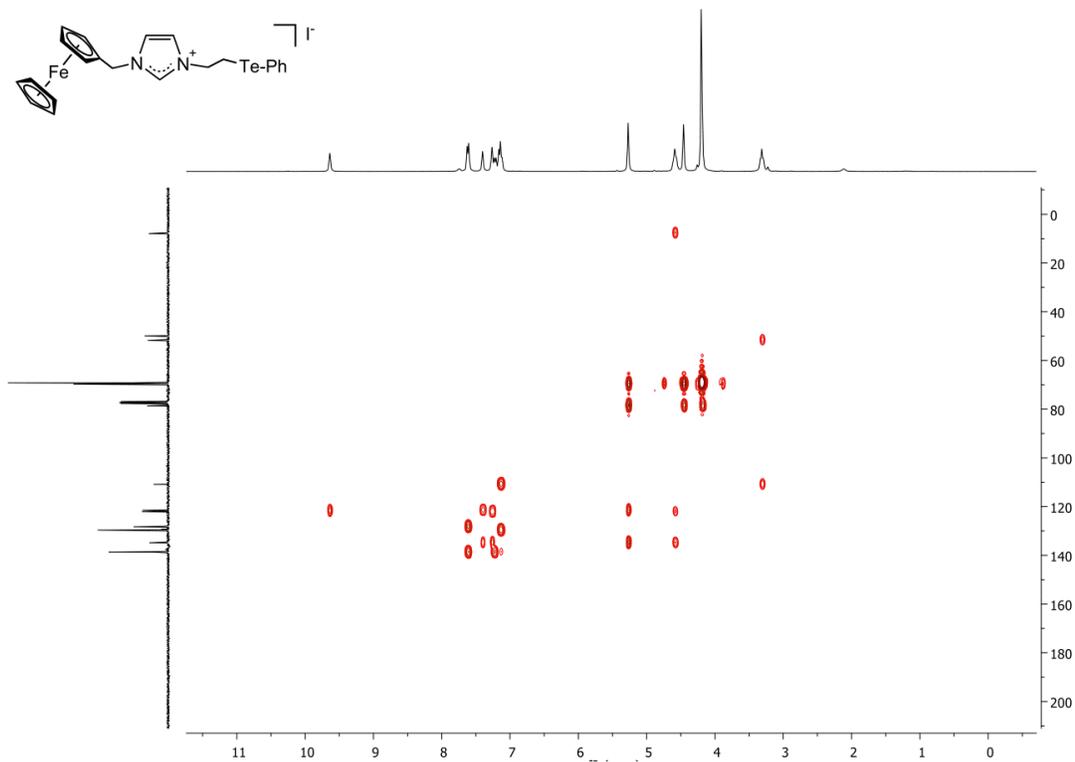
A22. RMN de ^{13}C (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**2b**).



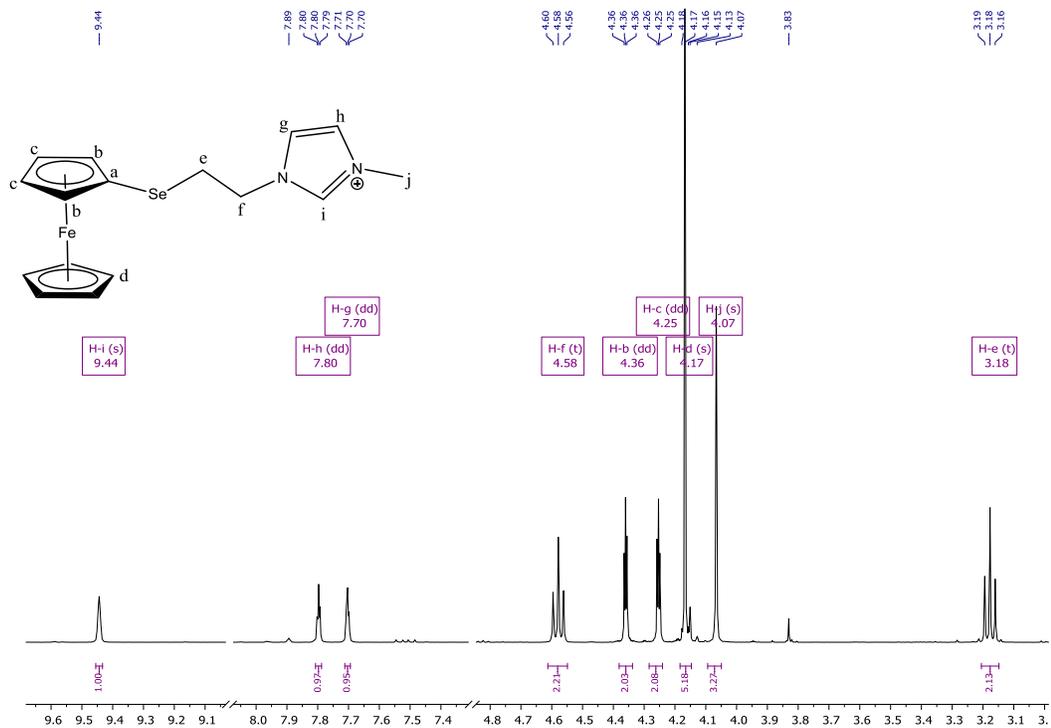
A23. Espectro COSY (300 MHz-CD₃COCD₃) del compuesto (2b).



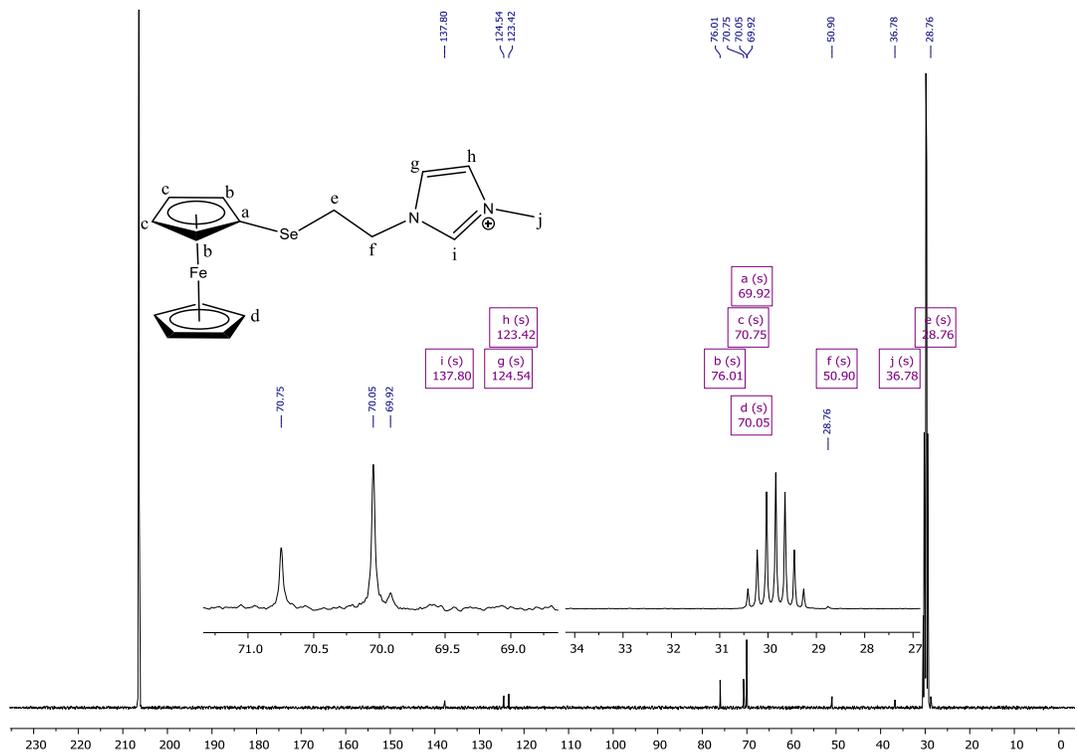
A24. Espectro HSQC (300 MHz-CD₃COCD₃) del compuesto (2b).



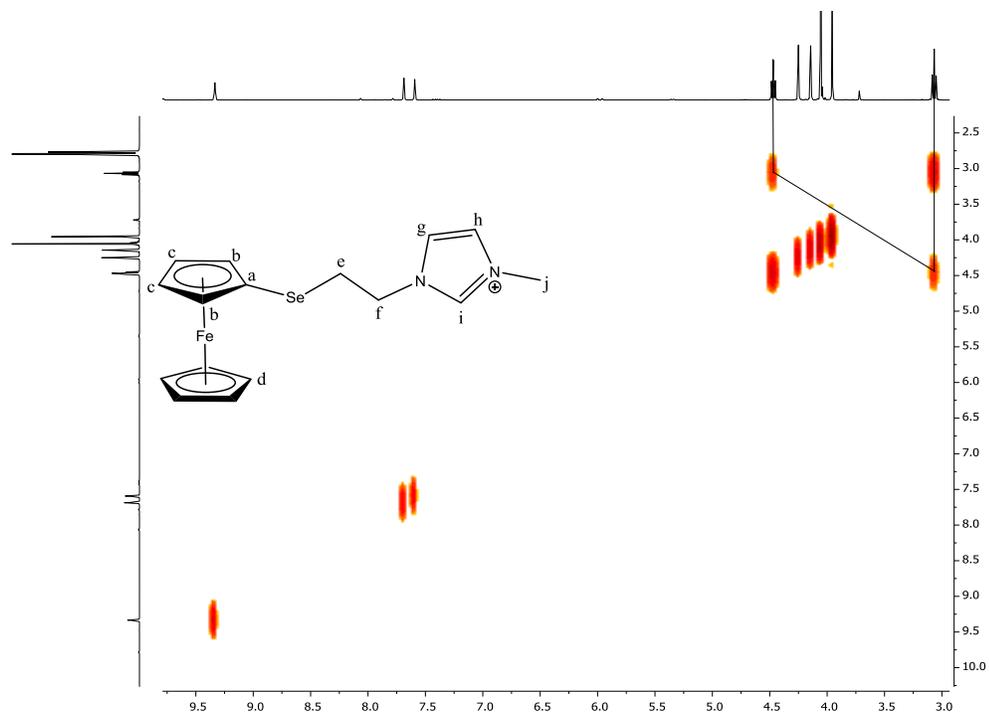
A25 Espectro HMBC (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**2b**).



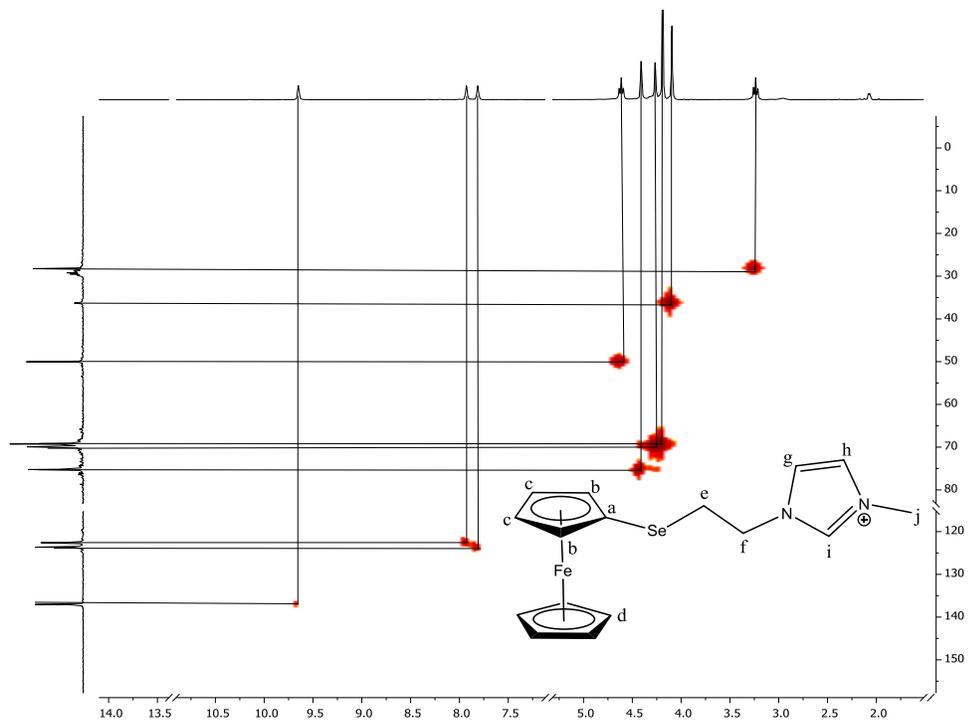
A26. RMN de ^1H (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**2c**).



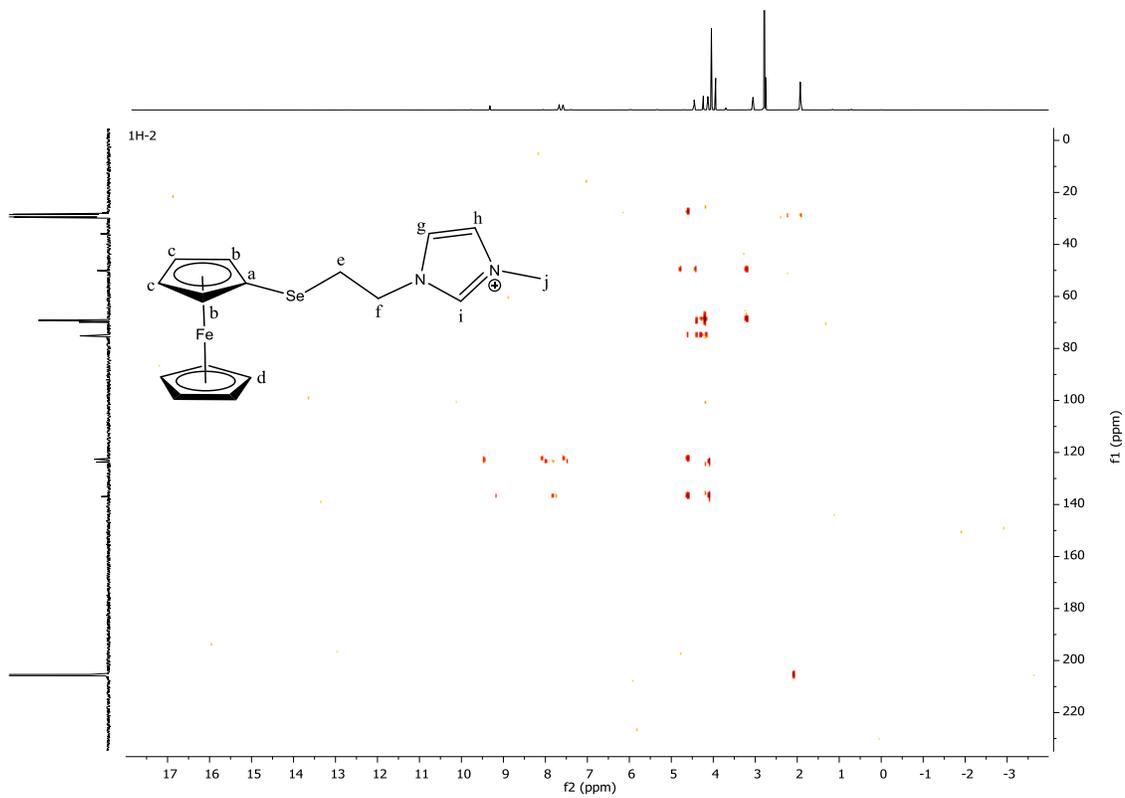
A27. RMN de ^{13}C (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**2c**).



A28. Espectro COSY (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**2c**).



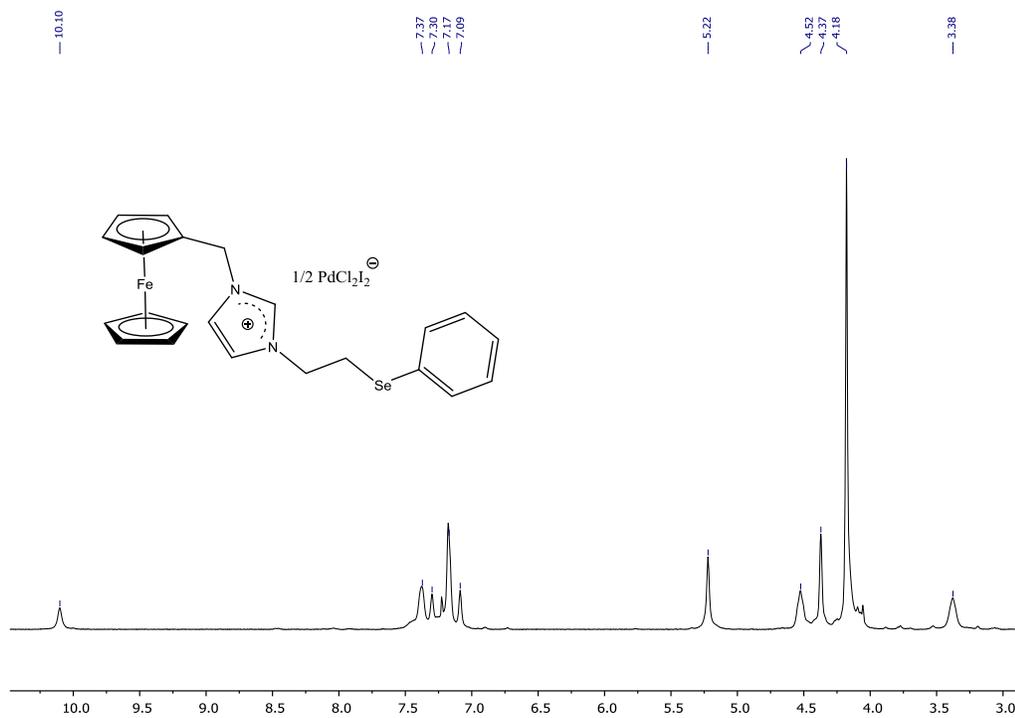
A29. Espectro HSQC (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (2c).



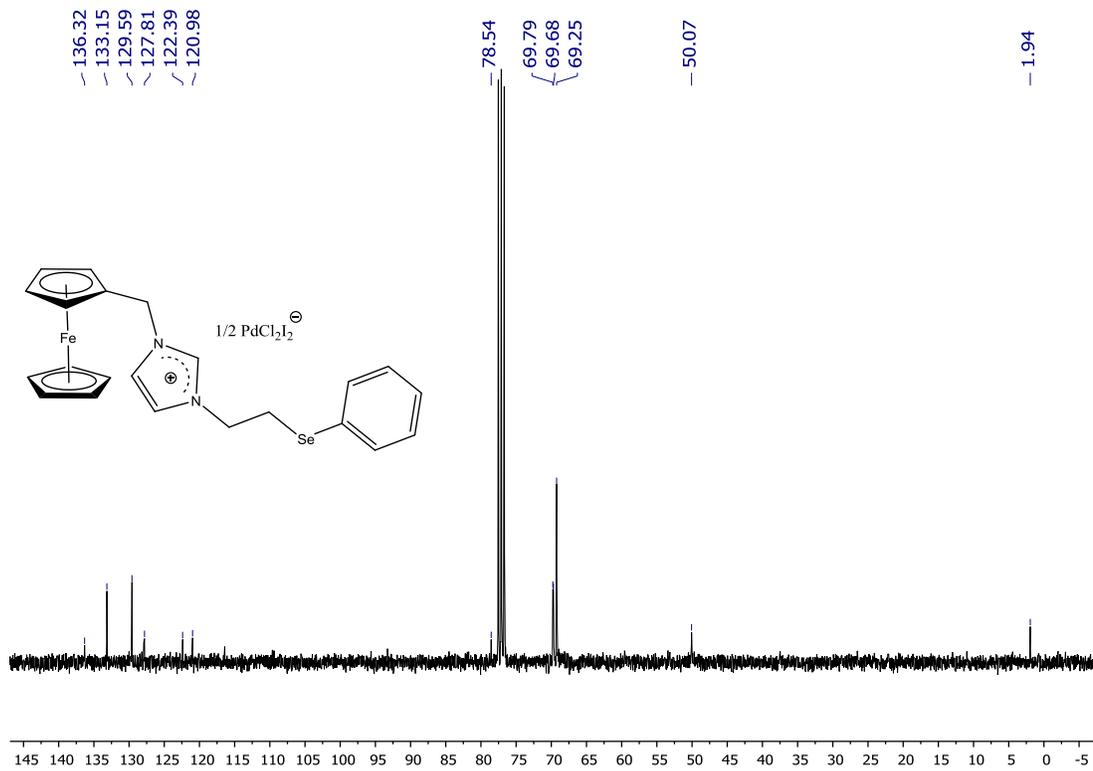
A30 Espectro HMBC (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (2c).



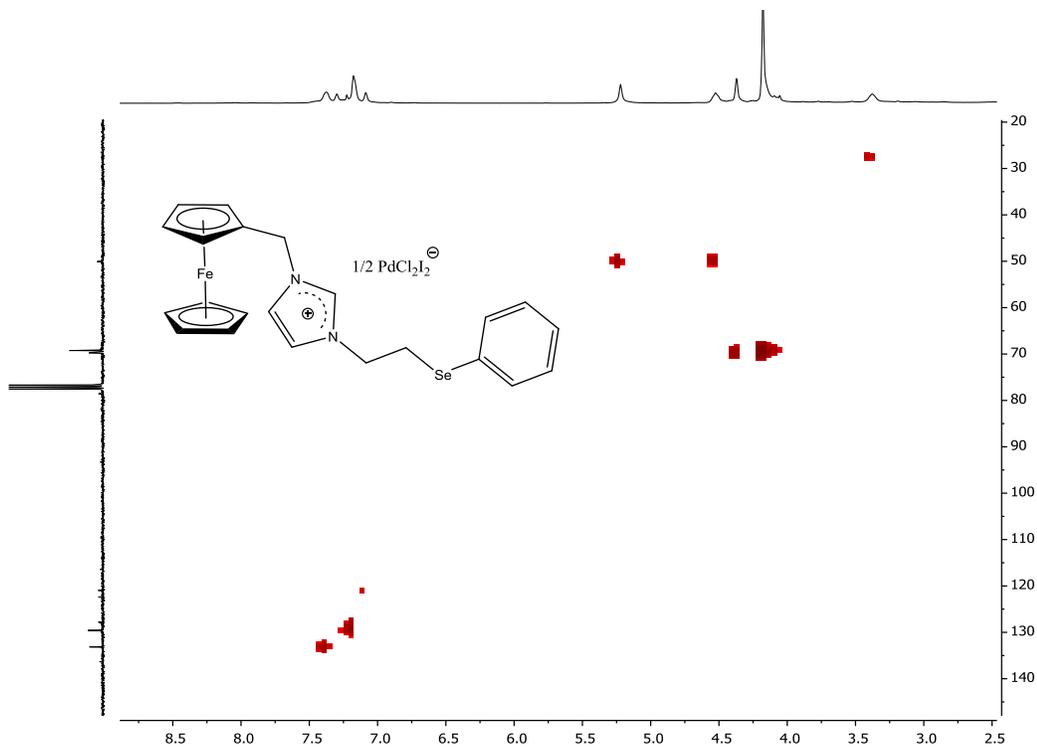
A31 RMN de ^{77}Se (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**2c**).



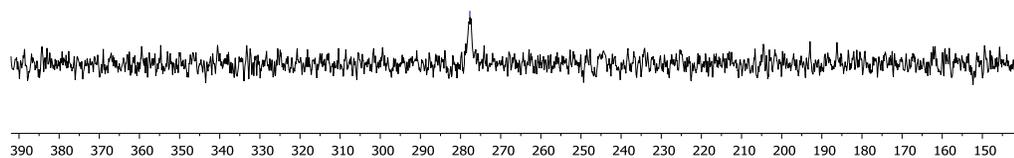
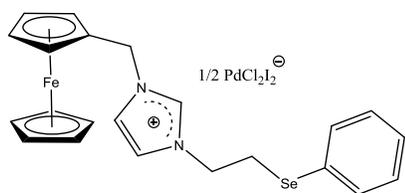
A32 RMN de ^1H (300 MHz- CDCl_3) del compuesto (**3a**).



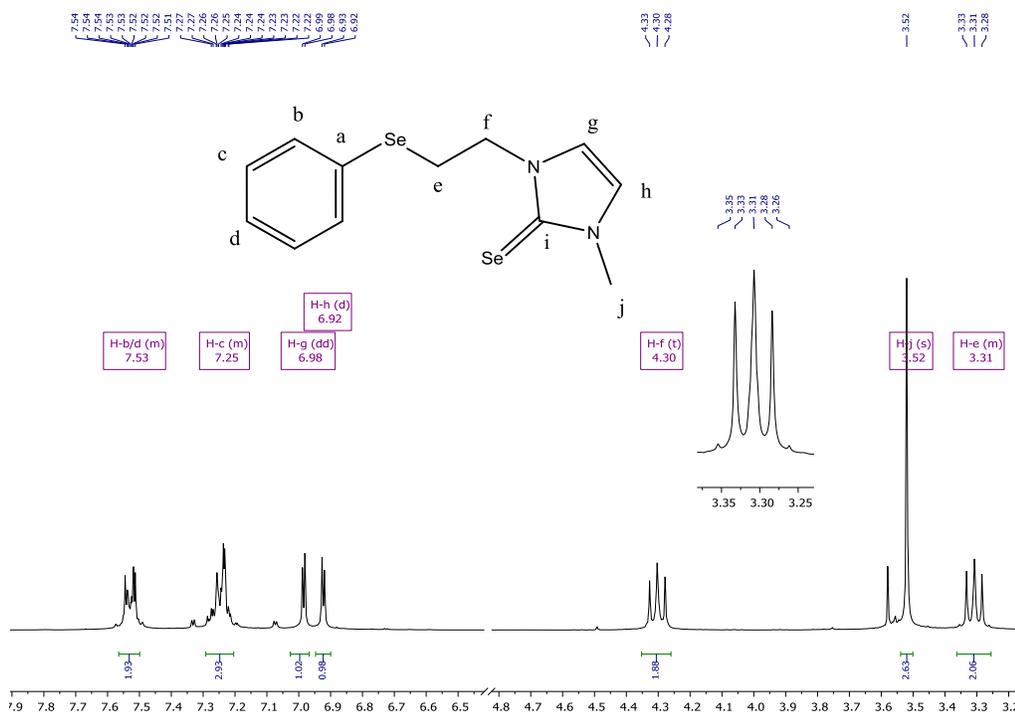
A33 RMN de ^{13}C (300 MHz- CDCl_3) del compuesto (**3a**).



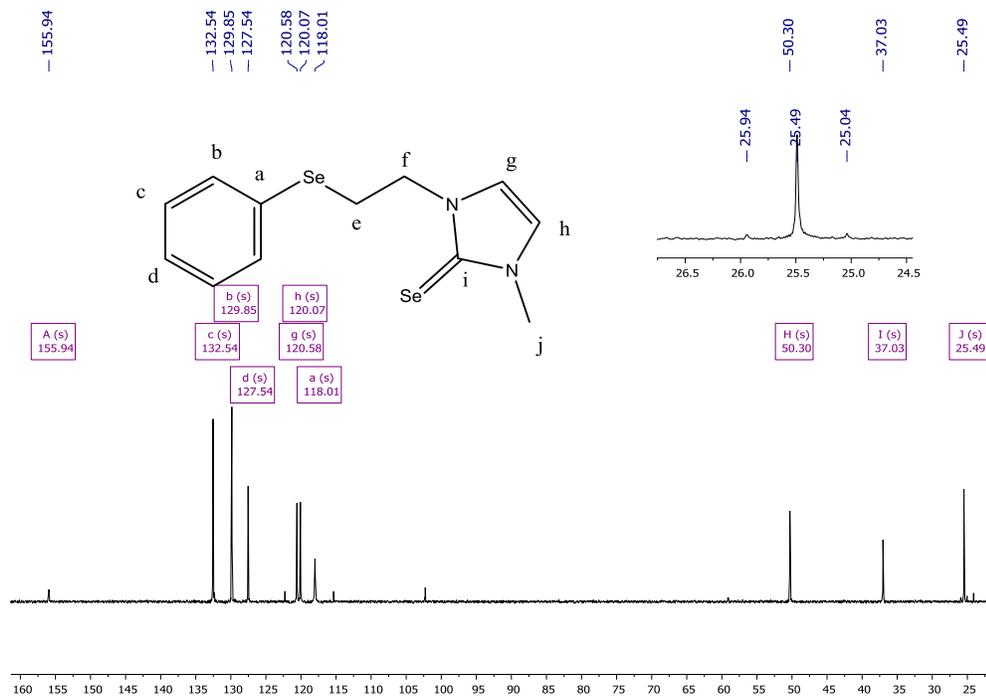
A34 Espectro HMBC (300 MHz- CDCl_3) del compuesto (**3a**).



A35 RMN de ^{77}Se (300 MHz- CDCl_3) del compuesto (3a).



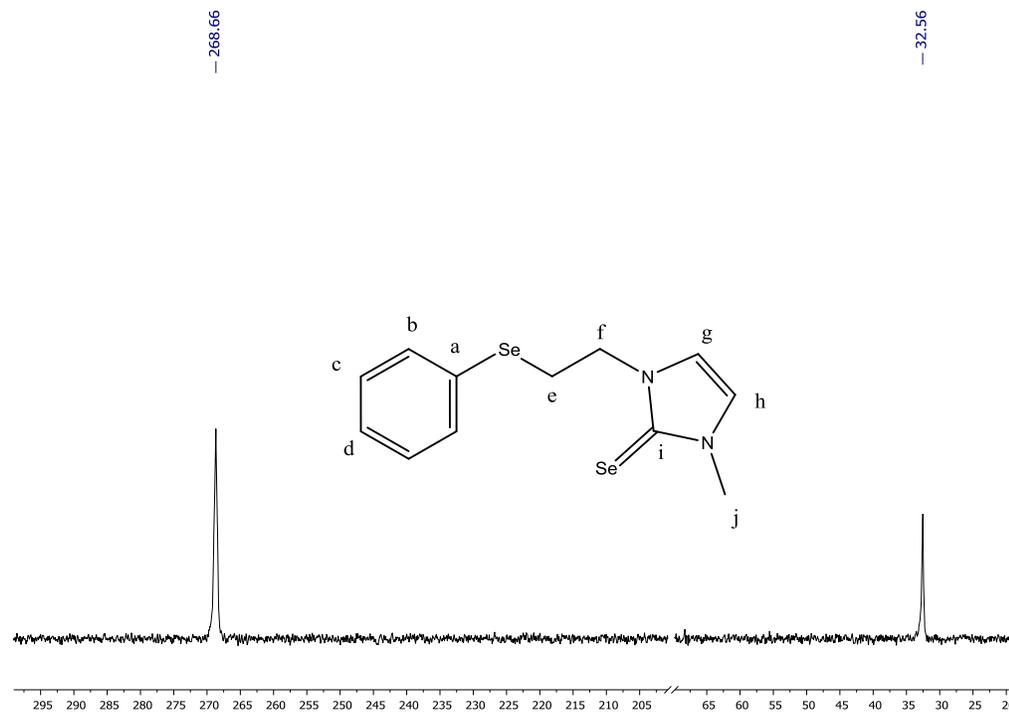
A36 RMN de ^1H (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (4a).



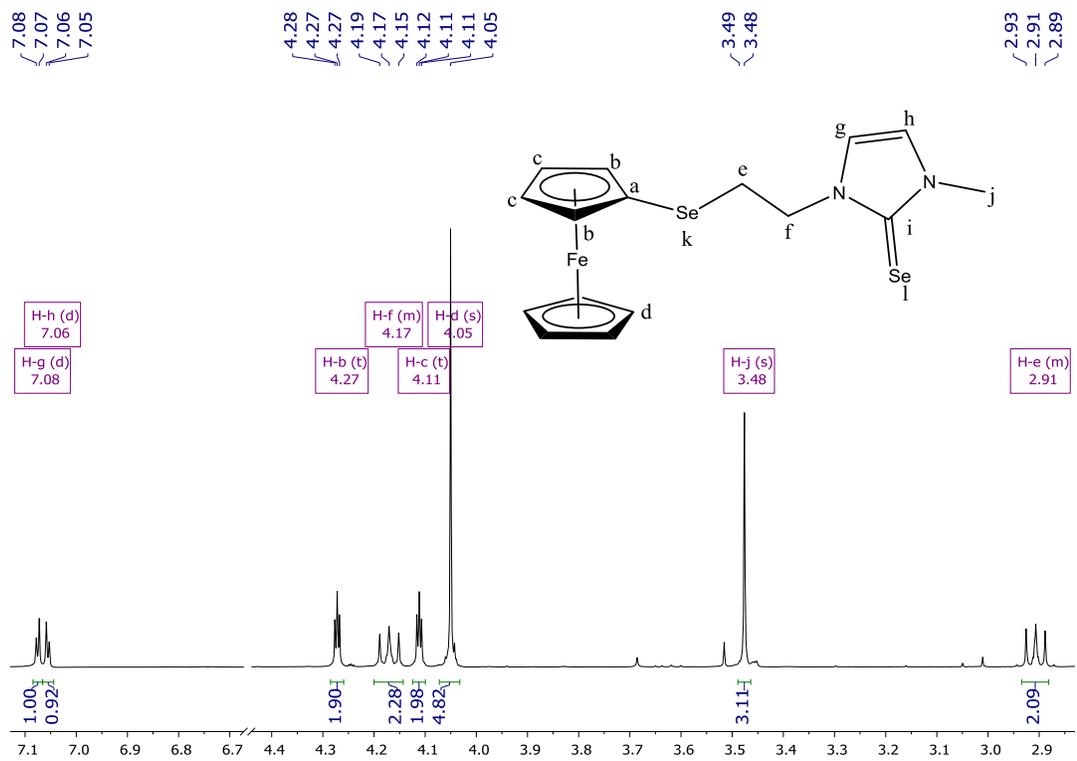
A37 RMN de ¹³C (300 MHz- CD₃COCD₃) del compuesto (**4a**).



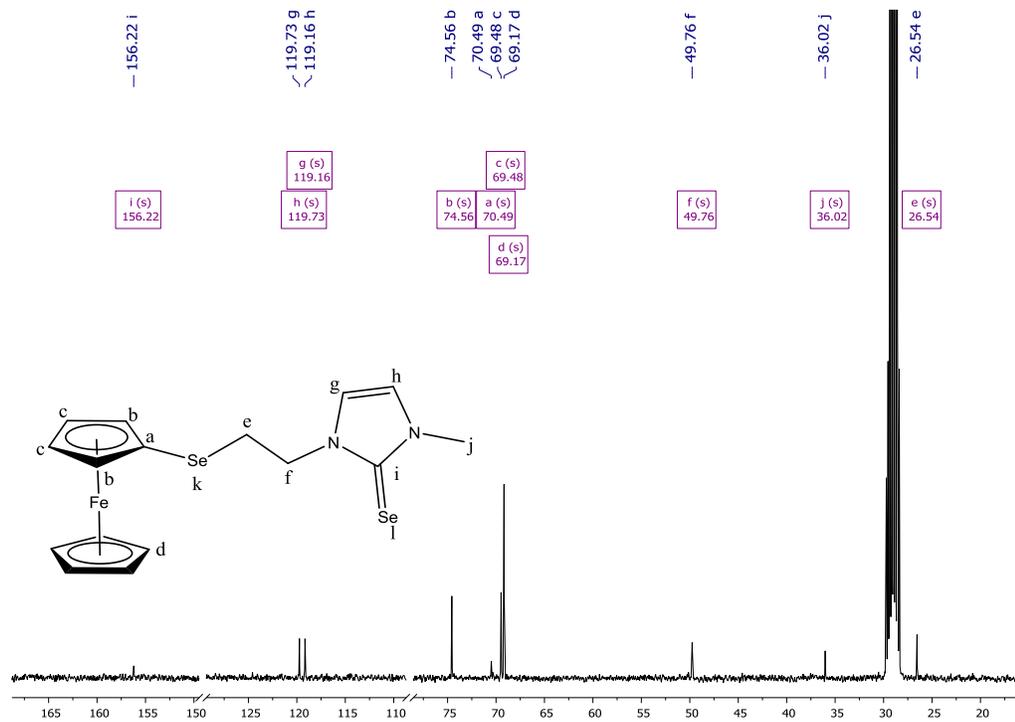
A38 Espectro DEPT 135 (300 MHz- CD₃COCD₃) del compuesto (**4a**).



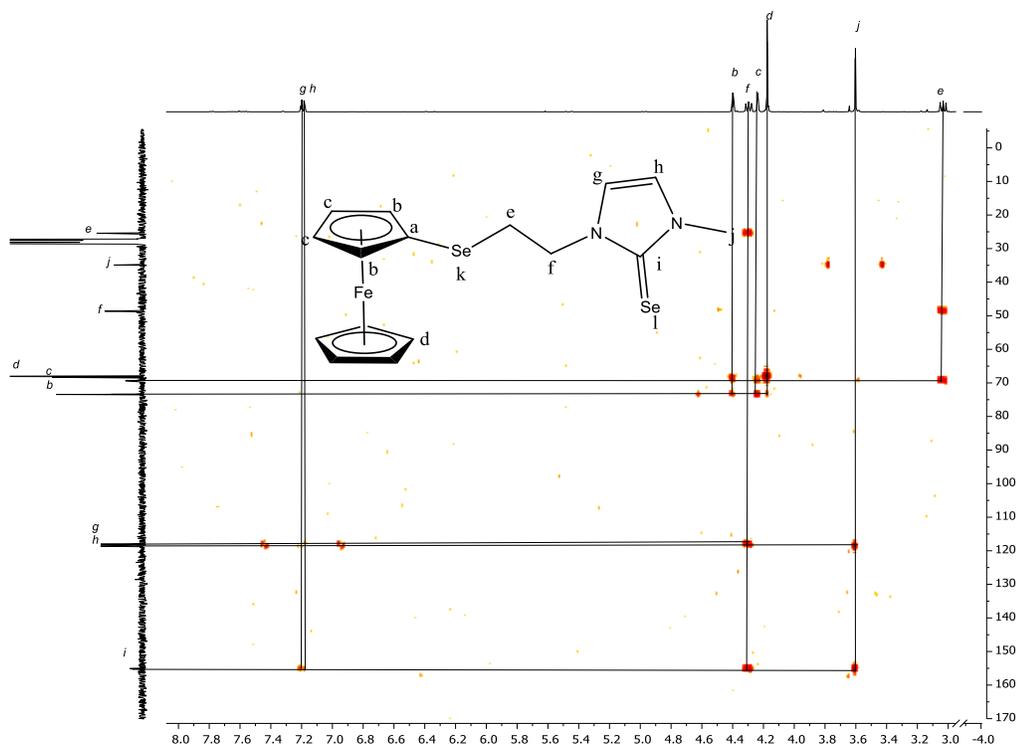
A39 RMN de ^{77}Se (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**4a**).



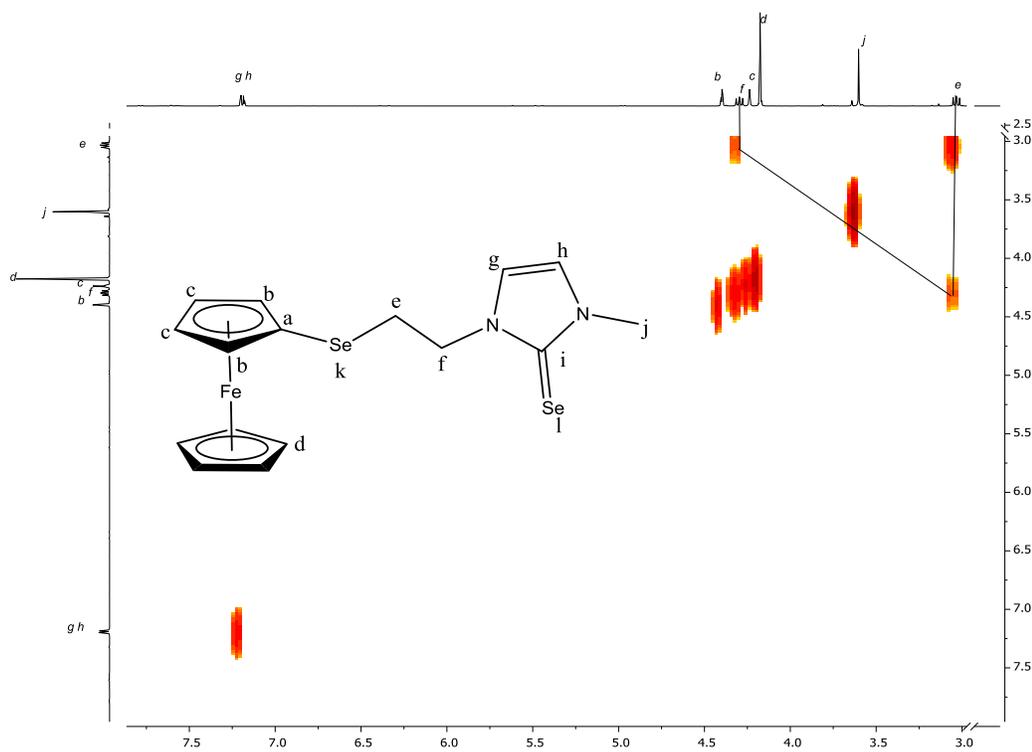
A40 RMN de ^1H (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**4b**).



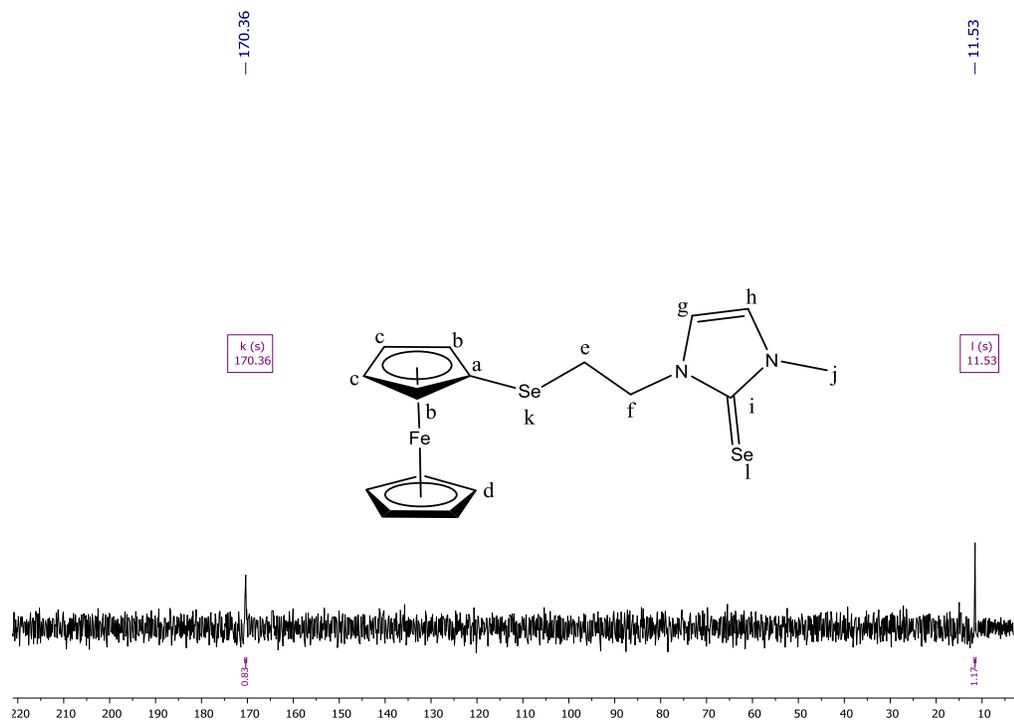
A41 RMN de ^{13}C (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (4b).



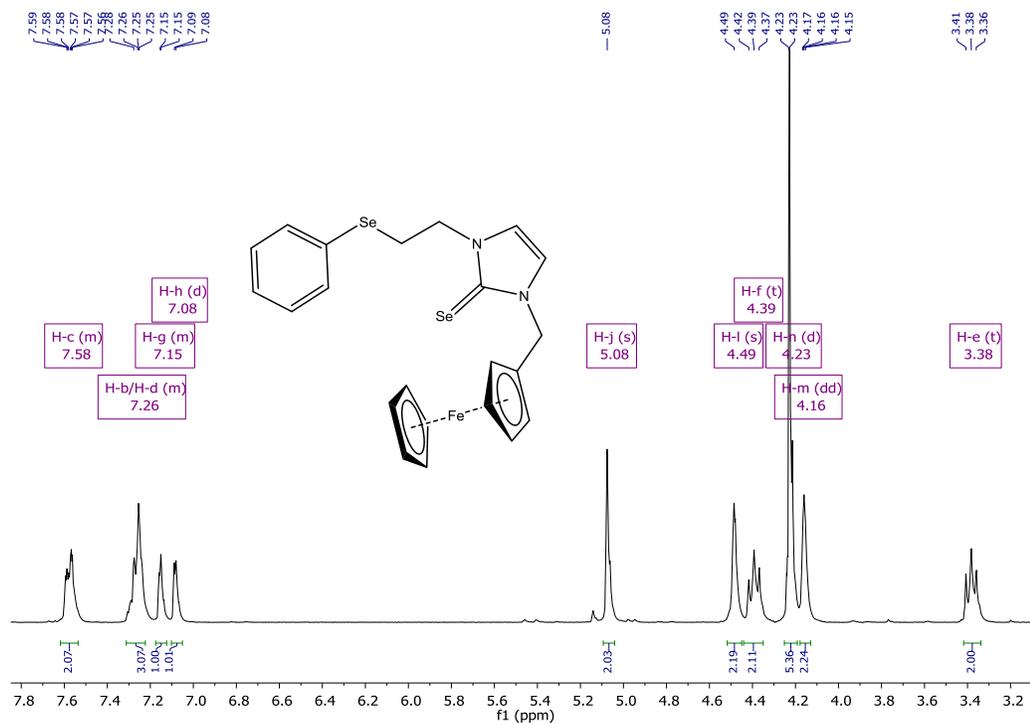
A42 Espectro HMBC (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (4b).



A43 Espectro COSY (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (4b).



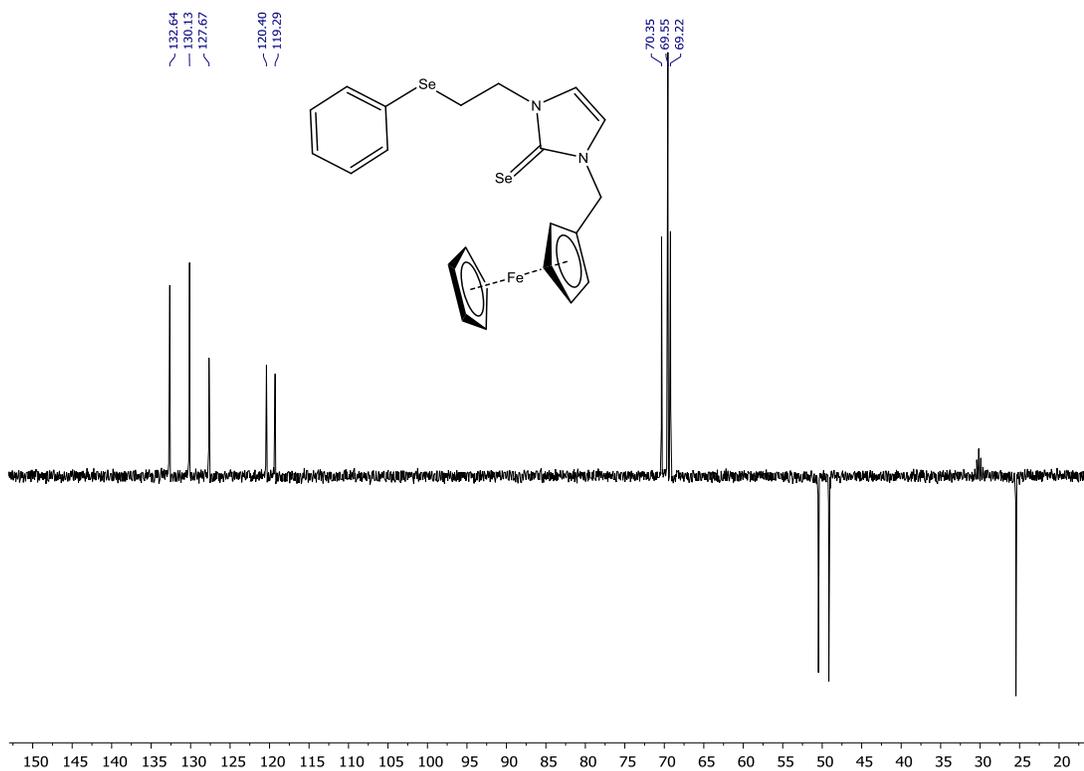
A44 RMN de ^{77}Se (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (4b).



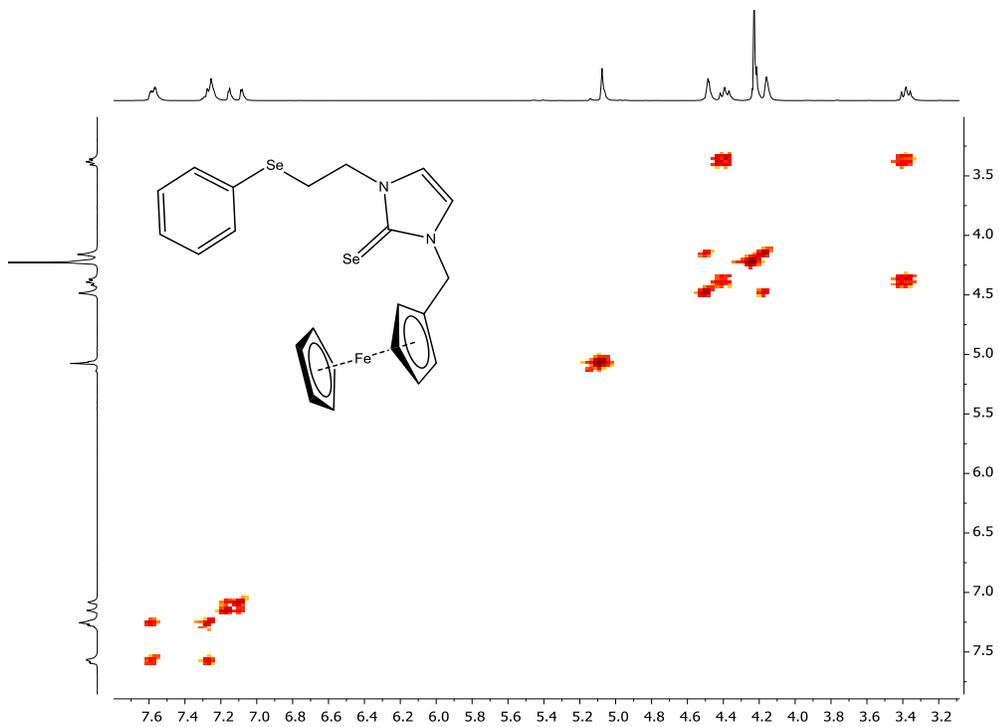
A 45. RMN de ¹H (300 MHz- CD₃COCD₃) del compuesto (**4c**)



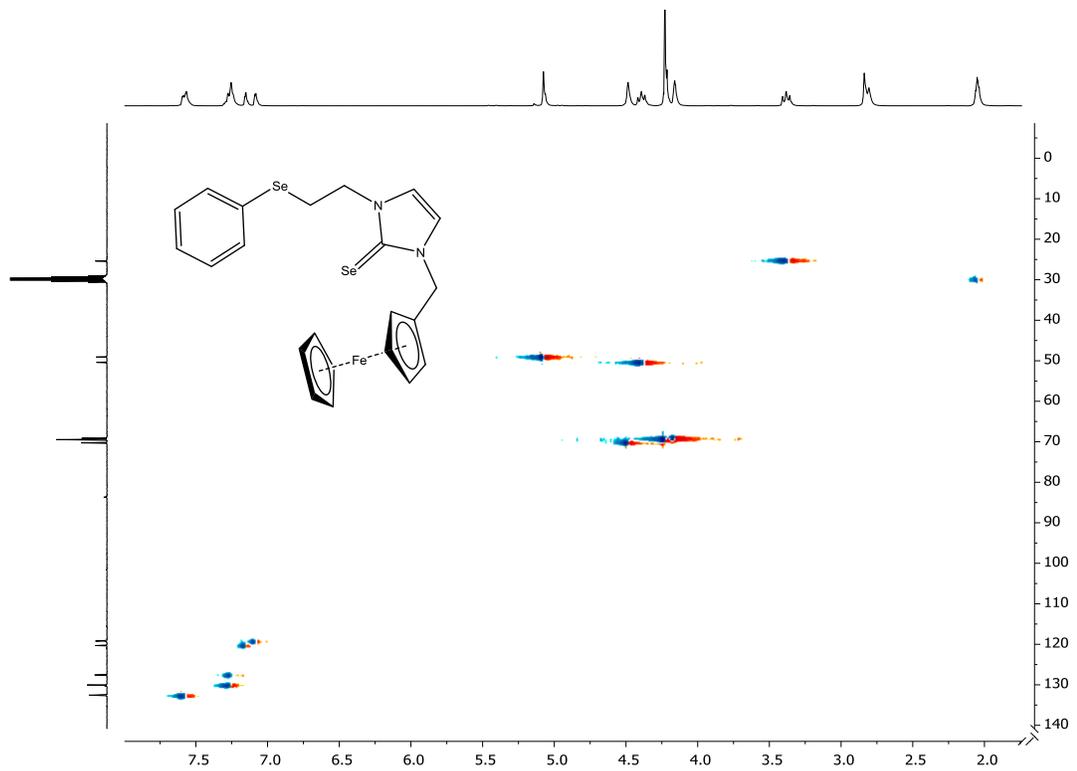
A 46. RMN de ¹³C (300 MHz- CD₃COCD₃) del compuesto (**4c**)



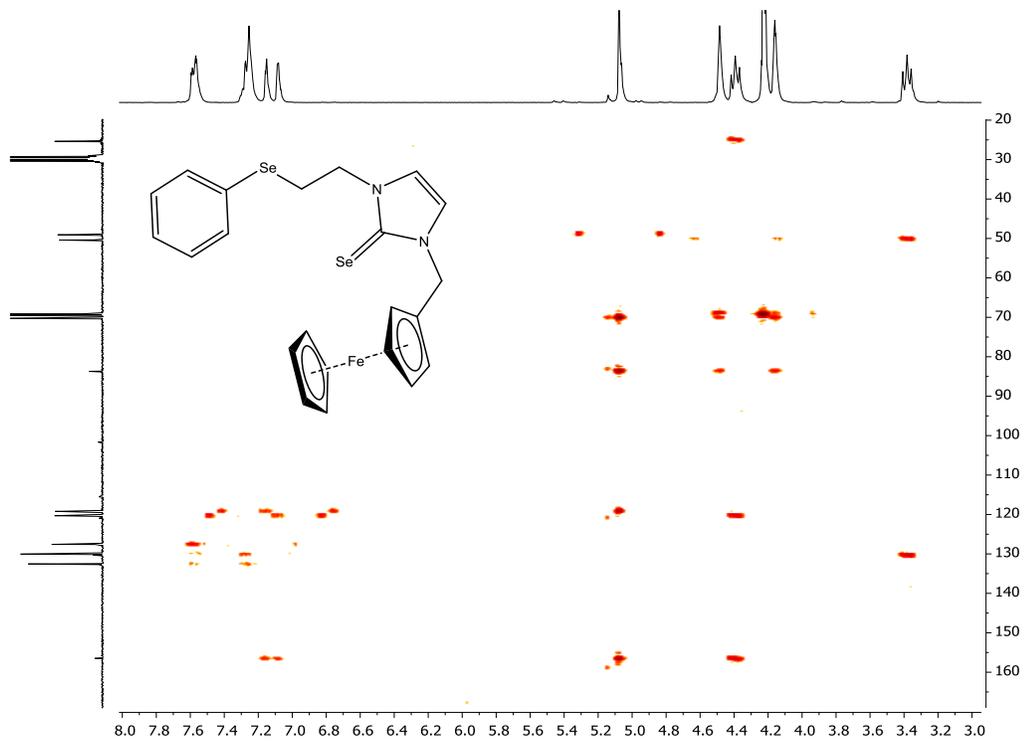
A 47. Espectro DEPT (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**4c**)



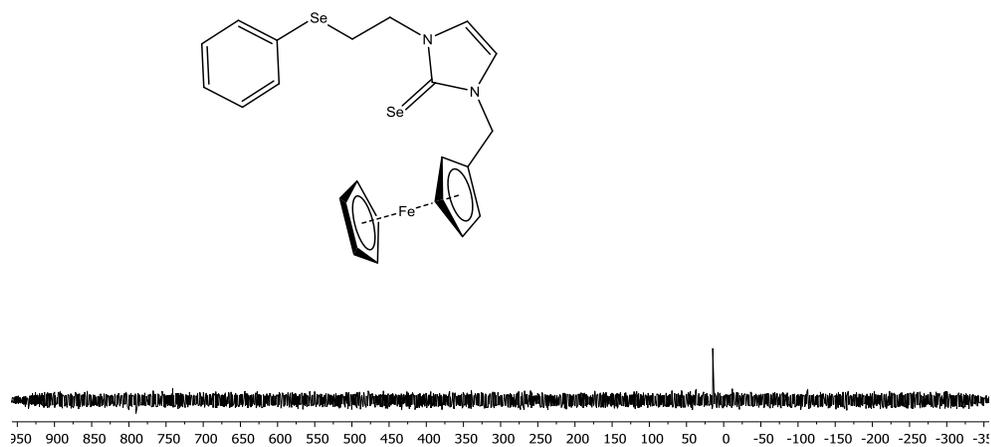
A 48. Espectro COSY (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**4c**)



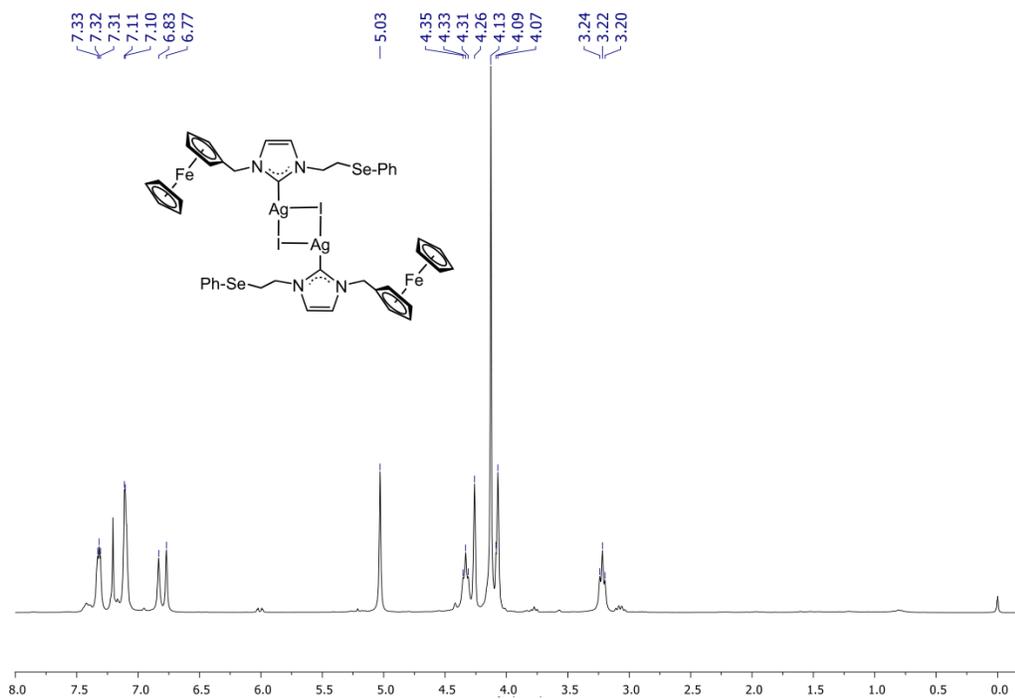
A 49. Espectro HSQC (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**4c**)



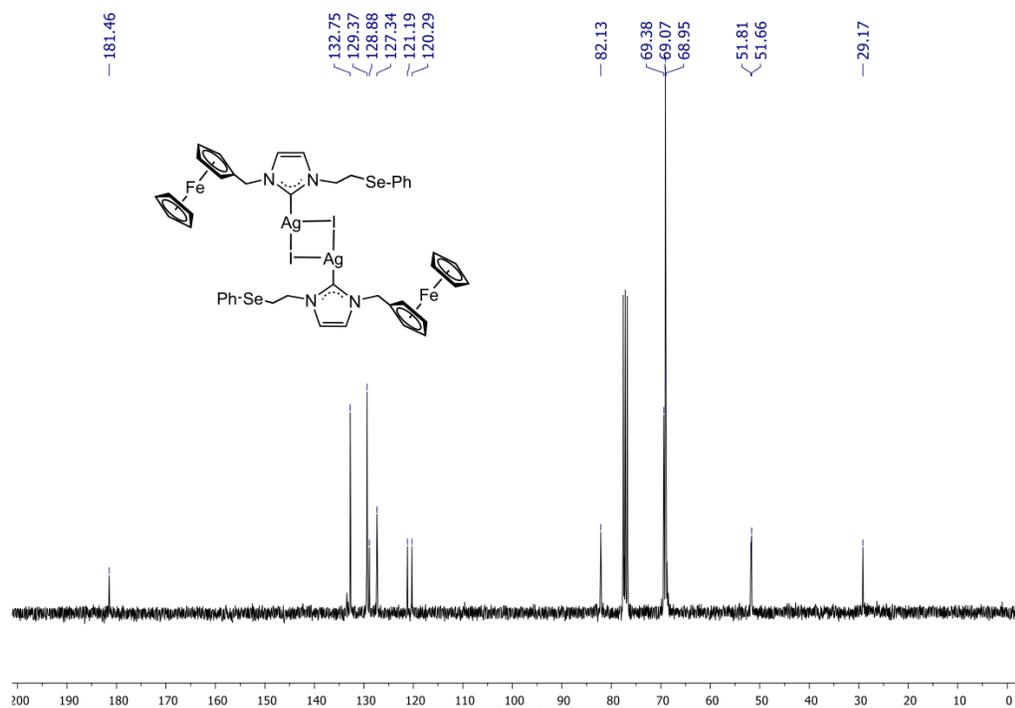
A 50. Espectro HMBC (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**4c**)



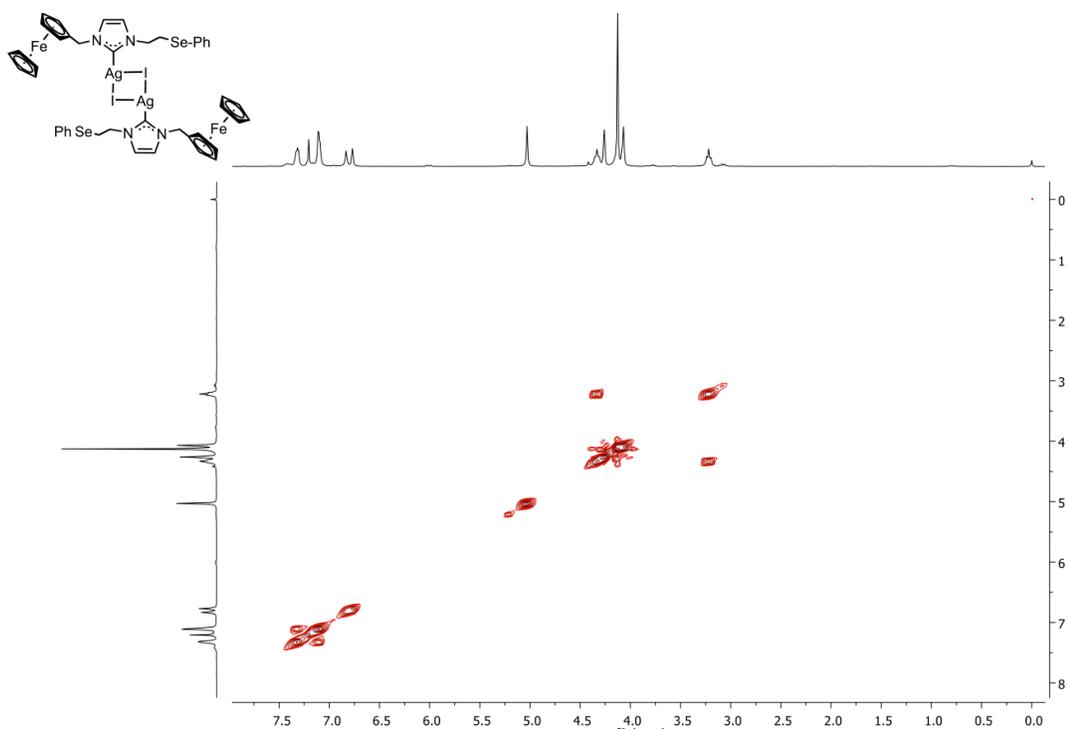
A 51. RMN de ^{77}Se (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**4c**)



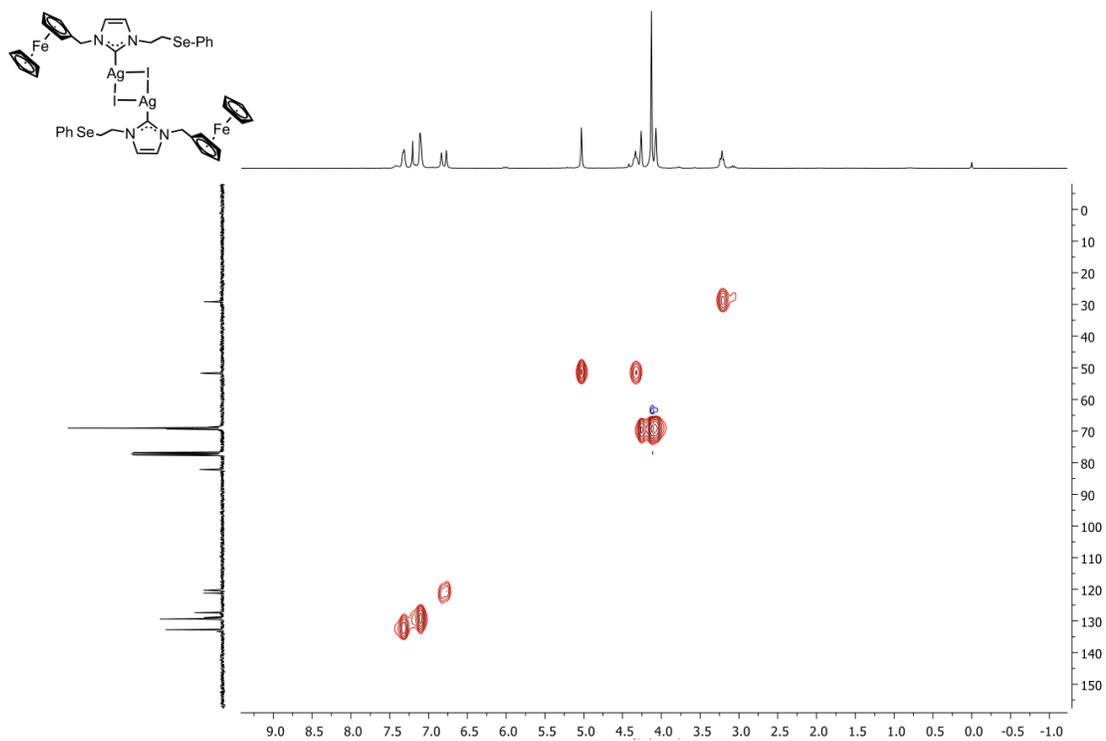
A 52. RMN de ^1H (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**5a**).



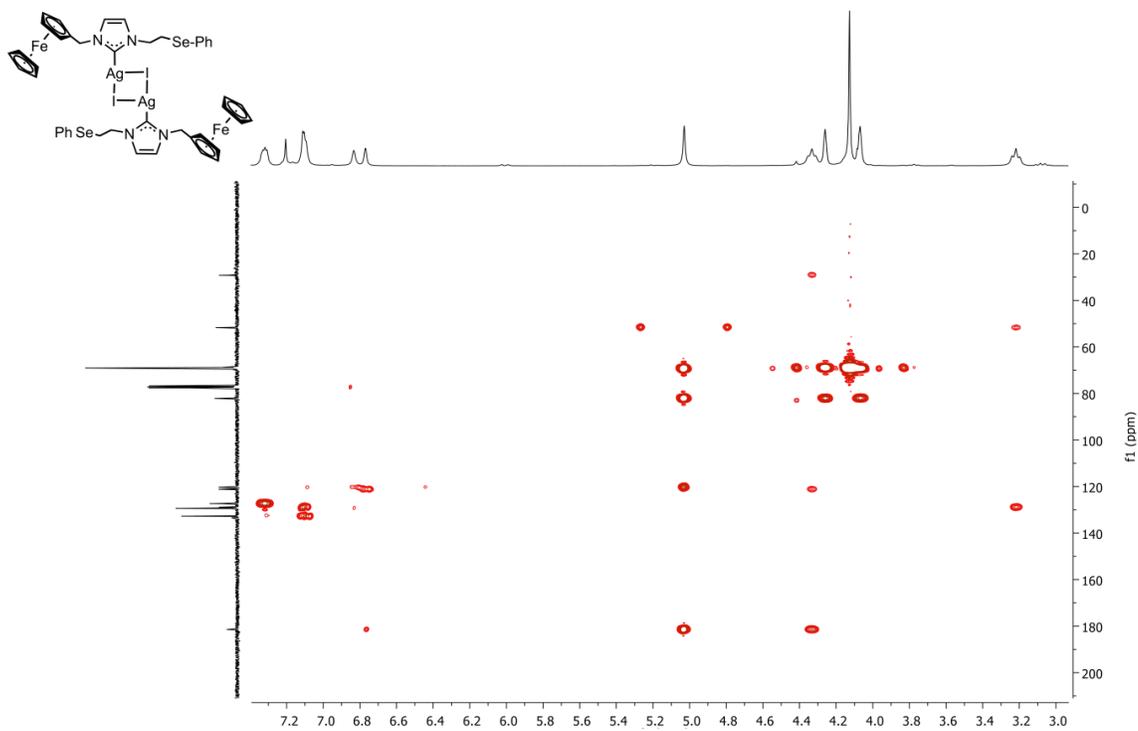
A53. RMN de ^{13}C (300 MHz- CD_3COCD_3) DEL COMPUESTO (**5a**).



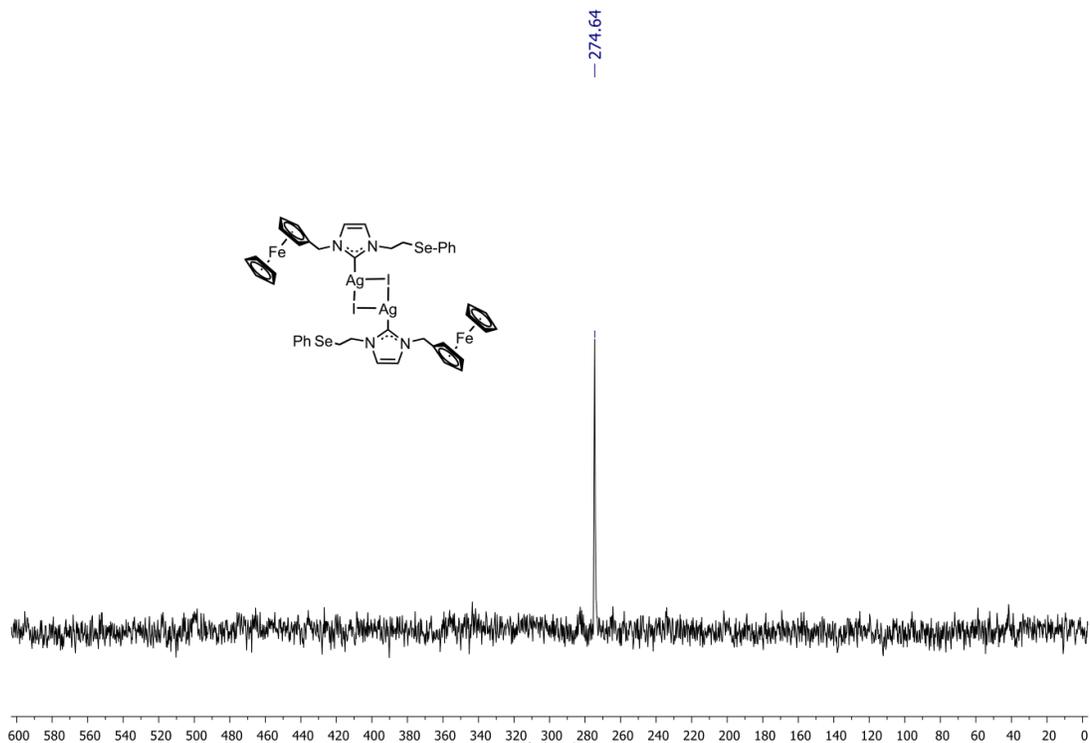
A54 Espectro COSY (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**5a**).



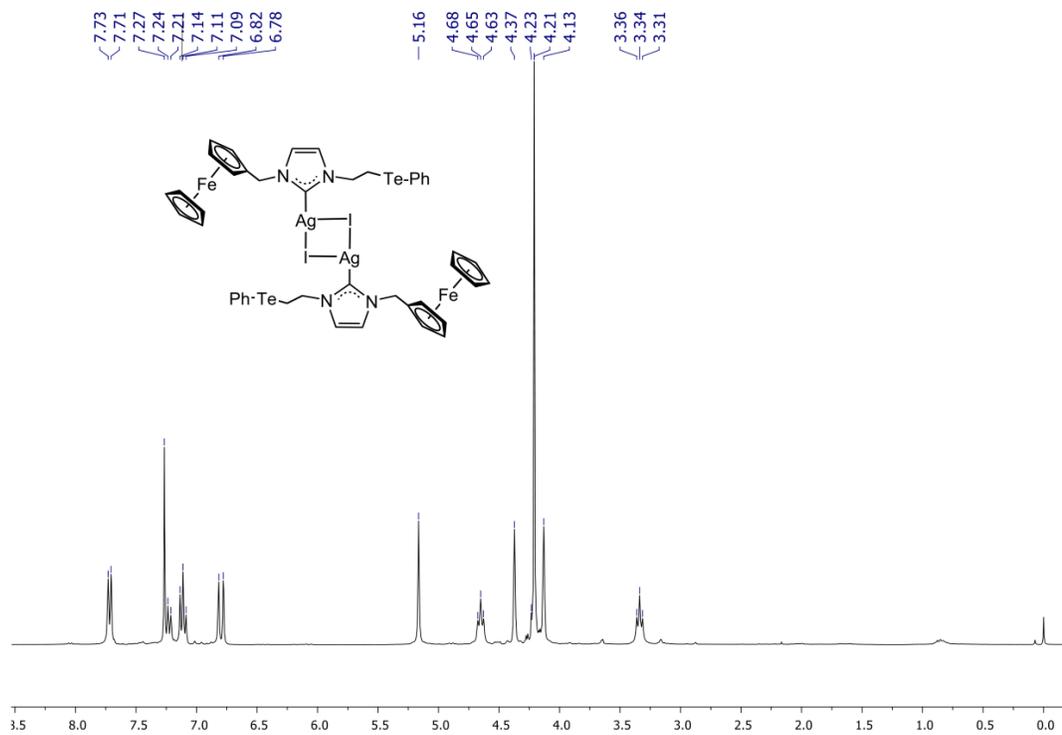
A55. Espectro HSQC (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**5a**).



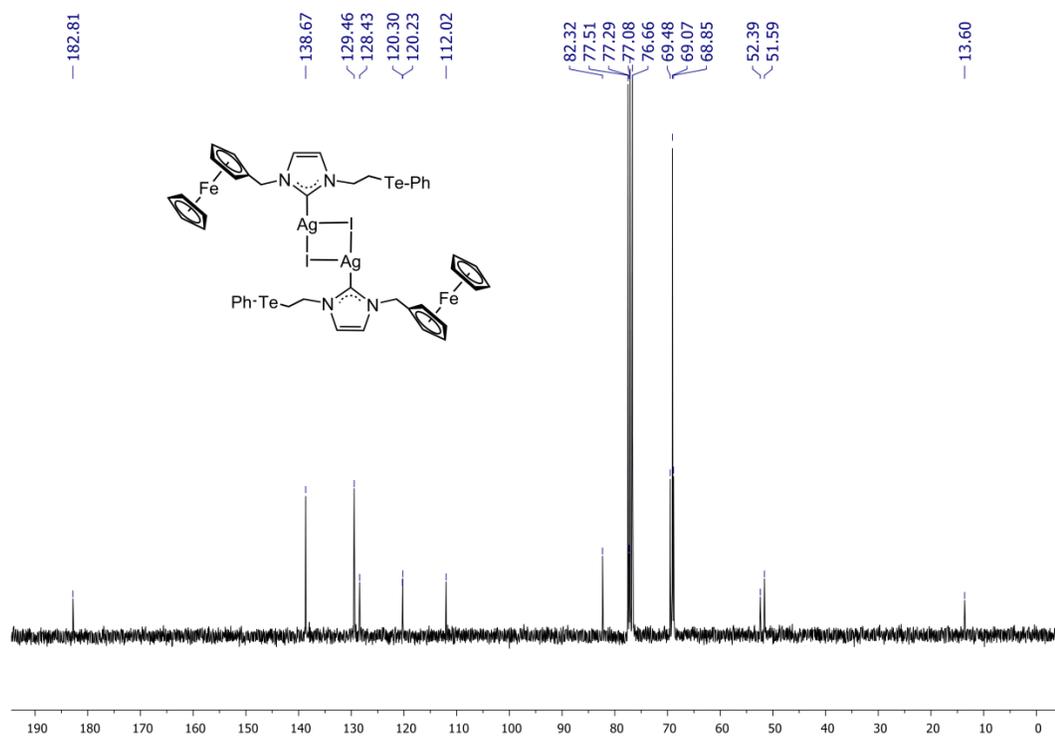
A56 Espectro HMBC (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**5a**).



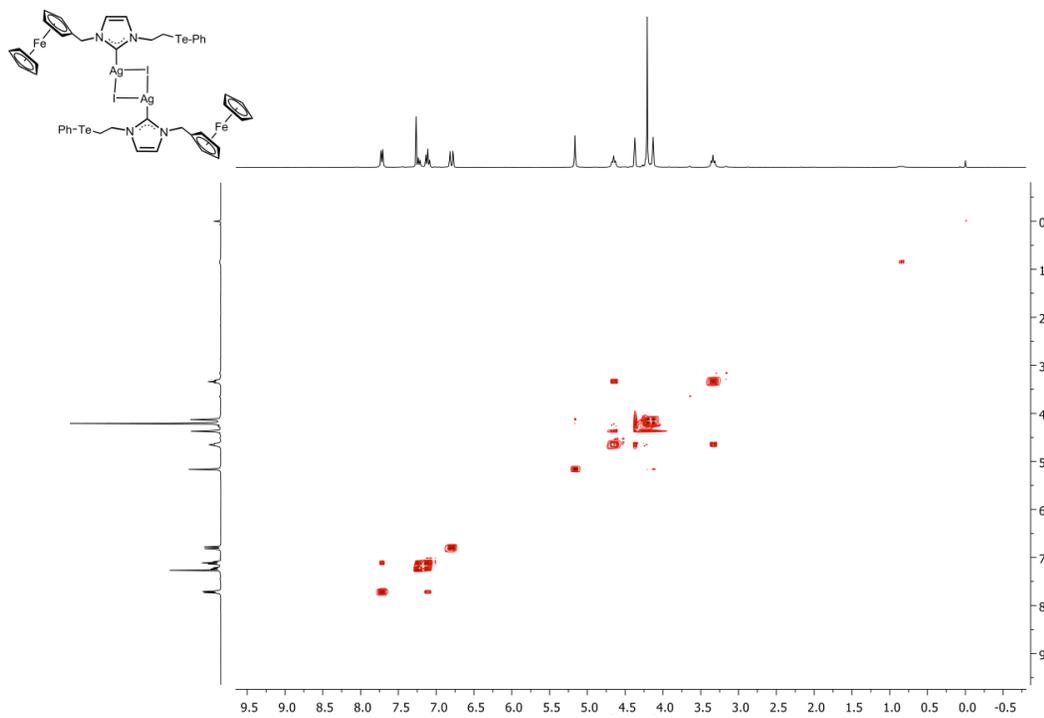
A57 RMN de ⁷⁷Se (300 MHz-CD₃COCD₃) del compuesto (**5a**).



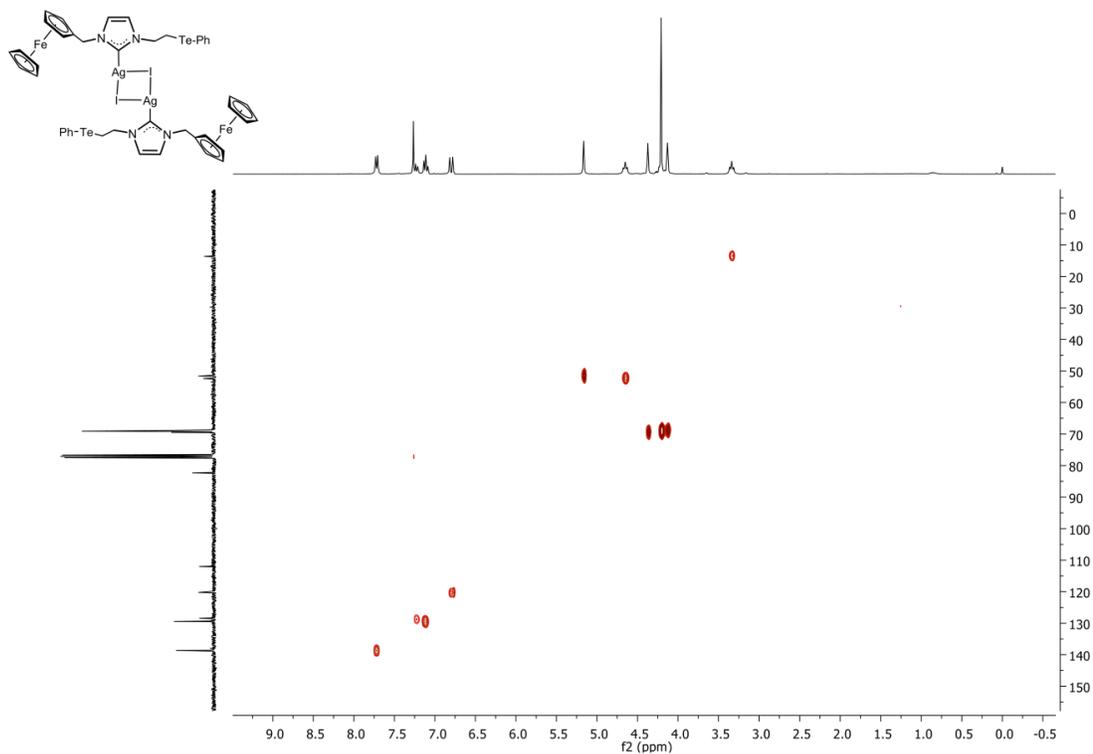
A58. RMN de ¹H (300 MHz-CD₃COCD₃) del compuesto (**5b**).



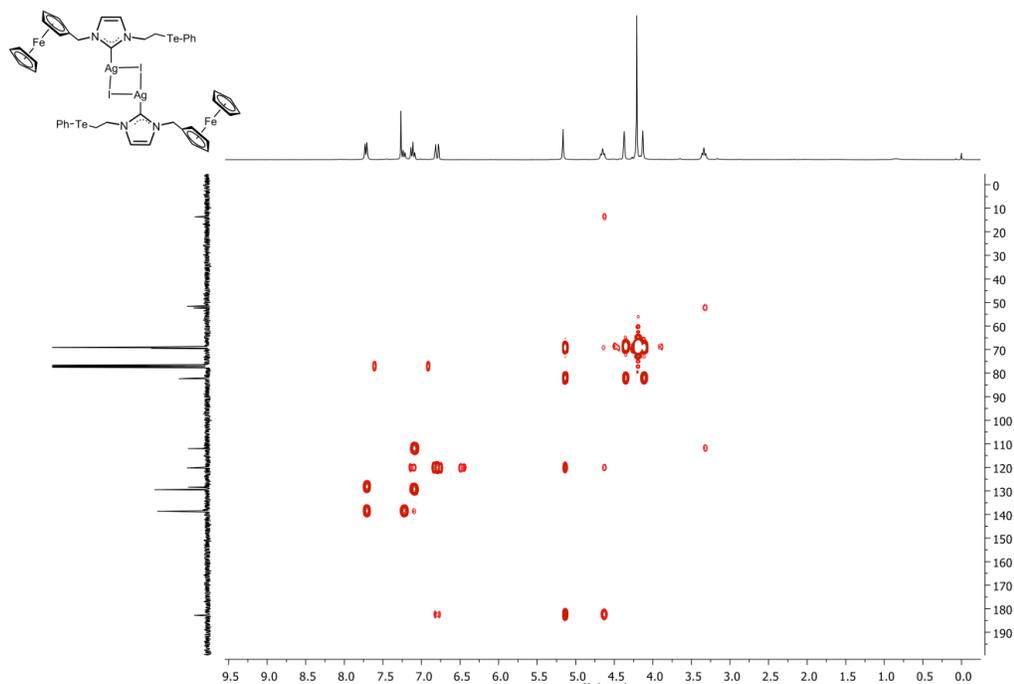
A59. RMN de ^{13}C (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**5b**).



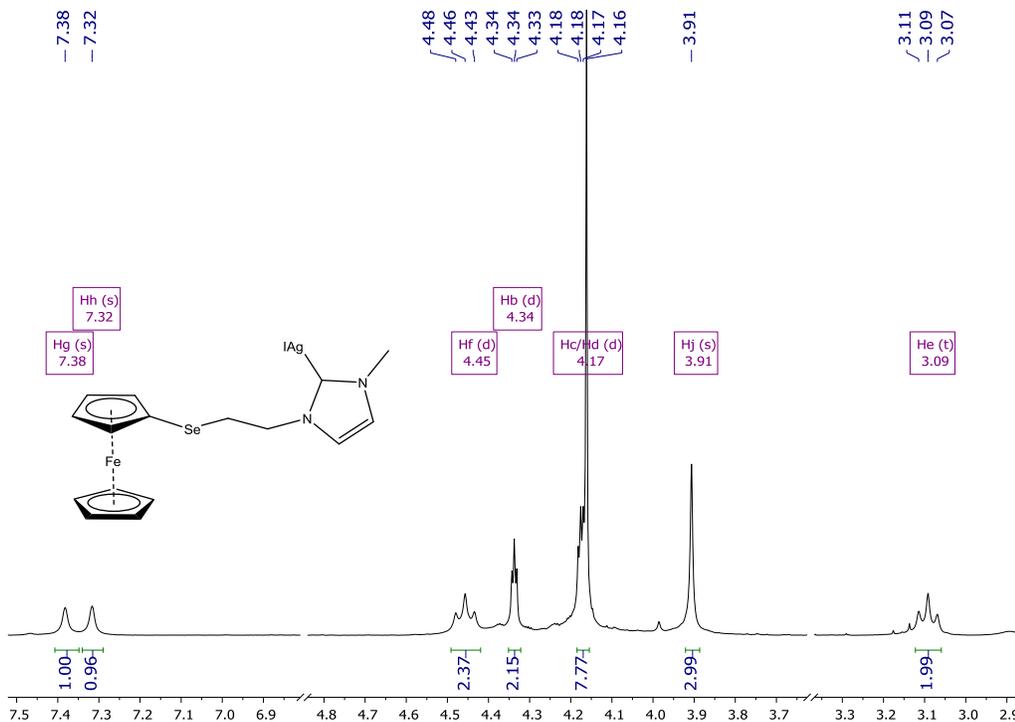
A60 Espectro COSY (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**5b**).



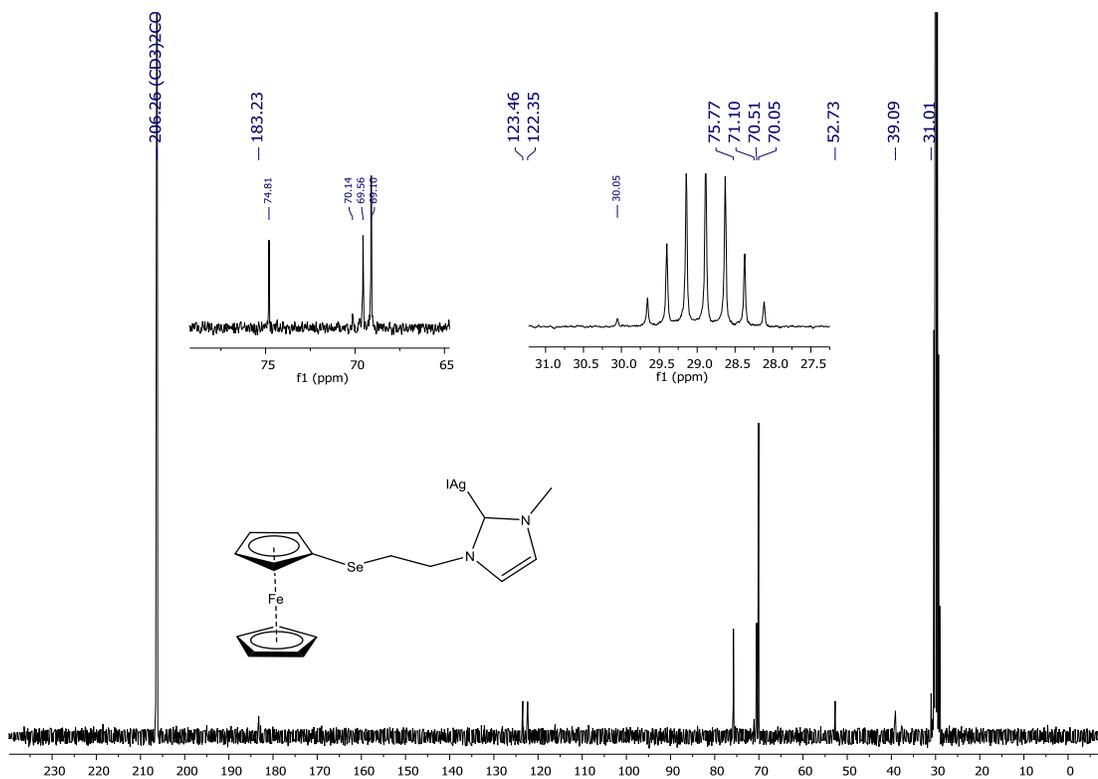
A61. Espectro HSQC (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (5b).



A62. Espectro HMBC (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (5b).



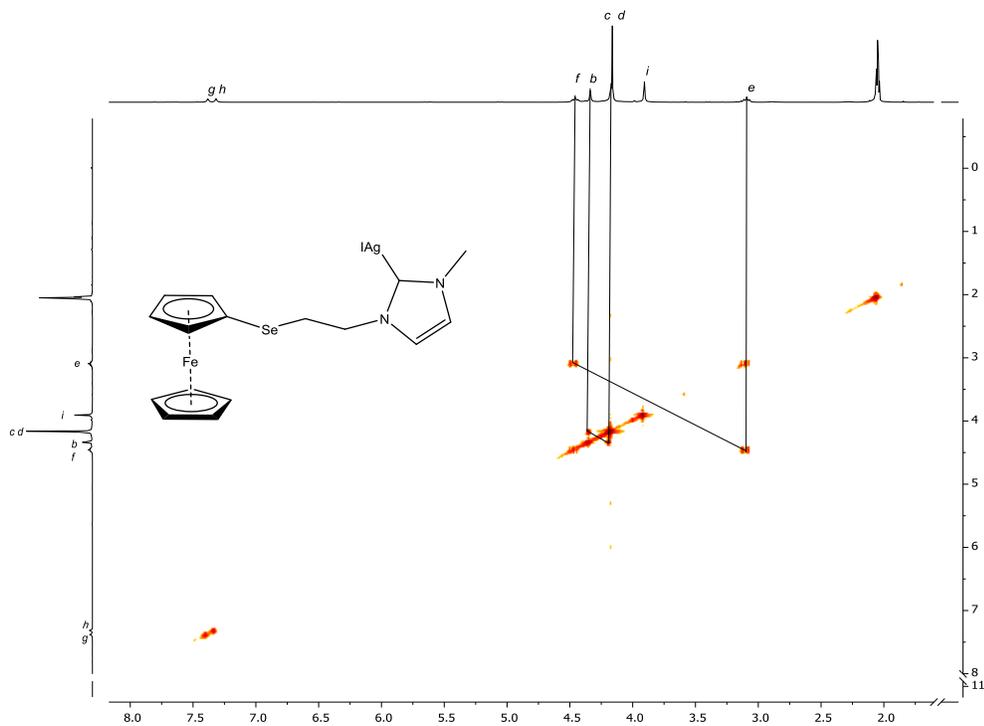
A63 RMN de ¹H (300 MHz- CD₃COCD₃) del compuesto (**5c**).



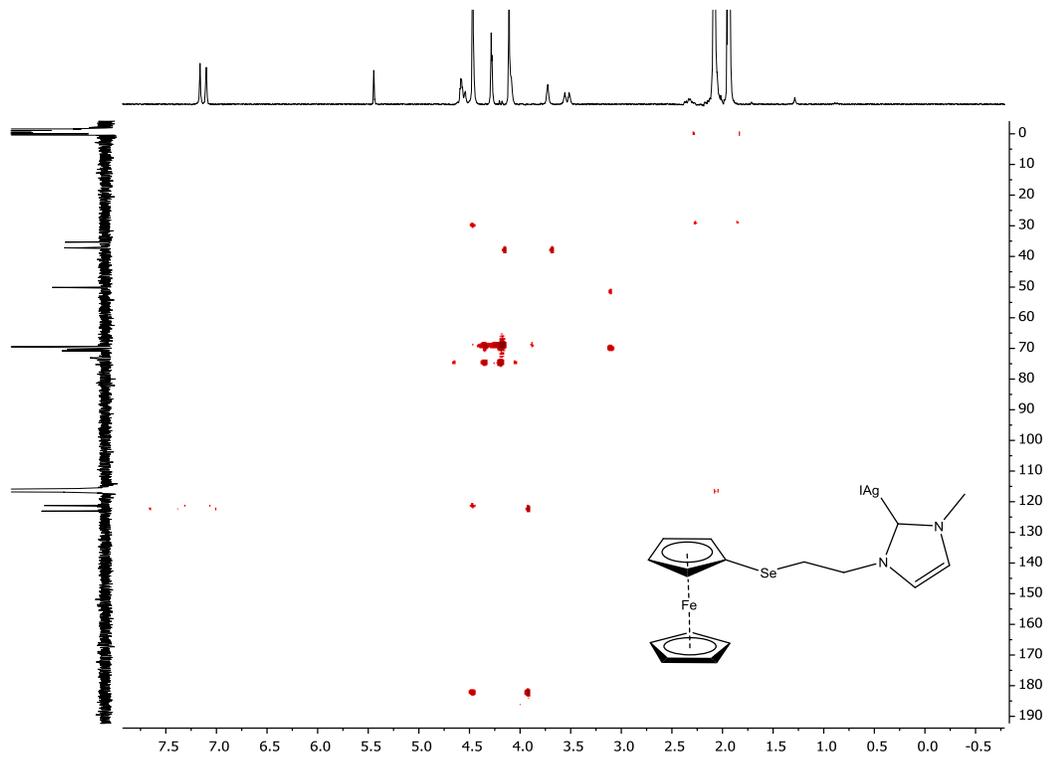
A64 RMN de ¹³C (300 MHz- CD₃COCD₃) del compuesto (**5c**).



A65. Espectro DEPT 135 (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**5c**).

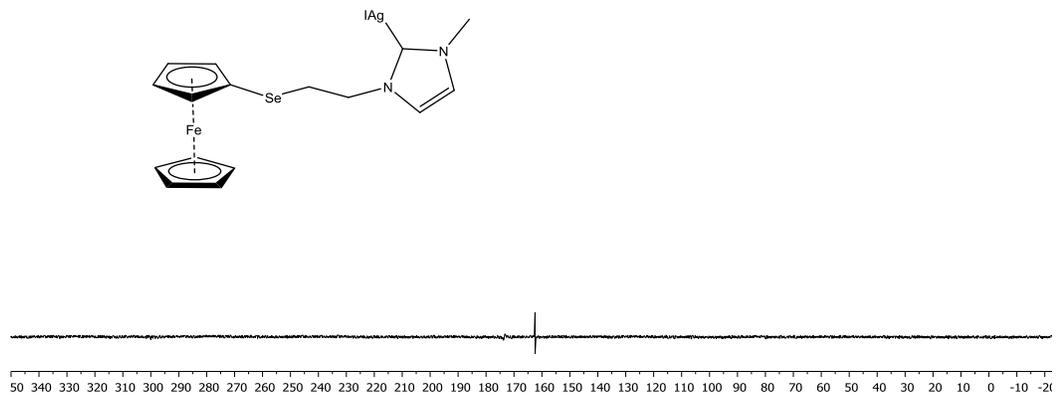


A66. Espectro COSY (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**5c**).

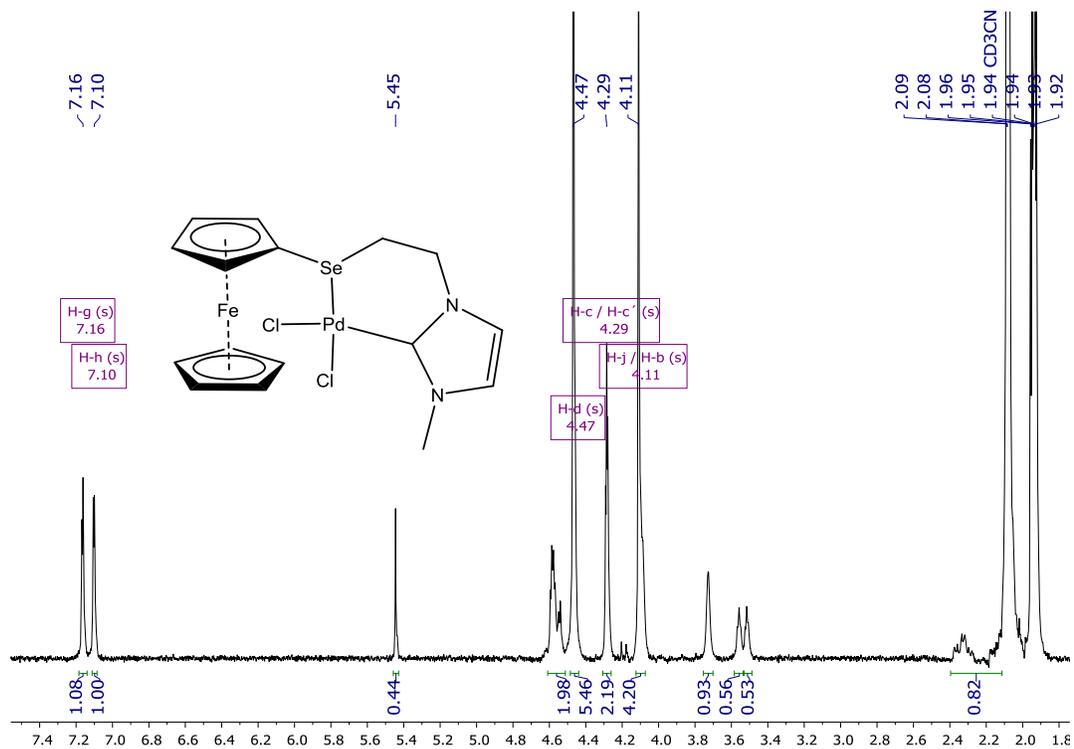


A67. Espectro HMBC (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**5c**).

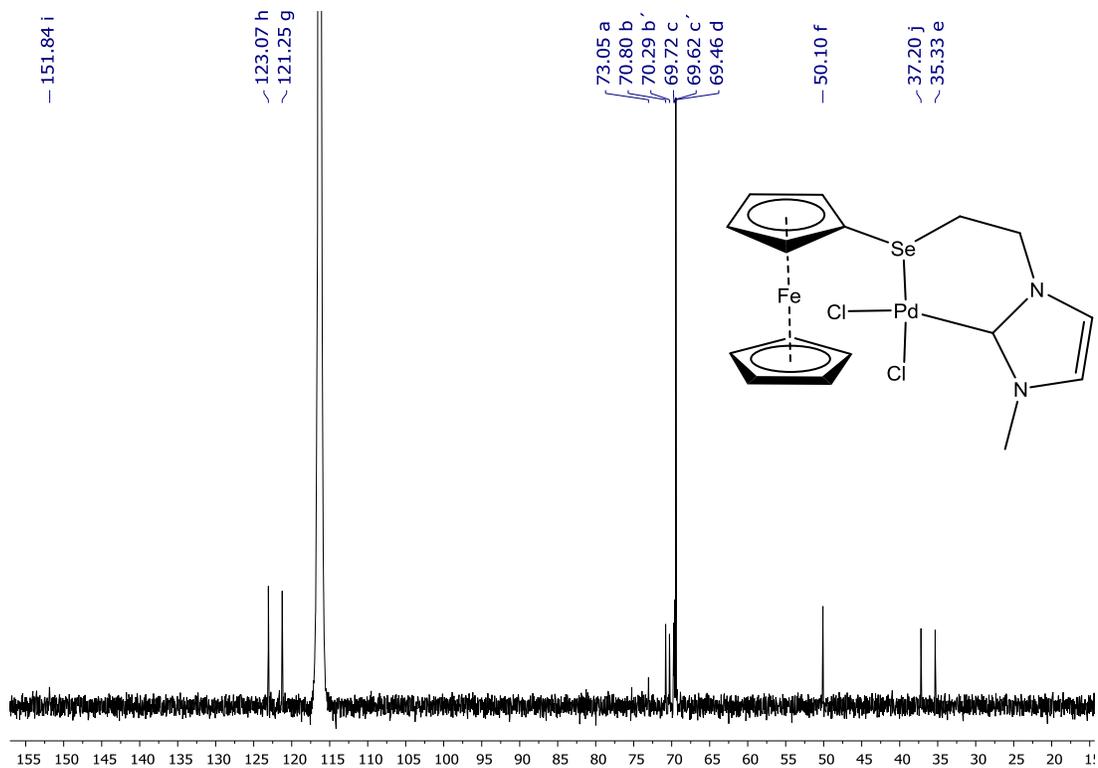
— 162.46



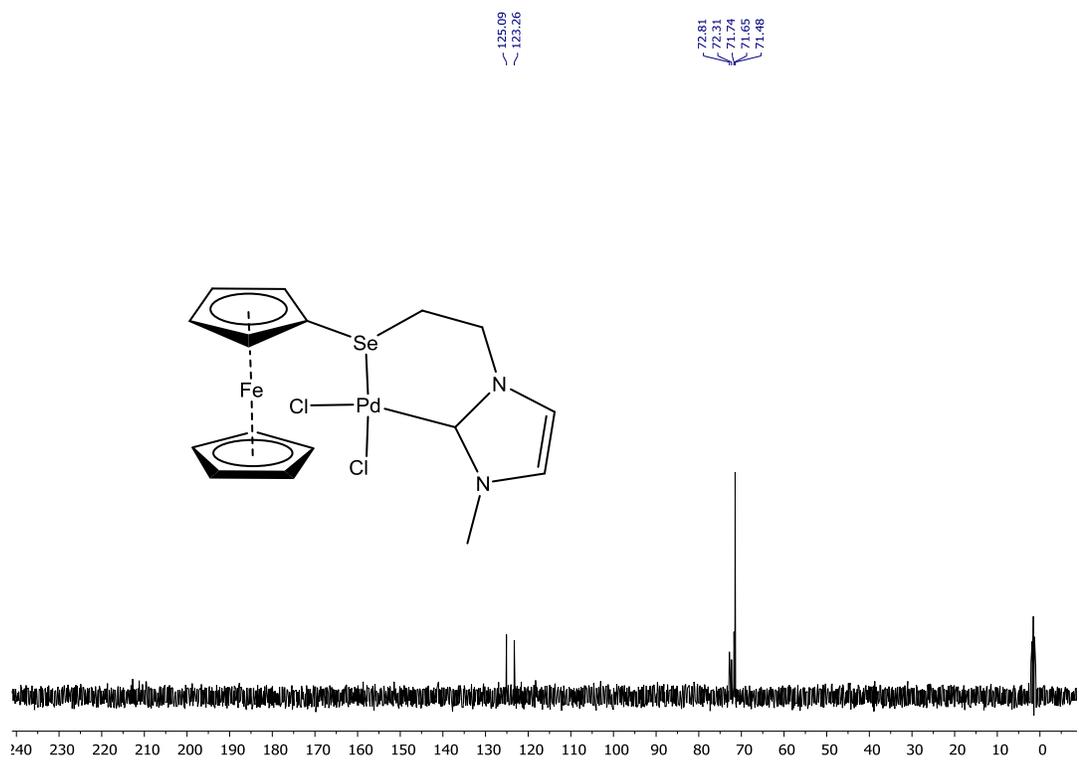
A68. RMN de ^{77}Se (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**5c**).



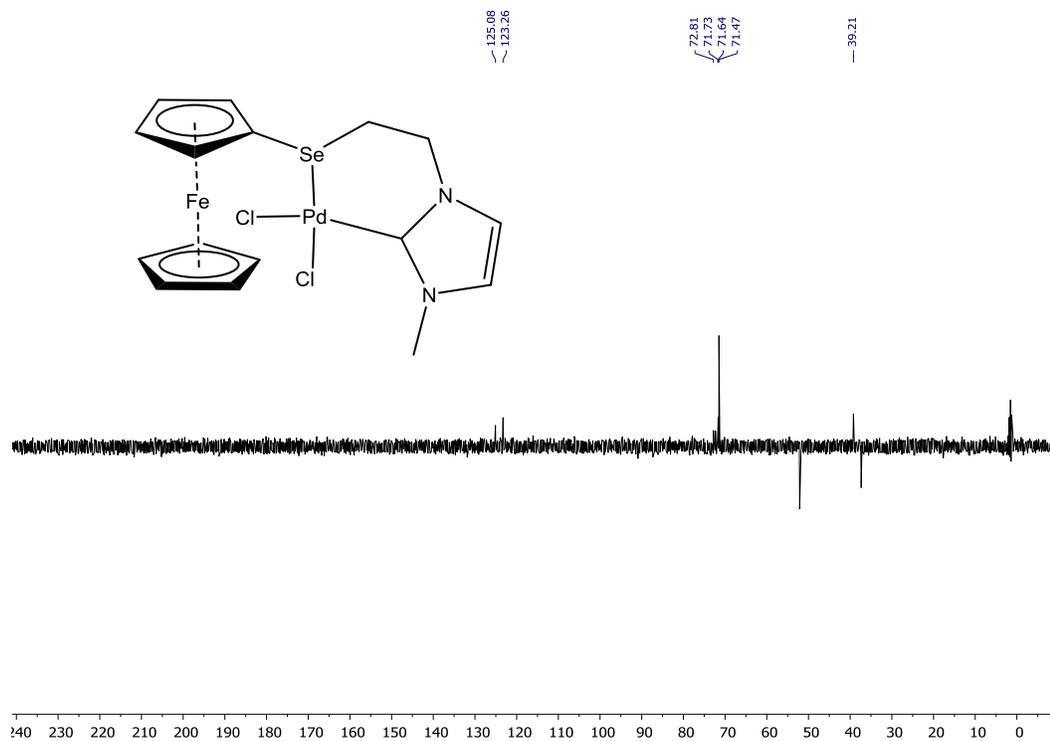
A69. RMN de 1H (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**6a**).



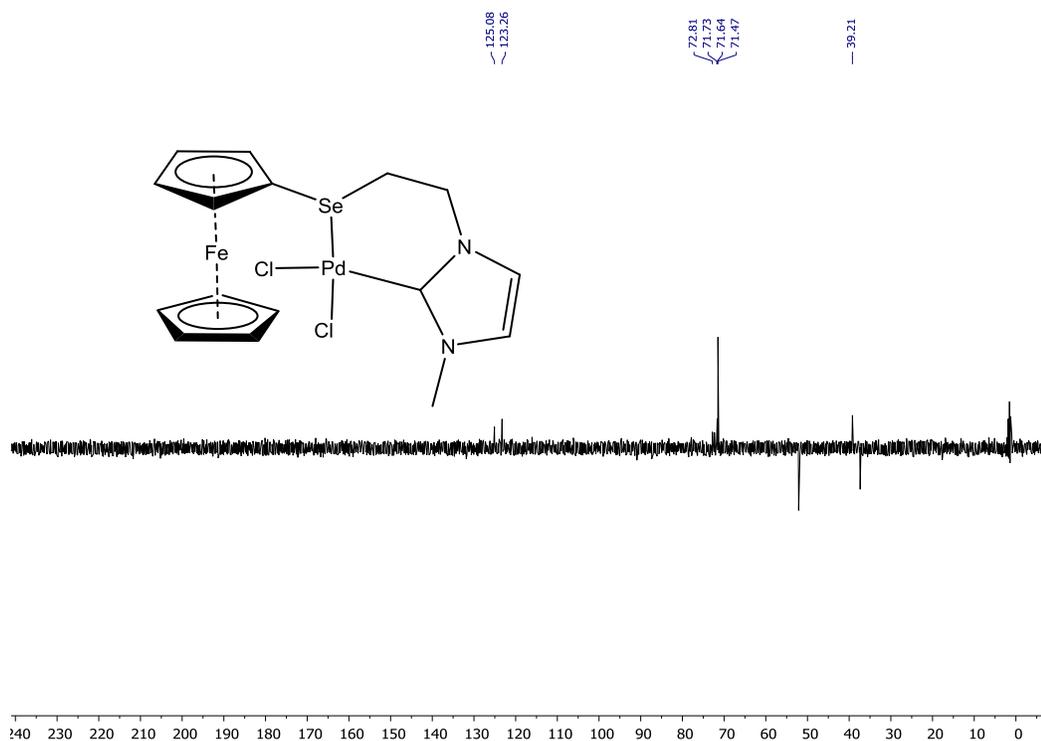
A70 RMN de ^{13}C (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**6a**).



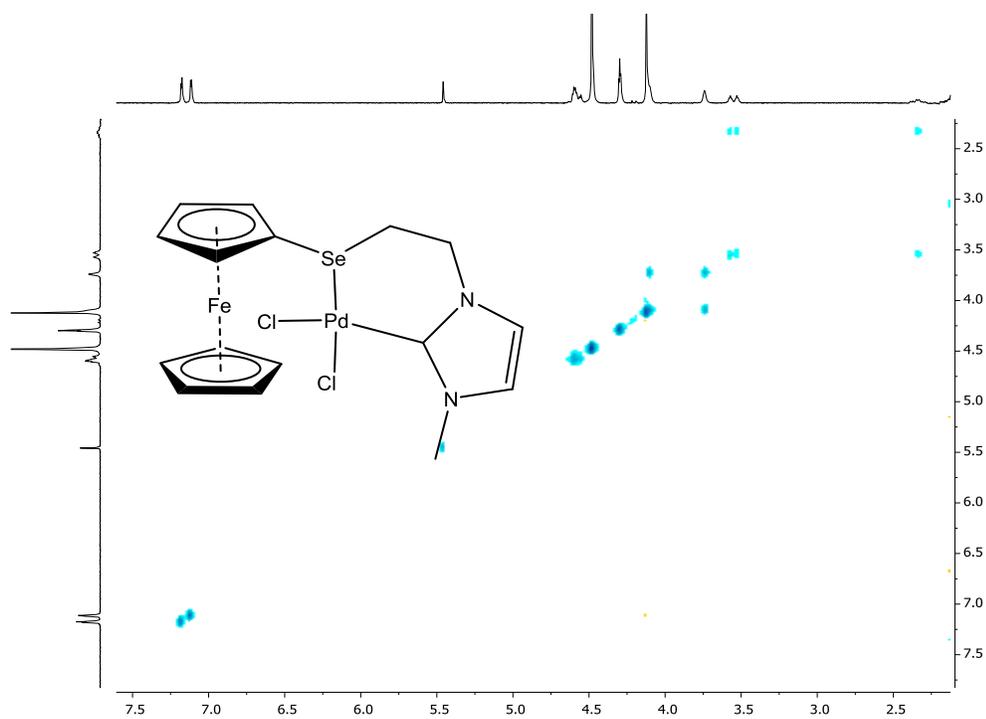
A71. Espectro DEPT 90 (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**6a**).



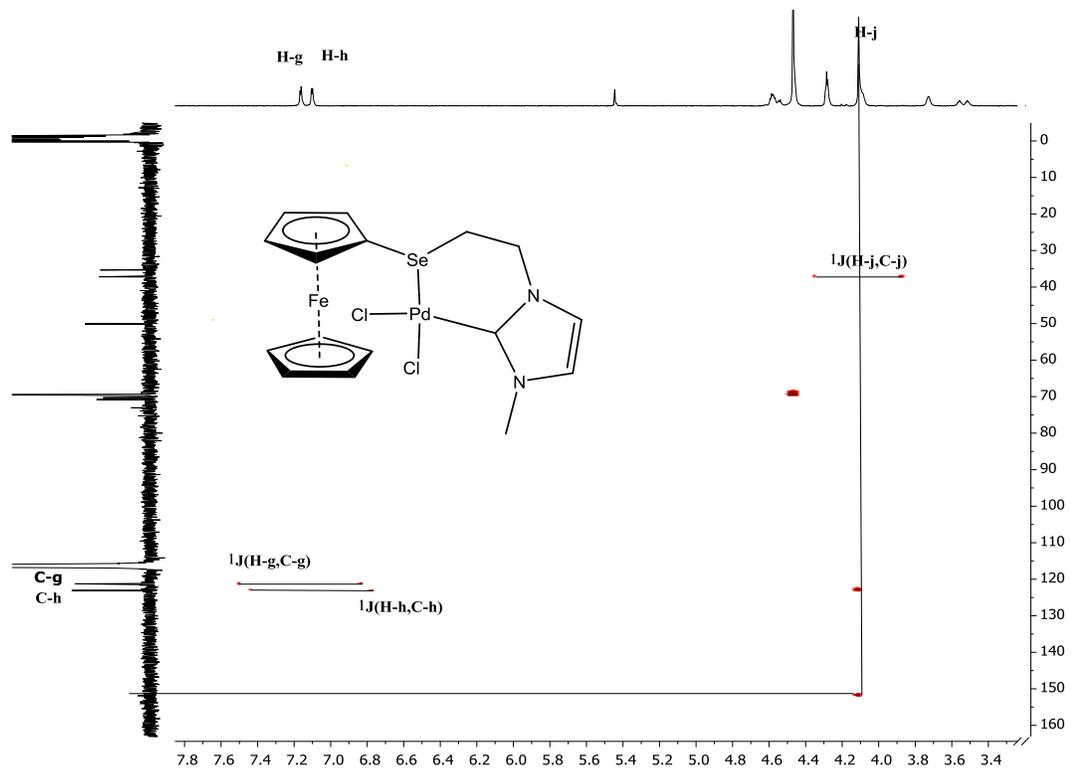
A72. Espectro DEPT 135 (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**6a**).



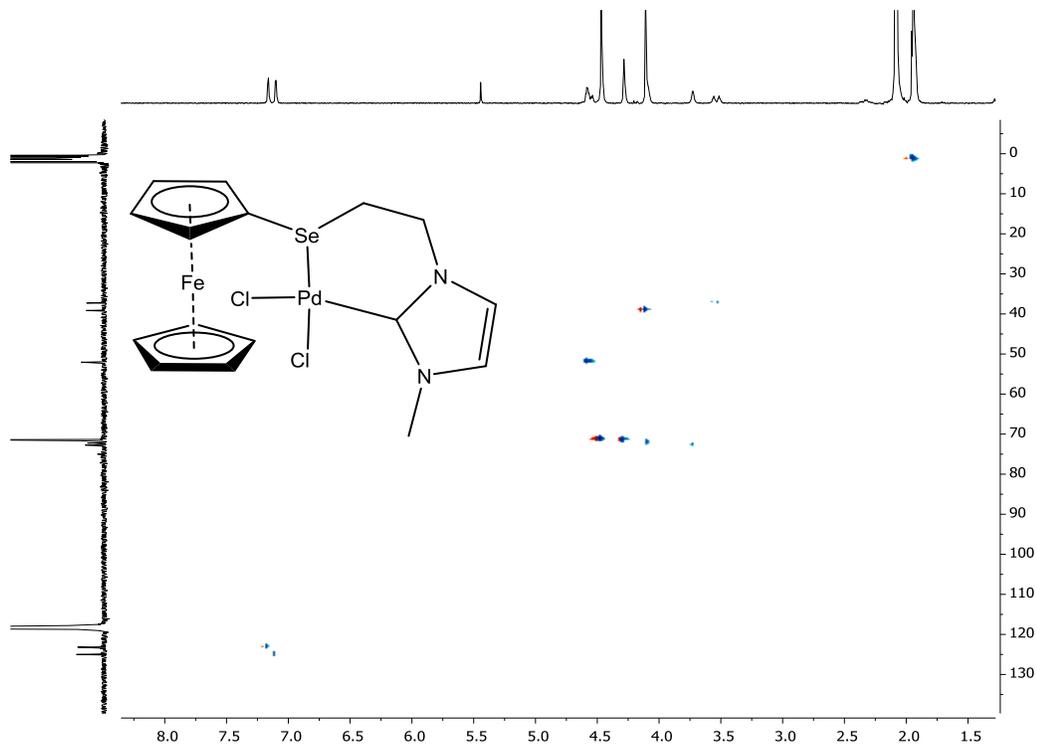
A73. RMN de ^{77}Se (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**6a**).



A74. Espectro HSQC (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**6a**).



A75. Espectro HMBC (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**6a**).



A76. Espectro NOESY (300 MHz- CD_3COCD_3) del compuesto (**6a**).



Simposio

del IQ 2019



EL INSTITUTO DE QUÍMICA
DE LA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

otorga la presente

CONSTANCIA

α: **Rodary Dymarcuz**

Por la presentación del cartel:

*Ferrocenylated NHC Containing Chalcogen Pendant
Arm: Synthesis and Complexation*

En el simposio del Instituto de Química, que se llevó del 19 al 21 de junio de

Ciudad Universitaria, CDMX, a 22 de julio de 2019

Dr. Jorge Peón Peralta
Director

Dr. Fernando Cortés Guzmán
Secretario Académico