

# UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

FACULTAD DE QUÍMICA

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

**“MÁSTER EN QUÍMICA Y DESARROLLO SOSTENIBLE”**

## **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE COMPLEJOS DE PLATA(I) CON LOS LIGANDOS ENANTIOPUROS (*S,S*)-<sup>i</sup>Pr-PYBOX Y (1*R*,2*S*)-INDANO- PYBOX: SÍNTESIS ENANTIOSELECTIVA DE AMINAS PROPARGÍLICAS.**

**GUSTAVO MANUEL BORRAJO CALLEJA**

JULIO, 2013

# Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

## Universidad de Oviedo

*Trabajo Fin de Máster*

*Curso 2012-2013*

D. **Gustavo Manuel Borrajo Calleja**, Licenciado en Química, ha realizado la Memoria titulada “**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE COMPLEJOS DE PLATA(I) CON LOS LIGANDOS ENANTIOPUROS (S,S)-<sup>i</sup>Pr-PYBOX Y (1R,2S)-INDANO-PYBOX: SÍNTESIS ENANTIOSELECTIVA DE AMINAS PROPARGÍLICAS**” bajo la dirección de la Profesora Dña. M<sup>a</sup> Pilar Gamasa Bandrés, Catedrática de Química Inorgánica del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

La directora certifica que la citada Memoria se ha realizado en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección y autoriza su presentación para que sea calificada como **Trabajo Fin de Máster** del *Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible* correspondiente al Curso 2012-2013.

Oviedo, a 18 de Julio de 2013

Fdo. Gustavo Manuel Borrajo Calleja

Fdo. M<sup>a</sup> Pilar Gamasa Bandrés

## ÍNDICE

## ÍNDICE

<b>1. Introducción.</b>	1
<b>2. Discusión de resultados.</b>	9
2.1. Síntesis y caracterización de complejos de plata(I) con los ligandos (S,S)- <sup>i</sup> Pr-pybox y (1R,2S)-indano-pybox.	13
2.1.1. Síntesis y caracterización del complejo [Ag <sub>2</sub> (indano-pybox) <sub>2</sub> ][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>1</b> ).	13
<i>Determinación estructural de (1) por difracción de rayos X.</i>	15
<i>Caracterización de (1), mediante espectroscopías de RMN y estudios de difusión (DOSY).</i>	19
2.1.2. Síntesis y caracterización de los complejos [Ag <sub>2</sub> (indano-pybox) <sub>3</sub> ][X] <sub>2</sub> (X = CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ( <b>2a</b> ), SbF <sub>6</sub> ( <b>2b</b> ), PF <sub>6</sub> ( <b>2c</b> )).	23
<i>Determinación estructural de (2a) y (2b) por difracción de rayos X.</i>	25
<i>Caracterización de (2a) y (2c), mediante espectroscopías de RMN y estudios de difusión (DOSY).</i>	28
2.1.3. Síntesis y caracterización del complejo [Ag <sub>2</sub> ( <sup>i</sup> Pr-pybox) <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>3</b> ).	35
2.1.4. Síntesis y caracterización del complejo [Ag <sub>2</sub> (indano-pybox)( <sup>i</sup> Pr-pybox)][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>4</b> )	37
<i>Determinación estructural de (4) por difracción de rayos X</i>	38
2.2. Actividad catalítica de complejos de plata(I) con los ligandos (S,S)- <sup>i</sup> Pr-pybox y (1R,2S)-indano-pybox en la síntesis enantioselectiva de aminas propargílicas	42

2.2.1. Parte Experimental.	49
<b>3. Parte Experimental.</b>	<b>51</b>
3.1. Condiciones generales de reacción y preparación de los compuestos de partida.	52
3.2. Técnicas generales empleadas en la caracterización de los compuestos.	52
3.3. Síntesis de complejos de Ag(I) con los ligandos ( <i>S,S</i> )- <i>i</i> Pr-pybox y ( <i>1R,2S</i> )-indano-pybox.	56
3.3.1. Síntesis del complejo [Ag <sub>2</sub> (indano-pybox) <sub>2</sub> ][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>1</b> ).	56
3.3.2. Síntesis de los complejos [Ag <sub>2</sub> (indano-pybox) <sub>3</sub> ][X] <sub>2</sub> (X = CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ( <b>2a</b> ), SbF <sub>6</sub> ( <b>2b</b> ), PF <sub>6</sub> ( <b>2c</b> )).	57
3.3.3. Síntesis del complejo [Ag <sub>2</sub> ( <i>i</i> Pr-pybox) <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>3</b> ).	61
3.3.4. Síntesis del complejo [Ag <sub>2</sub> (indano-pybox)( <i>i</i> Pr-pybox)][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>4</b> ).	62
<b>4. Conclusiones.</b>	<b>64</b>
<b>5. Bibliografía.</b>	<b>66</b>
<b>6. Apéndice.</b>	<b>71</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

En todo el texto:

bz	bencilo, $C_6H_5CH_2$
COSY	Correlation Spectroscopy
D	coeficiente de difusión
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DOSY	Diffusion Ordered Spectroscopy
e.e.	exceso enantiomérico
EM	Espectro de Masas
FAB	Fast Atom Bombardment
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOESY	Heteronuclear Overhauser Effect Spectroscopy
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation
Hz	hertzios
Me	metilo, $CH_3$
ORTEP	Oak Ridge Terminal Ellipsoid Plot
OTf	triflato, $CF_3SO_3$
Ph	fenilo, $C_6H_5$
ppm	partes por millón
<sup>i</sup> Pr	isopropilo, $(CH_3)_2CH$
PSGE	Pulsed Field Gradient Spin Echo
r <sub>H</sub>	radio hidrodinámico
ROESY	Rotating Frame Overhauser Effect Spectroscopy
r <sub>X</sub>	radio cristalográfico
t.a.	temperatura ambiente

En los espectros de infrarrojo (IR):

f	fuerte
m	media

mf                                    muy fuerte

En los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN):

c                                    cuatriplete

d                                    doblete

J                                    constante de acoplamiento

m                                    multiplete

s                                    singulete

sa                                    singulete ancho

sp                                    septuplete

t                                    triplete

## **1. INTRODUCCIÓN**



## 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos 25 años, uno de los campos de la química que, sin lugar a dudas, ha ocupado a un gran número de químicos, tanto a nivel industrial como académico, es la síntesis asimétrica de compuestos mediante procesos de catálisis asimétrica o enantioselectiva. Este campo se ha desarrollado hasta tal punto, que actualmente no sólo es posible la obtención de un gran número de moléculas de interés como un único enantiómero, sino que en muchos casos, su proceso sintético resulta más barato que la extracción de sus fuentes naturales.

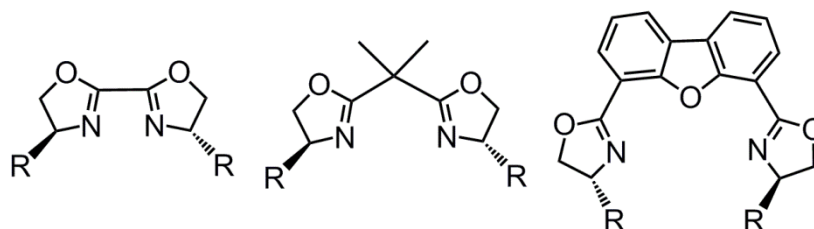
La síntesis enantioselectiva se puede abordar de múltiples maneras. Las más extendidas quizás sean la utilización de productos de partida que la naturaleza nos aporta de forma enantiopura (aminoácidos, carbohidratos...) o la utilización de complejos metálicos.

La catálisis asimétrica asistida por metales de transición es una de las herramientas principales en la síntesis de productos ópticamente puros<sup>1a</sup>. La fuente de información asimétrica reside, en la mayoría de los casos, en un ligando enantiopuro que permanece coordinado al centro metálico en la especie catalítica activa. Por lo tanto, el ligando auxiliar que se va a emplear tiene gran interés ya que puede proporcionar entornos electrónicos y estereoquímicos diferentes, alrededor del centro metálico, que controlen la estereoselectividad y la enantioselectividad del proceso catalítico<sup>1b</sup>.

En los orígenes de la catálisis asimétrica, se observó que los ligandos quirales con un eje de simetría  $C_2$  presentaban la mayor selectividad. Kagan propuso que el origen de ésta residía en el menor número de estados de transición diastereoisoméricos que generaban respecto a otros ligandos menos simétricos<sup>2</sup>. Los buenos resultados

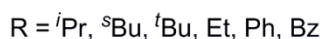
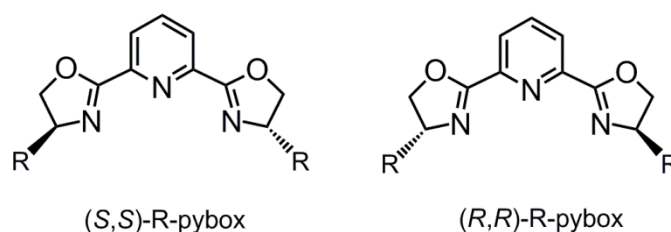
obtenidos con estos ligandos y la gran versatilidad mostrada hicieron que recibieran el apelativo de “ligandos privilegiados”<sup>3</sup>.

Dentro de esta familia destacan los ligandos N-dadores. Éstos han experimentado una gran evolución en los últimos años y actualmente presentan una gran variedad estructural. En particular, destacan aquellos con un esqueleto formado por dos anillos oxazolina (bisoxazolinas), ligandos que se pueden modular fácilmente introduciendo diferentes grupos espaciadores entre los dos anillos oxazolina. Los buenos resultados obtenidos como auxiliares enantiopuros han hecho que sean objeto de numerosos estudios y revisiones<sup>4</sup> (**Figura 1.1**).



**Figura 1.1.** Diferentes ejemplos de ligandos bisoxazolina.

En 1989 Nishiyama y col.<sup>5</sup> sintetizan los primeros ligandos bis(oxazolina) con un anillo piridina como grupo espaciador. Este hecho supone el paso de un ligando bidentado a tridentado como consecuencia del átomo de nitrógeno piridínico. Estos ligandos 2,6-bis(oxazolin-2'-il)piridina (pybox) son utilizados como auxiliares quirales en una amplia variedad de complejos y basan su quiralidad, en general, en la sustitución del carbono 4' de los anillos oxazolina, estando por tanto los dos centros quirales muy próximos al metal (**Figura 1.2**).

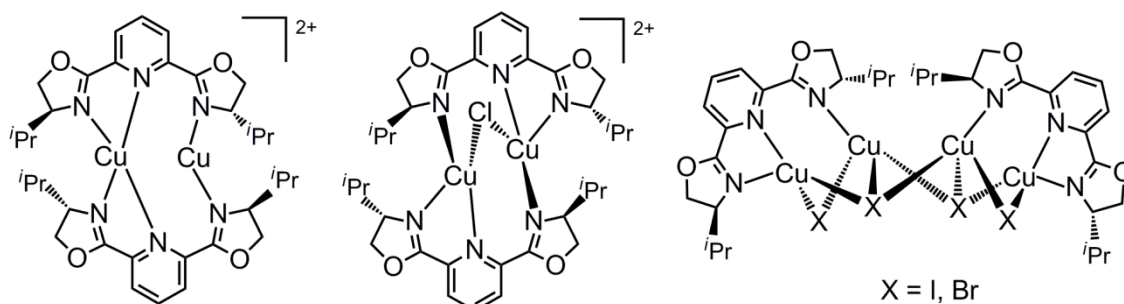


**Figura 1.2.** Esquema general de los ligandos tipo pybox.

Otra ventaja de los ligandos pybox es la gran versatilidad que presentan en cuanto a su capacidad de coordinación ya que se han descrito ejemplos en los que actúan como tridentados, bidentados y monodentados<sup>6</sup>.

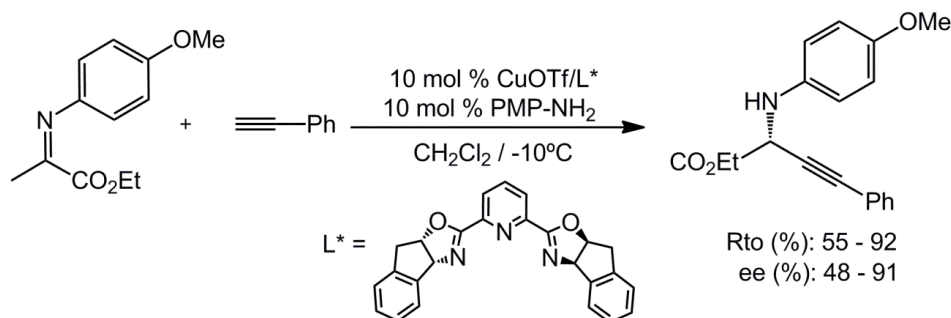
Con este trabajo se pretende abordar la síntesis de complejos de Ag(I) con ligandos tipo pybox (*i*Pr-pybox e indano-pybox) y también realizar un estudio de su comportamiento catalítico.

Dentro de los metales de grupo 11 de la tabla periódica, se ha desarrollado una importante química catalítica y enantioselectiva de complejos de cobre(II) y (I). En particular y centrándonos en cobre(I), recientemente se ha descrito en nuestro grupo la síntesis y caracterización de complejos de cobre(I) de diferentes nuclearidades, y se ha estudiado su actividad catalítica en la síntesis asimétrica de aminas propargílicas<sup>7a</sup> y en la ciclopropanación de estireno con diazoacetato de etilo<sup>7b</sup>. Algunos ejemplos representativos de estos complejos se recogen en la **Figura 1.3**.

**Figura 1.3.** Complejos de cobre(I) con *(S,S)*-*i*Pr-Pybox.

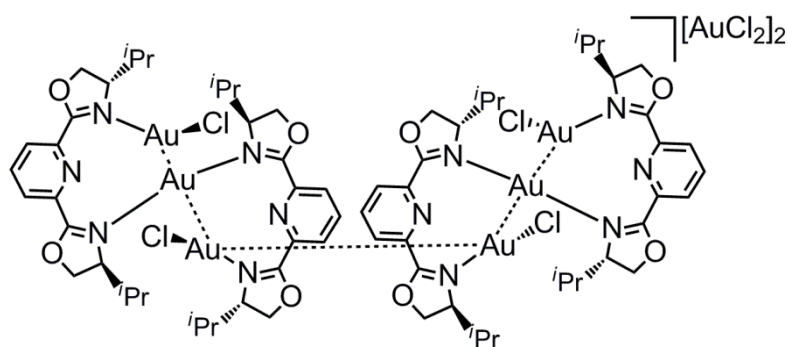
Por otra parte, la utilización de mezclas de sales de cobre(I) con ligandos tipo pybox ha proporcionado buenos resultados en procesos catalíticos enantioselectivos como la adición directa de alquinos terminales a iminas con CuOTf<sup>8</sup>, la reacción de oxidación de cicloalquenos de Kharasch<sup>9</sup> o en la sustitución propargílica de ésteres<sup>10</sup>.

También se han descrito procesos catalíticos en los que intervienen complejos preparados *in situ* con sales de cobre(I) e indano-pybox. Así, mezclas de cobre(I)/indano-pybox se han utilizado con éxito en la alquilación de  $\alpha$ -iminoésteres junto a sales de Cu(I)<sup>11</sup> (**Esquema 1.1**).



**Esquema 1.1.** Alquilación asimétrica de  $\alpha$ -iminoésteres.

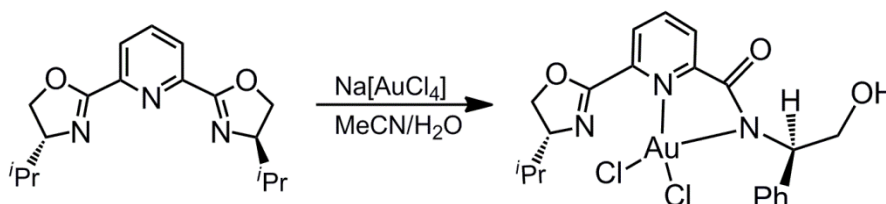
En el caso del oro, su reactividad frente a los ligandos pybox ha sido mucho menos estudiada. Hasta la fecha de la realización de la presente *Memoria*, sólo está descrito el complejo de Au(I) con pybox  $[\text{Au}_6\text{Cl}_4(\text{}^i\text{Pr-pybox})_4][\text{AuCl}_2]_2$ , en el cual los átomos de Au presentan una coordinación lineal y existen interacciones Au-Au que mantienen los átomos de oro cercanos<sup>12</sup> (**Figura 1.4**).



**Figura 1.4.** Complejo de oro(I) con el ligando (*S,S*)-*i*Pr-Pybox.

Otros intentos de síntesis de complejos oro/pybox han provocado la apertura del anillo oxazolina y la formación de un derivado de oro(III), con un ligando diferente en

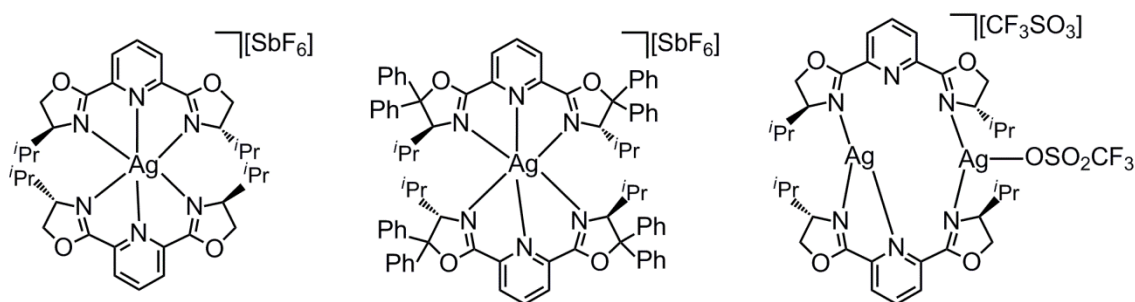
el que uno de los ciclos de oxazolina se ha convertido en una amida *N,N* disustituida<sup>13a</sup> (**Esquema 1.2**). Una reactividad similar también se ha encontrado en el sistema Pd(OAc)<sub>2</sub>/Ph-pybox<sup>13b</sup>.



**Esquema 1.2.**Apertura del ciclo oxazolina por Na[AuCl<sub>4</sub>].

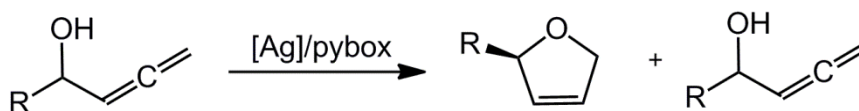
No se conocen ejemplos de procesos catalíticos empleando sales de oro y ligandos pybox.

En el caso de la plata se han descrito un número reducido de complejos. Por ejemplo, se conocen los complejos dinucleares [Ag<sub>2</sub>(*S,S*)-Bz-pybox]<sub>2</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> y trinucleares [Ag<sub>3</sub>(*R,R*)-Ph-pybox]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>, en los que el ligando pybox actúa como puente entre los centros metálicos, formando en estado sólido estructuras en forma de doble y triple hélice, respectivamente, y mostrando ambos en disolución un comportamiento más complejo<sup>14</sup>. También se han descrito complejos con Ag(I) y los ligandos *i*Pr-pybox e *i*Pr-pybox-diPh<sup>12</sup>. Algunos ejemplos representativos se recogen en la **Figura 1.5**.



**Figura 1.5.** Complejos de plata(I) con (*S,S*)-*i*Pr-Pybox y (*S,S*)-*i*Pr-Pybox-diPh.

En la actualidad sólo hay un ejemplo descrito de la utilización de mezclas de sales de plata y el ligando <sup>i</sup>Pr-pybox en catálisis. Estas mezclas se han utilizado en cicloisomerizaciones de alcoholes  $\alpha$ -alénicos<sup>15</sup> (**Esquema 1.3**) obteniéndose rendimientos menores del 20% y e.e. despreciables.



**Esquema 1.3.** Isomerización de alcoholes  $\alpha$ -alénicos.

En cuanto al ligando indano-pybox, no se conocen complejos metálicos con Ag(I) y tampoco se han realizado estudios catalíticos empleando complejos Ag(I)/indano-pybox generados *in situ*.

El *Trabajo* que se presenta se enmarca en una de las líneas de investigación que desarrolla nuestro grupo de investigación: síntesis de complejos de metales de los grupos 8, 9 y 11 con ligandos tipo pybox y el estudio de su comportamiento en reacciones de catálisis asimétrica<sup>7,16</sup>.

En este contexto, dado el reducido número de complejos de plata(I) con los ligandos descritos y la ausencia de resultados en catálisis asimétrica, nos hemos propuesto como objetivos:

- La síntesis y caracterización de nuevos complejos de plata(I) con los ligandos enantiopuros (*S,S*)-<sup>i</sup>Pr-pybox y (*1R,2S*)-indano-pybox, con el objetivo de ampliar el estudio de la reactividad de los metales del grupo 11 con estos ligandos.
- La determinación estructural completa de alguno de los nuevos complejos (en estado sólido y en disolución), debido a la fuerte dependencia demostrada por los complejos plata/pybox descritos anteriormente<sup>14</sup> con factores tanto externos

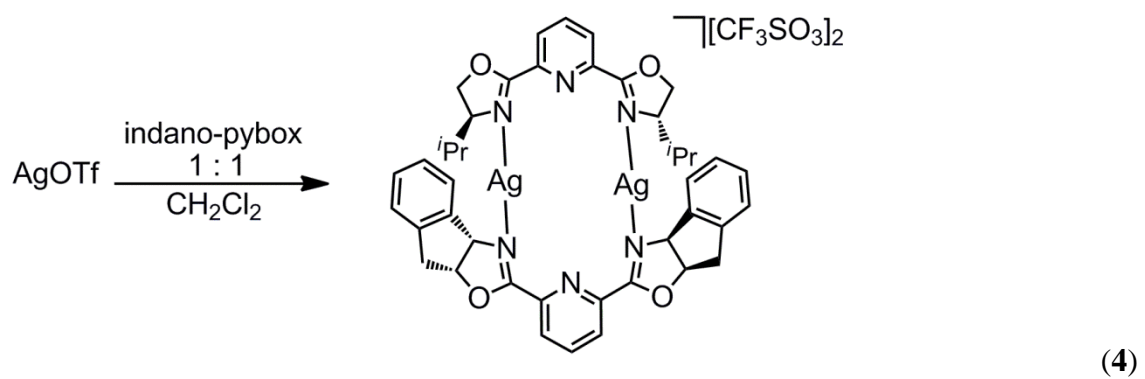
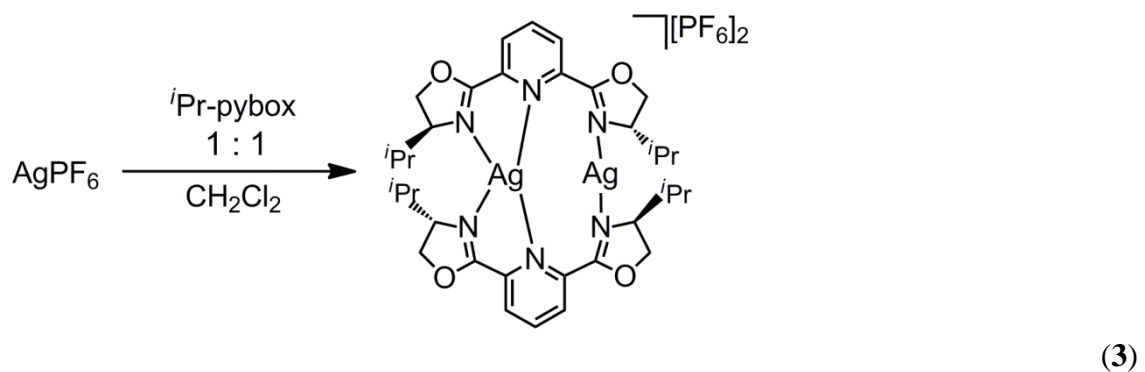
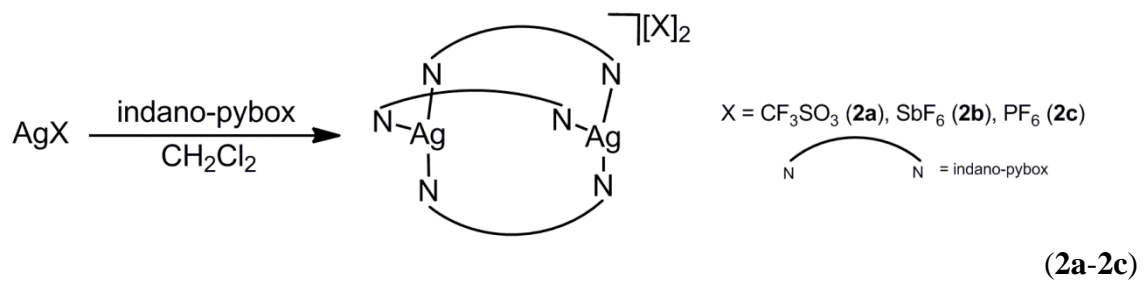
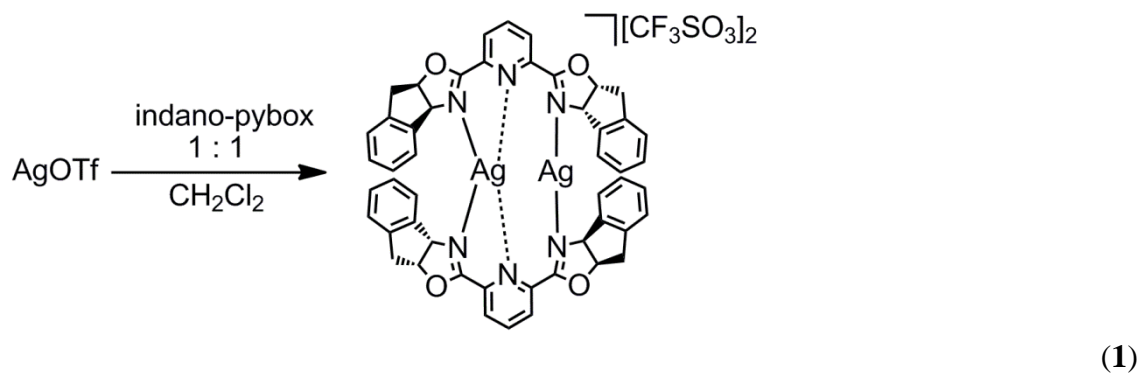
(disolvente, concentración) como internos (estructura del ligando quiral, preferencias de coordinación del metal). El conocimiento de la estructura en disolución es un dato importante a la hora de abordar los estudios catalíticos, tercer objetivo de esta *Memoria*.

-Estudio de la actividad catalítica de los derivados Ag(I)/pybox en un proceso de interés actual: síntesis asimétrica de aminas propargílicas.

## **2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

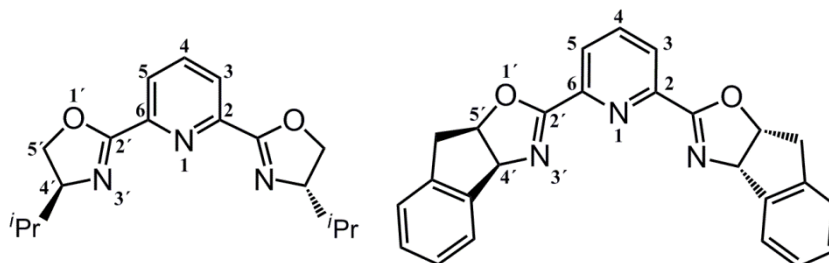


ESQUEMA GENERAL DE REACCIONES



En esta memoria se describe la síntesis de complejos de plata(I) con ligandos pybox ópticamente activos. Se han utilizado los ligandos 2,6-bis-{4'-(*S*)-isopropiloxazolin-2'-il}piridina ((*S,S*)-<sup>*i*</sup>Pr-Pybox) y [3a*S*-[3'a*R*\*,8'a*S*\*],3aα]-2,2'-(2,6-piridinil)bis-[3a,8a-dihidro-8*H*-indano[1,2-*d*]oxazol] ((1*R*,2*S*)-indano-pybox). Se emplearán los términos “<sup>*i*</sup>Pr-Pybox” e “indano-pybox” para referirse a estos ligandos y el término pybox para hacer referencia a cualquiera de los dos o, en general, a la familia de ligandos.

Para facilitar la lectura, en las fórmulas de los complejos sintetizados se excluye sistemáticamente el tipo de coordinación del ligando en el complejo, así como la configuración absoluta del enantiómero empleado. En la *Discusión de Resultados* y en la *Parte Experimental* se utilizará la numeración mostrada en la **Figura 2.1** para comentar los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y de <sup>13</sup>C de los dos ligandos pybox utilizados.



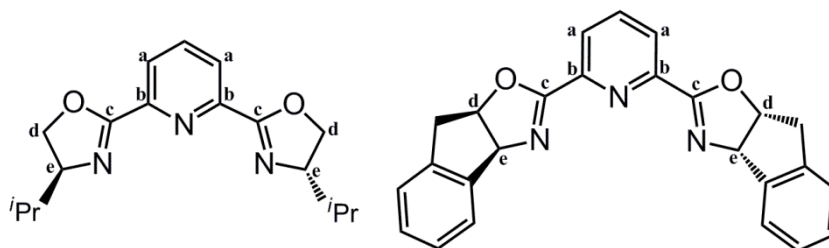
**Figura 2.1.** Ligandos pybox (*S,S*)-<sup>*i*</sup>Pr-Pybox y (1*R*,2*S*)-indano-pybox.

Todos los complejos descritos en esta memoria se han caracterizado mediante resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>31</sup>P o <sup>19</sup>F en casos específicos. Los espectros se describen con detalle, en la discusión de resultados, para los derivados [Ag<sub>2</sub>(indano-pybox)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**1**) y [Ag<sub>2</sub>(<sup>*i*</sup>Pr-pybox)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**3**) mientras que para el resto de complejos solo se discutirán los aspectos más relevantes de dichos espectros.

Por lo tanto en la *Parte Experimental* se recogen los datos espectroscópicos de RMN de cada complejo, las absorciones más características de los espectros de infrarrojo, los espectros de masas y/o los datos de análisis elemental de C, H, N y S, así como los valores de conductividad molar en disolución.

Algunos de los complejos sintetizados en esta *Memoria*, mantienen el eje de simetría  $C_2$  del ligando pybox en disolución. La presencia de dicho eje de simetría se puede determinar fácilmente a través de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

En la **Figura 2.2** se muestra de forma genérica, un ligando tipo pybox que presenta un eje de simetría  $C_2$  sobre la recta que pasa por el nitrógeno piridínico y el carbono 4.



**Figura 2.2.** Representación de la simetría  $C_2$  en los ligandos pybox.

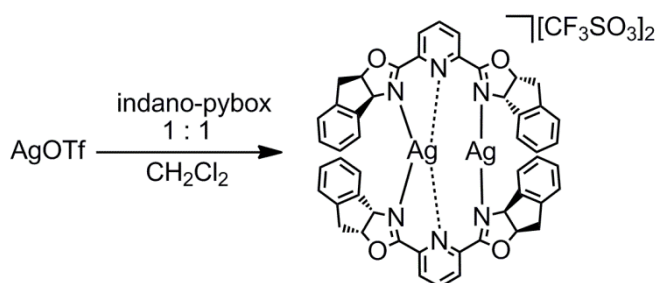
Para la *i*Pr-pybox y la indano-pybox, este eje  $C_2$  hace químicamente equivalentes las posiciones 2, 6 y 3, 5 del anillo de piridina, así como ambos anillos oxazolina. En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  y de  $^1\text{H}$  las parejas de carbonos etiquetados como Ca, Cb, Cc, Cd y Ce, así como los hidrógenos pertenecientes a los carbonos a, d y e son equivalentes entre sí. La equivalencia química se mantiene también en los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para el grupo isopropilo (*i*Pr-pybox) e indano (indano-pybox) (**Figura 2.2**).

La no existencia del mencionado eje  $C_2$  supondría la no equivalencia total o parcial de los hidrógenos y los carbonos en los respectivos espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

## 2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE PLATA(I) CON LOS LIGANDOS (*S,S*)-*i*-Pr-PYBOX Y (1*R,2S*)-INDANO-PYBOX.

### 2.1.1. Síntesis y caracterización del complejo [Ag<sub>2</sub>(indano-pybox)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**1**).

La adición de indano-pybox sobre una suspensión de AgOTf en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en relación molar 1:1 y a temperatura ambiente, conduce diastereoselectivamente a la formación del complejo **1**, que se aísla con un rendimiento moderado (67 %) (**Esquema 2.1**). El complejo es estable al aire y en disolución de acetona o diclorometano, e insoluble en éter dietílico y hexano.



**Esquema 2.1.** Síntesis del complejo **1**.

El compuesto se ha caracterizado mediante resonancia magnética nuclear y su estequiometría se ha confirmado mediante análisis elemental de C, H, N y S. El espectro de infrarrojo confirma la presencia del CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> actuando como contraión, con sus bandas características<sup>17</sup> en 1260, 1162 y 1033 cm<sup>-1</sup>. La medida de conductividad molar en acetona da un valor de 284 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>, valor superior al establecido para los electrolitos 1:2<sup>18</sup> (160 - 200 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>) y que de momento no ha podido ser explicado.

En los análisis de masas realizados (FAB) no se ha podido detectar el ión molecular, obteniéndose solo las fragmentaciones m/z = 893.21 [Ag(indano-pybox)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (8 %), 500.03 [Ag(indano-pybox)]<sup>+</sup> (55%).

El espectro de protón en diclorometano para el complejo **1** presenta un singulete a 8.40 ppm que integra para 6 hidrógenos y que corresponde a los hidrógenos de los carbonos C<sup>3,4,5</sup> del anillo de piridina. Los hidrógenos aromáticos del resto indano aparecen repartidos en 4 señales que resuenan a 7.24 (t), 7.12 (d), 6.87 (t) y 6.80 (d) ppm, integrando cada una de ellas para 4 hidrógenos (ver *Parte Experimental*). Los protones del grupo CHO aparecen como un multiplete a 5.91 ppm que integra para 4 protones mientras que el grupo CHN resuena como un doblete ( $J_{H-H} = 8.9$  Hz) a 5.83 que corresponde a 4 protones. El grupo CH<sub>2</sub> está formado por hidrógenos químicamente no equivalentes que constituyen un sistema de 2º orden, y aparecen como un doblete ( $J_{H-H} = 18.3$  Hz,  $J_{H-H} = 7.2$  Hz) a 3.49 ppm y un doblete ( $J_{H-H} = 18.3$  Hz) a 3.20 ppm, integrando cada señal para 4 núcleos.

El espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de **1** pone de manifiesto la equivalencia espectroscópica de los átomos de carbono de los anillos oxazolina, de los restos indano y de los carbonos 2, 6 y 3, 5 del anillo de piridina. Los átomos de carbono C<sup>2'</sup> (OCN) aparecen por tanto como un único singulete a 165.4 ppm. Los átomos C<sup>2,6</sup> y C<sup>3,5</sup> del anillo de piridina también aparecen como dos singuletes a 144.6 y 128.4 ppm, respectivamente, mientras que el átomo de carbono C<sup>4</sup> resuena a 141.0 ppm. Los carbonos de los grupos CHO y CHN resuenan como singuletes, a campos más altos, a 88.1 y 75.6 ppm mientras que el grupo CH<sub>2</sub> aparece a 38.9 ppm.

Los núcleos pertenecientes al resto indano también son equivalentes entre si, apareciendo los átomos de carbono aromáticos (CH<sub>arom</sub>) como 4 singuletes a 129.1, 127.2, 126.4 y 124.1 ppm. Los carbonos ipso resuenan a su vez como dos singuletes menos intensos en 139.3 y 138.5 ppm. Por último, el contraión (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) aparece como un cuatriplete centrado en 120.6 ppm con una constante de acoplamiento  $J_{C-F} = 319.9$  Hz.

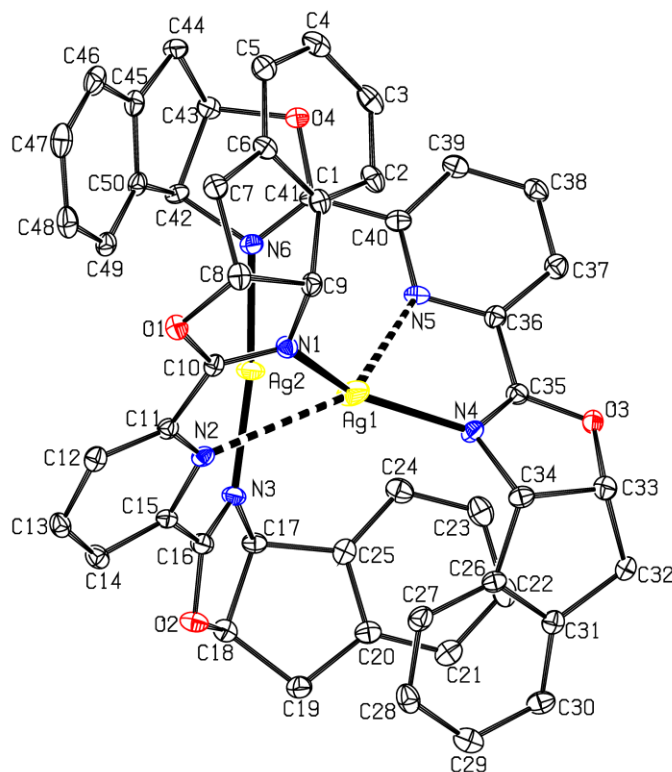
La caracterización estructural de **1** en estado sólido se ha realizado mediante difracción de rayos X de monocristal y se discutirá a continuación. Los estudios para la caracterización de **1** en disolución se han realizado a temperatura ambiente mediante técnicas de RMN mono y bidimensionales (DOSY) y también a temperatura variable, estando recogidas en la página 19.

*Determinación estructural del complejo [Ag<sub>2</sub>(indano-pybox)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**1**)*

Cristales adecuados para el estudio mediante difracción de rayos X de monocristal se han obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **1** en acetona y en ausencia de luz. Los datos más significativos de distancias de enlace y ángulos se recogen en las **Tablas 2.1** y **2.2**. Los datos técnicos referentes a la toma de datos y características del cristal se recogen en la **Tabla A** del *Apéndice 1* de esta *Memoria*.

La estructura del catión del complejo **1** se presenta en la **Figura 2.3**. El catión presenta una estructura dinuclear en la que los dos centros metálicos tienen entornos de coordinación claramente diferenciados. El átomo de plata Ag(2) se encuentra en un entorno pseudo-lineal, coordinándose a dos átomos de nitrógeno de dos anillos oxazolina de diferentes ligandos pybox con un ángulo N(6)-Ag(2)-N(3) de 172.78(14)°. El átomo de Ag(1) también se coordina a dos nitrógenos oxazolínicos de diferentes pybox pero con un ángulo N(1)-Ag(1)-N(4) de 140.54(13)° (**Tabla 2.2**). La pérdida de la linealidad en Ag(1) se debe a la interacción con los nitrógenos piridínicos N(2) y N(5), haciendo que adquiriera una disposición pseudotetraédrica.

Las distancias encontradas entre los nitrógenos de los anillos oxazolina y los átomos de plata son diferentes para cada centro metálico, siendo más cortas para el



**Figura 2.3.** Diagrama tipo ORTEP del catión complejo  $[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_2]^{2+}$  (**1**). Los elipsoides están escalados al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

átomo Ag(2), que presenta una coordinación lineal, que para Ag(1), con una coordinación tetraédrica distorsionada (Ag(2)-N(6) = 2.087(3), Ag(2)-N(3) = 2.090(3) Å frente a Ag(1)-N(1) = 2.152(3), Ag(1)-N(4) = 2.146(3) Å). Estas distancias son típicas de enlace covalente Ag-N (la suma de los radios covalentes de los dos elementos es 2.16 Å<sup>19</sup>).

**Tabla 2.1.** Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el complejo **1**.

Enlace		Enlace	
Ag(1) - N(1)	2.152(3)	Ag(1) - N(2)	2.683(3)
Ag(1) - N(4)	2.146(3)	Ag(1) - N(5)	2.794(3)
Ag(2) - N(3)	2.090(3)	Ag(2) - N(2)	3.061(3)
Ag(2) - N(6)	2.087(3)	Ag(2) - N(5)	3.050(3)
Ag(1) - Ag(2)	3.0295(6)		

El entorno pseudotetraédrico del átomo Ag(1) lo completan dos nitrógenos piridínicos de diferentes pybox. Estas distancias (Ag(1)-N(5) = 2.794(3) y Ag(1)-N(2) = 2.683(3) Å) son más largas que las encontradas entre los N<sub>ox</sub> y Ag(1), pero inferiores a la suma de los radios de Van der Waals para plata y nitrógeno: 3.27 Å<sup>20</sup>. La presencia de interacciones de carácter débil entre Ag(1) y los N<sub>py</sub> permite explicar los diferentes entornos de coordinación encontrados para los dos átomos metálicos.

Es interesante comentar las diferencias entre la estructura de **1** y la del complejo [Ag<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)(<sup>i</sup>Pr-pybox)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>], descrito recientemente en el grupo<sup>12</sup>. En este último, uno de los dos átomos de plata también se encuentra en una disposición pseudotetraédrica interaccionando tanto con N<sub>ox</sub> (Ag-N<sub>ox</sub> = 2.184(4) – 2.201(4) Å) como con N<sub>py</sub> (Ag-N<sub>py</sub> = 2.514(4) – 2.645(4) Å), mientras que el otro átomo de plata presenta índice de coordinación tres estando enlazado a dos átomos de nitrógeno de los anillos oxazolina y al oxígeno de un grupo triflato. Sin embargo, para el complejo **1** no existe interacción en estado sólido entre los átomos de plata y los grupos triflato, debido quizás a los mayores impedimentos estéricos generados por los ligandos indano-pybox.

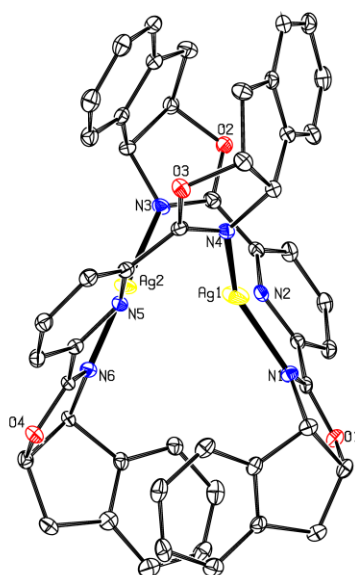
La distancia encontrada entre los dos centros metálicos es de 3.029(6) Å, algo mayor que la presente en los derivados dinucleares [Ag<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)(<sup>i</sup>Pr-pybox)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>12</sup> (2.8891(6) Å)<sup>9</sup> y [Ag<sub>2</sub>(Bz-pybox)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (2.985(1) Å)<sup>14</sup> o del orden de la encontrada en el complejo [Ag<sub>2</sub>(indano-pybox)(<sup>i</sup>Pr-pybox)][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**4**) (3.0537(8) Å), discutido en este trabajo. El valor obtenido es inferior a la suma de los radios de Van der Waals (3.44 Å)<sup>20</sup> y del mismo orden que la suma de los radios covalentes de dos átomos de plata (2.90 Å)<sup>19</sup>. La comparación de estos valores con los datos experimentales sugiere la presencia de una significativa interacción argentofílica entre los centros metálicos<sup>21</sup>.



**Tabla 2.2.** Ángulos de enlace y de torsión (°) seleccionados para **1**.

Ángulo		Ángulo	
N(1) - Ag(1) - N(4)	140.54(13)	N(2) - Ag(1) - N(1)	68.84(11)
N(3) - Ag(2) - N(6)	172.78(14)	N(5) - C(40) - C(41) - N(6)	-18.2(6)
N(1) - Ag(1) - N(5)	123.66(11)	N(1) - C(10) - C(11) - N(2)	-11.7(6)
N(5) - Ag(1) - N(4)	68.59(11)	N(2) - C(15) - C(16) - N(3)	-35.0(6)
N(4) - Ag(1) - N(2)	138.17(11)	N(4) - C(35) - C(36) - N(5)	-15.5(6)

La coordinación del átomo Ag(1) a los dos ligandos pybox a través de los nitrógenos N(4) y N(1) y la coordinación de Ag(2) a través de N(3) y N(6) supone la pérdida de la planaridad del ligando pybox debido a la rotación en torno al enlace C-C que une al anillo piridina con el de oxazolina. Los ángulos de torsión N-C-C-N encontrados oscilan entre los  $-35.0(6)^\circ$  y  $-11.7(6)^\circ$  (**Tabla 2.2**), de este modo los ligandos adoptan una conformación en forma de doble hélice<sup>22</sup> similar a la discutida en estructuras de cobre(I)<sup>7a</sup> o plata(I)<sup>14</sup> con ligandos tipo pybox. Se ha encontrado una conformación de hélice *P*, siendo por tanto la configuración absoluta de **1** *P*(1*R*,2*S*;1*R*,2*S*) (**Figura 2.4**).



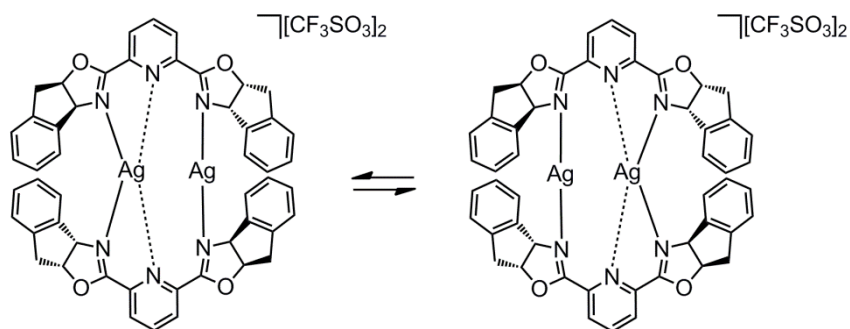
**Figura 2.4.** Diagrama tipo ORTEP del catión complejo  $[Ag_2(\text{indano-pybox})_2]^{2+}$  (**1**) en el que se puede observar la conformación *P* de la doble hélice. Los elipsoides están escalados al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

Caracterización del complejo  $[Ag_2(\text{indano-pybox})_2][CF_3SO_3]_2$  (**1**) mediante espectroscopía de RMN y estudios de difusión (DOSY).

La caracterización estructural de **1** mediante difracción de rayos X de monocristal pone de manifiesto que éste no mantiene en estado sólido la simetría  $C_2$  que presenta a temperatura ambiente en disolución.

Debido al potencial empleo de **1** como catalizador, es de fundamental interés conocer al máximo su comportamiento químico en disolución. Para ello se han realizado estudios de RMN mono y bidimensionales (difusión, DOESY).

En disolución tanto los anillos oxazolina como las posiciones 2,6 y 3,5 del anillo de piridina son espectroscópicamente equivalentes (*Parte Experimental*). Esta equivalencia química en disolución puede explicarse mediante un rápido equilibrio dinámico en el que los nitrógenos de los anillos piridina pueden coordinarse a un centro metálico o a otro originando una estructura promedio que explicaría la simetría  $C_2$  presente en disolución (**Esquema 2.2**).



**Esquema 2.2.** Equilibrio fluxional propuesto para el complejo **1** en disolución.

Los espectros de  $^1H$ ,  $^{13}C$  y  $^{19}F$  de **1** en  $CD_2Cl_2$  a temperatura ambiente (298 K) están de acuerdo con la existencia de una estructura promedio con un eje de simetría  $C_2$ . La presencia en el espectro de  $^{19}F$  de una única señal a -78.9 ppm indica un mismo entorno químico para los dos iones  $CF_3SO_3^-$ .

Por otro lado, se ha estudiado mediante estudios de RMN bidimensionales de difusión la posible existencia de procesos de asociación/disociación molecular, así como el posible papel del contraión en estos.

La técnica de “Pulsed Field Gradient Spin Echo” (PSGE)<sup>23</sup> es una herramienta espectroscópica de gran utilidad para evaluar el tamaño de las moléculas en disolución. Con esta técnica se puede medir el coeficiente de difusión (D) de una molécula en una muestra de RMN y relacionarlo con el radio hidrodinámico ( $r_H$ ) de dicha molécula en disolución mediante la ecuación de Stokes-Einstein (**Figura 2.5**). Este método permite obtener una estimación del tamaño molecular ya que el radio hidrodinámico calculado está correlacionado con el radio obtenido para la molécula en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal<sup>24</sup>.

$$\ln(I/I_0) = -\gamma^2 \delta^2 D (\Delta - \delta/3) g^2$$

D = Coeficiente de difusión

$\gamma$  = Constante giromagnética

$\delta$  = Duración del gradiente

g = Fuerza del gradiente

$\Delta$  = Tiempo de difusión

$$D = K_B T / 6\pi\eta r_H$$

$K_B$  = Constante de Boltzman

$\eta$  = Viscosidad del disolvente

$r_H$  = Radio hidrodinámico

**Figura 2.5.** Ecuaciones de Stejskal-Tanner y de Stokes-Einstein.

La versión 2D de los experimentos PGSE se conoce como DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy)<sup>25</sup> y se ha aplicado con éxito en el análisis y estudio de mezclas<sup>26</sup>, la identificación de enlaces de hidrógeno<sup>27</sup>, los intercambios químicos<sup>28</sup> o la caracterización de agregados moleculares o especies poliméricas<sup>29</sup>.

Se han realizado estudios de RMN de difusión (DOSY) para el complejo  $[Ag_2(\text{indano-pybox})_2][CF_3SO_3]_2$  (**1**) con el propósito de conocer su comportamiento en disolución diferente al que presenta en estado sólido según los estudios ya realizados.

En primer lugar se ha estudiado la posibilidad de que el equilibrio dinámico presente en disolución fuera un equilibrio rápido de disociación entre el complejo dinuclear  $[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  (**1**) y la especie mononuclear  $[\text{Ag}(\text{indano-pybox})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ . Para ello se han realizado distintos experimentos de RMN DOSY de  $^1\text{H}$  variando los tiempos de difusión ( $\Delta$ ) sobre una muestra del complejo **1** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (ecuación de Stejskal-Tanner, **Figura 2.5**). Para una duración del gradiente optimizada de  $\delta = 2$  ms, se ha obtenido el mismo valor de coeficiente de difusión ( $D = 8.31 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ), aunque se hayan empleado diferentes tiempos de difusión ( $\Delta = 100, 200$  y  $400$  ms). Estos resultados apoyan la naturaleza dinuclear de **1** descartando los procesos de disociación y proponiendo los cambios en la coordinación entre metal y ligando como el único proceso dinámico en disolución a temperatura ambiente.

Se han llevado a cabo experimentos de  $^1\text{H}/^{19}\text{F}$  HOESY en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Estos ponen de manifiesto la interacción entre anión y catión al presentar tres picos de cruce. Los cruces en orden de intensidad decreciente se producen el primero con los grupos CHO y CHN, el segundo con los hidrógenos aromáticos del resto indano situados en su parte interna y por último con los hidrógenos del anillo de piridina.

La interacción entre los fragmentos catiónico y aniónico queda también confirmada mediante la comparación entre los radios cristalográficos ( $r_X$ ) y los radios hidrodinámicos ( $r_H$ ) obtenidos a partir de los coeficientes de difusión ( $D$ ) en los experimentos de  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  DOSY.

En la **Tabla 2.3** se recogen los coeficientes de difusión obtenidos para ambos fragmentos a temperatura ambiente, los radios hidrodinámicos obtenidos a partir de la ecuación de Stokes-Einstein y el radio cristalográfico de los fragmentos calculado a partir de sus estructuras de rayos X. El radio cristalográfico de **1** se obtiene a partir de la

estructura de rayos X, dividiendo el volumen de la celda cristalográfica unidad entre el número de moléculas contenidas en ella y asumiendo que todas ellas tienen forma esférica. El radio del catión del complejo **1** se obtiene a partir de su estructura de rayos X, calculando el volumen molecular y restando los volúmenes de Van der Waals correspondientes a los contraiones  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ .<sup>30</sup>

Para el fragmento catiónico, el  $r_H$  (6,33 Å) obtenido a partir del coeficiente de difusión ( $D = 8.31 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) es superior al  $r_X$  correspondiente al catión dipositivo  $[\text{Ag}_2\text{L}_2]^{2+}$  (6,10 Å) (L = indano-pybox) e inferior al  $r_X$  que correspondería a la especie  $[\text{Ag}_2\text{L}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  (6,60 Å), lo que parece indicar que existe cierta interacción entre el anión y el catión del complejo. A su vez, el elevado valor de  $r_H$  (5.78 Å) obtenido para el  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  en comparación con su  $r_X$  (3.13 Å), apoya de nuevo la existencia de interacciones entre los fragmentos en disolución (**Tabla 2.3**).

**Tabla 2.3** Experimentos de  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$ -DOSY para el complejo **1** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Muestra	T (K)	Núcleo	Fragmento	$\log D$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$D$ ( $\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ )	$r_H$ (Å)	$r_X$ (Å)
<b>1</b>	298	$^1\text{H}$	catiónico	-9.08	8.31	6.33	$6.10^a / 6.60^b$
<b>1</b>	298	$^{19}\text{F}$	aniónico	-9.04	9.12	5.78	3.13

<sup>a)</sup> Radio del catión complejo  $[\text{Ag}_2\text{L}_2]^{2+}$  obtenido a partir de la estructura de rayos X de **1**. <sup>b)</sup> Radio del complejo **1** obtenido a partir de su estructura de rayos X.

Se han llevado a cabo experimentos de RMN de  $^1\text{H}$  a temperatura variable que permiten obtener más información sobre la naturaleza y el comportamiento de **1** en disolución. En estos experimentos, se produce la resolución de dos juegos diferentes de señales a 213 K que corresponden a dos especies diferentes (**Figura 2.6**). A esta temperatura la especie mayoritaria sigue siendo **1** (•), pero existe una segunda especie (♦) cuyo origen se discute más adelante (página 34).

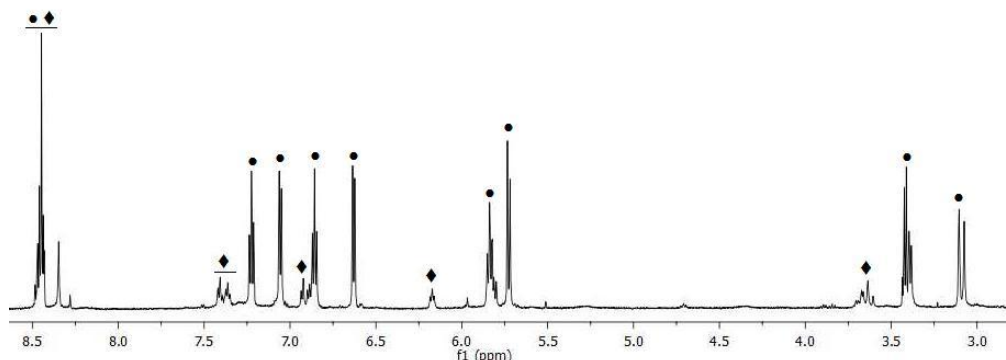
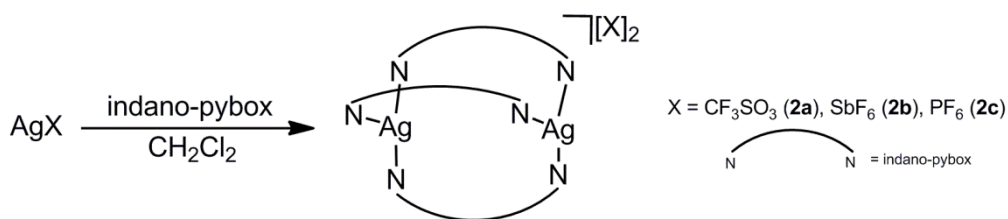


Figura 2.6. Espectro  $^1\text{H}$  RMN de **1** a 213 K. (•)  $[\text{Ag}_2\text{L}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ , (♦) especie desconocida.

### 2.1.2. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_3][\text{X}]_2$ ( $\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3$ (**2a**), $\text{SbF}_6$ (**2b**), $\text{PF}_6$ (**2c**)).

La reacción de los compuestos  $\text{AgOTf}$ ,  $\text{AgSbF}_6$  o  $\text{AgPF}_6$  con indano-pybox, en diclorometano a temperatura ambiente, conduce a la formación de los compuestos dinucleares **2a**, **2b** y **2c**. Para la obtención de **2a** se ha trabajado con una relación molar de 1:2 mientras que **2b** y **2c** se han sintetizado empleando una proporción 1:1.5 (Esquema 2.3).



Esquema 2.3. Síntesis de los complejos **2a** - **2c**.

Los complejos obtenidos son sólidos de color crema y se han preparado con rendimientos moderados (40-60 %). Son estables al aire y en disolución, siendo solubles en acetona y diclorometano e insolubles en hexano o éter dietílico.

La caracterización completa de los complejos se ha llevado a cabo mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear, de infrarrojo y medidas de la conductividad molar. Su estequiometría se ha confirmado mediante análisis elemental de C, H y N (y S para el complejo **2a**). Todos los detalles se recogen en la *Parte Experimental*.

Los espectros de IR nos revelan la naturaleza iónica de estos complejos debido a la presencia de las bandas características<sup>17</sup> de los grupos aniónicos  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  o  $\text{SbF}_6^-$ . Los valores de la conductividad molar en acetona son ligeramente superiores a los correspondientes para los electrolitos 1:2<sup>18</sup>, esto podría indicar la presencia de algún tipo de equilibrio en disolución entre diferentes especies como parecen indicar los espectros RMN de  $^1\text{H}$  a temperatura ambiente.

Para los espectros de RMN se han utilizado los disolventes acetona- $\text{d}_6$ , para la caracterización a temperatura ambiente, y  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Este último se ha empleado también para la realización de experimentos a baja temperatura o bidimensionales.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  de los complejos **2a** - **2c** realizados a temperatura ambiente, se caracterizan por la presencia de señales muy anchas. En disolventes con poca capacidad coordinativa como el  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ya se puede percibir el determinante papel del contraión en estos equilibrios debido a la dependencia de la mayor o menor resolución de las señales con éste ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  (**2a**),  $\text{SbF}_6^-$  (**2b**) y  $\text{PF}_6^-$  (**2c**)).

Los espectros realizados en las mismas condiciones y en acetona- $\text{d}_6$  permanecen prácticamente invariables frente al contraión y con el patrón típico de los ligandos pybox con simetría  $C_2$ . Éstos también presentan señales con forma de singuletes anchos pertenecientes a una misma especie promedio, pero su interpretación resulta mucho más

clara e intuitiva, por este motivo se ha realizado la caracterización a temperatura ambiente en acetona-d<sub>6</sub> (ver *Parte Experimental*).

Para los compuestos **2a** y **2c**, se han llevado a cabo también experimentos de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y bidimensionales, así como DOSY en diclorometano a temperatura variable, con el fin de estudiar la posible existencia de equilibrios en disolución.

*Determinación estructural de los complejos [Ag<sub>2</sub>(indano-pybox)<sub>3</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**2a**) y [Ag<sub>2</sub>(indano-pybox)<sub>3</sub>][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**2b**).*

Cristales apropiados para llevar a cabo estos estudios se han obtenido mediante difusión lenta de una mezcla de hexano y éter dietílico en una disolución de cada complejo en diclorometano y en ausencia de luz. En ambos casos la celda unidad está constituida por una molécula del catión [Ag<sub>2</sub>(indano-pybox)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, dos moléculas del respectivo contraión y una molécula de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace se recogen en las **Tablas 2.4** y **2.5**. Los datos técnicos referentes a la toma de datos y características de los cristales se recogen en las **Tablas B** y **C** del *Apéndice I*.

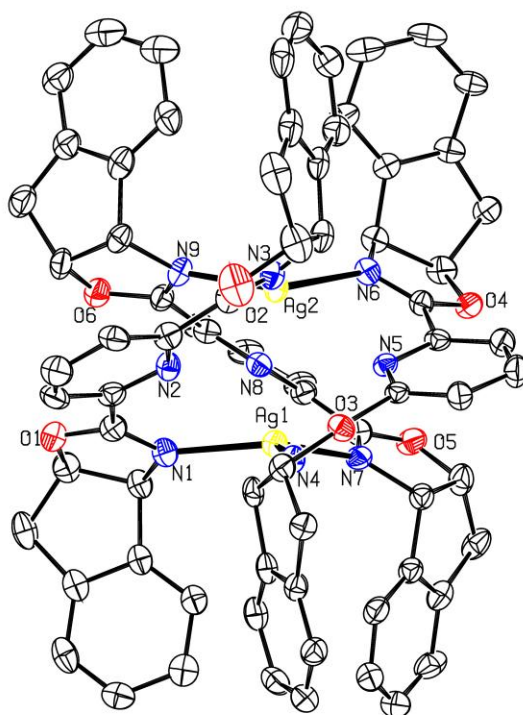
Los cationes de los complejos **2a** y **2b** cristalizan como una especie dinuclear donde los átomos de plata presentan entornos de coordinación trigonal plano. Cada átomo metálico está unido a tres ligandos pybox diferentes a través del átomo de nitrógeno de un anillo oxazolina (**Figura 2.7**). Los estudios realizados en **2a** muestran que cada átomo de plata se encuentra prácticamente contenido en el plano formado por los tres nitrógenos de los anillos oxazolina (desviaciones de 0.2564(6) Å para Ag(1) y de -0.3049 Å para Ag(2)). A su vez, los planos formados por los nitrógenos de los



anillos oxazolina se disponen de forma paralela entre si, formando un ángulo dihedro de 1.86(28)°.

Los ángulos  $N_{ox}-Ag-N_{ox}$  están comprendidos entre 109.8(3)° y 127.6(3)° para **2a** y entre 110.1(5)° y 125.1(5)° para **2b** (Tabla 2.4), presentando una disposición trigonal plana algo distorsionada.

Las estructuras de los cationes de los complejos **2a** y **2b** son muy similares entre si. A continuación se comentan las distancias de enlace encontradas para el complejo **2a**. En el complejo **2a** las distancias  $Ag-N_{ox}$  están comprendidas entre 2.253(7) y 2.317(7) Å. Estos valores son ligeramente superiores a la suma de los radios covalentes (2.16 Å<sup>19</sup>) y a los encontrados en el complejo  $[Ag_2(indano-pybox)_2][CF_3SO_3]_2$  (**1**) (página 16), debido en parte a la mayor tensión estérica que supone la coordinación de tres ligandos voluminosos a un mismo centro metálico.



**Figura 2.7.** Diagrama tipo ORTEP del catión complejo  $[Ag_2(indano-pybox)_3]^{2+}$  (**2a**). Los elipsoides están escalados al 20 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

En cuanto a las distancias Ag-N<sub>py</sub> encontradas, los dos centros metálicos se sitúan mas cerca del átomo N(5) (Ag(1)-N(5) = 2.877(6) y Ag(2)-N(5) = 2.753(6) Å) que del resto de nitrógenos de los ciclos de piridina (distancias comprendidas entre 2.922(8) y 3.126(8) Å, siendo todos estos valores inferiores a la suma de radios de Van der Waals: 3.27 Å<sup>20</sup>. Al contrario que en el complejo **1**, donde la interacción de los nitrógenos piridínicos provocaba la pérdida de la linealidad de uno de los átomos de plata, en **2a** no se puede asegurar con certeza la presencia de interacciones considerables de tipo Ag-N<sub>py</sub>, a pesar de que los valores de las distancias Ag-N(5) encontradas podrían explicar que los dos centros metálicos no se encuentren perfectamente contenidos en los planos formados por los N<sub>ox</sub>.

La distancia entre los dos centros metálicos (3.1020(8) Å para **2a** y 3.1008(18) Å para **2b**) es muy similar a la encontrada en el compuesto **1**, y pone de manifiesto de nuevo la existencia de interacciones de tipo argentofílico<sup>21</sup> (**Tabla 2.4**).

**Tabla 2.4.** Distancias de enlace (Å) seleccionadas para **2a** y **2b**.

Enlace	2a	2b	Enlace	2a	2b
Ag(1) - N(1)	2.270(8)	2.258(13)	Ag(2) - N(3)	2.267(8)	2.287(15)
Ag(1) - N(4)	2.262(7)	2.306(15)	Ag(2) - N(6)	2.317(7)	2.334(15)
Ag(1) - N(7)	2.284(8)	2.272(14)	Ag(2) - N(9)	2.253(7)	2.237(15)
Ag(1) - Ag(2)	3.1020(8)	3.1008(18)			

Como en **1**, la coordinación del ligando al metal, supone la pérdida de la planaridad para adoptar una conformación en forma de triple hélice. Los ángulos de torsión N-C-C-N encontrados para **2a** se encuentran entre 20.0(17)° y 34.4(14)° y para el complejo **2b** entre 13(3)° y 33(2)° (**Tabla 2.5**).

**Tabla 2.5.** Ángulos de enlace y de torsión (°) seleccionados para **2a** y **2b**.

Ángulo	2a	2b	Ángulo	2a	2b
N(1) - Ag(1) - N(4)	113.6(3)	114.9(5)	N(1) - C(10) - C(11) - N(2)	23.8(15)	25(2)
N(4) - Ag(1) - N(7)	121.2(3)	116.8(5)	N(2) - C(15) - C(16) - N(3)	20.0(17)	13(3)
N(7) - Ag(1) - N(1)	121.4(3)	125.1(5)	N(4) - C(35) - C(36) - N(5)	33.5(13)	33(2)
N(3) - Ag(2) - N(6)	127.6(3)	123.9(5)	N(5) - C(40) - C(41) - N(6)	29.8(13)	25(2)
N(6) - Ag(2) - N(9)	109.8(3)	110.1(5)	N(7) - C(60) - C(61) - N(8)	20.6(16)	20(2)
N(9) - Ag(2) - N(3)	117.2(3)	121.8(6)	N(8) - C(65) - C(66) - N(9)	34.4(14)	32(3)

*Caracterización de los complejos [Ag<sub>2</sub>(indano-pybox)<sub>3</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**2a**) y [Ag<sub>2</sub>(indano-pybox)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**2c**) mediante espectroscopía de RMN y estudios de difusión (DOSY).*

Los estudios preliminares realizados a los complejos **2a** y **2c** parecen indicar que sus estructuras en estado sólido no se mantienen en disolución.

Como se comentó anteriormente (página 24), los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y <sup>1</sup>H realizados en acetona a temperatura ambiente parecen estar de acuerdo con la existencia de una misma estructura promedio con simetría C<sub>2</sub> para los 3 complejos (**2a** – **2c**). Los espectros de los tres complejos en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> también presentan señales anchas pero más complejas. La resolución y complejidad de estas depende del contraión (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (**2a**), SbF<sub>6</sub> (**2b**), PF<sub>6</sub> (**2c**)), lo que parece indicar la presencia de algún tipo de interacción entre disolvente y contraión que rompe la situación de equilibrio.

Con el objetivo de obtener más información acerca de la naturaleza de estos posibles equilibrios en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se han realizado experimentos de RMN 1D y 2D a temperatura variable para los complejos **2a** y **2c**. Por otra parte mediante experimentos de difusión también se han estudiado los posibles procesos de asociación/disociación y el papel del contraión en ambos complejos. La presencia del grupo SbF<sub>6</sub> actuando como contraión en el complejo **2b** imposibilita la realización de los experimentos de RMN de

$^{19}\text{F}$  debido a la naturaleza cuadrupolar de los isótopos más abundantes del antimonio ( $I = 5/2$  para  $^{121}\text{Sb}$ ,  $I = 7/2$  para  $^{123}\text{Sb}$ ), por ello los estudios de RMN se han llevado a cabo para los complejos **2a** y **2c**.

En los estudios a temperatura variable (298 K – 193 K) para el complejo **2a**, la disminución de la temperatura en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  provoca la progresiva resolución de las señales, hasta que a 213 K se pueden identificar claramente dos compuestos diferentes. La **Figura 2.8** corresponde a el espectro de RMN  $^1\text{H}$  a 193 K, en donde se puede observar una tercera especie ( $\blacklozenge$ ) cuyas señales son mucho menos intensas.

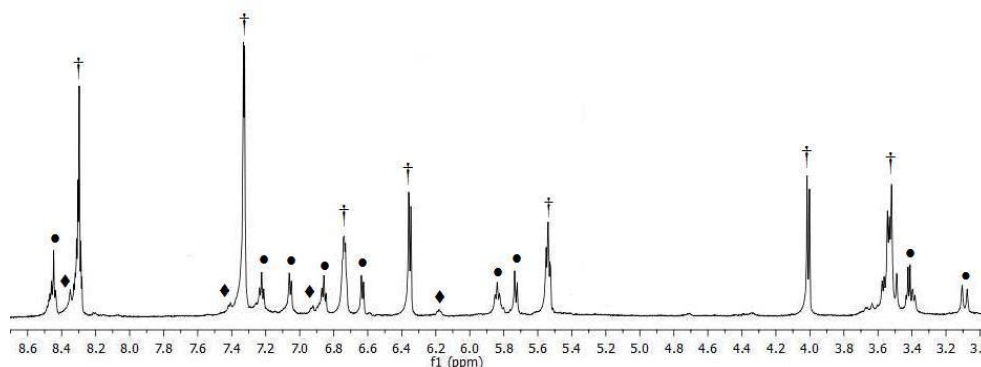
El estudio de las dos especies predominantes se ha llevado a cabo a 213 K, mediante la realización de experimentos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y también bidimensionales  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  (HSQC y HMBC) y  $^1\text{H}/^1\text{H}$  (COSY y ROESY), que han permitido la asignación completa de todas las señales. Hay que destacar que el espectro de  $^{19}\text{F}$  a 213 K sigue mostrando una única señal a pesar de las 3 especies que se detectan por RMN de  $^1\text{H}$ .

La comparación entre el espectro de  $^1\text{H}$  DOSY de **2a** a 213 K y el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **1** a la misma temperatura permite identificar la segunda especie en intensidad ( $\bullet$ ) como  $[\text{Ag}_2\text{L}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  (**1**).

Para tratar de determinar la nuclearidad de la especie más abundante ( $\dagger$ ) presente en disolución a 213 K, se han realizado estudios de difusión (DOSY) a 213 K. A temperatura ambiente sólo se puede obtener un coeficiente de difusión (D) promedio, que puede explicarse debido a la existencia de un equilibrio entre las diferentes especies a esa temperatura.

En el espectro de  $^1\text{H}$ -DOSY a 213 K, sólo se distinguen los coeficientes (D) de dos de los compuestos ( $\bullet$  y  $\dagger$ ), con unos valores de  $1.51 \times 10^{-10}$  y  $1.38 \times 10^{-10}$   $\text{m}^2/\text{s}$ . La especie

que difunde más rápido ( $\bullet$ )( $D = 1.51 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) es el complejo previamente identificado como  $[\text{Ag}_2\text{L}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  (**1**) (Figura 2.8 y 2.9).



**Figura 2.8.** Espectro  $^1\text{H}$  RMN de **2a** a 193 K. ( $\bullet$ )  $[\text{Ag}_2\text{L}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ , ( $\dagger$ )  $[\text{Ag}_2\text{L}_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ , ( $\blacklozenge$ ) especie desconocida.

La asignación de **1**, permite conocer la especie que difunde de forma más lenta ( $\dagger$ )( $1.38 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Considerando que las dos moléculas de la mezcla tienen forma esférica, se puede determinar la relación de peso molecular entre ellas a partir de la relación de los coeficientes de difusión al cubo de las dos especies<sup>7</sup>,  $(D_1/D_2)^3 = (Pm_2/Pm_1)$  (Tabla 2.6).

**Tabla 2.6.** Experimentos de  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$ -DOSY para la muestra **2a**. La temperatura se expresa en unidades Kelvin y las distancias  $r_H$  y  $r_X$  en Å.

Muestra	T	Núcleo	log D ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	D ( $\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ )	$(D_1/D_2)^3$	$Pm_2/Pm_1$	$r_H$	$r_X$
<b>2a</b>	298	$^1\text{H}$	-9.10	7.94			6.63	6.60 <sup>a</sup> /7.45 <sup>b</sup>
<b>2a</b>	298	$^{19}\text{F}$	-8.89	12.88			4.09	3.13
<b>2a</b> <sub>especie1</sub>	213	$^1\text{H}$	-9.82	1.51	1.31	1.30 <sup>c</sup> /1.34 <sup>d</sup>		
<b>2a</b> <sub>especie2</sub>	213	$^1\text{H}$	-9.86	1.38	1.31	1.30 <sup>c</sup> /1.34 <sup>d</sup>		

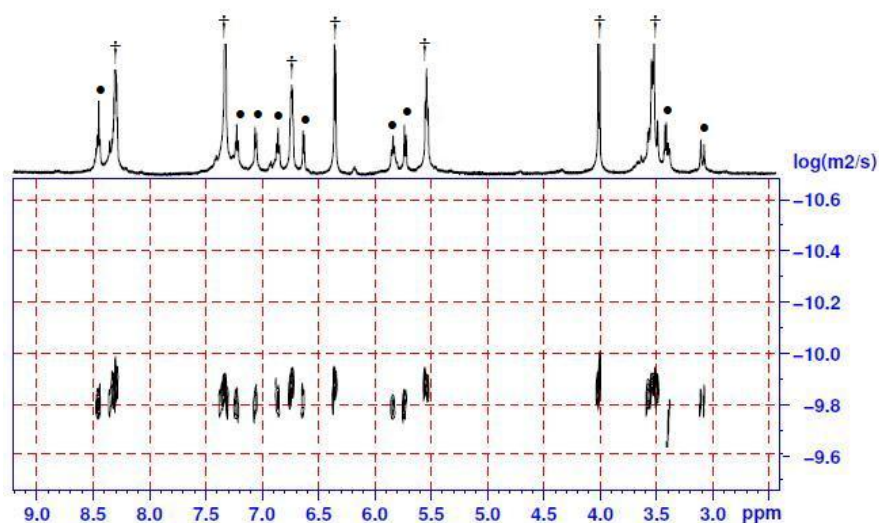
<sup>a)</sup> Radio del complejo  $[\text{Ag}_2\text{L}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  obtenido a partir de la estructura de rayos X de **1**. <sup>b)</sup>

Radio del complejo  $[\text{Ag}_2\text{L}_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  obtenido a partir de la estructura de rayos X de **2a**. <sup>c)</sup>

Relación de Pm  $[\text{Ag}_2\text{L}_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2/[\text{Ag}_2\text{L}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ . <sup>d)</sup> Relación de Pm

$[\text{Ag}_2\text{L}_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]/[\text{Ag}_2\text{L}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ .

Introduciendo en la fórmula los valores de  $D$  y de  $P_m$  de la especie identificada como **1** y el valor de  $D$  de la especie desconocida ( $\dagger$ ) obtenemos una relación de coeficientes de difusión de 1.31. Esto permite identificar a la especie más abundante a 213 K como un derivado con 3 ligandos tipo pybox:  $[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  al ser 1.31 un valor intermedio a las relaciones de  $P_{m2}/P_{m1}$  calculadas para las especies  $[\text{Ag}_2\text{L}_3]^{2+}$  y  $[\text{Ag}_2\text{L}_2]^{2+}$  con un grupo triflato o dos (1.30 y 1.34 respectivamente) (**Tabla 2.6**).

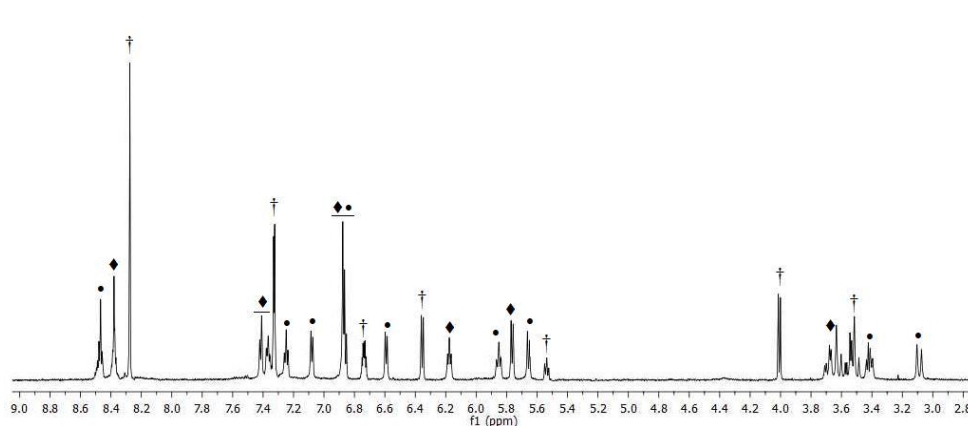


**Figura 2.9.**  $^1\text{H}$ -DOSY de la muestra **2a** a 213 K empleando un tiempo de difusión de 150 ms. (•)  $[\text{Ag}_2\text{L}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ , ( $\dagger$ )  $[\text{Ag}_2\text{L}_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ .

El conocimiento de la nuclearidad de los componentes de la mezcla permite entender los resultados de los experimentos DOSY a temperatura ambiente y a 213 K, mediante la comparación entre los radios cristalográficos ( $r_X$ ) e hidrodinámicos ( $r_H$ ) obtenidos. Las especies identificadas a 213 K como  $[\text{Ag}_2\text{L}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  y  $[\text{Ag}_2\text{L}_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  presentan  $r_H$  superiores a sus correspondientes  $r_X$  lo que confirma junto con los resultados de RMN de  $^{19}\text{F}$  que a 213 K aun se mantiene la situación de equilibrio además de la presencia de interacciones con el grupo triflato.

A temperatura ambiente prevalece la situación de equilibrio en la que ambas especies están implicadas. Para el fragmento catiónico se obtiene un  $D$  cuyo correspondiente  $r_H$

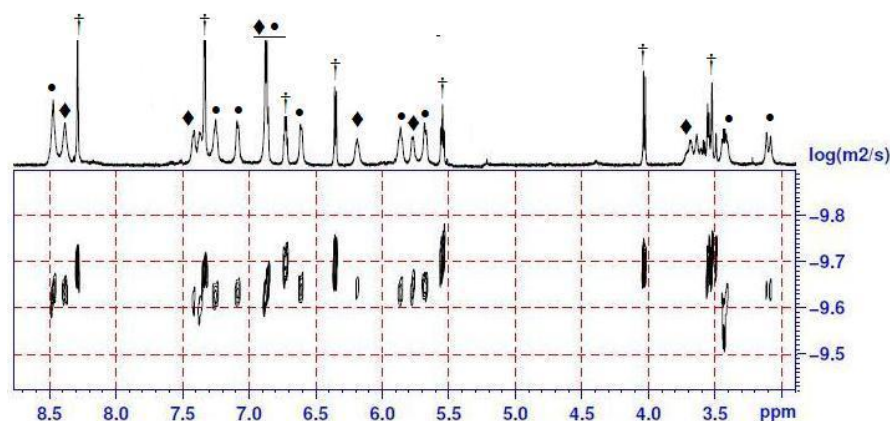
(6.63 Å) es intermedio a los  $r_X$  de los complejos  $[Ag_2L_2][CF_3SO_3]_2$  y  $[Ag_2L_3][CF_3SO_3]_2$  (6.60 y 7.45 Å). A su vez, el elevado valor de  $r_H$  (4.09 Å) obtenido para el  $CF_3SO_3$  en comparación con su  $r_X$  (3.13 Å) y los resultados del  $^1H/^{19}F$  HOESY apoyan de nuevo la existencia de interacciones entre ambos fragmentos.



**Figura 2.10.** Espectro  $^1H$  RMN de **2c** a 193 K. (•)  $[Ag_2L_2][PF_6]_2$ ; (†)  $[Ag_2L_3][PF_6]_2$ , (♦) especie desconocida.

Para el complejo **2c**, en el espectro de RMN de  $^1H$  a temperatura variable también se produce de nuevo el total desdoblamiento de las señales en  $^1H$  y  $^{13}C\{^1H\}$  a 231 K. La realización de los experimentos de RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$ , y bidimensionales HSQC, HMBC, COSY y ROESY, permite constatar la presencia de 3 especies y la asignación total de señales (**Figura 2.10**). Hay que destacar que el espectro de ROESY muestra como 2 de las especies que difunden a igual velocidad (• y ♦) dan cruce de intercambio químico entre sí, mientras que el tercero (†) no muestra ninguna señal de esta naturaleza.

De nuevo la comparación de los espectros  $^1H$  DOSY de **2c** con los espectros ya comentados para **1** a baja temperatura y **2a** a 213 K permite identificar a una de las especie con  $D = 2.23 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  como el derivado con dos ligandos indano-pybox  $[Ag_2L_2][PF_6]_2$  (•).



**Figura 2.11.**  $^1\text{H}$ -DOSY de la muestra **2c** a 231 K. (•)  $[\text{Ag}_2\text{L}_2][\text{PF}_6]_2$ ; (†)  $[\text{Ag}_2\text{L}_3][\text{PF}_6]_2$ , (♦) especie desconocida.

A 231 K el  $^1\text{H}$ -DOSY muestra claramente 2 valores diferentes de  $D$ ,  $2.23 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  para la especie identificada como (•) $[\text{Ag}_2\text{L}_2][\text{PF}_6]_2$  y  $2.04 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  para (†) $[\text{Ag}_2\text{L}_3][\text{PF}_6]_2$  (**Figura 2.11**). De nuevo la relación matemática  $(D_1/D_2)^3 = (\text{Pm}_2/\text{Pm}_1)$  permite identificar al derivado con 3 ligandos pybox al presentar un valor intermedio (1.30) a las relaciones de  $\text{Pm}_2/\text{Pm}_1$  calculadas para las especies  $[\text{Ag}_2\text{L}_2]^{2+}$  y  $[\text{Ag}_2\text{L}_3]^{2+}$  interaccionando con uno o dos grupos  $\text{PF}_6$  o dos (1.31 y 1.35 respectivamente) (**Tabla 2.7**). Esta relación de coeficientes de difusión encontrada también permite verificar de nuevo la existencia de interacciones entre los fragmentos catiónicos y aniónicos a 231 K.

**Tabla 2.7.** Experimentos de  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$ -DOSY para la muestra **2c**. La temperatura se expresa en unidades Kelvin y las distancias  $r_{\text{H}}$  y  $r_{\text{X}}$  en Å.

Muestra	T	Núcleo	log D (m <sup>2</sup> /s)	D (x 10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> /s)	(D <sub>1</sub> /D <sub>2</sub> ) <sup>3</sup>	Pm <sub>2</sub> /Pm <sub>1</sub>
<b>2c</b>	298	$^1\text{H}$	-9.10	7.94		
<b>2c<sub>especie1</sub></b>	231	$^1\text{H}$	-9.65	2.23	1.30	1.30 <sup>a</sup> /1.34 <sup>b</sup>
<b>2c<sub>especie2</sub></b>	231	$^1\text{H}$	-9.69	2.04	1.30	1.30 <sup>a</sup> /1.34 <sup>b</sup>

<sup>a)</sup> Relación de Pm entre  $[\text{Ag}_2\text{L}_3][\text{PF}_6]_2/[\text{Ag}_2\text{L}_2][\text{PF}_6]_2$ . <sup>b)</sup> Relación de Pm entre  $[\text{Ag}_2\text{L}_3][\text{PF}_6]/[\text{Ag}_2\text{L}_2][\text{PF}_6]$ .

A 298 K, los picos de cruce entre catión y anión obtenidos en el espectro de  $^1\text{H}/^{19}\text{F}$  HOESY confirman la presencia de interacción. Desafortunadamente los intentos

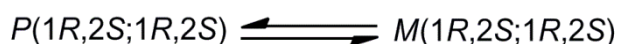


de cristalización de **2c** fueron infructuosos y no se pudo realizar la comparación entre los  $r_H$  obtenidos para las especies presentes a 231 K y los  $r_X$  de las especies  $[Ag_2L_3]^{2+}$  y  $[Ag_2L_3][PF_6]_2$ . A pesar de ello, la similitud de los resultados con los obtenidos con **2a** a 213 K permite proponer también la presencia de interacciones a esa temperatura.

En las páginas anteriores se ha visto como en los muestras de **2a** y **2c** a baja temperatura se puede frenar la interconversión entre diferentes especies. En ambos casos estas especies se han identificado, gracias a las técnicas de difusión, como los derivados  $[AgL_2][X]_2$  y  $[AgL_2][X]_3$  ( $X = CF_3SO_3$  (**2a**) y  $PF_6$  (**2c**)).

Los resultados de la técnica de difracción de rayos X demuestran que para **2a**, y posiblemente también para **2c**, la especie más estable en estado sólido es  $[AgL_3][CF_3SO_3]_2$  mientras que en disolución y a baja temperatura coexisten varias en diferente proporción.

Respecto a la naturaleza de la tercera especie sin identificar presente en ambos casos ( $\blacklozenge$ ), las técnicas de difusión nos indican que son especies con un peso molecular idéntico a las ya identificadas como ( $\bullet$ ) $[Ag_2L_2][X]_2$  ( $X = CF_3SO_3$  (**2a**),  $PF_6$  (**2c**)) presentando además cruces de intercambio químico entre sí en los experimentos de ROESY. Estos resultados nos llevan a pensar que a baja temperatura se consigue frenar el proceso de interconversión de la helicidad en los complejos tipo  $[Ag_2L_2][X]_2$ , pudiendo apreciar a los diastereoisómeros de helicidades contrarias ( $M$  y  $P$ ).



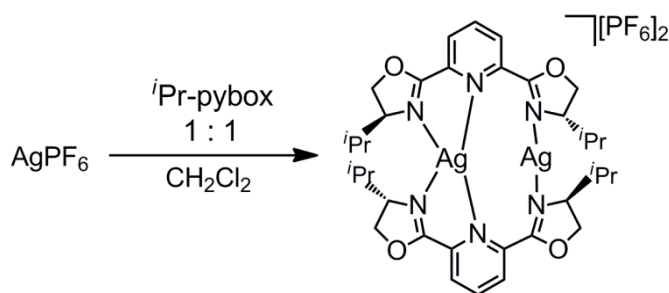
**Esquema 2.4.** Interconversión de diastereoisómeros a baja temperatura en los complejos tipo  $[Ag_2L_2][X]_2$ , para **2a** y **2b**.

La diferente temperatura a la que se consigue frenar la interconversión y las diferentes poblaciones de diastereoisómeros generadas, son un claro indicativo de la fuerte influencia del contraión en estos sistemas.

En la bibliografía se pueden encontrar casos similares en los que la temperatura tiene un papel protagonista en el proceso de interconversión de la helicidad entre diferentes diastereoisómeros<sup>22</sup>.

### 2.1.3. Síntesis y caracterización del complejo $[Ag_2(iPr-pybox)_2][PF_6]_2$ (**3**).

La reacción de  $AgPF_6$  con  $iPr-pybox$  en relación molar 1:1, en diclorometano y a temperatura ambiente, origina de forma diastereoselectiva el complejo **3**. Éste se obtiene como un sólido de color crema con un rendimiento del 50 %. Es estable al aire y en disolución, soluble en acetona y cloroformo e insoluble en hexano y éter dietílico.



Esquema 2.5. Síntesis del complejo **3**.

El espectro de infrarrojo presenta la banda característica<sup>17</sup> del grupo  $PF_6$  en  $830\text{ cm}^{-1}$ , lo que confirma su presencia como contraión. Los resultados obtenidos en el análisis elemental de C, H y N concuerdan con la estequiometría propuesta. La medida de la conductividad molar en acetona ( $258\ \Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ ) es de nuevo superior al valor esperado para un electrolito 1:2<sup>18</sup>.

Los espectros de RMN de  $^1H$  y  $^{13}C\{^1H\}$  realizados a temperatura ambiente están de acuerdo con la existencia de una estructura que mantiene el eje de simetría  $C_2$  típico del ligando. Así, en el espectro de RMN de  $^1H$  del complejo **3** en acetona- $d_6$ , los hidrógenos 3 y 5 del anillo piridina resuenan como un doblete a 8.57 ppm ( $J_{H-H} = 7.2$

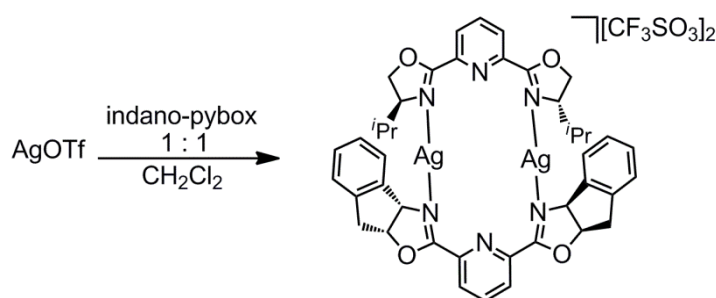
Hz) que integran para cuatro protones, mientras que el hidrógeno 4 aparece como un triplete ( $J_{H-H} = 7.2$  Hz) que integra para dos protones. Las señales correspondientes a los grupos  $OCH_2$  aparecen como dos multipletes a 5.04 y 4.73 ppm integrando para cuatro protones cada una de ellas, mientras que los protones del grupo  $CH^iPr$  aparecen a 4.37 ppm en forma de un multiplete que integra para 4 hidrógenos (ver *Parte Experimental*). Los hidrógenos  $CHMe_2$  se presentan como un multiplete a 1.90 ppm y los hidrógenos correspondientes a los grupos metilo ( $CH_3$ ) se ven como dos dobletes a 0.92 y 0.87 ppm con un valor de  $J_{H-H} = 7.2$  y 6.8 Hz, respectivamente, e integrando cada una para doce protones.

El espectro de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  a temperatura ambiente en acetona- $d_6$  revela la equivalencia espectroscópica de los átomos de carbono de los anillos oxazolina, y de los carbonos 2, 6 y 3, 5 del anillo de piridina. Los átomos  $C^{2'}$  (OCN) de las oxazolinias resuenan como un único singulete a 166.4 ppm, mientras que los carbonos  $C^{2,6}$ ,  $C^{3,5}$  y  $C^4$  del anillo de piridina aparecen como tres señales singulete a 144.0, 128.3 y 141.8 ppm, respectivamente. Los carbonos  $C^{4'}$  ( $OCH_2$ ) y  $C^{5'}$  ( $CH^iPr$ ) aparecen a 73.4 y 71.1 ppm. Los restos isopropilos también mantienen la equivalencia entre sí, los carbonos  $CHMe_2$  resuenan como un único singulete a 31.5 mientras que los metilos aparecen como dos señales singulete a 17.7 y 16.6 ppm.

La presencia del grupo  $PF_6$  también se ha podido determinar por RMN de  $^{31}P$ , apareciendo éste como un septuplete centrado en -144.6 ppm con una  $J_{P-F} = 714.2$  Hz.

**2.1.4. Síntesis y caracterización del complejo [Ag<sub>2</sub>(indano-pybox)(<sup>i</sup>Pr-pybox)][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**4**).**

La reacción de AgOTf con los ligandos <sup>i</sup>Pr-pybox e indano-pybox en relación molar 1:0.5:0.5, en diclorometano y a temperatura ambiente, conduce químicamente y diastereoselectivamente a la formación del complejo **4** con un rendimiento moderado (56 %). Éste se aísla como un sólido color crema, estable al aire, soluble en acetona y diclorometano, e insoluble en éter dietílico y hexano.



**Esquema 2.6.** Síntesis del complejo **4**.

El compuesto **4** se ha caracterizado mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear y de IR, y su estequiometría se ha confirmado mediante análisis elemental de C, H, N y S.

El valor de la conductividad molar ( $219 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) está de acuerdo con la de un electrolito 1:2<sup>18</sup> y el espectro de IR nos confirma la presencia del CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> como contraión.

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} revelan la existencia de los dos ligandos tipo pybox coordinados al metal sin pérdida de la simetría C<sub>2</sub> tan característica. Por lo tanto los espectros de protón y de carbono de **4** se pueden interpretar y asignar las señales fácilmente a través de los espectros de complejos anteriores ya estudiados en detalle (**1** para indano-pybox y **3** en el caso de <sup>i</sup>Pr-pybox). En el espectro de RMN de

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  el grupo  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  resuena como un cuatriplete centrado en 121.3 ppm con  $J_{\text{C-F}} = 323.0$  Hz.

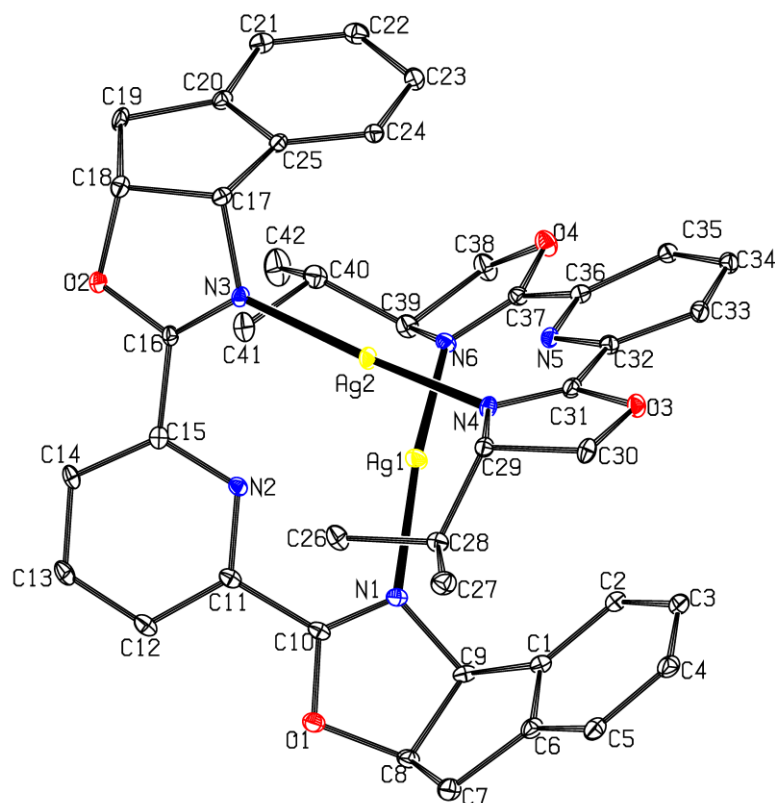
Es interesante destacar en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  la posición del grupo  $\text{CHMe}_2$  (0.14 ppm) del ligando  $^i\text{Pr}$ -pybox a campos más altos que los grupos  $\text{CH}_3$  (0.53 ppm). Este hecho puede ser explicado atendiendo a la estructura de **4** en estado sólido y a la anisotropía magnética del resto indano. La proximidad espacial entre los ligandos coordinados hace que el grupo  $\text{CHMe}_2$  caiga dentro del cono de apantallamiento generado por el resto indano, apareciendo por tanto a campos más altos.

*Determinación estructural del complejo  $[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})(^i\text{Pr-pybox})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  (**4**).*

Estudios realizados en sistemas de plata(I)/pybox<sup>14</sup> ponen de manifiesto que el proceso de autoensamblaje entre metal y ligando parece estar gobernado por un reconocimiento quiral. Es la quiralidad del primer ligando en unirse al centro metálico la que determina la coordinación del segundo al mismo.

Lejos de lo que cabría esperar, la adición estequiométrica de los ligandos  $^i\text{Pr}$ -pybox e indano-pybox sobre  $\text{AgOTf}$  conduce a la formación del complejo “mixto”  $[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})(^i\text{Pr-pybox})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  (**4**), frente a los ya descritos  $[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  (**1**) o  $[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)(^i\text{Pr-pybox})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]^{12}$ .

Cristales de **4** adecuados para el estudio por difracción de rayos X de monocristal se han obtenido mediante difusión lenta de hexano y éter dietílico en una disolución del complejo **4** en diclorometano y en ausencia de luz. Los datos más significativos de distancias de enlace y ángulos se recogen en las **Tablas 2.8 y 2.9**. Los datos técnicos referentes a la toma de datos y características del cristal se recogen en la **tabla D** del *Apéndice 1*.



**Figura 2.12.** Diagrama tipo ORTEP del catión complejo  $[Ag_2(\text{indano-pybox})(i\text{Pr-pybox})]^{2+}$  (**4**). Los elipsoides están escalados al 20 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

Como se puede ver en la **Figura 2.12**, el complejo **4** es una especie dinuclear donde los dos centros metálicos se encuentran en entornos de coordinación pseudolineales. Cada uno de ellos está enlazado a los ligandos *i*Pr-pybox e indano-pybox a través de los nitrógenos imínicos de los anillos oxazolina.

La coordinación de los centros metálicos con los dos ligandos se produce de forma prácticamente lineal presentando unos valores de ángulos N(1)-Ag(1)-N(4) y N(3)-Ag(2)-N(6) de 163.1(2) y 167.5(2)°.

Las distancias encontradas entre los nitrógenos de los anillos oxazolina y los átomos de plata oscilan entre los 2.131(5) y 2.166(6) Å, valores similares a los

comentados para el complejo  $[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  (**1**) (2.087(3) - 2.152(3) Å) o los descritos para  $[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)(^i\text{Pr-pybox})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]^{12}$  (2.184(4) – 2.201(4) Å), y del mismo orden que la suma de los respectivos radios covalentes<sup>19</sup>.

Para el complejo **4**, los valores de las distancias Ag-N<sub>py</sub> permiten descartar la presencia de interacciones importantes entre ambos, al no producirse ninguna distorsión apreciable en la coordinación de los centros metálicos (**Tabla 2.8**).

**Tabla 2.8.** Distancias de enlace (Å) seleccionadas para **4**.

Enlace		Enlace	
Ag(1) - N(1)	2.148(6)	Ag(1) - N(2)	2.867(8)
Ag(1) - N(4)	2.166(6)	Ag(1) - N(5)	2.830(9)
Ag(2) - N(3)	2.131(5)	Ag(2) - N(2)	2.967(9)
Ag(2) - N(6)	2.136(5)	Ag(2) - N(5)	3.013(8)
Ag(1) - Ag(2)	3.0537(8)		

Como se vio para los compuestos **1**, **2a** y **2b**, la distancia entre los dos centros metálicos (3.0537(8) Å) confirma la presencia de interacciones de tipo argentofílico<sup>21</sup>.

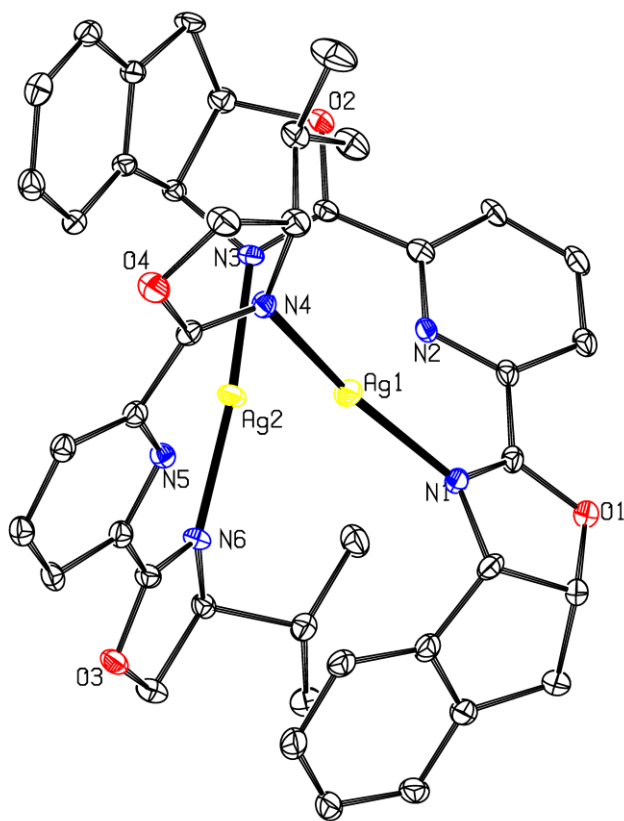
En el complejo **4**, los ligandos pybox han perdido también la planaridad por la rotación alrededor del enlace C-C que une los anillos piridina y oxazolina. En este derivado la distorsión no es tan acusada como en los complejos **1**, **2a** o **2b**, ya que los ángulos de torsión N-C-C-N presentan valores de -9.5(11)° y -9.6(11)° para el ligando <sup>i</sup>Pr-pybox, y de -22.7(9)° y -19.09(9)° para la indano-pybox.

**Tabla 2.9** Ángulos de enlace y de torsión (°) seleccionados para **4**.

Ángulo		Ángulo	
N(1) - C(10) - C(11) - N(2)	-19.0(9)	N(5) - C(40) - C(41) - N(6)	-9.6(11)
N(2) - C(15) - C(16) - N(3)	-22.7(9)	N(1) - Ag(1) - N(4)	163.1(2)
N(4) - C(35) - C(36) - N(5)	-9.5(11)	N(3) - Ag(2) - N(6)	167.5(2)

Se puede concluir que la coordinación al metal supone un mayor cambio conformacional para la indano-pybox, y que el compuesto mantiene tanto en disolución (ver *Parte Experimental*) como en estado sólido un eje de simetría  $C_2$  que hace equivalentes a los dos átomos de plata y a ambos ciclos oxazolina de los dos ligandos coordinados (**Tabla 2.9**).

Para el complejo **4** se ha encontrado una conformación de hélice  $P$ , con una configuración absoluta  $P(S,S;1R,2S)$ .



**Figura 2.13.** Diagrama tipo ORTEP del catión complejo  $[Ag_2(\text{indano-pybox})(i\text{Pr-pybox})]^{2+}$  (**4**) en el que se puede observar la conformación  $P$  de la doble hélice. Los elipsoides están escalados al 20 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.



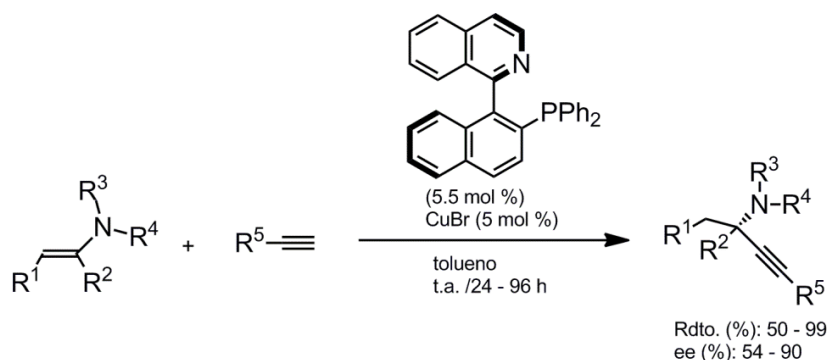
## 2.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS COMPLEJOS DE PLATA(I) CON LIGANDOS PYBOX EN LA SÍNTESIS ENANTIOSELECTIVA DE AMINAS PROPARGÍLICAS

Las aminas propargílicas son compuestos de gran interés utilizados a menudo como intermedios en la síntesis de productos naturales<sup>31</sup>, fármacos<sup>32</sup> o herbicidas<sup>33</sup>. Hasta la fecha, uno de los métodos más utilizados para la síntesis enantioselectiva de aminas propargílicas es la reacción de alquinos terminales con iminas empleando catalizadores metálicos generados *in situ* a partir de ligandos quirales y los precursores metálicos adecuados<sup>34</sup>.

En el año 2002 se describen las primeras síntesis enantioselectivas de aminas propargílicas catalizadas por complejos metálicos. Se han utilizado diferentes centros metálicos (Zr, Zn, Au, Cu...) y diferentes tipos de ligandos quirales *N,P* o *N,N,N* para abordar la síntesis de estos complejos, representando un papel principal el cobre en su estado de oxidación I.

En 2002, el grupo de Li desarrolla una metodología para la adición de alquinos terminales a iminas catalizada por mezclas de  $\text{CuCF}_3\text{SO}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ /pybox<sup>8</sup> logrando excesos enantioméricos de hasta el 96 % empleando el ligando quiral (*S,S*)-Ph-pybox.

De forma paralela Knochel y colaboradores realizan la adición enantioselectiva de alquinos a enaminas catalizada por mezclas de CuBr y el ligando (R)-(+)-Quinap<sup>35</sup>. Este método no permite la obtención de derivados aromáticos ya que solo se pueden emplear aldehídos fácilmente enolizables para generar las correspondientes enaminas (**Esquema 2.7**).

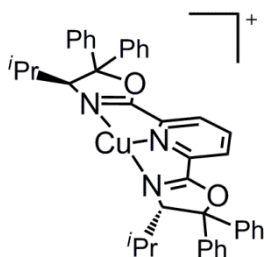


**Esquema 2.7.** Adición de alquinos a enaminas catalizado por CuBr/Quinap.

Otro ejemplo representativo de síntesis de aminas propargílicas es la alquilación asimétrica de  $\alpha$ -iminoésteres empleando mezclas de sales de Cu(I) y el ligando indano-pybox<sup>11</sup> (ver **Esquema 1.1** en la *Introducción*), cuyo comportamiento catalítico en sistemas de Ag(I) es objeto de estudio en esta *Memoria*.

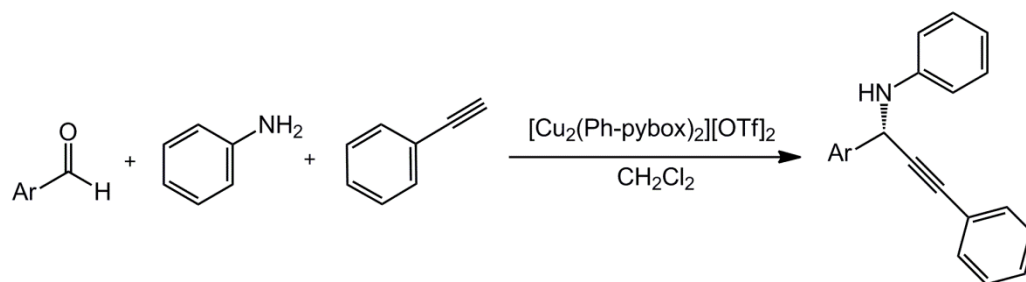
Recientemente Kesavan y colaboradores han desarrollado una nueva vía para la adición de alquinos terminales a iminas<sup>36</sup>. El catalizador utilizado es una mezcla de Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y ligandos quirales derivados del ácido tartárico con esqueleto bisoxazolina, obteniendo excesos enantioméricos de hasta el 80%.

De los ejemplos citados anteriormente, destacan los buenos resultados obtenidos en la síntesis enantioselectiva de aminas propargílicas empleando complejos de cobre(I) con ligandos pybox preparados *in situ*<sup>8,37</sup>. Todos estos trabajos proponen como especie activa del proceso, independientemente de la sal de cobre utilizada, un derivado mononuclear en el que el ligando se coordina  $\kappa^3$ -N,N,N al centro metálico en un entorno plano y con una vacante de coordinación (**Figura 2.14**).



**Figura 2.14.** Especie activa propuesta para la catálisis *in situ* en sistemas cobre(I)/pybox.

En nuestro grupo de investigación se ha estudiado la elevada dependencia de los resultados obtenidos en las metodologías *in situ* con las sales de cobre empleadas. Así, se ha evaluado por primera vez la actividad catalítica en la síntesis enantioselectiva de aminas propargílicas de complejos de cobre(I)-pybox aislados<sup>7</sup>, con el objetivo de aportar más información sobre el proceso y las especies involucradas en él (**Esquema 2.8** y **Tabla 2.10**).



**Esquema 2.8.** Síntesis enantioselectiva “one-pot” de aminas propargílicas mediante catalizadores dinucleares de Cu(I).

Los estudios de caracterización estructural realizados tanto en estado sólido (difracción de rayos X de monocristal) como en disolución (DOSY)<sup>7</sup> permiten proponer como especie catalítica activa a los complejos  $[\text{Cu}_2(\text{pybox})_2][\text{X}]_2$  aunque tampoco se puede descartar como especie activa a los complejos mononucleares procedentes de la disociación del complejo dinuclear durante el ciclo catalítico.

**Tabla 2.10.** Actividad catalítica del complejo  $[\text{Cu}_2(R,R)\text{-Ph-pybox}]_2[\text{OTf}]_2$  en la síntesis enantioselectiva “one pot” de aminas propargílicas con diferentes aldehídos ArCHO.

Ar	rendimiento (%)	e.e. (%) ( <i>S</i> )
PhH	88	86
4-Cl-Ph	73	89
4-Br-Ph	67	88
4-NO <sub>2</sub> -Ph	41	77
4-MeO-Ph	67	88

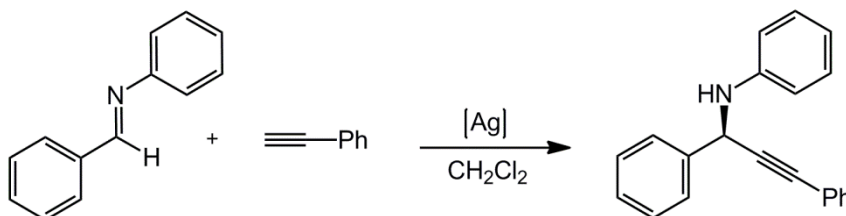
Los mejores resultados en cuanto a rendimiento y e.e. se consiguen con la generación en el medio de reacción de la imina mediante metodologías “one-pot”

(**Esquema 2.8**). El complejo dinuclear  $[\text{Cu}_2(\text{R,R})\text{-Ph-pybox}]_2[\text{OTf}]_2$  presenta la mejor actividad catalítica con e.e. comprendidos entre 77 y 89 % para diferentes aldehidos para-sustituídos (**Tabla 2.10**).

En comparación con el resto de elementos del grupo 11 de la tabla periódica y debido a la menor eficacia mostrada, la plata se ha empleado menos en procesos catalíticos de acoplamiento. En cuanto a la síntesis de aminas propargílicas, hasta la fecha sólo hay descritos tres casos en los que se emplean sales de plata(I) obteniéndose buenas conversiones<sup>38a,b,c</sup>. Sin embargo cuando se han empleado sales de plata(I) con ligandos enantiopuros (difosfinas, aminofosfinas, pybox...) los e.e. han sido despreciables<sup>11</sup>. Recientemente se ha descrito que los sistemas formados a partir de  $\text{AgF}$  y difosfinas quirales son muy eficaces en la síntesis asimétrica de aminas homopropargílicas<sup>38d</sup>.

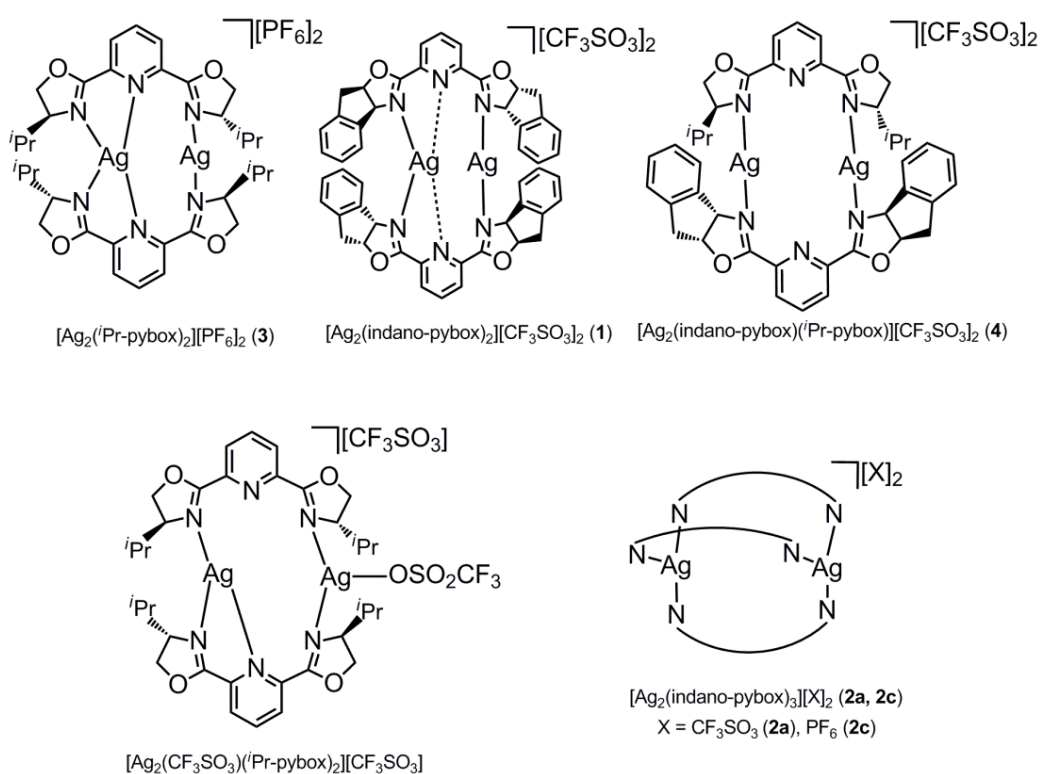
Con estos antecedentes, nos hemos propuesto evaluar la actividad catalítica en la síntesis de aminas propargílicas de algunos de los compuestos de plata(I) sintetizados en esta *Memoria*, y que presentan diferentes entornos de coordinación de plata(I) y diferentes nuclearidades.

La reacción objeto de estudio es la adición de fenilacetileno a N-bencilidenanilina para dar lugar a la amina N-(1,3-difenilprop-2-inil)anilina (**Esquema 2.10**).



**Esquema 2.10.** Síntesis de N-(1,3-difenilprop-2-inil)anilina.

En primer lugar, se ha evaluado la actividad catalítica de los complejos que aparecen representados en la **Figura 2.15**, en las condiciones de reacción optimizadas para la síntesis de aminas propargílicas “one-pot” en sistemas de Cu(I)<sup>7a</sup>. Las reacciones se realizaron con una proporción molar de N.bencilidenanilina/fenilacetileno/catalizador de 1:1.5:0.05, partiendo de 0.4 mmol de N-bencilidenanilina. Se llevaron a cabo en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco (0.5 mL), bajo atmósfera de N<sub>2</sub> y a temperatura ambiente durante 48 horas. Los resultados obtenidos se recogen en la **Tabla 2.11**.



**Figura 2.15.** Complejos dinucleares de Ag(I) empleados en la síntesis de aminas propargílicas.

Como se puede apreciar en la **Tabla 2.11**, los mejores resultados en cuanto a e.e. se consiguen con los complejos dinucleares de estequiometría  $[AgL_2][X]_2$ , y entre ellos cuando el ligando es indano-pybox y el contraión CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Debido, en general, al mejor comportamiento exhibido por el grupo CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> frente al grupo PF<sub>6</sub> (entradas 1 y 2 frente a 3, y 5 frente a 6), se pasó a optimizar otros parámetros como el disolvente,

concentración, temperatura o carga de catalizador, utilizando como referencia al complejo  $[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  (**1**).

**Tabla 2.11.** Síntesis enantioselectiva de aminas propargílicas por complejos de Ag(I).

Catalizador	Rto (%)	e.e. (%)
1 $[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	86	44
2 $[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)(^i\text{Pr-pybox})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$	89	24
3 $[\text{Ag}_2(^i\text{Pr-pybox})_2][\text{PF}_6]_2$	50	26
4 $[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})(^i\text{Pr-pybox})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	17	31
5 $[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	75	40
6 $[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_3][\text{PF}_6]_2$	5	44

Todas las entradas se han llevado a cabo empleando 0.4 mmol de N-bencilidenanilina y una proporción N-bencilidenanilina/fenilacetileno/catalizador de 1:1.5:0.05. Llevadas a cabo en ausencia de luz, carga de catalizador del 5 %, 0.5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, atmósfera de  $\text{N}_2$  y 48 h.

Atendiendo a los buenos resultados obtenidos recientemente en la síntesis de aminas propargílicas utilizando disolventes clorados<sup>36</sup>, se ha evaluado la actividad del complejo **1** en cloroformo y diclorometano

La mayor solubilidad de los reactivos en  $\text{CHCl}_3$  respecto a  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ha permitido llevar a cabo la reacción en medios muy concentrados, logrando disminuir los tiempos de. Desafortunadamente, en este caso el descenso del tiempo de reacción también produce la racemización del proceso (Entradas 1 y 2, **Tabla 2.12**).

Debido a los malos resultados obtenidos con  $\text{CHCl}_3$  se ha continuado utilizando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como disolvente y distintas diluciones (Entradas 3 – 5, **Tabla 2.12**). Los mejores resultados se obtienen para un volumen de 0.50 mL. El aumento de la dilución supone un descenso importante de la conversión a igualdad de tiempos mientras que volúmenes inferiores no aportan mejoras significativas en la conversión o la enantioselectividad.

También se ha realizado una optimización de la temperatura y de la carga de catalizador. El aumento de la temperatura disminuye considerablemente los tiempos de reacción a costa de comprometer la selectividad del proceso y con cargas de catalizador inferiores al 5 % sólo se consiguen conversiones pobres. (Entradas 6 y 7, **Tabla 2.12**).

**Tabla 2.12.** Resultados obtenidos en la optimización de la síntesis de aminas propargílicas utilizando el complejo  $[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  (**1**).

	Catalizador	t (h)	T (K)	Dte (mL)	Rto(%)	e.e. (%)
1	$[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	24	298	0.25 $\text{CHCl}_3$	76	8
2	$[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	6	298	0.1 $\text{CHCl}_3$	78	14
3	$[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	72	298	1.0 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	28	21
4	$[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	24	298	0.25 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	69	34
5	$[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	48	298	0.25 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	67	36
6	$[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	24	328	0.50 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	38	24
7	$[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	48	298	0.50 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	45	30
8	$[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	4	298	0.05/0.15 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	75	33
9	$[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	48	298	0.50 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	86	44

Todas las entradas se han llevado a cabo empleando 0.4 mmol de N-bencilidenanilina y una proporción N-bencilidenanilina/fenilacetileno/catalizador de 1:1.5:0.05. Realizadas en ausencia de luz y con una carga de catalizador del 5 % salvo la entrada 7, en la que se utilizó una carga del 2.8 %.

Con el fin de disminuir los tiempos de reacción conservando la enantioselectividad del proceso en diclorometano, se evaluó la actividad catalítica de **1** en mezclas de  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La presencia de pequeñas cantidades de cloroformo permite llevar a cabo la reacción en medios más concentrados que los formados únicamente por  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Pequeñas cantidades de  $\text{CHCl}_3$  consiguen de nuevo disminuir drásticamente los tiempos de reacción pero sin conseguir igualar la selectividad del proceso en medios formados exclusivamente por  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Entrada 8, **Tabla 2.12**).

Finalmente, se han definido como condiciones de reacción las ya utilizadas anteriormente en sistemas  $\text{Cu(I)/pybox}^{7a}$  (**Tabla 2.11**): utilización de una carga de catalizador del 5% mol, en 0.5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco, a temperatura ambiente, en

atmósfera rigurosa de N<sub>2</sub>, durante 48 horas y en ausencia de luz. Siendo la proporción molar de N-bencilidenanilina/fenilacetileno/catalizador de 1:1.5:0.05 y partiendo de 0.4 mmol de N-bencilidenanilina.

En resumen, en este apartado se ha estudiado la actividad catalítica en la síntesis asimétrica de aminas propargílicas de nuevos complejos dinucleares de plata(I) con los ligandos (*S,S*)-<sup>*i*</sup>Pr-Pybox y (*1R,2S*)-indano-pybox. En todos ellos se ha obtenido de forma mayoritaria el enantiómero (*R*) (e.e. hasta el 44 %), observando una mejor inducción quiral con el grupo CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> y el ligando indano-pybox.

### **2.2.1. Parte experimental**

Los reactivos N-bencilidenanilina y fenilacetileno se han adquirido de fuentes comerciales, y este último se ha purificado previamente por destilación.

#### *Procedimiento Experimental*

Se introduce el catalizador en un tubo sellado y se disuelve en 0.5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco en atmósfera de nitrógeno. Se adiciona N-bencilidenanilina (0.4 mmol) y fenilacetileno (0.6 mmol) y la mezcla se agita durante 48 horas a temperatura ambiente y en ausencia de luz.

La conversión de la reacción se ha establecido por RMN de <sup>1</sup>H sobre el crudo de la reacción. El rendimiento se ha determinado sobre el producto purificado por cromatografía sobre sílica utilizando como eluyente una mezcla hexano: acetato de etilo (5:1). La amina propargílica se aísla como un aceite amarillento. La caracterización de los productos, así como la determinación de la configuración absoluta de los dos



enantiómeros, se ha realizado por comparación con los datos recogidos en la bibliografía.

La determinación del exceso enantiomérico se ha llevado a cabo mediante Cromatografía de Líquidos de Alta Presión (HPLC), utilizando un equipo Waters 2695 acoplado a un detector de vis-UV Waters 2996 midiendo entre 220 y 380 nm. Se ha utilizado una columna Chiracel OD-H de 25 cm de longitud y 0.46 cm de diámetro interno. El flujo de eluyentes utilizados para realizar la separación de los dos enantiómeros a 25 °C es de 0.5 mL/min de una mezcla de hexano/isopropanol (98:2).

### **3. PARTE EXPERIMENTAL.**

### 3. PARTE EXPERIMENTAL.

#### 3.1. Condiciones generales de reacción y preparación de los compuestos de partida.

Todas las reacciones descritas en este trabajo se han llevado a cabo en condiciones de atmósfera de nitrógeno seco, empleando líneas de vacío y técnicas de Schlenk convencionales.

Los disolventes utilizados se han destilado previamente, bajo atmósfera de nitrógeno, empleando un sistema de destilado y secado SPS (Solvent Purification System de Scharlab) para diclorometano, hexano y éter dietílico. Otros disolventes como acetona o cloroformo, se han destilado utilizando sulfato e hidruro de calcio, respectivamente, como agentes deshidratantes, según métodos descritos en la bibliografía<sup>39</sup>.

Los ligandos (*S,S*)-*i*-Pr-pybox<sup>5a</sup> y (*1R,2S*)-indano-pybox<sup>40</sup> se han preparado según métodos descritos en la bibliografía. El resto de los reactivos empleados son comerciales y se han utilizado sin purificación previa.

#### 3.2. Técnicas generales empleadas en la caracterización de los compuestos.

Los compuestos descritos en este trabajo se han caracterizado empleando las siguientes técnicas:

##### **Espectroscopía de Infrarrojo (IR).**

Los espectros de infrarrojo se han realizado utilizando un espectrofotómetro PERKIN-ELMER 1720-XFT. Las absorciones se expresan en números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), siendo el error en la determinación de las posiciones de las absorciones del orden de  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ .

Todos ellos se han llevado a cabo en estado sólido (pastillas de KBr) recogiendo una zona del espectro comprendida entre  $4000$  y  $400 \text{ cm}^{-1}$ . La intensidad de las bandas de

absorción se indica entre paréntesis de acuerdo con la siguiente secuencia: mf = muy fuerte, f = fuerte, m = media, d = débil.

### **Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).**

Los espectros de resonancia magnética nuclear se han realizado en espectrómetros BRUKER AV-300 y DPX-300 [a 300.1 MHz ( $^1\text{H}$ ), 75.4 MHz ( $^{13}\text{C}$ ), 121.5 MHz ( $^{31}\text{P}$ ) o 282.4 MHz ( $^{19}\text{F}$ )] y BRUKER AV-400 [a 400.13 MHz ( $^1\text{H}$ ), 100.61 MHz ( $^{13}\text{C}$ ), 161.95 MHz ( $^{31}\text{P}$ ) o 376.49 MHz ( $^{19}\text{F}$ )] empleando tubos de 5 mm de diámetro y la señal del deuterio del disolvente como ajuste interno.

Los desplazamientos químicos se expresan en partes por millón (ppm). Se ha empleado como referencia interna tetrametilsilano para los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , ácido fosfórico (85%) y trifluorotolueno (TFT), como referencia externa, para los espectros de  $^{31}\text{P}$  y  $^{19}\text{F}$  respectivamente. Las constantes de acoplamiento (J) están expresadas en Hz.

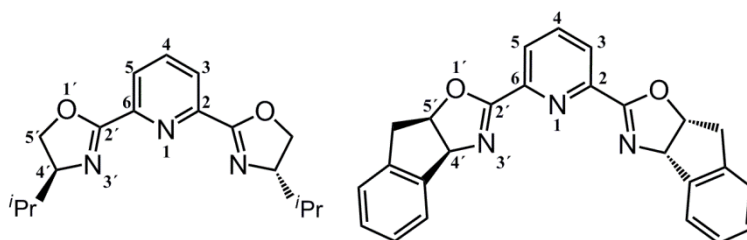
Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  se han realizado con desacoplamiento total de protón  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Para la asignación de las señales de los espectros de todos los compuestos descritos en el presente trabajo se han realizado experimentos DEPT-135 así como experimentos de correlación  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  HSQC. En particular se han realizado experimentos de RMN a temperatura variable (298 – 193 K) para **1**, **2a** y **2c**. Para algunos de estos últimos también se han realizado experimentos bidimensionales a baja temperatura  $^1\text{H}/^1\text{H}$  (COSY, ROESY),  $^1\text{H}/^{19}\text{F}$  HOESY y  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  (HSQC, HMBC)

Se ha utilizado acetona, cloroformo y diclorometano como disolventes deuterados, manteniéndose las disoluciones en atmósfera de nitrógeno.

Los experimentos de DOSY de  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  se han realizado en un aparato Bruker AV-400 utilizando el programa de pulsos ledbpgp2s. Para un experimento típico de  $^1\text{H}$  o  $^{19}\text{F}$

DOSY se ha optimizado la duración de los gradientes ( $\delta = 2$  ms), se han realizado entre 16 y 32 scans y la medición se ha hecho con giro para evitar los efectos de convección. Las muestras se han preparado en tubos de resonancia de 5 mm de diámetro con una mezcla de 4 mg del correspondiente compuesto en 0.6 mL de  $CD_2Cl_2$ .

Las señales correspondientes a los ligandos pybox en los espectros de RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$  se han asignado de acuerdo con la numeración de átomos de la **Figura 3.1**.



**Figura 3.1.** Numeración de átomos empleada para *i*Pr-pybox e indano-pybox.

### **Espectrometría de masas (FAB).**

Los espectros de masas FAB se han realizado en un espectrómetro VG-AUTOSPEC, operando en modo positivo y empleando alcohol 3-nitrobencílico (NBA) como matriz. Los espectros se han realizado en la Universidad de Burgos.

### **Análisis elemental de C, H, N y S.**

Los análisis elementales de C, H, N y S para los compuestos aquí descritos se han realizado en un Analizador Elemental LECO Truspec CHN en el Instituto de Investigaciones Químicas, CSIC, Sevilla.

### **Medidas de conductividad.**

Las medidas de conductividad se han llevado a cabo a 20°C con un conductímetro Jenway PCM3 Crison EC-meter Basic 30+ empleando disoluciones en acetona de concentración aproximadamente  $5 \cdot 10^{-4}$  M.

### **Determinación estructural por difracción de Rayos X .**

La determinación estructural por difracción de rayos X de algunos de los compuestos presentados en este trabajo la ha realizado la Dra. Josefina Díez del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo. La toma de datos se ha realizado utilizando difractómetros de monocristal Nonius Kappa CCD usando radiación Cu-Ka.

### 3.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE PLATA(I) CON LOS LIGANDOS (*S,S*)-*i*-Pr-PYBOX Y (1*R,2S*)-INDANO-PYBOX.

#### 3.3.1. Síntesis y caracterización del complejo [Ag<sub>2</sub>(indano-pybox)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (1).

Se añade indano-pybox (0.047 g, 0.118 mmol) sobre una suspensión de AgOTf (0.030 g, 0.118 mmol) en 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La mezcla adquiere un color marrón claro y se agita durante 1.5 horas a temperatura ambiente en ausencia de luz y otra hora en presencia de luz. La suspensión se filtra con cánula y la disolución se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 1 mL. La adición de 5 mL de éter dietílico y 20 mL de hexano origina la aparición de un precipitado de color gris. La disolución sobrenadante se decanta y el sólido se lava con hexano (3 x 5 mL). El sólido grisáceo se seca a presión reducida. Los espectros de RMN se han registrado a temperatura ambiente y a baja temperatura en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

---

#### (1) [Ag<sub>2</sub>(indano-pybox)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

---

**Fórmula Molecular:** C<sub>52</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>Ag<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>

**Peso molecular:** 1300,74 g/mol

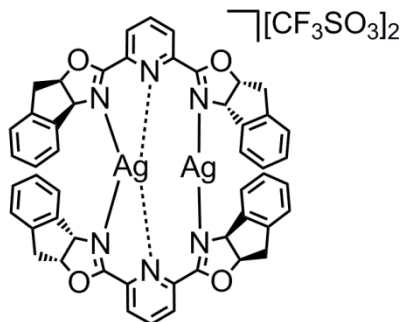
**Rendimiento:** 67 %

**Color:** Gris

**Conductividad molar (acetona):** 284 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

**EM (FAB):** m/z = 893.21 [Ag(indano-pybox)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (8 %), 500.03 [Ag(indano-pybox)]<sup>+</sup> (55%).

**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 1260 (mf), 1162 (f), 1033 (mf) (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>).



**$^1\text{H}$  RMN (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , t.a.):**  $\delta$  8.40 (s, 6H,  $\text{H}^{3,4,5}$   $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ), 7.24 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.12 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.87 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.80 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 5.91 (m, 4H, CHO), 5.83 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8.9$  Hz, 4H, CHN), 3.49 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 18.3$  Hz,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.20 (d,  $J_{\text{H-H}} = 18.3$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (100.61 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , t.a.):**  $\delta$  165.4 (s,  $\text{C}^{2'}$ ), 144.6 (s,  $\text{C}^{2,6}$ ), 141.0 (s,  $\text{C}^4$ ), 139.3, 138.5 (2s,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 129.1 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 128.4 (s,  $\text{C}^{3,5}$ ), 127.2, 126.4, 124.1 (3s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 120.6 (c,  $J_{\text{C-F}} = 319.9$  Hz,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), 88.1 (s, CHO), 75.6 (s, CHN), 38.9 (s,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{19}\text{F}$  RMN (282.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , t.a.):** -78.9 (s, 6F,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ) ppm.

**Análisis elemental teórico (%):** Calculado para  $\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{Ag}_2\text{F}_6\text{O}_{10}\text{S}_2$ : C (48,02), H (2,94), N (6,46), S (4.93). **Análisis elemental encontrado (%):** C (48.13), H (3.24), N (5.81), S (5.23).

### 3.3.2. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_3][\text{X}]_2$ ( $\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3$ (**2a**), $\text{SbF}_6$ (**2b**), $\text{PF}_6$ (**2c**)).

Se añade indano-pybox (0.060 g, 0.154 mmol) sobre una suspensión de 0.077 mmol de  $\text{AgOTf}$  (**2a**),  $\text{AgSbF}_6$  (**2b**) o  $\text{AgPF}_6$  (**2c**) en 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La mezcla adquiere un color amarillo-verdoso. Se agita durante 1.5 horas a temperatura ambiente en ausencia de luz y, a continuación, otra hora en presencia de luz. La suspensión se filtra con cánula y la disolución se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 1 mL. La adición de 5 mL de éter dietílico y 20 mL de hexano origina la aparición de un precipitado color crema-grisáceo. La disolución sobrenadante se decanta y el sólido se lava con hexano (3 x 10 mL). El sólido se seca a presión reducida. Los espectros de



RMN se han registrado a temperatura ambiente en acetona-d<sub>6</sub> y a baja temperatura en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

---

**(2a) [Ag<sub>2</sub>(indano-pybox)<sub>3</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>**

---

**Fórmula Molecular:** C<sub>77</sub>H<sub>57</sub>N<sub>9</sub>Ag<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub>

**Peso molecular:** 1694,18 g/mol

**Rendimiento:** 63 %

**Color:** Crema-grisáceo

**Conductividad molar (acetona):** 266 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

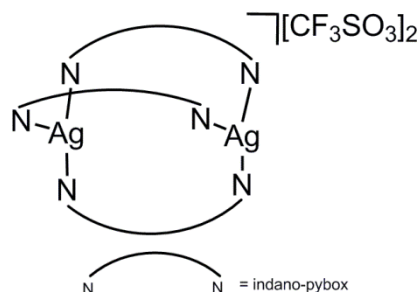
**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 1262 (mf), 1152 (f), 1030 (mf) (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

**<sup>1</sup>H RMN (400.13 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, t.a.):** δ 8.47 (sa, 9H, H<sup>3,4,5</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 7.32 (sa, 12H, CH<sub>arom</sub>), 6.76 (sa, 6H, CH<sub>arom</sub>), 6.39 (sa, 6H, CH<sub>arom</sub>), 5.73 (sa, 6H, CHO), 4.37 (sa, 6H, CHN), 3.54 (sa, 12H, CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (100.61 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, t.a.):** δ 164.2 (s, C<sup>2'</sup>), 144.9 (s, C<sup>2,6</sup>), 140.9 (s, C<sup>4</sup>), 140.0, 139.5 (2s, C<sub>arom</sub>), 129.1 (s, CH<sub>arom</sub>), 128.8 (s, C<sup>3,5</sup>), 125.7, 125.1 (2s, CH<sub>arom</sub>), 121.0 (c, J<sub>C-F</sub> = 322.0 Hz, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 86.3 (s, CHO), 76.1 (s, CHN), 39.4 (s, CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>19</sup>F RMN (376.49 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a.):** -78.9 (s, 6F, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) ppm.

**Análisis elemental teórico (%):** Calculado para C<sub>77</sub>H<sub>57</sub>N<sub>9</sub>Ag<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>9</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub>: C (54,59), H (3,39), N (7,44), S (3,79). **Análisis elemental encontrado (%):** C (54,28), H (3,59), N (6,58), S (3,98).



---

**(2b) [Ag<sub>2</sub>(indano-pybox)<sub>3</sub>][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>**

---

**Fórmula Molecular:** C<sub>75</sub>H<sub>57</sub>N<sub>9</sub>Ag<sub>2</sub>F<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Sb<sub>2</sub>

**Peso molecular:** 1867,54 g/mol

**Rendimiento:** 42 %

**Color:** Crema

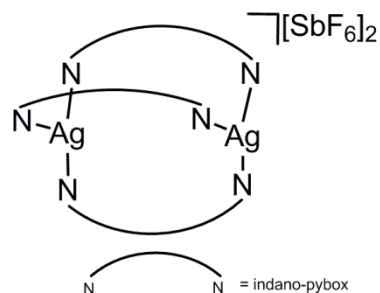
**Conductividad molar (acetona):** 277 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 658 (mf) (SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

**<sup>1</sup>H RMN (400.13 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, t.a.):** δ 8.48 (sa, 9H, H<sup>3,4,5</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 7.35 (sa, 12H, CH<sub>arom</sub>), 6.77 (sa, 6H, CH<sub>arom</sub>), 6.41 (sa, 6H, CH<sub>arom</sub>), 5.75 (sa, 6H, CHO), 4.39 (sa, 6H, CHN), 3.59 (sa, 12H, CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (100.61 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, t.a.):** δ 164.3 (s, C<sup>2'</sup>), 144.9 (s, C<sup>2,6</sup>), 140.8 (s, C<sup>4</sup>), 140.0, 139.4 (2s, C<sub>arom</sub>), 129.2 (s, CH<sub>arom</sub>), 128.8 (s, C<sup>3,5</sup>), 127.9, 125.8, 125.1 (3s, CH<sub>arom</sub>), 86.4 (s, CHO), 76.1 (s, CHN), 39.4 (s, CH<sub>2</sub>) ppm.

**Análisis elemental teórico:** Calculado para: C<sub>75</sub>H<sub>57</sub>N<sub>9</sub>Ag<sub>2</sub>F<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Sb<sub>2</sub>: C (48,23), H (3,08), N (6,75). **Análisis elemental encontrado:** C (48.87), H (3.48), N (6.49).



---

**(2c) [Ag<sub>2</sub>(indano-pybox)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>**

---

**Fórmula Molecular:** C<sub>75</sub>H<sub>57</sub>N<sub>9</sub>Ag<sub>2</sub>F<sub>12</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>

**Peso molecular:** 1685,97 g/mol

**Rendimiento:** 45 %

**Color:** Crema

**Conductividad molar (acetona):** 229 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 843 (mf) (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

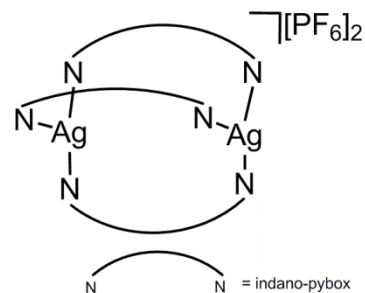
**<sup>1</sup>H RMN (400.13 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, t.a.):** δ 8.47 (sa, 9H, H<sup>3,4,5</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 7.33 (sa, 12H, CH<sub>arom</sub>), 6.77 (sa, 6H, CH<sub>arom</sub>), 6.41 (sa, 6H, CH<sub>arom</sub>), 5.73 (sa, 6H, CHO), 4.39 (sa, 6H, CHN), 3.55 (sa, 12H, CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (100.61 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, t.a.):** δ 164.2 (s, C<sup>2'</sup>), 144.9 (s, C<sup>2,6</sup>), 140.8 (s, C<sup>4</sup>), 140.0, 139.4 (2s, C<sub>arom</sub>), 129.1 (s, CH<sub>arom</sub>), 128.8 (s, C<sup>3,5</sup>), 127.9, 125.7, 125.2 (3s, CH<sub>arom</sub>), 86.3 (s, CHO), 76.2 (s, CHN), 39.4 (s, CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>19</sup>F RMN (282.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a.):** δ -73.8 (d, J<sub>F-P</sub> = 713.5 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (121.5 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, t.a.):** δ -144.3 (sp, J<sub>P-F</sub> = 713.5 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

**Análisis elemental teórico (%):** Calculado para C<sub>75</sub>H<sub>57</sub>N<sub>9</sub>Ag<sub>2</sub>F<sub>12</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>: C (53,43), H (3,41), N (7,48). **Análisis elemental encontrado (%):** C (53.42), H (3.66), N (7.08).



### 3.3.3. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ag}_2(\text{}^i\text{Pr-pybox})_2][\text{PF}_6]_2$ (3).

Se añade  ${}^i\text{Pr-pybox}$  (0.038 g, 0.119 mmol) sobre una suspensión de  $\text{AgPF}_6$  (0.030 g, 0.119 mmol) en 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La mezcla adquiere un color amarillento. Se agita durante 1 hora a temperatura ambiente en ausencia de luz y, a continuación, 1 hora con luz. La suspensión se filtra con cánula y la disolución se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 2 mL. La adición de 20 mL de éter dietílico origina la aparición de un precipitado de color crema. La disolución sobrenadante se decanta y el sólido se lava con éter dietílico (3 x 10 mL). El sólido se seca a presión reducida. Los espectros de RMN se han registrado a temperatura ambiente en  $\text{CDCl}_3$  o acetona- $\text{d}_6$ .

---

#### (3) $[\text{Ag}_2(\text{}^i\text{Pr-pybox})_2][\text{PF}_6]_2$

---

**Fórmula Molecular:**  $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{Ag}_2\text{F}_{12}\text{O}_4\text{P}_2$

**Peso molecular:** 1108,43 g/mol

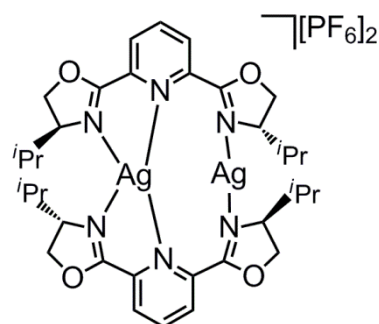
**Rendimiento:** 50 %

**Color:** Crema

**Conductividad molar (acetona):**  $258 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ .

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 830 mf ( $\text{PF}_6^-$ ).

**${}^1\text{H}$  RMN (400.13 MHz, acetona- $\text{d}_6$ , t.a.):**  $\delta$  8.57 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz, 2H,  $\text{H}^4 \text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ), 8.46 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{H}^{3,5} \text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ), 5.04 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.73 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.37 (m, 4H,  $\text{CH}^i\text{Pr}$ ), 1.90 (m, 4H,  $\text{CHMe}_2$ ), 0.92 (d, 12H,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 0.87 (d, 12H,  $J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ) ppm.



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (100.61 MHz, acetona- $\text{d}_6$ , t.a.):  $\delta$  166.4 (s,  $\text{C}^{2'}$ ), 144.0 (s,  $\text{C}^{2,6}$ ), 141.8 (s,  $\text{C}^4$ ), 128.3 (s,  $\text{C}^{3,5}$ ), 73.4 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 71.1 (s,  $\text{CH}^i\text{Pr}$ ), 31.5 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 17.7, 16.6 (2s,  $\text{CHMe}_2$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , t.a.):  $\delta$  -144.6 (sp,  $J_{\text{P-F}} = 714.2$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

**Análisis elemental teórico (%)**: Calculado para:  $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{Ag}_2\text{F}_{12}\text{O}_4\text{P}_2$ : C (36,84), H (4,18), N (7,58). **Análisis elemental encontrado (%)**: C (36.79), H (4.22), N (7.37).

### 3.3.4. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})(^i\text{Pr-pybox})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (4).

Se añade indano-pybox (0.015 g, 0.039 mmol) e  $^i\text{Pr-pybox}$  (0.012 g, 0.039 mmol) sobre una suspensión de  $\text{AgOTf}$  (0.020 g, 0.078 mmol) en 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La mezcla adquiere un color amarillento-verdoso y se agita durante 1.5 horas en ausencia de luz a temperatura ambiente y, a continuación, 1 hora con luz. La suspensión se filtra con cánula y la disolución se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 2 mL. La adición de 5 mL de éter dietílico y 20 mL de hexano origina la aparición de un precipitado de color crema-blanquecino. La disolución sobrenadante se decanta y el sólido se lava con hexano (3 x 10 mL). El producto se seca a presión reducida. Los espectros de RMN se han registrado a temperatura ambiente en acetona- $\text{d}_6$ .

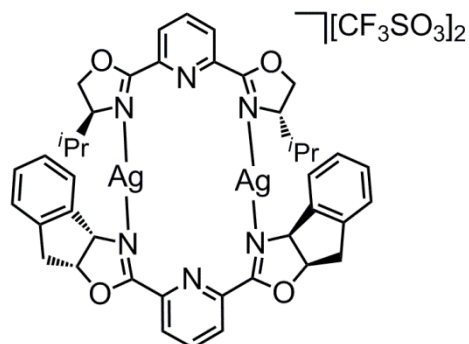
**(4) [Ag<sub>2</sub>(indano-pybox)(<sup>i</sup>Pr-pybox)][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>**

**Fórmula Molecular:** C<sub>44</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>Ag<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>

**Peso molecular:** 1208,69 g/mol

**Rendimiento:** 56 %

**Color:** Crema



**Conductividad molar (acetona):** 219 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 1260 (mf), 1159 (mf), 1029 (f) (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

**<sup>1</sup>H RMN (400.13 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, t.a.):** δ 8.70 – 8.46 (m, 6H, H<sup>3,4,5</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 7.50 – 7.41 (m, 4H, CH<sub>arom</sub>), 7.21 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7.10 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 6.17 (t, J<sub>H-H</sub> = 8.0 Hz, 2H, CHO), 5.98 (d, J<sub>H-H</sub> = 8.8 Hz, 2H, CHN), 4.85 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 – 3.93 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>, CH<sup>i</sup>Pr), 3.80 (dd, J<sub>H-H</sub> = 18.4, 7.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.45 (d, J<sub>H-H</sub> = 18.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.53 (m, 12H, CHMe<sub>2</sub>), 0.14 (sa, 2H, CHMe<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (100.61 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, t.a.):** δ 165.6 (s, C<sup>2'</sup>), 165.4 (s, C<sup>2</sup>), 144.8, 144.2 (2s, C<sup>2,6</sup>), 141.7, 141.5 (2s, C<sup>4</sup>), 140.6, 139.7 (2s, C<sub>arom</sub>), 129.7 (s, CH<sub>arom</sub>), 128.7, 128.5 (2s, C<sup>3,5</sup>), 127.6, 125.8, 125.4 (3s, CH<sub>arom</sub>), 121.3 (c, J<sub>C-F</sub> = 323.0 Hz, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 87.6 (s, CHO), 75.9 (s, CHN), 73.8 (s, OCH<sub>2</sub>), 72.2 (s, CH<sup>i</sup>Pr), 39.3 (s, CH<sub>2</sub>), 31.9 (s, CHMe<sub>2</sub>), 19.3, 17.9 (2s, CHMe<sub>2</sub>) ppm.

**Análisis elemental teórico (%):** Calculado para C<sub>44</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>Ag<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>: C (43,72), H (3,50), N (6,95), S (5,31). **Análisis elemental encontrado (%):** C (44,12), H (3,65), N (6,81), S (4,83).

## **4. CONCLUSIONES**

#### 4. CONCLUSIONES

-Se han sintetizado y caracterizado nuevos complejos catiónicos de plata(I) con los ligandos enantiopuros (*S,S*)-*i*-Pr-pybox y (*1R,2S*)-indano-pybox.

-La caracterización de los complejos  $[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  (**1**),  $[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})_3][\text{X}]_2$  (X =  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (**2a**),  $\text{SbF}_6$  (**2b**)) y  $[\text{Ag}_2(\text{indano-pybox})(^i\text{Pr-pybox})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  (**4**) por difracción de rayos X ha permitido estudiar el efecto de la naturaleza del ligando ((*S,S*)-*i*-Pr-pybox y (*1R,2S*)-indano-pybox) y del contraión ( $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{SbF}_6$ ) en el proceso de cristalización, mediante la comparación de las estructuras obtenidas para **1**, **2a**, **2b** y **4** con la del previamente descrito  $[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)(^i\text{Pr-pybox})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]^{12}$ . También se ha podido determinar la helicidad de los complejos **1** y **4**.

-La caracterización estructural en disolución mediante experimentos de difusión (DOSY) a temperatura variable en **1**, **2a** y **2c**, ha permitido verificar la presencia de equilibrios a temperatura ambiente y la nuclearidad de las especies involucradas en éstos, confirmando que para **2a** y presumiblemente para **2c**, la especie más estable en estado sólido ( $[\text{Ag}_2\text{L}_3][\text{X}]_2$ ) no lo es en disolución. Se ha comprobado la existencia de interacciones entre los fragmentos catiónico y aniónico a diferentes temperaturas y la influencia del contraión en los equilibrios de interconversión de la helicidad entre diastereoisómeros.

-Se ha iniciado el estudio de la actividad catalítica de los nuevos complejos en la síntesis enantioselectiva de aminas propargílicas. Se ha ensayado la síntesis de N-(1,3-difenilprop-2-inil)anilina obteniendo los mejores resultados con el complejo **1** (e.e. = 44 %) y observando una mejor inducción quiral por parte del ligando indano-pybox y el grupo triflato.



## **5. BIBLIOGRAFÍA**

**5. BIBLIOGRAFÍA.**

- <sup>1)</sup> a) P. J. Walsh, M. C. Kozlowski, *Fundamentals of Asymmetric Catalysis*; University Science Books, Sausalito, CA, **2009**; b) *Organo-Transition Metal Chemistry*, J. F. Hartwig, University Science Books, Sausalito, CA, **2009**.
- <sup>2)</sup> a) T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, *10*, 481; b) T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429.
- <sup>3)</sup> T. P. Yoon, E. N. Jacobsen, *Science*, **2003**, *299*, 1691.
- <sup>4)</sup> a) N. Gómez, G. Muller, M. Rocamora, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *769*, 193; b) G. Desimoni, G. Faita, K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3561.
- <sup>5)</sup> a) H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horihata, M. Kando, K. Itoh, *Organometallics* **1989**, *8*, 846; b) H. Nishiyama, M. Kando, K. Itoh, *Organometallics* **1991**, *10*, 500.
- <sup>6)</sup> a) C. Girard, H. B. Kagan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2922; b) P. J. Heard, C. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1083; c) D. Cuervo, J. Díez, M. P. Gamasa, S. García-Granda, J. Gimeno, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4999.
- <sup>7)</sup> a) M. Panera, J. Díez, I. Merino, E. Rubio, M. P. Gamasa, *Inorg Chem.* **2009**, *48*, 11147; b) M. Panera, *Tesis Doctoral* **2010**, Universidad de Oviedo.
- <sup>8)</sup> C. M. Wei, C. J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5638.
- <sup>9)</sup> G. Sekar, A. DattaGupta, V. Singh, *J. Org. Chem.* **1998**, *62*, 2961.
- <sup>10)</sup> R. J. Detz, M. M. E. Delville, H. Hiemstra, J. H. Van Maarseveen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3777.

- <sup>11)</sup> J. X. Ji, J. Wu, A. S. C. Chan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2005**, *102*, 11196.
- <sup>12)</sup> E. Bayón, *Tesis de Licenciatura* **2012**, Universidad de Oviedo.
- <sup>13)</sup> a) A. Corna, I. Domínguez, A. Doménech, V. Fornés, C. J. Gómez García, T. Ródenas, M. J. Sabater, *J. Catal.* **2009**, *265*, 238; b) A. B. Kazi, G. D. Jones, D. A. Vicic, *Organometallics*, **2005**, *24*, 6051.
- <sup>14)</sup> C. Provent, S. Hewage, G. Brand, G. Bernardinelli, L. J. Charbonnière, A. F. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1287; b) C. Provent, E. Rivara-Minten, S. Hewage, G. Brunner, A. F. Williams, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3487.
- <sup>15)</sup> Y. Wang, K. Zheng, R. Hong, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4096.
- <sup>16)</sup> a) P. Paredes, J. Díez, M. P. Gamasa, *Organometallics* **2008**, *27*, 2597; b) D. Cuervo, M. P. Gamasa, J. Gimeno, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 425.
- <sup>17)</sup> *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, K. Nakamoto, Part B, 6<sup>th</sup> ed. **2009**, Wiley.
- <sup>18)</sup> W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 8.
- <sup>19)</sup> B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echevarría, E. Cremades, F. Barragán, S. Álvarez. *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
- <sup>20)</sup> A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- <sup>21)</sup> a) A. Stephenson, M. D. Ward, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3605; b) E. Barreiro, J. S. Casas, M. D. Couce, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, A. Sánchez, J. Sordo, E. M. Vázquez-López. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 5916; c) K. Singh, J. R. Long, P. Stavropoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2942.

- <sup>22)</sup> a) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2005; b) C. Mazet, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4308.
- <sup>23)</sup> C. S. Johnson, Jr, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, 34, 203.
- <sup>24)</sup> M. Valentini, P. S. Pregosin, H. Rügger, *Organometallics* **2000**, 19, 2551.
- <sup>25)</sup> K. F. Morris, C. S. Johnson Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3139.
- <sup>26)</sup> a) H. Barjat, G. A. Morris, S. Smart, A. G. Swanson, S. C. R. Williams, *J. Magn. Reson. Ser. B.* **1995**, 108, 170; b) G. S. Kapur, M. Findeisen, S. Berger, *Fuel* **2000**, 79, 1347; c) M. Politi, P. Groves, M. I. Chávez, F. J. Cañada, J. Jiménez-Barbero, *Carbohydr. Res.* **2006**, 341, 84; d) L. Allouche, A. Marquis, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 7520.
- <sup>27)</sup> a) G. S. Kapur, E. J. Cabrita, S. Berger, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 7181; b) E. J. Cabrita, S. Berger, *Magn. Reson. Chem.* **2001**, 39, S142.
- <sup>28)</sup> a) E. J. Cabrita, S. Berger, P. Bräuer, J. Kärger, *J. Magn. Reson.* **2002**, 157, 124; b) E. J. Cabrita, S. Berger, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, 40, S122.
- <sup>29)</sup> a) I. Keresztes, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10228; b) S. Viel, L. Mannina, A. Segre, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 2515.
- <sup>30)</sup> Y. H. Zhao, M. H. Abraham, M. H. Zissimos, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7368.
- <sup>31)</sup> a) J. A. Porco, F. J. Schoenen, T. J. Stout, J. Clardy, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7410; b) K. C. Nicolaou, C.-K. Hwang, A. L. Smith, S. V. Wendeborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7416.
- <sup>32)</sup> Síntesis de  $\beta$ -lactamas: M. Shibasaki, Y. Ishida, G. Iwasaki, T. Iimori, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3488; b) Síntesis de inhibidores de transporte de serotonina y norepinefrina:

A. Hoepfing, K. M. Johnson, C. George, J. Flippen-Anderson, A. P. Kozikowski, *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 2064.

<sup>33)</sup> C. Swithenbank, P. J. McNulty, K. L. Viste, *J. Agric. Food Chem.* **1971**, *19*, 417.

<sup>34)</sup> a) C. Wei, Z. Li, C.-J. Li, *Synlett.* **2004**, *9*, 1472; b) L. Zani, C. Bolm, *Chem. Commun.* **2006**, *8*, 4263.

<sup>35)</sup> a) C. Koradin, K. Polborn, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 14; b) C. Koradin, K. Polborn, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2797.

<sup>36)</sup> K. Balaman, R. Vasanthan, V. Kesavan, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 3613.

<sup>37)</sup> Bisai, V. K. Singh, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2405.

<sup>38)</sup> a) C. Wei, Z. Li, C.-J. Li, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4473; b) J.-X. Ji, T. T.-L. Au-Yeung, J. Wu, C. W. Yip, A. S. C. Chan, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 42; c) X. Yao, C.-J. Li, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4395; d) H. M. Wisniewska, E. R. Jarvo, *Chem. Sci.* **2010**, *2*, 807.

<sup>39)</sup> *Purification of Laboratory Chemicals*, D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, 5<sup>a</sup> Ed., Butterworth-Heinemann, **2003**.

<sup>40)</sup> M. Jiang, S. Dalgarno, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, T. P. Kee, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2151; b) I. W. Davies, L. Gerena, N. Lu, R. D. Larsen, P. J. Reider, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9629.

## **6. APÉNDICE**

**TABLA A: DATOS CRISTALOGRAFICOS PARA EL COMPLEJO  
[Ag<sub>2</sub>(indano-pybox)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (1).**

Fórmula empírica	C <sub>52</sub> H <sub>38</sub> N <sub>6</sub> Ag <sub>2</sub> F <sub>6</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	
Peso molecular (g/mol)	1300.74	
Temperatura (K)	100(2)	
Radiación (Å)	1.5418	
Sistema cristalino	Ortorrómbico	
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Dimensiones de la celda unidad (Å, °)	a = 12.8183(2) Å	α = 90°.
	b = 16.1215(2) Å	β = 90°.
	c = 23.4147(4) Å	γ = 90°.
Volumen	4838.65(13) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidad calculada (mg/m <sup>3</sup> )	1.786	
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	8.110	
F(000)	2608	
Dimensiones del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.121x 0.095 x 0.046	
Rango de toma de datos (°)	3.93 < θ < 69.46	
Índice de rangos	-15 ≤ h ≤ 5, -16 ≤ k ≤ 19, -28 ≤ l ≤ 26	
Reflexiones medidas	20406	
Reflexiones independientes	8865 [R(int) = 0.0378]	
Complejidad a θ <sub>max</sub> (%)	98.5	
Número de parámetros / restricciones	703 / 0	
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0348, wR <sub>2</sub> = 0.0790	
Índices R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.0404, wR <sub>2</sub> = 0.0829	
Parámetro de configuración absoluta	-0.024(5)	

**TABLA B: DATOS CRISTALOGRAFICOS PARA EL COMPLEJO [Ag<sub>2</sub>(indano-pybox)<sub>3</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (2a).**

Fórmula empírica	C <sub>78</sub> H <sub>59</sub> Ag <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>9</sub> O <sub>12</sub> S <sub>2</sub>	
Peso molecular (g/mol)	1779.10	
Temperatura	150(2)	
Radiación (Å)	1.5418	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub>	
Dimensiones de la celda unidad (Å, °)	a = 13.6217(5) Å	α = 90°.
	b = 21.2392(8) Å	β = 117.097 (5)°.
	c = 13.9381 (6) Å	γ = 90°.
Volumen	3589.9 Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidad calculada (mg/m <sup>3</sup> )	1.646	
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	6.355	
F(000)	1800	
Dimensiones del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.216 x 0.087 x 0.048	
Rango de toma de datos (°)	3.56 < θ < 74.42	
Índice de rangos	-16 ≤ h ≤ 12, -26 ≤ k ≤ 26, -16 ≤ l ≤ 17	
Reflexiones medidas	27045	
Reflexiones independientes	13840 [R(int) = 0.0409]	
Compleitud a θ <sub>max</sub> (%)	97.8	
Número de parámetros / restricciones	989 / 16	
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0686, wR <sub>2</sub> = 0.1864	
Índices R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.0865, wR <sub>2</sub> = 0.2084	
Parámetro de configuración absoluta	0.001(11)	



**TABLA C: DATOS CRISTALOGRAFICOS PARA EL COMPLEJO  
[Ag<sub>2</sub>(indano-pybox)<sub>3</sub>][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (2b).**

Fórmula Empírica	C <sub>76</sub> H <sub>59</sub> Ag <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>12</sub> N <sub>9</sub> O <sub>6</sub> Sb <sub>2</sub>	
Peso molecular (g/mol)	1952.46	
Temperatura	150(2)	
Radiación (Å)	1.5418	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub>	
Dimensiones de la celda unidad (Å, °)	a = 13.7551(9) Å	α = 90°.
	b = 21.2733(9) Å	β = 116.471(8)°.
	c = 13.9694(8) Å	γ = 90°.
Volumen	3659.1(4) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidad calculada (mg/m <sup>3</sup> )	1.772	
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	11.484	
F(000)	1928	
Dimensiones del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.053 x 0.024 x 0.014	
Rango de toma de datos (°)	3.59 < θ < 74.79	
Índice de rangos	-15 ≤ h ≤ 14, -25 ≤ k ≤ 18, -17 ≤ l ≤ 16	
Reflexiones medidas	13619	
Reflexiones independientes	9391 [R(int) = 0.0432]	
Complejidad a θ <sub>max</sub> (%)	94.8	
Número de parámetros / restricciones	970 / 22	
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0774, wR <sub>2</sub> = 0.2223	
Índices R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.0851, wR <sub>2</sub> = 0.2307	
Parámetro de configuración absoluta	0.047(14)	

**TABLA D: DATOS CRISTALOGRAFICOS PARA EL COMPLEJO [Ag<sub>2</sub>(indano-pybox)(<sup>i</sup>Pr-pybox)][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (4).**

Fórmula empírica	C <sub>44</sub> H <sub>42</sub> Ag <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	
Peso molecular (g/mol)	1208.70	
Temperatura	123(2) K	
Radiación (Å)	1.5418 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub>	
Dimensiones de la celda unidad (Å, °)	a = 18.8039(3) Å	α = 90°.
	b = 12.5654 (1) Å	β = 111.442(2)°.
	c = 21.0568(3) Å	γ = 90°.
Volumen	4630.92(11) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidad calculada (mg/m <sup>3</sup> )	1.734	
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	8.412	
F(000)	2432	
Dimensiones del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.144 x 0.105 x 0.04	
Rango de toma de datos (°)	3.95 < θ < 74.63	
Índice de rangos	-23 ≤ h ≤ 23, -15 ≤ k ≤ 15, -26 ≤ l ≤ 25	
Reflexiones medidas	37484	
Reflexiones independientes	18384 [R(int) = 0.0490]	
Compleitud a θ <sub>max</sub> (%)	98.2	
Número de parámetros / restricciones	1263 / 49	
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0548, wR <sub>2</sub> = 0.1387	
Índices R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.0664, wR <sub>2</sub> = 0.1506	
Parámetro de configuración absoluta	-0.022(7)	