



Universidad
de Alcalá

COMPLEJOS METÁLICOS NHC HIDROSOLUBLES DERIVADOS DE IMIDAZOLES SUSTITUIDOS CON 1,3,5-TRIAZAADAMANT-7-ILO

Máster Universitario en Química para
la Sostenibilidad y Energía

Presentado por:
D^a IRENE PEÑAS FUERTES

Tutor:
Dr. JUAN CARLOS FLORES SERRANO

Alcalá de Henares, a 14 de julio de 2022

Gracias a mi tutor,
mi doctorando y la técnico
por todo el apoyo.

A mi familia.

RESUMEN

Los ligandos carbeno N-heterocíclicos (NHCs), son objeto de interés debido a sus propiedades estero-electrónicas y su versatilidad para formar complejos NHC de metales de transición de elevada estabilidad que, por ejemplo, tienen aplicación como catalizadores que operan en fase homogénea en numerosas reacciones.

En este trabajo de fin de máster, se han aprovechado estas características para sintetizar complejos NHC con metales de transición del grupo 11 (Cu, Ag, Au) haciendo uso de ligandos imidazólicos sustituidos con 1,3,5-triazaadamantilo, sintetizados en trabajos previos y ahora mejor caracterizados, relacionados con el carbeno de Arduengo y con la PTA, el primer ligando carbeno estable aislado y un fosfano soluble en agua, respectivamente. Además de la síntesis, de ellos se han estudiado sus comportamientos químicos y espectroscópicos, con el objetivo final de obtener una nueva familia de ligandos y complejos hidrosolubles como potenciales catalizadores más respetuosos con el medio ambiente que puedan usarse en fase acuosa y que puedan ser reciclados o recuperados fácilmente.

Palabras clave: carbeno N-heterocíclico (NHC); ligandos voluminosos hidrosolubles; complejos NHC; 1,3,5-triazaadamant-7-ilo; metal de transición; grupo 11; Ag; Cu; Au.

ABSTRACT

N-heterocyclic carbene ligands (NHCs) are of interest due to their stereo-electronic properties and their versatility to form NHC transition metal complexes of high stability, which, for instance, have been found useful as catalysts operating in homogeneous phase in a wide range of chemical transformations.

For this master's thesis, we have taken advantage of these characteristics to synthesize NHC complexes with transition metals of group 11 (Cu, Ag, Au) using imidazole ligands substituted with 1,3,5-triazaadamantyl, that have been synthesized in a previous work and better characterized here, related to Arduengo's carbene and PTA, the first stable isolated carbene and a water-soluble phosphane, respectively. In addition to the syntheses, their chemical and spectroscopic behaviors have been studied, with the ultimate goal of obtaining a new family of ligands, and water-soluble complexes as potential catalysts that are more environmentally friendly, suitable to be used in the aqueous phase and to be easily recycled or recovered.

Keywords: N-heterocyclic carbene (NHC); bulky and water-soluble ligands; NHC complexes; 1,3,5-triazaadamant-7-yl; transition metal; group 11; Ag; Cu; Au.

Abreviaturas

Å	Amstrong
AcO ⁻	acetato
ACOEt	acetato de etilo
DMSO	dimetilsulfóxido
EtOH	etanol
equiv	equivalente químico
h	horas
IMes	N,N'-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilideno
Imz	imidazol
MeOH	metanol
Mes	mesitilo
MS	espectrometría de masas
NHC	carbeno N-heterocíclico
ppm	partes por millón
RMN	resonancia magnética nuclear
t.a.	temperatura ambiente
TAAAd	trizaadamantilo
tht	tetrahidrotiofeno
δ	desplazamiento químico (RMN)

ÍNDICE

1.	MATERIALES Y MÉTODOS	11
1.1.	Procedimiento general.....	11
1.2.	Productos de partida	12
1.3.	Técnicas instrumentales	12
1.4.	Síntesis	13
1.4.1.	Síntesis de Cloruro de N,N'-di(1,3,5-triazaadamant-7-il)imidazolio (1)....	13
1.4.2.	Síntesis del Complejo [AgCl(IAdTA)] (2).....	15
1.4.3.	Síntesis del Complejo [CuCl(IAdTA)] por transmetalación (3).....	16
1.4.4.	Complejo [AuCl(IAdTA)] (4).....	17
2.	DISCUSIÓN Y RESULTADOS.....	18
3.	CONCLUSIONES	25
4.	BIBLIOGRAFÍA.....	26

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En las últimas décadas, los carbenos N-heterocíclicos (NHC) se han empleado con éxito como ligandos auxiliares en síntesis orgánica mediante catálisis homogénea basada tanto en metales de transición como en organocatálisis. Presentan gran versatilidad para enlazar a diferentes metales de transición, a los que brinda protección estérica, así como enormes posibilidades de modificación de su estructura, influyendo tanto en su estabilidad como en su solubilidad. Su alta demanda estérica y fuerte carácter dador σ , permiten mejoras drásticas en los resultados en algunos procesos catalíticos e incluso el descubrimiento de reacciones que no son posibles utilizando otros ligandos auxiliares, justificando así la atención que vienen recibiendo de la comunidad científica.^[1,2]

La existencia de NHCs estables fue planteada por Wanzlick *et al.* a principios de la década de 1960^[3] y apoyada alrededor de 1970 por los primeros informes de Öfele y Wanzlick sobre complejos metálicos de transición que contienen ligandos NHC.^[4] Sin embargo, no se había conseguido aislar ningún diaminocarbeno sin tendencia a dimerizar, es decir, con una estabilidad relativamente alta, hasta el trabajo realizado por Arduengo *et al.* en 1991 en el que se obtuvo el primer carbeno cristalino estable (*Figura 1a*).^[5,6]

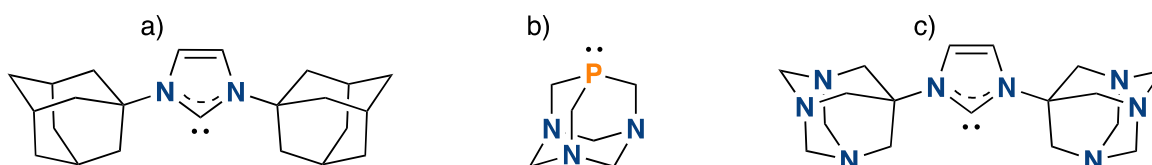


Figura 1. a) Primer carbeno NHC aislado: 1,3-di(adamantil)imidazol-2-ilideno (IAd). b) fosfano PTA hidrosoluble. c) Ligando IAdTA, usado en este trabajo.

Desde este hito de Arduengo, se han estado investigando, cada vez más, los carbenos N-heterocíclicos para dejar de considerarlos únicamente como “una alternativa emergente a las omnipresentes fosfinas ” en catálisis basada en metales de transición y empezar a verlos como una nueva familia de ligandos bien integrados y definidos en catálisis.^[6] Desde los primeros estudios realizados como curiosidades académicas, los carbenos NHC se encuentran, hoy en día, entre las herramientas más poderosas en química sintética, con numerosas aplicaciones en procesos comercialmente importantes como transformaciones organometálicas de acoplamiento cruzado, metátesis de olefinas o reacciones de hidrofuncionalización.^[7,8,9] Más recientemente también se han utilizado en organocatálisis con mucho éxito, en un terreno

en el que predominan los carbenos a base de derivados tiazolio, imidazolio y triazolio.^[10]

Estos carbenos se caracterizan por ser especies neutras, de carácter nucleófilo y que contienen un átomo de carbono divalente con seis electrones de valencia, de los que, dos son un par de electrones libres que tienen la posibilidad de hallarse en un mismo orbital con espines antiparalelos (estado singlete) o en orbitales distintos con el mismo espín (estado triplete). Los NHC se definen como compuestos heterocíclicos que contienen un carbono carbénico con esa naturaleza y al menos un átomo de nitrógeno en la estructura del anillo.^[6,7]

El primer NHC estable aislado, el de Arduengo, tiene un anillo imidazol-2-ilideno y dos voluminosos grupos adamantilo como N-sustituyentes (*Figura 1a*) que desempeñan un papel clave en la protección estérica del NHC, desfavoreciendo así el equilibrio de su dimerización y contribuyendo a la estabilidad cinética de la especie libre, en contraposición con la idea tradicional que considera a los carbenos únicamente como especies intermedias muy reactivas e inestables por motivos estéricos (insaturación coordinativa) y electrónicos (octeto incompleto).^[7,11]

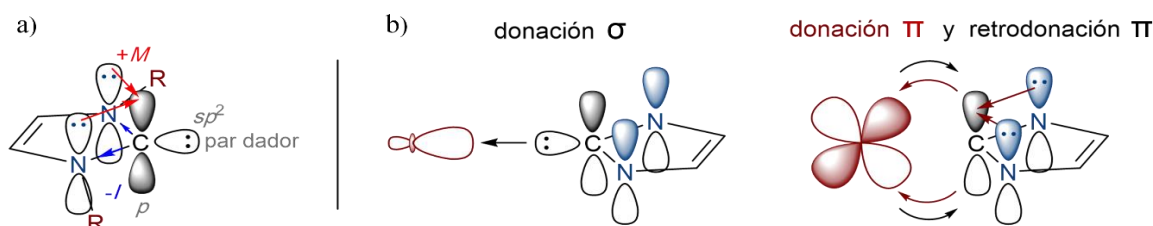


Figura 2. a) Interacciones electrónicas que estabilizan un carbeno imidazólico,^[7]. b) Los orbitales frontera en las tres contribuciones electrónicas al enlace NHC-M.^[6]

Además del factor estérico ya mencionado, los carbenos NHC imidazólicos como el de Arduengo presentan factores electrónicos que estabilizan el carbono carbénico, como lo son el carácter σ -aceptor de los átomos de nitrógeno (efecto inductivo) y el carácter π -dador (mesomérico), representados en la *Figura 2a*.^[6,7] También cabe destacar las interacciones σ y π entre el NHC imidazólico y el metal (*Figura 2b*) que le confieren un carácter robusto al enlace metálico. El interés por los ligandos y complejos de este tipo no solo reside en la estabilidad electrónica y robustez del enlace, sino que también está en la fácil modificabilidad que estas estructuras presentan, principalmente de los sustituyentes unidos a los nitrógenos que afectan a las propiedades del ligando, tanto electrónicas como estéricas.^[6]

Los procesos catalizados por metales de transición se han convertido en algunas de las

herramientas más importantes para la síntesis de nuevos productos en química fina, incluidos los productos farmacéuticos. Debido a su versatilidad química y topológica, los carbenos N-heterocíclicos (NHC) han surgido como un grupo de materiales prometedores para el diseño de una amplia variedad de complejos altamente activos.^[12,13] Los complejos NHC-metal se han utilizado eficazmente como catalizadores para transformaciones orgánicas como la hidrosililación, la metátesis de alquenos, la hidroformilación, la copolimerización, las reacciones de acoplamiento C-C y C-N, la hidrogenación y las transformaciones asimétricas.^[12]

Los derivados de plata(I) se encuentran entre los complejos más estudiados, especialmente debido a su uso como reactivos de transferencia de carbeno, en procesos de transmetalación para preparar complejos de Au(I), Rh(I), Rh(III), Pd(II), Cu(I), Cu(II), Ru(II), Ru(III), Ru(IV), Ni(II), Pt(II), etc.^[12] El primer complejo Ag(I)-NHC bien caracterizado fue sintetizado por el grupo de Arduengo en 1993, utilizando NHC libre y sal básica de plata(I), AgOTf, mediante la desprotonación de sales de imidazolio, en lo que tras la introducción del método de Lin usando Ag₂O se convertiría en una ruta muy generalizada y sin la necesidad de condiciones estrictamente anaeróbicas.^[14,15,16] Los complejos de plata, además de su utilidad para transferir carbeno, tienen aplicaciones en medicina, en la preparación de nanomateriales, cristales líquidos, catálisis orgánica y catálisis en fase acuosa.^[14,17,18]

Moviéndonos en el grupo 11, se puede decir que el desarrollo espectacular de la catálisis del oro ha conllevado un gran interés por el diseño de numerosos complejos de oro(I) de fórmula general [AuX(NHC)], con sustituyentes voluminosos en los ligandos NHC y que son precursores de especies activas en diferentes reacciones catalíticas. Además, se ha descrito la utilidad de ciertos complejos de Au-NHC en distintos campos por su propiedades biomédicas y luminiscentes.^[13,19] Por otro lado, durante los últimos años ha aumentado la atención por el desarrollo de sistemas catalíticos basados en metales más abundantes y accesibles, como el hierro y el cobre.^[20] En este contexto, especies de cobre del tipo [Cu(X)(NHC)] (X = Cl, Br, I) han demostrado ser catalizadores eficientes para varias transformaciones, como la carboxilación de sustratos usando CO₂ (X = ^tBuO),^[21] la reducción de compuestos carbonílicos, la hidrosililación o la cicloadición [3+2] de alquinos y azidas.^[20] Hoy en día, este tipo de complejos NHC de Cu(I) se usan ampliamente con fines catalíticos, pero también son atractivos como agentes de transferencia de carbeno.^[22]

La suposición de que "el agua no es un disolvente adecuado para la química organometálica",

que estaba muy extendida hace unas décadas, ahora se reconoce como limitada. Sin embargo, incluso para complejos descubiertos recientemente, como los carbenos metálicos *N*-heterocíclicos, la gran mayoría de sus preparaciones se describen en condiciones estrictamente anhidras.^[22] Por otro lado, también se han publicado una gran variedad de aportaciones sobre estructuras hidrosolubles, en las que se inspira el precursor de ligando utilizado en este trabajo (*Figura 1c*), que permiten aprovecharse de las múltiples ventajas que implica el uso de agua como disolvente (*e.g.*, reactividad y selectividad mejoradas, condiciones de reacción más suaves y controlables, separación o recuperación del catalizador más sencilla).^[23] Un ejemplo bien conocido es el caso del fosfano 1,3,5-triaza-7-fosfoadamantano (PTA; *Figura 1b*), ligando que, junto con sus derivados, se han utilizado para formar una gran cantidad de complejos de metales de transición que, por ejemplo, sirven para catalizar en fase acuosa reacciones quimioselectivas como la hidrogenación de olefinas, aldehídos y cetonas.^[24, 25] También cabe mencionar diversas aportaciones que se han realizado, desde 2012, por el grupo de investigación en el que se ha realizado este trabajo, en la síntesis de complejos metálicos (o nanopartículas) estabilizados con ligandos imidazólicos NHC hidrosolubles, de los que se ha comprobado que son catalizadores muy productivos y selectivos en distintas reacciones llevadas a cabo en agua, además de haber demostrado que son recuperables por simple separación bifásica de los productos catalíticos.^[26]

Teniendo ahora un auge la química organometálica en medio acuoso, el objetivo de este proyecto ha sido explorar la posibilidad de formar complejos con metales del grupo 11 utilizando una sal de imidazolio precursora del ligando IAdTA (*Figura 1c*) híbrido entre IAd y PTA, sintetizada en el trabajo anterior, que ahora hemos conseguido caracterizar con mayor detalle. Se pretende aprovechar la ventajosa y fácil modificabilidad de este tipo de ligandos NHC variando los precursores de azolio para obtener entidades precarbénicas adecuadas para unir diversos metales y así iniciar la construcción de una biblioteca de complejos caracterizados por su diversidad estructural, con el objetivo futuro de realizar, en la medida de lo posible, un estudio de relación estructura-reactividad.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Procedimiento general

Todos los reactivos comerciales se utilizaron como se recibieron de las correspondientes casas comerciales. Las reacciones se realizaron en campana de extracción de gases, al aire, salvo

que se indique lo contrario, en cuyo caso se trataría de condiciones con atmósfera inerte utilizando línea de vacío-argón (gas UN-45, O₂ y H₂O < 3 ppm, Abelló-Linde) y técnicas de Schlenk.

Los disolventes deuterados utilizados en RMN se han mantenido bajo atmósfera inerte, con tamices moleculares (poro 4 Å). El diclorometano convencional utilizado se ha secado con hidruro de calcio y destilado previamente a su uso.

3.2. Productos de partida

Tabla 1. Listado de productos comerciales utilizados.

Producto	Riqueza	Número CAS	Casa Comercial
acetato de amonio	99%	631-61-8	Scharlab
acetato de plata	99%	563-63-3	Alfa Aesar
acetona	99,9%	67-64-1	Scharlab
acetona-d ₆	99,8%	666-52-4	Euriso-Top
ácido acético	>99%	64-19-7	Panreac
agua deuterada	99,97%	7789-20-0	Euriso-Top
carbonato de potasio	99%	584-08-7	Sigma-Aldrich
cloroformo-d	99,8%	865-49-6	Euriso-Top
cloruro de cobre(I)	99%	7758-89-6	Cymit
diclorometano	99%	75-09-2	Scharlab
dimetilsulfóxido	>99,8%	67-68-5	Scharlab
dmsó-d ₆	99,5%	2206-27-1	Sigma-Aldrich
formaldehído	37% _{aq}	50-00-0	Sigma-Aldrich
glioxal	40% _{aq}	107-22-2	Alfa Aesar
metanol	99%	67-56-1	Scharlab
óxido de plata(I)	>99%	20667-12-3	Alfa Aesar

3.3. Técnicas instrumentales

Los espectros obtenidos de RMN ¹H y ¹³C {¹H} se han realizado en los equipos Varian, Unity Plus-300 MHz y Mercury Plus-300 MHz, o en un Varian Innova-500 MHz del Centro de Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de la Universidad de Alcalá. Todos los ensayos se registraron a una temperatura de 25 °C, a excepción de los ensayos a temperatura variable (máx 80 °C). Los desplazamientos químicos se expresan en ppm con respecto al tetrametilsilano (TMS), tomando como referencia interna la señal residual de ¹³C o ¹H de los disolventes deuterados (dmsó-d₆, ¹H: δ 2,50 y ¹³C: δ 39,52; D₂O, ¹H: δ 4,79; CD₃OD, ¹H: δ

3,31 y ^{13}C : δ 49,00; CD_2Cl_2 , ^1H : δ 5,32 y ^{13}C : δ 53,84). Las constantes de acoplamiento (J) se expresan en Hercios (Hz). Los espectros a temperatura variable fueron realizados por el Dr. Antonio Salgado Serrano y los bidimensionales (HMBC y HSQC) por el Dr. Román Andrés Herranz.

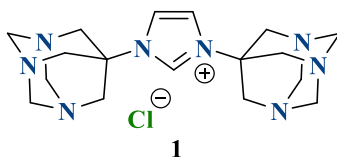
Los análisis elementales de los ligandos sintetizados fueron realizados en el Centro de Espectrometría de Masas, Análisis Elemental y Técnicas Asociadas de la Universidad de Alcalá en un analizador Perkin Elmer EA2400 por la técnico responsable, Esther Sánchez Barajas.

Las determinaciones por espectrometría de masas fueron realizadas por la técnica ESI/TOF en el Centro de Espectrometría de Masas, Análisis Elemental y Técnicas Asociadas de la Universidad de Alcalá en un espectrómetro Agilent LC/MS-TOF 6210 de flujo 0,4 mL/min por el técnico responsable, José M^a Arribas Bricio.

Los datos cristalográficos del compuesto **1** se obtuvieron mediante difracción de rayos X de monocristal en el centro de Espectrometría de Masas, Análisis Elemental y Técnicas Asociadas de la Universidad de Alcalá en un difractómetro Bruker-Nonius Kappa CCD con detector de área, en el que se utilizó una radiación $\text{K}\alpha$ de Mo ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$), por la Dra. Pilar Gómez Sal. El cristal se protegió de la atmósfera con un recubrimiento de aceite. Se trabajó a una temperatura de 200 K bajo una corriente de N_2 . La resolución de la estructura cristalinosa se llevó a cabo mediante el conjunto de programas WINGX por métodos directos (SHELXS-97) y refinado por mínimos cuadrados para F^2 empleando el programa SHELXL97, por el Dr. Avelino Martín Alonso.

3.4. Síntesis

3.4.1. Síntesis de Cloruro de N,N'-di(1,3,5-triazaadamant-7-il)imidazolio (**1**)^[27]



Se prepara una disolución de 1,3,5-triazaadamant-7-ilamina (0,50 g, 3,2 mmol) y ácido acético (0,50 mL, 8,7 mmol) al aire en un Schlenk de 25 mL y se mantiene con agitación en un baño de aceite a 60 °C durante 5 min. En un matraz de 25 mL, se añade glioxal al 40% en H_2O (0,19 mL, 1,6 mmol), formaldehído al 37% en H_2O (0,12 mL, 1,6 mmol) y ácido acético

(0,50 mL, 8,7 mmol), que también se calienta y agita en el baño de aceite durante 5 min. A continuación, se vierte el contenido del matraz sobre el contenido del Schlenk, se arrastra desde el matraz con otros 0,50 mL de ácido acético y se deja el Schlenk en el baño agitando por un periodo de 15 min. Se produce la aparición de un precipitado anaranjado casi desde el comienzo de la reacción. Una vez transcurrido el periodo de tiempo establecido, se retira el Schlenk del baño de aceite y se procede a evaporar a vacío, en la línea, la mayor cantidad de ácido acético posible. Se redisuelve el compuesto en 1,5 mL de H₂O y se añaden 1,1 equivalentes de HCl (0,30 mL, 3,6 mmol; 37% en H₂O) y se agita la disolución durante 5 min a t.a. A continuación se evapora, de nuevo, el disolvente, se redisuelve el sólido en 10 mL de H₂O y se separan los restos de ácido acético lavando la disolución con AcOEt (3 × 10 mL) en un embudo de decantación. Después se lleva a sequedad en un rotavapor, obteniendo la sal de imidazolio **1** como un sólido aceitoso de color marrón. Se rompe el aceite añadiendo 20 mL etanol y dejándolo en un baño de ultra sonidos durante 5 min, después se evapora el disolvente y finalmente se seca durante 4 h a 140 °C a vacío en un Buchi obteniéndose un sólido blaquesco-anaranjado.

Rendimiento: 6,3 g (17 mol, >98%), C₁₇H₂₇N₈Cl (378,91 g/mol).

Análisis elemental: Calculado (%) C₁₇H₂₇N₈Cl·1/2H₂O: C: 52,64; H: 7,28; N: 28,89. Experimental (%) C: 52,80; H: 7,33; N: 28,33.

RMN ¹H (500 MHz, dms_o-d₆): δ 9,17 (t, ⁴J_{H-H} = 2, 1H, Imz-H²); 8,12 (d, ⁴J_{H-H} = 2, 2H, Imz-H^{4,5}); 4,45 (d, ²J_{H-H} = 13, 6H, CH_{axial}); 4,05 (d, ⁴J_{H-H} = 13, 6H, CH_{ecuatorial}); 3,73 (s, 12H, CCH₂). **RMN ¹H** (300 MHz, D₂O) δ 8,45 (t, ⁴J_{H-H} = 2, 1H, Imz-H²); 7,85 (d, ⁴J_{H-H} = 2, 2H, Imz-H^{4,5}); 4,57 (d, ²J_{H-H} = 13, 6H, CH_{axial}); 4,26 (d, ⁴J_{H-H} = 13, 6H, CH_{ecuatorial}); 3,88 (s, 12H, CCH₂).

RMN ¹³C{¹H} (126 MHz, dms_o-d₆): δ 132,7 (Imz-C²), 119,6 (Imz-C^{4,5}); 72,1 (NCH₂N); 59,3 (CCH₂N); 48,4 (CCH₂N). **RMN ¹³C{¹H}** (126 MHz, D₂O): δ 158,0 (Imz-C²); 115,7 (Imz-C^{4,5}); 54,1 (NCH₂N); 44,6 (CCH₂N); 19,4 (CCH₂N).

MS (ESI⁺/TOF CH₃CN/CH₃OH): m/z 343,2351 [**5** - Cl]⁺, calculado 343,2353.

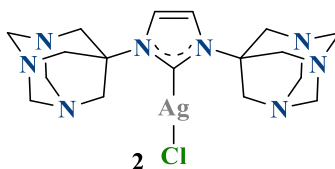
Solubilidad en agua: 0,50 ± 0,05 g/ml

Rayos X:

Tabla 2. Datos Cristalográficos de la sal de imidazolio **1**.

Compuesto: IAdTA·HCl			
Fórmula	C ₁₇ H ₃₅ ClN ₈ O ₄	Z / ρ (g/cm³)	4 / 1,393
Masa molecular	450,98	Tamaño de Cristal (mm³)	0,354 x 0,274 x 0,262
Sistema cristalino	monoclínico	μ (mm⁻¹) / F (000)	0,220 / 968,0
Grupo espacial	C2/c	Rango de Θ (°)	4,206 – 55,02
a (Å)	22,8791(19)	Reflexiones totales	28587
b (Å)	10,9979(9)	Reflexiones ind. / Rint	2452[R _{int} = 0,0471, R _σ =0,0217]
c (Å)	9,3284(7)	Datos/Restric./Parám.	2452 / 0 / 207
α (°)	90	GOF en F²	1,144
β (°)	112,304(3)	R₁ / wR₂ (I > 2σ(I))	R ₁ =0,00438, wR ₂ =0,1102
γ (°)	90	R₁ / wR₂ (totales)	R ₁ =0,00513, wR ₂ =0,1146
V (Å³)	2149,9(3)	Δρ_{min} / max (e⁻ · Å⁻³)	0,38 / -0,21

3.4.2. Síntesis del Complejo [AgCl(IAdTA)] (**2**)



Método a partir de Ag(AcO): Se prepara una disolución bajo atmósfera inerte de **1** (0,10 g, 0,26 mmol) en diclorometano (4 mL) y metanol (2 mL), ambos disolventes secos, en un Schlenk de 50 mL con tamiz molecular (4 Å) y después se añade con un transfer gota a gota sobre una ampolla de 100 mL que contiene Ag(AcO) (0,043 g, 0,26 mmol) y K₂CO₃ (0,090 g, 0,80 mmol), también bajo atmósfera inerte. Transcurridas 24 h de reacción, se evapora el disolvente a vacío y se realizan extracciones con diclorometano seco (4 × 5 mL), usando una cánula-filtro con celite, a otra ampolla de 50 mL. Finalmente se lleva a sequedad el producto extraído a vacío para obtener el compuesto **2** como un polvo ocre.

Método a partir de Ag₂O: Se prepara una disolución bajo atmósfera inerte de **1** (0,10 g, 0,26 mmol) y Ag₂O (0,060 g, 0,26 mmol) en diclorometano (4 mL) y metanol (2 mL) secos en una ampolla de 50 mL con tamiz molecular (4 Å). La reacción se deja a temperatura ambiente y tapado de la luz durante 24 h. Transcurrido este tiempo, se evapora el disolvente a vacío a

sequedad y se extrae el producto con diclorometano seco (4×5 mL). El compuesto **2** se obtiene como un polvo ocre tras evaporar a sequedad el disolvente.

Rendimiento: 85 mg (0,17 mmol, 67%), $C_{17}H_{26}N_8AgCl$ (485,77 g/mol).

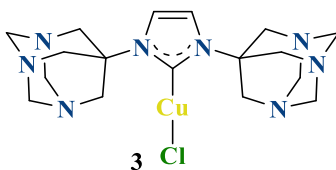
Análisis elemental: Calculado (%) $C_{17}H_{26}N_8AgCl \cdot 1/2H_2O \cdot 1/2CH_2Cl_2$: C: 39,12; H: 5,25; N: 20,86. Experimental (%) C: 39,36; H: 5,27; N: 20,69.

RMN 1H (300 MHz, $dmsO-d_6$): δ 7,67 (s, 2H, Imz- $H^{4,5}$); 4,42 (d, $^2J_{H-H} = 12$, 6H, CH_{axial}); 4,05 (d, $^4J_{H-H} = 12$, 6H, $CH_{ecuatorial}$); 3,87 (s, 12H, CCH_2). **RMN 1H** (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7,11 (s, 2H, Imz- $H^{4,5}$); 4,53 (d, $^2J_{H-H} = 12$, 6H, CH_{axial}); 4,21 (d, $^4J_{H-H} = 12$, 6H, $CH_{ecuatorial}$); 3,97 (s, 12H, CCH_2).

RMN $^{13}C\{^1H\}$ (75 MHz, $dmsO-d_6$): δ 174,6 (Imz- C^2); 118,3 (Imz- $C^{4,5}$); 72,2 (NCH_2N); 61,3 (CCH_2N); 46,8 (CCH_2N).

RMN ^{109}Ag (23.278 MHz, $CDCl_3$, ppm): 679.

3.4.3. Síntesis del Complejo $[CuCl(IAdTA)]$ por transmetalación (**3**)



Se prepara complejo **2** partiendo de **1** (0,10 g, 0,26 mmol) y Ag_2O (0,060 g, 0,26 mmol) como se ha explicado anteriormente y las extracciones en diclorometano se mezclan en otra ampolla de 50 mL con tamiz molecular (4 Å) y $CuCl$ sólido (0,26 g, 0,26 mmol) bajo atmósfera inerte. Se deja la reacción a temperatura ambiente y tapada otras 24 h. Transcurrido este tiempo, se filtra la disolución con cánula-filtro con celite a otra ampolla de 50 mL. Finalmente se lleva a sequedad a vacío para obtener el compuesto **3**, como un polvo blanco.

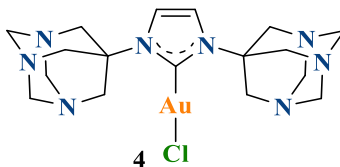
Rendimiento: 70 mg (0,16 mmol, 61%), $C_{17}H_{26}N_8CuCl$ (441,45 g/mol).

Análisis elemental: Calculado (%) $C_{17}H_{26}N_8CuCl \cdot CH_2Cl_2$: C: 41,07; H: 5,36; N: 21,29. Experimental (%) C: 41,05; H: 5,52; N: 20,95.

RMN 1H (300 MHz, $dmsO-d_6$): δ 7,63 (s, 2H, Imz- $H^{4,5}$); 4,43 (d, $^2J_{H-H} = 12$, 6H, CH_{axial}); 4,05 (d, $^4J_{H-H} = 12$, 6H, $CH_{ecuatorial}$); 3,89 (s, 12H, CCH_2).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, dms o - d_6): δ 168,7 (Imz- C^2); 117,9 (Imz- $\text{C}^{4,5}$); 72,2 (NCH $_2$ N); 61,5 (CCH $_2$ N); 46,7 (CCH $_2$ N).

3.4.4. Complejo [AuCl(IAdTA)] (**4**)



Síntesis directa: Se prepara una disolución bajo atmósfera inerte de **1** (0,10 g, 0,26 mmol), [AuCl(tht)] (0,85 g, 0,26 mmol) y K_2CO_3 (0,20 g, 1,4 mmol) en diclorometano (4 mL) y metanol (2 mL) secos en una ampolla de 50 mL con tamiz molecular (4 Å). Tras los primeros diez minutos de reacción, la disolución pasa de un color anaranjado a lila que evoluciona a un tono grisáceo. Tras 24 h de reacción a temperatura ambiente, se evapora a vacío el disolvente y se extrae con diclorometano seco (4 \times 5 mL) filtrando con cánula/celite a otra ampolla de 50 mL bajo atmósfera inerte. El filtrado se lleva a sequedad a vacío para obtener el compuesto **4** como un polvo blanco-amarillento.

Rendimiento: 44 mg, (0,17 mmol, 29%), $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{AuCl}$ (574,87 g/mol).

Síntesis por transmetalación: Se prepara una disolución del agente de transferencia de carbeno **2**, partiendo de **1** (0,10 g, 0,26 mmol) y Ag_2O (0,060 g, 0,26 mmol), como se ha descrito anteriormente. Las extracciones finales del complejo de plata con diclorometano se mezclan en una ampolla de 50 mL con tamiz molecular (4 Å) y [AuCl(tht)] (0,85 g, 0,26 mmol) bajo atmósfera inerte. Se deja la reacción a temperatura ambiente y tapada otras 24 h. Después se transfiere la disolución con cánula/celite a otra ampolla de 50 mL y se lleva a sequedad a vacío, para obtener el compuesto **4** como un polvo blanco-amarillento, que tiende a adoptar un color lila con el paso del tiempo.

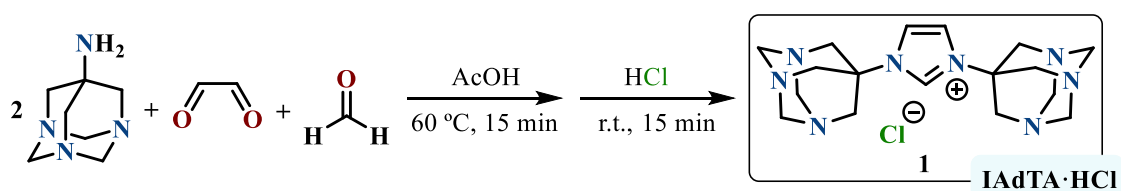
Rendimiento: 96 mg (0,078 mmol, 64%), $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{AuCl}$ (574,87 g/mol).

RMN ^1H (300 MHz, dms o - d_6): δ 7,66 (s, 2H, Imz- $\text{H}^{4,5}$); 4,44 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 13$, 6H, CH $_{\text{axial}}$); 4,02 (d, $^4J_{\text{H-H}} = 13$, 6H, CH $_{\text{ecuatorial}}$); 4,03 (s, 12H, CCH $_2$).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, dms o - d_6): δ 164,0 (Imz- C^2); 118,2 (Imz- $\text{C}^{4,5}$); 72,2 (NCH $_2$ N); 61,0 (CCH $_2$ N); 47,7 (CCH $_2$ N).

4. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

En el trabajo realizado previamente a este proyecto se consiguió sintetizar el cloruro de N,N'-di(1,3,5-triazaadamantan-7-il)imidazolio, como potencial nuevo precursor de ligando carbeno N-heterocíclico soluble en agua, utilizando una adaptación (*Esquema 1*) del procedimiento “one pot” descrito por Baslé y Mauduit.^[28]



Esquema 1. Síntesis general “one pot” de la sal de imidazolio **1**.^[27]

Con este procedimiento ya descrito (*Esquema 1*),^[27] no solo se ha conseguido optimizar la síntesis de la sal de imidazolio **1**, sino que también se ha podido preparar una sal asimétrica, sustituida con un 1,3,5-triazaadamantilo y con un mesitilo, o el imidazol monosustituido con 1,3,5-triazaadamantilo, obtenido en este trabajo, haciendo uso de 1 equiv de 1,3,5-triazaadamantilamina y con 3 equiv de acetato de amonio. Sin embargo, por ahora los ensayos realizados para preparar compuestos asimétricos han resultado no ser lo suficientemente selectivos, formándose productos secundarios en proporción considerable, o con conversiones lejos del 100%, sin haber encontrado, por el momento, los métodos de purificación adecuados para obtener muestras puras. Por este motivo, el grueso de este trabajo lo hemos centrado en el estudio de la actividad de complejación del precursor de ligando IAdTA·HCl (**1**) y en su caracterización.

En cuanto a la caracterización de IAdTA·HCl (**1**) realizada mediante RMN, lo más destacable es el acoplamiento ($^4J_{H-H} = 2$ Hz) que hay entre la señal del protón 2 (9,17 ppm) con la señal de los protones 4 y 5 (8,12 ppm), que evidencia la formación del anillo imidazólico. Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, HMBC y HSQC con los que se caracterizó la sal de imidazolio se adjuntan en el apartado de anexos de esta memoria.

En este trabajo se ha podido obtener la información cristalográfica mostrada en las *Tablas 2* y *3* para la estructura de IAdTA·HCl (**1**) representada en la *Figura 4*. Se lograron obtener monocristales de **1** mediante recristalización por difusión líquido-vapor lenta de etanol a una disolución en agua a temperatura ambiente, que han permitido determinar su estructura cristalina mediante estudios de difracción de rayos X. El precursor de ligando IAdTA·HCl

presenta un grupo espacial $C2/c$ y un grupo puntual C_{2v} , aunque la sal cristaliza con moléculas de agua.

Tabla 3. Selección de distancias y ángulos más relevantes del compuesto IAdTA·HCl (**1**).

Átomos	Distancias (Å)	Átomos	Ángulos (°)
N1 – C1	1,384 (2)	N1 ¹ – C2 – N1	108,4 (2)
N1 – C2	1,3348 (19)	C1 ¹ – C1 – N1	107,18 (9)
N1 – C3	1,473 (2)	C2 – N1 – C1	108,64 (14)
C1 – C1 ¹	1,347 (3)	C1 – N1 – C3	124,96 (14)
C3 – C4	1,540 (2)	C2 – N1 – C3	126,37 (14)
C3 – C8	1,532 (2)	N1 – C3 – C4	110,04 (13)
N2 – C7	1,474 (2)	C8 – C3 – C4	108,82 (13)
N3 – C6	1,478 (2)	N2 – C8 – C3	109,36 (13)
		C5 – N3 – C6	108,66 (13)
		C7 – N2 – C9	108,01 (14)

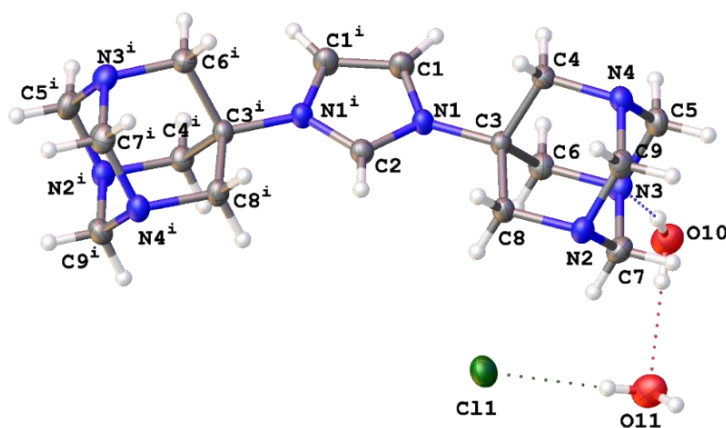
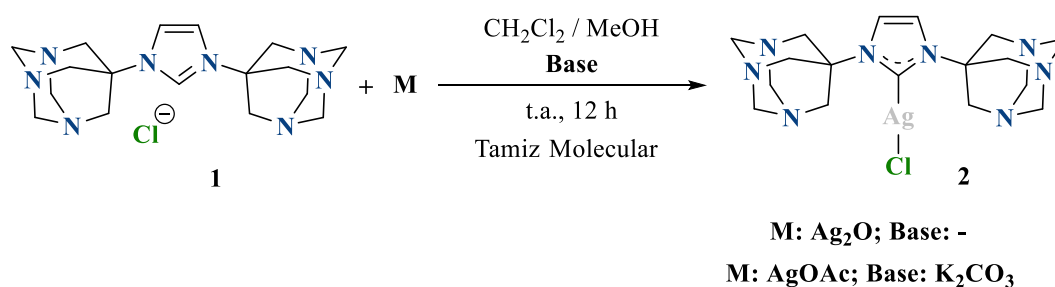


Figura 4. Diagrama ORTEP del precursor de ligando IAdTA·HCl (**1**).

Cabe destacar de estos datos mostrados en la *Tabla 3* el ángulo N-C2-N del anillo imidazólico, que tiene un valor de 108,4° que está cerca del rango típico de valores (108,5-109,7°) para el ángulo correspondiente en otras sales de imidazolio.^[5] Las longitudes de los enlaces C2-N1/1ⁱ tienen un valor de 1,3348 Å, que indica cierto carácter doble, que también se aproxima a los normalmente hallados para las sales de imidazolio en la bibliografía (1,32 Å). Los ángulos en el entorno de C3 están de acuerdo con su disposición tetraédrica, todos sobre 109°.

Continuando en la misma línea de investigación sobre esta nueva familia de compuestos NHC, el siguiente paso del estudio ha consistido en explorar la utilidad y potencial de la sal **1**, ahora bien caracterizada, como precursor de ligandos carbeno sustituidos con 1,3,5-triazaadamant-

7-il en la síntesis de complejos organometálicos. Los primeros ensayos realizados, se han centrado en la síntesis directa del complejo de plata monocarbena **2** como se muestra en el *Esquema 2*, utilizando dos fuentes distintas de plata como bases para la desprotonación del anillo imidazólico. Su elección como el primer metal ensayado se fundamenta en el uso extendido de los complejos de plata como agentes de transferencia de carbena.^[12]



Esquema 2. Síntesis directa del complejo **2** utilizando dos fuentes de M distintas.

En la reacción en la que se utiliza el acetato de plata consiste en la formación del carbena *in situ* por desprotonación del anillo imidazólico con una segunda base más fuerte, K₂CO₃, según se indica en el *Esquema 2*. Tras aislar el producto como se describe en la parte experimental, el compuesto se presenta como un sólido pulverulento de color ocre. Por otro lado, la reacción que utiliza Ag₂O como fuente del metal no requiere de la utilización de otra base para obtener una conversión completa al complejo; además se obtienen espectros de RMN más limpios y un rendimiento final del 67%, por esta vía de síntesis.^[16]

Tabla 4. Ensayos con diferentes condiciones de reacción para la preparación del complejo de Ag 2.

Exp.	Fuente de M	Tiempo	T ^a	Disolventes	K ₂ CO ₃	L:Comp.	Conv.
1	AgOAc (1eq)	12 h	25°C	CH ₂ Cl ₂ /MeOH secos	-	0,62 : 0,38	38%
2	AgOAc (1eq)	12 h	25°C	CH ₂ Cl ₂ /MeOH secos	3 eq	0 : 1	100%
3	Ag ₂ O (1eq)	12 h	25°C	CH ₂ Cl ₂ /MeOH	-	0,47 : 0,53	53%
4	Ag ₂ O (1eq)	12 h	25°C	CH ₂ Cl ₂ /MeOH secos	-	0 : 1	100%
5	Ag ₂ O (1eq)	12 h	25°C	dms ₂ o-d ₆ seco	-	0,29 : 0,71	71%
6	Ag ₂ O (1eq)	48 h	25°C	dms ₂ o-d ₆ seco	-	0,15 : 0,85	85%
7	Ag ₂ O (1eq)	48 h	40°C	dms ₂ o-d ₆ seco	-	0,15 : 0,85	85%
8	Ag ₂ O (2eq)	72 h	40°C	dms ₂ o-d ₆ seco	-	0 : 1	100%

*Equivalentes con respecto a la sal de imidazolio de partida (**1**); L: ligando, Comp.: complejo.

En la *Tabla 4* se recogen las distintas condiciones ensayadas para la obtención del complejo de plata. Se evidencia la conveniencia de utilizar disolventes secos para obtener una conversión completa, así como la necesidad, para el caso del acetato de plata del uso de una base más fuerte (K₂CO₃), ya que sin la ayuda de ésta, el acetato solo no resulta tan efectivo

en la desprotonación del precursor de ligando, resultando un valor de conversión bajo (38%).

2_1H_DMSO-d6_300

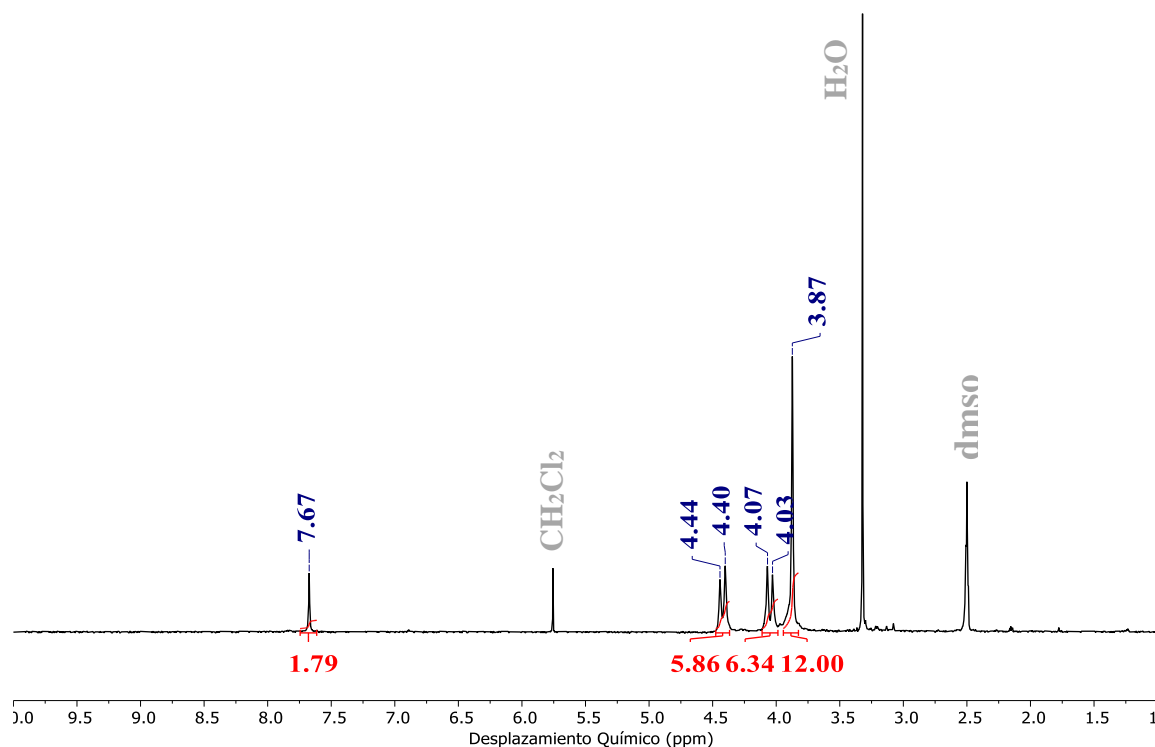


Figura 5. Espectro RMN ^1H (300 MHz, dmsO- d_6) del complejo **2**.

En el espectro de RMN ^1H del compuesto **2** (Figura 5) se pone de manifiesto la formación del complejo. Comparado con el espectro de **1**, la señal del protón del carbono en posición-2 del heterociclo desaparece por la desprotonación y coordinación al centro metálico en esa posición, resultando que la señal más desapantallada es un singlete que se debe a la resonancia de los protones 4 y 5 del fragmento imidazólico, con un desplazamiento químico de 7,67 ppm en el complejo de Ag. Las técnicas auxiliares para la asignación de resonancias, aunque ensayadas en la sal de imidazolio de partida (**1**), indican que el doblete más desapantallado (4,42 ppm, $^2J_{\text{H-H}} = 13$) corresponde a los protones axiales y el otro doblete (4,05 ppm, $^2J_{\text{H-H}} = 13$) a los ecuatoriales de la silla que contiene los tres nitrógenos de cada grupo TAAAd.

Por otro lado, en el espectro de RMN ^{13}C (Anexo 6) se muestra que el carbono en posición 2 y en posiciones 4 y 5 del anillo imidazol también son los más desapantallados y aparecen a unos 174 y 118 ppm, respectivamente, desplazamientos semejante a los encontrados en el complejo análogo no nitrogenado, $[\text{AgCl}(\text{IAd})]$, derivado del carbeno de Arduengo.^[16] En

cambio la presencia de los nitrógenos en la estructura de los grupos TAAAd hace que los carbonos metilénicos aparezcan más desapantallados (72–47 ppm) en la sal **1** que en el análogo con grupos adamantilo no nitrogenados (58–30 ppm).

Para ampliar el estudio del complejo **2** se han realizado experimentos de resonancia para determinar el desplazamiento químico del ^{109}Ag de manera indirecta. Para ello nos hemos inspirado en una publicación en la que se emplea la espectroscopia de doble y triple resonancia H(X)Ag con el que obtienen unos resultados de RMN interesantes para un complejo NHC de plata.^[29] En primer lugar, se registró el espectro del complejo **2** en CDCl_3 a 25 y -40°C (*Figura 6a*), en este experimento se puede apreciar cómo, a temperatura ambiente (*Figura 6a*, en rojo), hay un singlete para los protones 4 y 5 del anillo imidazólico, sin embargo, al bajar la temperatura lo suficiente, el acoplamiento con plata es visible por la ralentización de los procesos dinámicos en los que está implicado el enlace Ag-C₂, observándose así un doblete en el espectro realizado a -40°C (*Figura 6a*, en verde). Sólo se observa un doblete por el pequeño valor de esa constante ($^4J_{\text{H-Ag}} = 2\text{Hz}$) y porque el valor para ^{109}Ag y ^{107}Ag varía mínimamente a juzgar por el valor tan parecido de sus relaciones giromagnéticas ($\gamma = -1,2501$ y $-1,08718 \text{ rad/T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivamente).

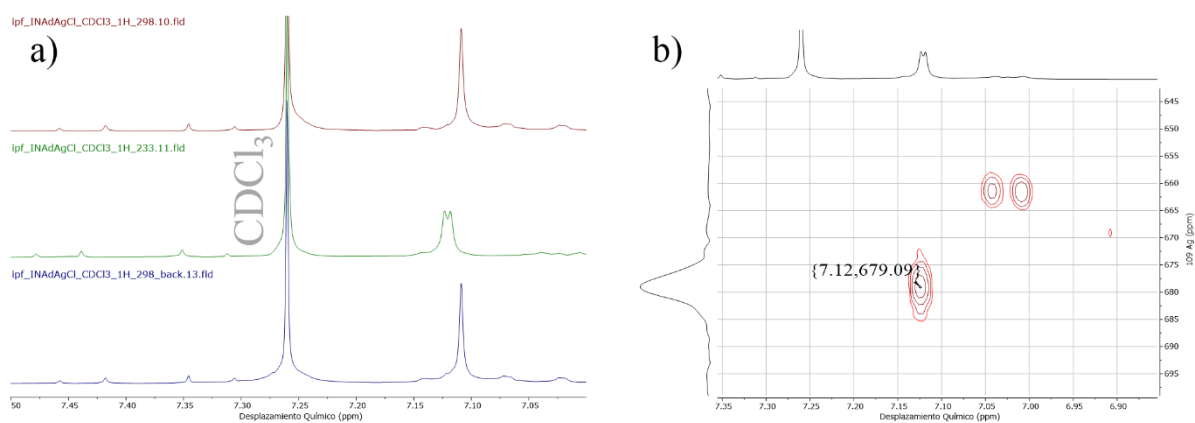
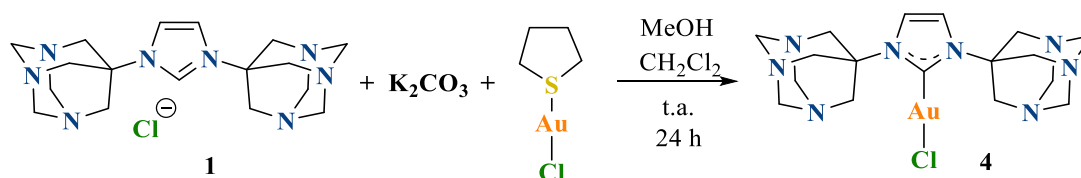


Figura 6. a) Detalle del espectro RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) del complejo **2** en la zona de los protones 4 y 5 imidazólicos (Rojo: 25°C ; Verde: -40°C ; Azul: 25°C “back”). b) Detalle del experimento ^1H , ^{109}Ag -HMBC (400 MHz, CDCl_3) para el complejo **2**, en la zona de los protones 4 y 5 del anillo imidazólico.

Una vez demostrado que hay acoplamiento entre los protones 4 y 5 del anillo imidazólico, se decidió proceder a realizar un experimento de ^1H , ^{109}Ag -HMBC, mostrado en la *Figura 6b*, para detectar indirectamente el desplazamiento de los núcleos de ^{109}Ag en la muestra de **2**. El valor obtenido para la ^{109}Ag es de 679 ppm, próximo al valor encontrado para el complejo análogo no nitrogenado (el carbeno de Arduengo, a 669 ppm) detectado por este mismo

método. Es decir, por analogía concluimos que hemos obtenido el complejo monocarbena de plata con los sustituyentes triazaadamantilo, al comparar estos datos con el complejo de referencia [AgCl(IAd)].^[16]

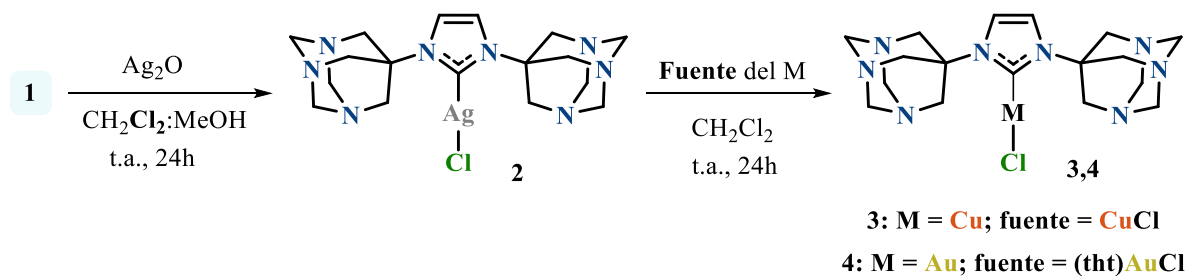
Para continuar con la preparación de complejos, se han ensayado diferentes condiciones para formar un complejo de Au(I), partiendo de [Au(tht)Cl] como fuente del metal y utilizando K₂CO₃ como base para desprotonar la sal **1**. En el trabajo previo ya se tuvieron indicios de la formación de este complejo de oro con conversiones de hasta el 50%. En esta ocasión se han conseguido conversiones del 100% (evidenciado mediante RMN ¹H) utilizando una mezcla de disolventes secos (CH₂Cl₂/MeOH), en la que curiosamente el compuesto de partida **1** es soluble, lo que facilita la reacción. La transformación se basa en la formación *in situ* del carbena por desprotonación del anillo imidazólico con la base, K₂CO₃, y el posterior desplazamiento del ligando lábil (tht) en el precursor metálico (*Esquema 3*). Tras aislar el producto como se describe en la parte experimental, el compuesto tiene un aspecto blanquecino-amarillento, que se obtiene con un rendimiento del 29%, por esta vía de síntesis.^[13]



Esquema 3. Reacción de formación del complejo de Au **4**.

También se han realizado ensayos en los que se sintetizan complejos de Cu y Au utilizando la técnica de transmetalación,^[30,20] haciendo uso del complejo de plata **2**, preparado *in situ* a partir de Ag₂O como punto de partida. Por esta vía, en el caso del complejo de Au(I) se ha podido duplicar el rendimiento del producto aislado (64%), a pesar de añadir un paso intermedio más al proceso.

Aunque inicialmente esperábamos que estos complejos fuesen estables al aire y a la humedad, ha sido necesario manipularlos bajo atmósfera inerte de argón, porque se han mostrado sensibles e inestables, incluso en condiciones de caja seca. Por ejemplo, ha sido frecuente que los complejos se hidrolicen en etapas de purificación, observando la formación de la sal de imidazolio de partida.



Esquema 4. Reacción de formación del complejo de Au 4.

Si se comparan los espectros de RMN ^1H de los complejos de cobre(I) (3), plata(I) (2) y oro(I) (4), mostrados en la Anexo 7, Figura 5 y Anexo 9 respectivamente, se observa que la señal para los 12 protones de los sustituyentes triazaadamantil, mientras que para los complejos de Cu y Ag su desplazamiento es muy parecido, 3,89 ppm y 3,87 ppm respectivamente, para el de Au aparecen a 4,03 ppm.

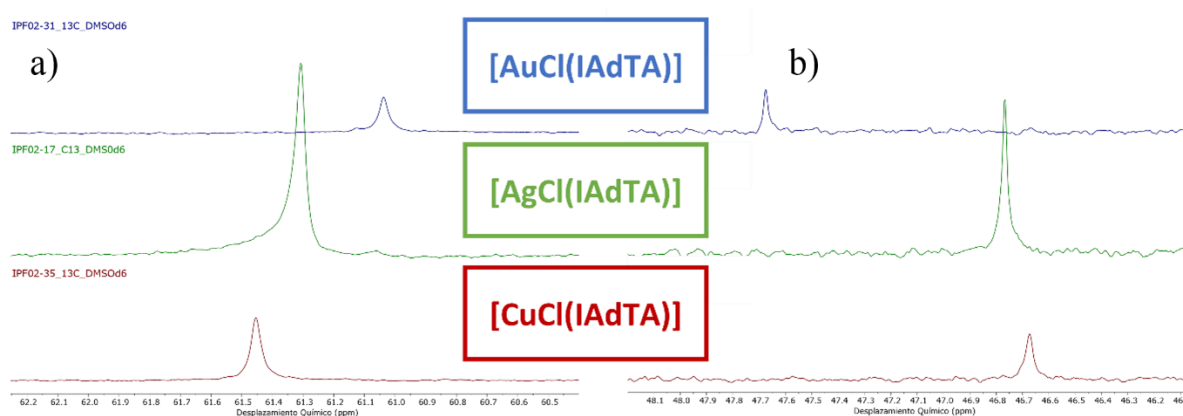


Figura 7. a) Espectro RMN ^{13}C (75 MHz) detalle de la zona para CCH $_2$ N y b) para CCH $_2$ N.

Por otro lado, en los espectros de RMN ^{13}C varias resonancias se ven claramente afectadas por el cambio de metal, como se muestra en la Figura 7. En la ampliación de la región que corresponde con los desplazamientos de los carbonos CCH $_2$ N se aprecia una tendencia, aunque con diferencias de desplazamiento en ppm poco significativas al tratarse de ^{13}C , en la que el carbono cuaternario más desapantallado se corresponde con el del complejo de Au (Figura 7b). En cambio, para los carbonos del CH $_2$ se observa una tendencia invertida a la anterior (Figura 7a), en la que el carbono más desapantallado es el del complejo de Cu, seguido del de Ag y finalmente el de Au, todos ellos con un desplazamiento en torno a 61 ppm. Para los carbonos carbeno de los complejos de Cu, Ag y Au (Anexo 6), se observan desplazamientos de 169, 175 y 164 ppm respectivamente, con cambios en su valor algo

mayores, como corresponde al estar estos carbonos unidos directamente al centro metálico y viéndose así más afectados por el entorno electrónico de los metales.

5. CONCLUSIONES

Se ha conseguido optimizar la síntesis y completar la caracterización del cloruro de N,N'-di(1,3,5-triazaadamantan-7-il)imidazolio, sintetizado mediante el procedimiento "one pot" descrito por Baslé y Mauduit, habiendo podido determinar su estructura cristalina mediante estudios de difracción de rayos X sobre monocristal.

Además, se han conseguido sintetizar complejos de Cu(I), Ag(I) y Au(I) (**2-4**) a partir de distintas fuentes metálicas, como CuCl, Ag₂O, Ag(AcO) o [Au(tht)Cl] y haciendo uso de rutas sintéticas distintas. Una de las vías se trata de una síntesis directa, a temperatura ambiente, empleando la sal de imidazolio **1**, K₂CO₃ y una fuente del metal; la otra vía consiste en la síntesis, en primera instancia, del complejo de plata **2** para realizar una posterior transmetalación también a temperatura ambiente.

La vías de síntesis utilizadas para los nuevos complejos metálicos-NHC (**2-4**) presentan unos rendimientos de entorno al 60%. Estos complejos han demostrado ser sensibles frente a la descomposición incluso en condiciones de atmósfera inerte, con unas 48 h de vida media para estos compuestos en disolución, a diferencia de la sal de imidazolio de partida (**1**) que, aunque es higroscópica, presenta estabilidad al aire frente a la descomposición.

Como proyección a futuro, sería de gran interés realizar un estudio más detallado de la estabilidad y reactividad de los complejos sintetizados y con ello poder realizar ensayos catalíticos para probar la validez de estos potenciales catalizadores más respetuosos con el medio ambiente. También podría ser de gran utilidad continuar con la investigación en la línea de los ligandos asimétricos sustituidos con 1,3,5-triazaadamant-7-il, con nuevas preparaciones y purificaciones más óptimas, para seguir ampliando la familia de ligandos y complejos NHC hidrosolubles.

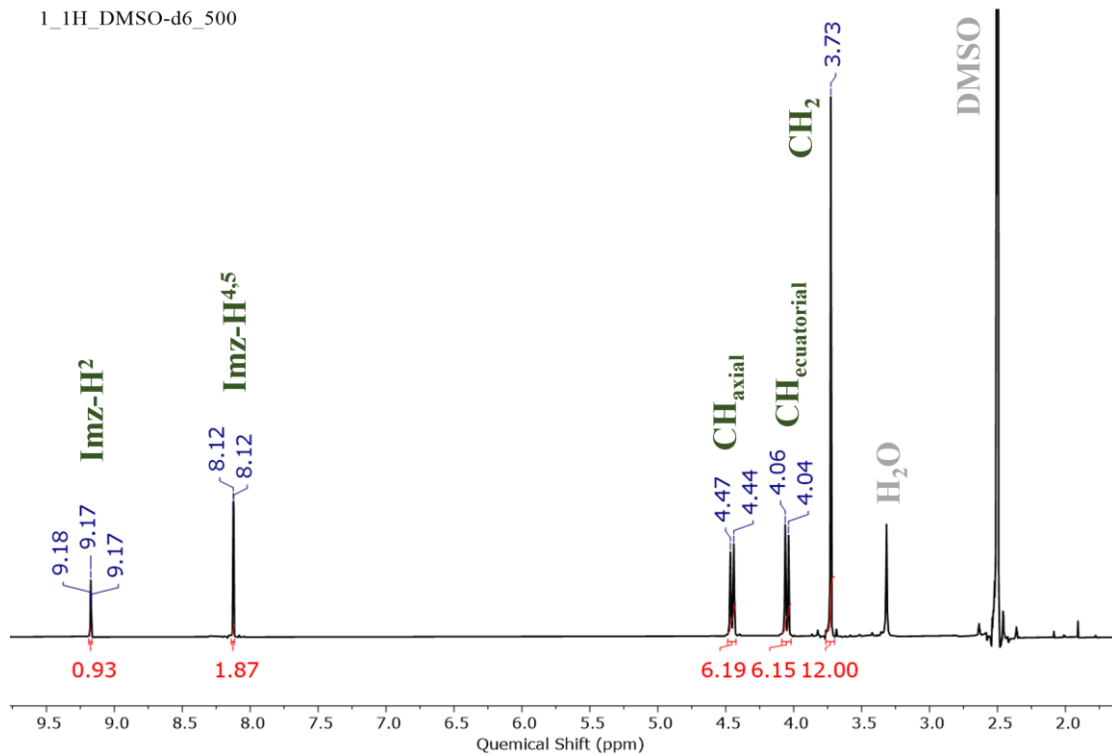
6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Chen, C.; Liu, F.-S.; Szostak, M. *Chem. Eur. J.* **2020**, *27*, 4478–4499.
- [2] Dorta, R.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Costabile, C.; Cavallo, L.; Hoff, C. D.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485–2495.
- [3] Wanzlick, H.-W.; Schönherr, H.-J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141–142.
- [4] Öfele, K.; Herberhold, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 739–740.
- [5] Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [6] Jacobsen, H.; Correa, A.; Poater, A.; Costabile, C.; Cavallo, L. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687–703.
- [7] Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature*, **2014**, *510*, 485–496.
- [8] Meng, G.; Kakalis, L.; Nolan, S. P.; Szostak, M. *Tetrahedron Letters*, **2018**, *60*, 378–381.
- [9] Nguyen, K.; Lupton, D. W. *Aust. J. Chem.* **2017**, *70*, 436–441.
- [10] Flanigan, D.M.; Romanov-Michailidis, F.; White, N.A.; Rovis, T. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9307-87.
- [11] Agnew-Francis, K.A.; Williams, C.M. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 675–700.
- [12] Saif, M.J.; Flower, K.R. *Transition Met. Chem.* **2013**, *38*, 113–118.
- [13] Visbal, R.; Laguna, A.; Gimeno, M.C. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5642.
- [14] Lin, J.C. Y.; Huang, R.T. W.; Lee, C.S.; Bhattacharyya, A.; Hwang, W.S.; Lin, I.J.B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561–3598.
- [15] Scheele, U.J.; Georgiou, M.; John, M.; Dechert, S.; Meyer, F. *Organometallics* **2008**, *27*, 5146–5151.
- [16] de Frémont, P.; Scott, N.M.; Stevens, E.D.; Ramnial, T.; Lightbody, O.C.; Macdonald, C.L.B.; Clyburne, J.A.C.; Abernethy, C.D.; Nolan, S.P. *Organometallics* **2005**, *24*, 6301–6309.
- [17] Baquero, E.A.; Silbestri, G.F.; Gómez-Sal, P.; Flores, J.C.; de Jesús, E. *Organometallics* **2013**, *32*, 9, 2814–2826.
- [18] Pelli, M.; Gandin, V.; Marzano, C.; Marinelli, M.; Del Bello, F.; Santini, C. *Appl Organometal Chem.* **2017**, *32*, e4185.
- [19] Collado, A.; Gómez-Suárez, A.; Martín, A.R.; Slawin, A.M.Z.; Nolan, S.P. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5541.
- [20] Santoro, O.; Collado, A.; Slawin, A.M. Z.; Nolan, S.P.; Cazin, C.S.J. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10483.
- [21] Zhang, L.; Cheng, J.; Hou, Z. *Chem. Commun* **2013**, *49*, 4782.
- [22] Gibard, C.; Ibrahim, H.; Gautier, A.; Cisnetti, F. *Organometallics* **2013**, *32*, 4279–4283.
- [23] Kitano, T.; Masuda, K.; Xu, P.; Kobayashi, S. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 679–746.
- [24] Peruzzini, M.; Gonsalvi, L. en *Aqueous Phase Reactions Catalysed by Transition Metal Complexes of 7-Phospha-1,3,5-triazaadamantane (PTA) and Derivatives (Chapter 7)*, *Catalysis by Metal Complexes Vol. 37: Phosphorus Compounds: Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences*, **2011**, Springer, pp 183-212.
- [25] Darensbourg, D. J.; Ortiz, C. G.; Kamplain, J. W. *Organometallics*, **2004**, *23*, 1747–1754.
- [26] Ver por ejemplo: a) Silbestri, G. F.; Flores, J. C.; de Jesús, E. *Organometallics*, **2012**, *31*, 3355–3360. b) Ruiz-Varilla, A. M.; Baquero, E. A.; Silbestri, G. F.; Gonzalez-Arellano, C. ; de Jesús,

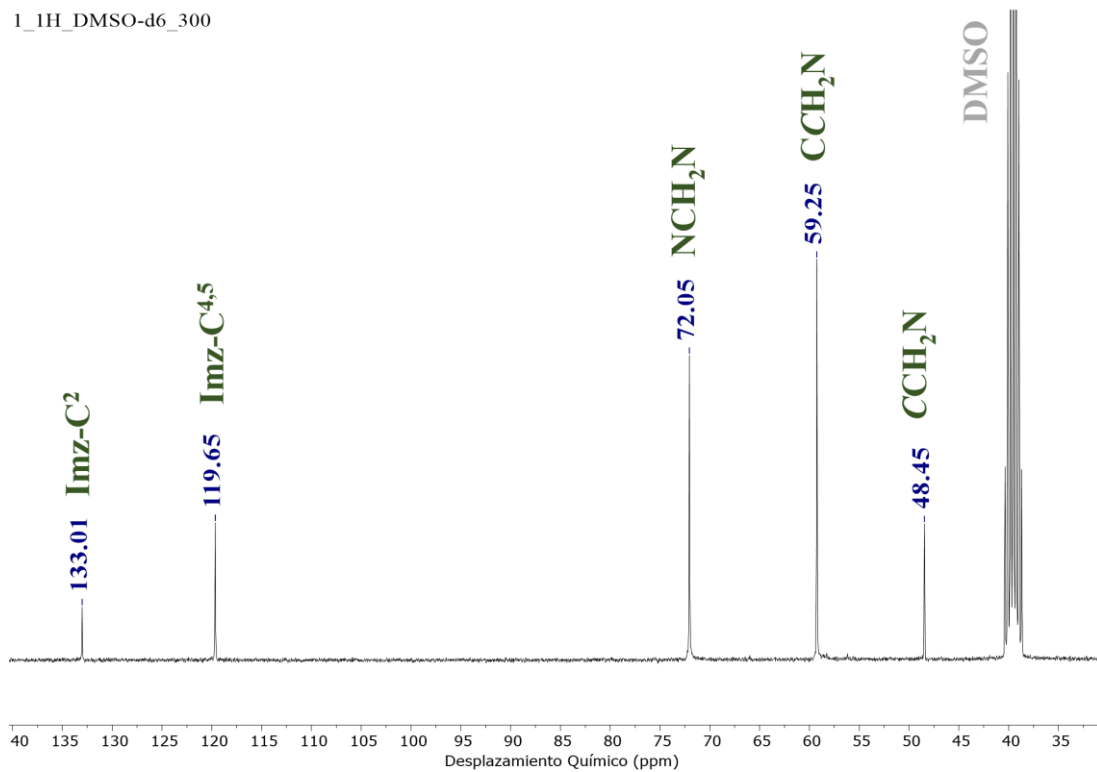
E.; Flores, J. C. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18360–18369. c) Ruiz-Varilla, A. M.; Baquero, E. A.; Chaudret, B.; de Jesús, E.; González-Arellano, C.; Flores, J. C. *Catal. Sci. & Technol.* **2020**, *10*, 2874–2881.

- [27] Peñas-Fuertes, I.; Flores, J. Trabajo de fin de Grado: Nuevos Ligandos y Complejos Metálicos NHC Hidrosolubles. **2021**.
- [28] Queval, P.; Jahier, C.; Rouen, M; Artur, I.; Legeay, J. C.; Falivene, L.; Toupet, L.; Crévisy, C.; Cavallo, L.; Baslé, O.; Mauduit, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 14103–14107.
- [29] Weske, S.; Li, Y.; Wiegmann, S.; John, M. *Magn Reson Chem.* **2015**, *53*, 291-294.
- [30] Díez-González, S.; Escudero-Adán, E.C.; Benet-Buchholz, J.; Stevens, E.D.; Slawin, A.M.Z.; Nolan, S.P. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7595–7606.

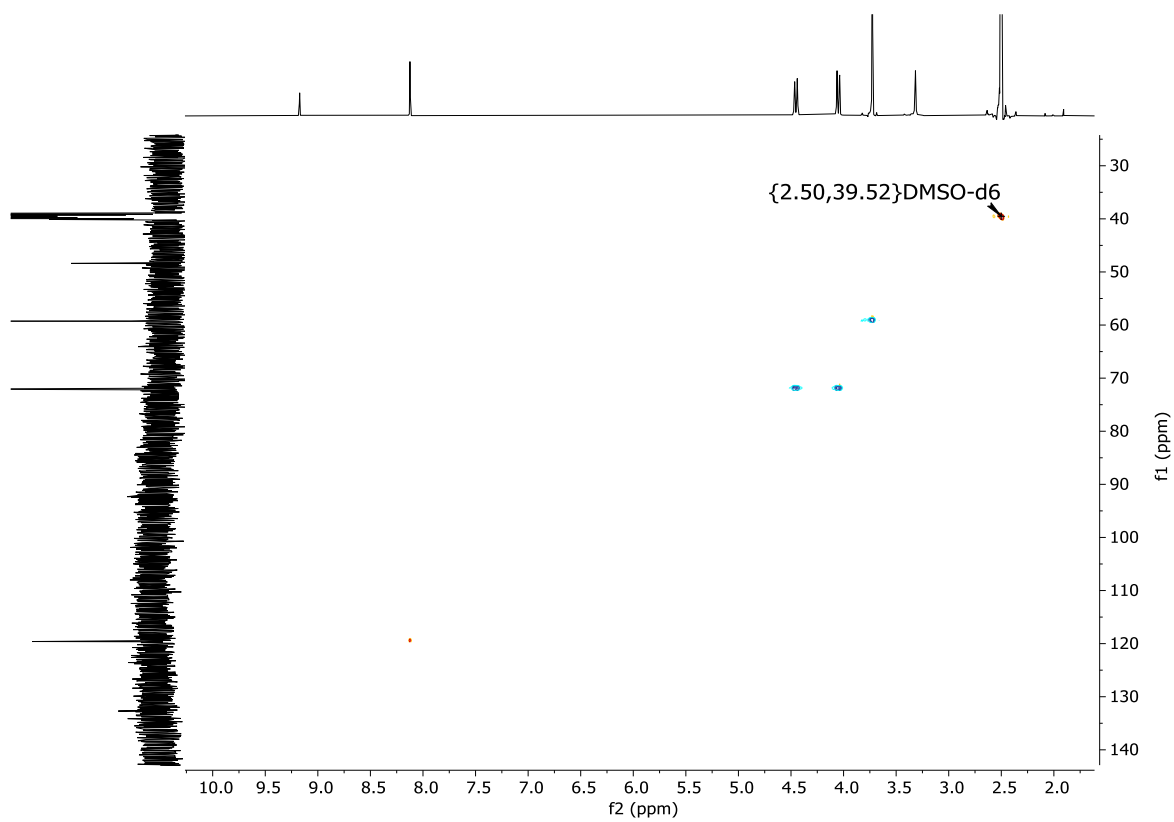
ANEXOS



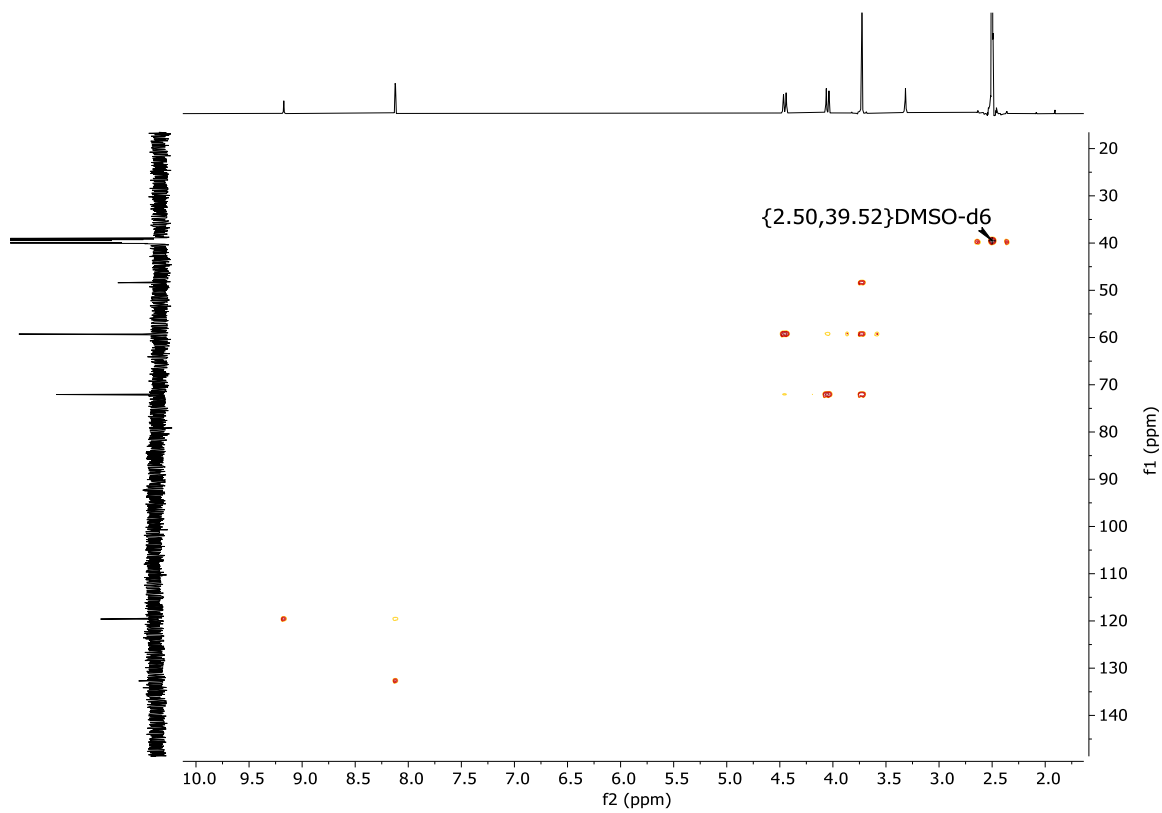
Anexo 1. Espectro RMN ¹H (500 MHz) de la sal de imidazolio 1.



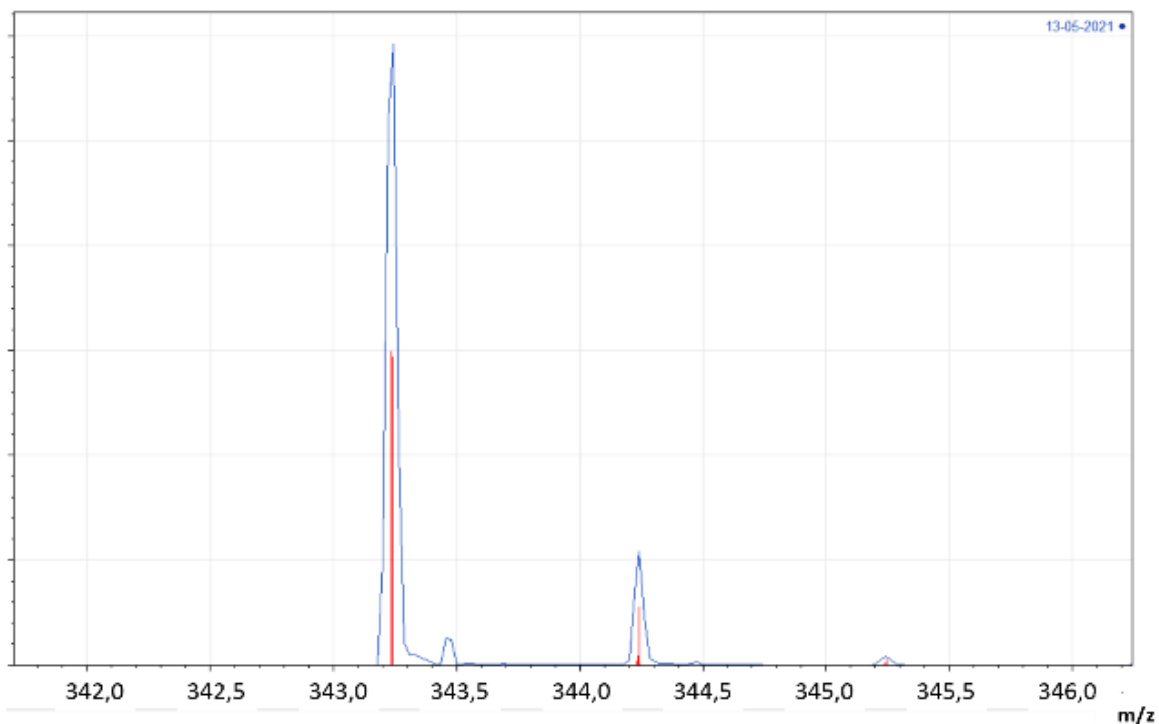
Anexo 2. Espectro RMN ¹³C (75 MHz) de la sal de imidazolio 1.



Anexo 3. Experimento HSQC (500 MHz) de la sal de imidazolio **1**.

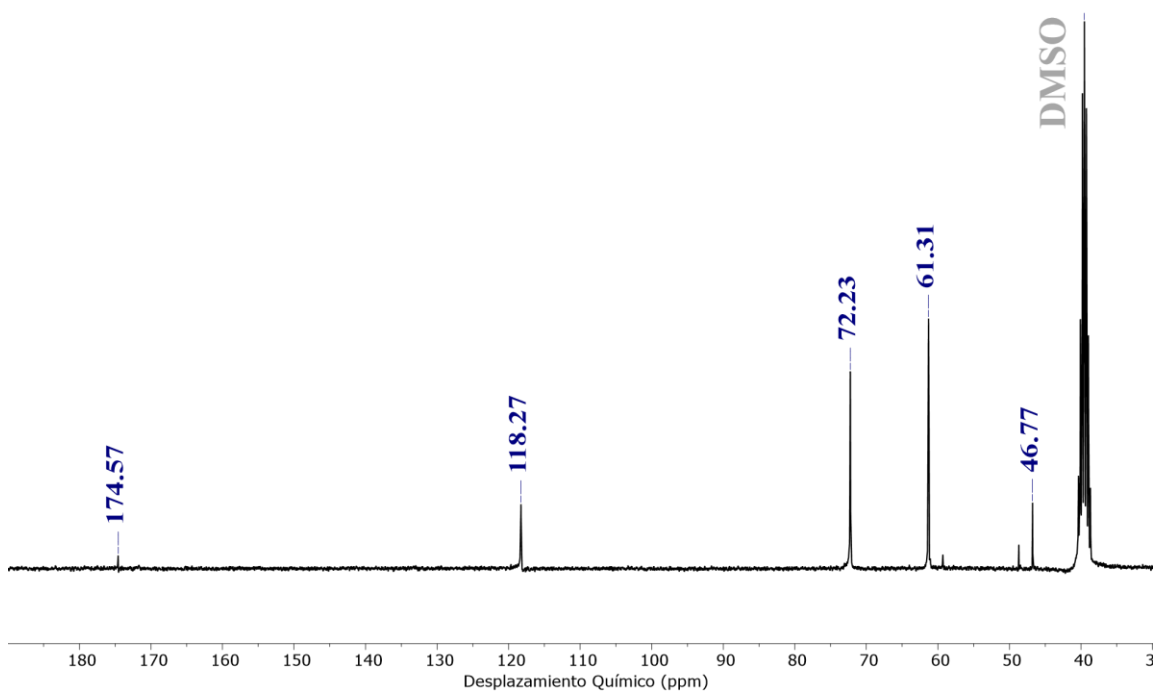


Anexo 4. Experimento HMBC (500 MHz) de la sal de imidazolio **1**.



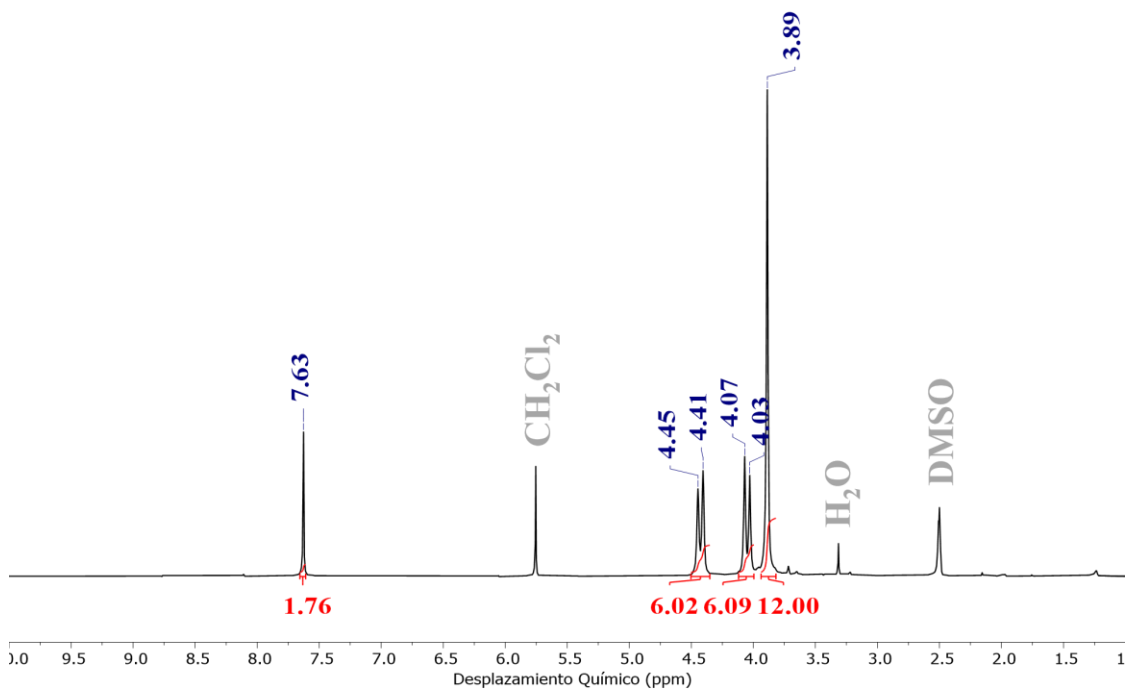
Anexo 5. Detalle espectro MS ESI-TOF(+) experimental superpuesto con el calculado (líneas rojas) del fragmento $[1 - Cl]^+$ o $[C_{17}H_{27}N_8]^+$.

2_13C_DMSO-d6_300



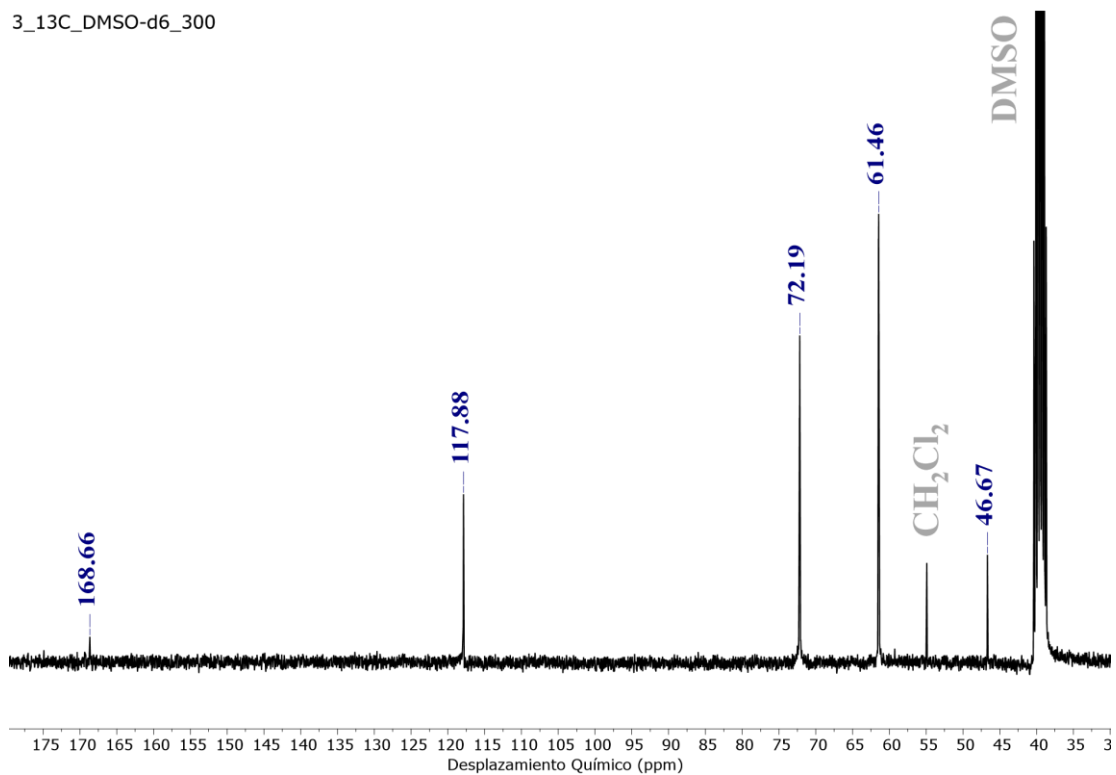
Anexo 6. Espectro RMN ^{13}C (75 MHz, dmsO-d₆) del complejo **2**.

3_1H_DMSO-d6_300



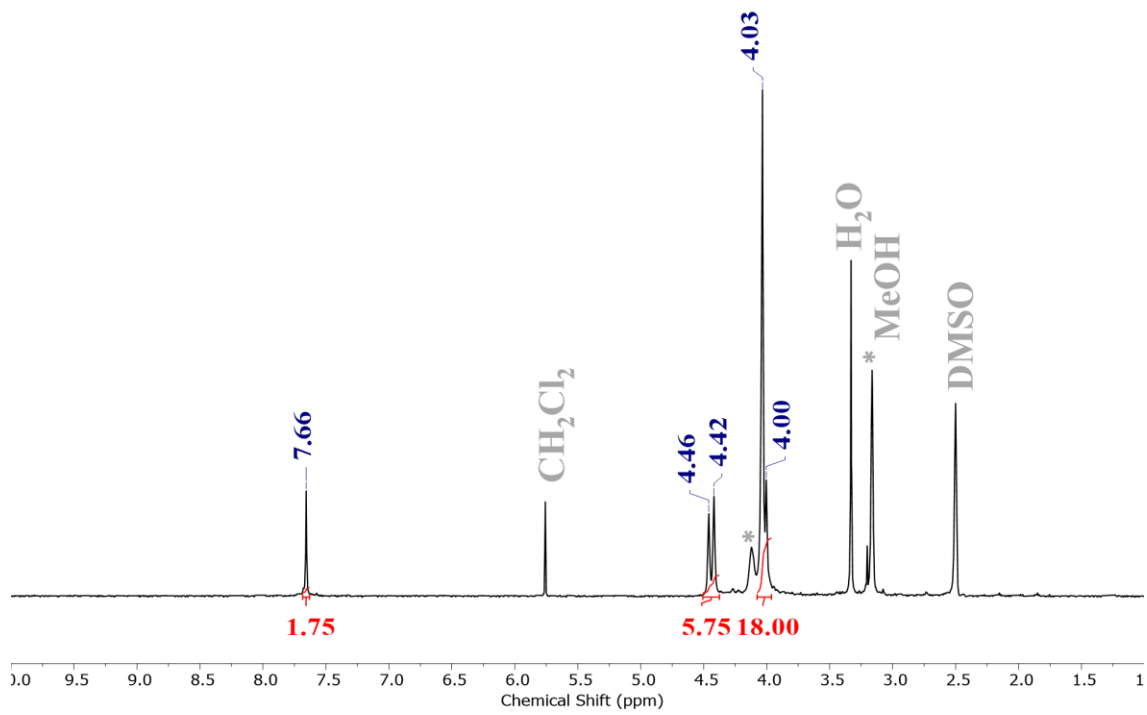
Anexo 7. Espectro RMN ¹H (300 MHz) del complejo 3.

3_13C_DMSO-d6_300



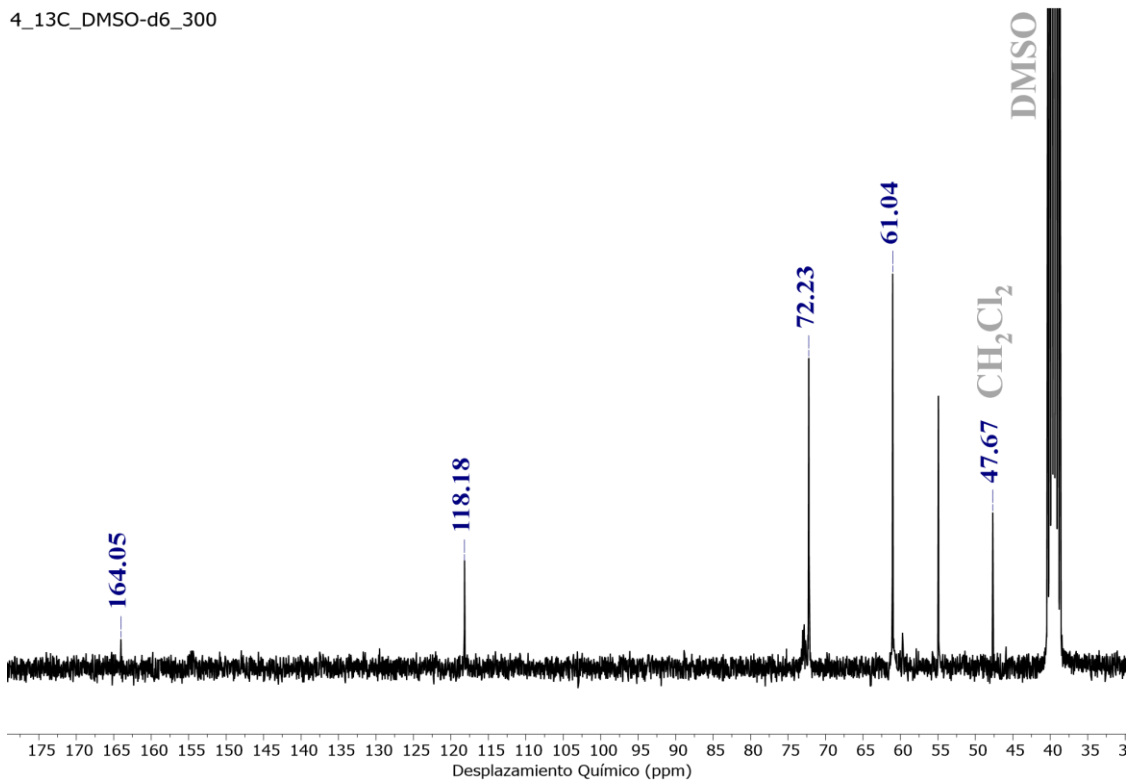
Anexo 8. Espectro RMN ¹³C (75 MHz) del complejo 3.

4_1H_DMSO-d6_300



Anexo 9. Espectro RMN ^1H (300 MHz) del complejo 4.

4_13C_DMSO-d6_300



Anexo 10. Espectro RMN ^{13}C (75 MHz) del complejo 4.