



**SÍNTESIS DE COMPLEJOS Y ESTABILIZACIÓN DE
NANOPARTÍCULAS DE PALADIO CON LIGANDOS HÍBRIDOS
PIRAZÓLICOS Y CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS Y SU
APLICACIÓN EN CATÁLISIS**

FERNANDO GÓMEZ VILLARRAGA

Tesis doctoral

Programa de Doctorado en Química

Dr. Josep Ros Badosa y Dr. Jordi García-Antón Aviñó

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS**

2013

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Química.

Fernando Gómez Villarraga

Con el visto bueno de los directores,

Dr. Josep Ros Badosa

Departamento de Química

Facultad de Ciencias

Universidad Autónoma de Barcelona

Dr. Jordi García-Antón Aviñó

Departamento de Química

Facultad de Ciencias

Universidad Autónoma de Barcelona

Bellaterra, 17 de Septiembre de 2013

A mis fantasmas y demonios

AGRADECIMIENTOS

A los grupos de la Unidad de Química Inorgánica del Departamento de Química de la Universidad Autónoma de Barcelona en los cuales el trabajo de investigación ha sido desarrollado. En una primera etapa al grupo de Química de Coordinación de Ligandos Funcionalizados y en una última etapa al grupo *SELOXCAT* (*Selective Oxidation Catalysis - UAB Research Group*).

Al grupo de Nanoestructuras y Química Organometálica del Laboratorio de Química de Coordinación (*LCC*) del Centro Nacional de Investigaciones Científicas (*CNRS*) (Toulouse, Francia) en el cual se realizaron estancias de investigación para la preparación y caracterización de las nanopartículas.

A los servicios de Microscopía, de Resonancia Magnética Nuclear y de Análisis Químico de la Universidad autónoma de Barcelona por la asistencia técnica recibida.

A la Universidad Autónoma de Barcelona por la concesión de la beca de personal investigador en formación (PIF-UAB) y las becas de estancias cortas de investigación fuera de Cataluña.

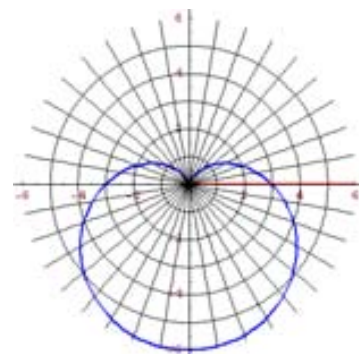
Al Ministerio de Economía y Competitividad (Secretaría de Estado de Investigación, Desarrollo e Innovación) por la financiación del proyecto CTQ2011-26440.

A todas las instituciones y a las personas que las representan que contribuyeron de alguna forma a la culminación del trabajo de investigación.

Al destino, por trazar el camino hacia el final de mi tiempo.

A todos ellos un agradecimiento con todo el:

$$r = a(1 + \cos \theta)$$



ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

<i>AFM</i>	<i>Atomic Force Microscopy</i>
al	Alifático
ar	Aromático
<i>ATR</i>	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
ba	Banda ancha
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
c	Cuarteto
C	Complejo
ca.	Aproximadamente
<i>CCDC</i>	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
<i>COSY</i>	<i>Correlation Spectroscopy</i>
<i>CVD</i>	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
d (IR)	Banda poco intensa
d (RMN)	Duplete
DCM	Diclorometado
<i>DLS</i>	<i>Dynamic Light Scattering</i>
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
E_a	Energía de activación
ec	Ecuación
EtOAc	Acetato de etilo
EtOH	Etanol
f	Banda intensa
<i>fcc</i>	<i>Face Centered Cubic</i>
<i>FID</i>	<i>Flame Ionization Detector</i>
<i>GC</i>	<i>Gas Chromatography</i>
<i>GC-MS</i>	<i>Gas Chromatography–Mass Spectrometry</i>
G_n	Número de átomos en una nanopartícula de n capas
<i>HSQC</i>	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
<i>ICP-MS</i>	<i>Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry</i>
<i>ip</i>	<i>In plane</i>

IR	Espectroscopia de infrarrojo
xJ	Constante de acoplamiento a x enlaces
L	Ligando
<i>LFM</i>	<i>Lateral Force Microscopy</i>
L_n	Número de moléculas de ligando en una nanopartícula de n capas
M	Metal
m (IR)	Banda de intensidad media
m (RMN)	Multiplete
MeOH	Metanol
<i>MS</i>	<i>Mass Spectrometry</i>
<i>MS-ESI</i>	<i>Mass Spectrometry-Electrospray Ionization</i>
<i>MS-HR</i>	<i>Mass Spectrometry-High Resolution</i>
m/z	Relación masa/carga
N	Nanopartículas
NaOAc	Acetato de sodio
<i>NHC</i>	<i>N-Heterocyclic Carbene</i>
N_{pz}	Nitrógeno pirazólico
<i>oop</i>	<i>Out of plane</i>
P.M.	Peso molecular
ppm	Partes por millón
q	Quintuplete
<i>RDF</i>	<i>Radial Distribution Function</i>
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	Singulete
<i>SEM</i>	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
S_n	Número de átomos superficiales en una nanopartícula de n capas
st as	<i>Stretching</i> asimétrico
st sim	<i>Stretching</i> simétrico
<i>STM</i>	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>
t	Triplete
$^t\text{BuOK}$	Ter-butóxido de potasio
<i>TEM</i>	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
THF	Tetrahidrofurano
TM	Tamiz molecular

<i>TON</i>	<i>Turnover Number</i>
<i>WAXS</i>	<i>Wide Angle X-ray Scattering</i>
δ (IR)	Vibración de deformación
δ (RMN)	Desplazamiento químico
$\Delta G, \Delta G^\ddagger$	Variación de la energía libre de Gibbs
ν	Vibración de tensión

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I. Introducción general	3
I.1. Ligandos y su química de coordinación con paladio(II)	5
I.1.1. Ligandos pirazólicos híbridos	5
I.1.2. Química de coordinación de los ligandos pirazólicos híbridos con paladio(II)	9
I.1.3. Carbenos N-heterocíclicos	12
I.1.4. Química de coordinación de los carbenos N-heterocíclicos con paladio(II)	17
I.2. Nanociencia y nanopartículas de los metales de transición	21
I.2.1. Generalidades	21
I.2.2. Propiedades de los nanomateriales	24
I.2.3. Tipos de estabilización en los coloides de los metales de transición	27
I.2.3.1. Estabilización electrostática	28
I.2.3.2. Estabilización estérica	28
I.2.3.3. Estabilización electrostérica	29
I.2.4. Métodos de síntesis de nanopartículas metálicas	30
I.2.4.1. Reducción química de una sal metálica	31
I.2.4.2. Descomposición térmica, fotoquímica o sonoquímica	32
I.2.4.3. Síntesis por deposición química de vapor (<i>CVD</i> , de sus siglas en inglés, <i>Chemical Vapor Deposition</i>)	32
I.2.4.4. Síntesis electroquímica	33
I.2.4.5. Desplazamiento de ligandos de compuestos organometálicos (aproximación organometálica)	34
I.2.4.5.1. Síntesis de las nanopartículas de paladio mediante la aproximación organometálica	36
I.3. Catálisis	39
I.3.1. Generalidades	39
I.3.2. Catálisis homogénea y heterogénea	40
I.3.3. Aplicaciones de los sistemas catalíticos de paladio	42
I.3.3.1. Reacción de acoplamiento C-C de Suzuki-Miyaura	43

I.3.3.2. Oxidación cinética resolutive de alcoholes secundarios	48
I.3.4. <i>Leaching</i> de las nanopartículas en aplicaciones catalíticas	49
CAPÍTULO II. Objetivos	57
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
CAPÍTULO III. Síntesis de complejos y estabilización de nanopartículas de paladio con ligandos híbridos pirazólicos y su aplicación en la reacción de Suzuki-Miyaura	63
III.1. Síntesis y caracterización de los ligandos L1-L4	65
III.1.1. Presentación de los ligandos	65
III.1.2. Síntesis de los ligandos	66
III.1.3. Caracterización de los ligandos	66
III.1.3.1. Análisis elemental	67
III.1.3.2. Espectroscopia de infrarrojo	67
III.1.3.3. Espectroscopia de RMN	68
III.1.3.3.1. Espectroscopia de RMN de ¹ H	69
III.1.3.3.2. Espectroscopia de RMN de ¹³ C{ ¹ H}, <i>HSQC</i> y <i>COSY</i>	70
III.1.3.4. Espectrometría de masas	73
III.2. Síntesis y caracterización de las nanopartículas de paladio estabilizadas con los ligandos L1-L4	75
III.2.1. Presentación de las nanopartículas	75
III.2.2. Caracterización de las nanopartículas	75
III.2.2.1. Microscopía electrónica de transmisión (<i>TEM</i>)	75
III.2.2.2. Microscopía electrónica de barrido (<i>SEM</i>)	86
III.2.2.3. <i>Dynamic Light Scattering (DLS)</i>	88
III.2.2.4. <i>Wide angle X-ray scattering (WAXS)</i>	89
III.2.2.5. Espectroscopia de infrarrojo	91
III.2.2.6. Espectroscopia de RMN	92
III.2.2.7. Estequiometría de las nanopartículas Pd/L	93
III.3. Síntesis y caracterización de los complejos de Pd(II) con los ligandos L1-L4	94
III.3.1. Presentación de los complejos	94

III.3.2. Síntesis de los complejos	95
III.3.3. Caracterización de los complejos	96
III.3.3.1. Análisis elemental	96
III.3.3.2. Medidas de conductividad	96
III.3.3.3. Espectroscopia de infrarrojo	97
III.3.3.4. Espectroscopia de RMN	99
III.3.3.4.1. Espectroscopia de RMN de ^1H	100
III.3.3.4.2. Espectroscopia de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, <i>HSQC</i> y <i>COSY</i>	105
III.3.3.5. Espectrometría de masas	108
III.3.3.6. Determinación de la estructura cristalina de los complejos C1-C4 por difracción de rayos X de monocristal	108
III.4. Experimentos catalíticos de los complejos (C1-C4) y nanopartículas (N1-N4) de paladio en reacciones de acoplamiento C-C (Suzuki-Miyaura)	114
III.4.1. Experimentos catalíticos con los complejos moleculares de paladio (C1-C4)	114
III.4.2. Experimentos catalíticos con los nanocatalizadores de paladio (N1-N4)	122
III.4.3. Efecto del sustrato en la reacción de homoacoplamiento catalizada por las nanopartículas N3	130
III.4.4. Prueba de envenenamiento con mercurio en la reacción de Homoacoplamiento	133
III.4.5. Resumen de las pruebas catalíticas	134
III.5. Conclusiones	135

CAPÍTULO IV. Síntesis de complejos y estabilización de nanopartículas de paladio con carbenos N-heterocíclicos y su aplicación en la oxidación cinética resolutive de alcoholes secundarios	139
IV.1. Síntesis y caracterización de los ligandos L5-L6	141
IV.1.1. Presentación de los ligandos	141
IV.1.2. Síntesis de los ligandos	142
IV.1.3. Caracterización de los ligandos	144
IV.1.3.1. Análisis elemental	144
IV.1.3.2. Espectroscopia de infrarrojo	145
IV.1.3.3. Espectroscopia de RMN	146

IV.1.3.3.1. Espectroscopia de RMN de ^1H	147
IV.1.3.3.2. Espectroscopia de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, <i>HSQC</i> y <i>COSY</i>	151
IV.1.3.4. Espectrometría de masas	155
IV.1.3.5. Determinación de la estructura cristalina del ligando L6 por difracción de rayos X de monocristal	156
IV.2. Síntesis y caracterización de las nanopartículas de paladio estabilizadas con los ligandos L5 , L5' y L6	159
IV.2.1. Presentación de las nanopartículas	159
IV.2.2. Caracterización de las nanopartículas	159
IV.2.2.1. Microscopía electrónica de transmisión (<i>TEM</i>)	159
IV.2.2.2. Microscopía electrónica de barrido (<i>SEM</i>)	169
IV.2.2.3. <i>Dynamic Light Scattering (DLS)</i>	172
IV.2.2.4. <i>Wide angle X-ray scattering (WAXS)</i>	173
IV.2.2.5. Espectroscopia de infrarrojo	175
IV.2.2.6. Espectroscopia de RMN	177
IV.2.2.7. Estequiometría de las nanopartículas Pd/L	177
IV.3. Síntesis y caracterización de los complejos de Pd(II) con los ligandos L5-L6	179
IV.3.1. Presentación de los complejos	179
IV.3.2. Síntesis de los complejos	179
IV.3.3. Caracterización de los complejos	181
IV.3.3.1. Análisis elemental	182
IV.3.3.2. Medidas de conductividad	182
IV.3.3.3. Espectroscopia de infrarrojo	183
IV.3.3.4. Espectroscopia de RMN	184
IV.3.3.4.1. Espectroscopia de RMN de ^1H	185
IV.3.3.4.2. Espectroscopia de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, <i>HSQC</i> y <i>COSY</i>	188
IV.3.3.5. Espectrometría de masas	191
IV.3.3.6. Determinación de la estructura cristalina del complejo C5_{zw} por difracción de rayos X de monocristal	192
IV.4. Experimentos catalíticos de los complejos (C5-C6) y nanopartículas (N5 , N5' y N6) de paladio en la oxidación cinética resolutive de alcoholes secundarios	195
IV.5. Conclusiones	199

CONCLUSIONES

CAPÍTULO V. Conclusiones y perspectivas futuras	205
--	------------

PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO VI. Parte experimental	215
VI.1. Procedimiento general y reactivos	217
VI.2. Instrumentación utilizada y mediciones	218
VI.2.1. Análisis elemental (C, H, N)	218
VI.2.2. Análisis del contenido de Pd	218
VI.2.3. Espectroscopia infrarroja	218
VI.2.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	218
VI.2.5. Espectrometría de masas	219
VI.2.6. Conductividad	219
VI.2.7. Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X	219
VI.2.8. Microscopía electrónica de transmisión (<i>TEM</i>) y barrido (<i>SEM</i>)	220
VI.2.9. <i>Dynamic light scattering (DLS)</i>	220
VI.2.10. <i>Wide angle X-ray scattering (WAXS)</i>	221
VI.3. Síntesis y caracterización de los precursores y ligandos	222
VI.3.1. 3,5-dimetil-1-[2-(octiloxi)etil]-1H-pirazol (L1)	222
VI.3.2. 3,5-dimetil-1-[2-(octiltio)etil]-1H-pirazol (L2)	223
VI.3.3. 3,5-dimetil-1-[2-(octilamino)etil]-1H-pirazol (L3)	224
VI.3.4. Cloruro de 1-[2-(-3,5-dimetilpirazol-1-il)etil]-3-((S)-1-feniletil)-3H-imidazol-1-io (L5)	225
VI.3.5. 1-[2-(-3,5-Dimetilpirazol-1-il)etil]-3-((S)-1-feniletil)-3H-imidazol-2-ilideno (L5')	226
VI.3.6. (S)-(-)- <i>N</i> ² , <i>N</i> ^{2'} -bis(2-aminofenil)-1,1'-binaftalenilo-2,2'-diamina (3)	227
VI.3.7. Diyoduro de (S)-1,1'-(1,1'-binaftil)-3,3'-dimetildibencimidazolio (L6)	228
VI.4. Síntesis y caracterización de los complejos	230
VI.4.1. Complejos [PdCl ₂ (L) ₂] (L = L1 (C1)) y [PdCl ₂ (L)] (L = L2 (C2); L = L3 (C3))	230

VI.4.2. Complejo zwitterión [PdCl ₃ (L5'H)] (C5 _{zw})	232
VI.4.3. Complejo [AgCl(L5')]	233
VI.4.4. Complejo quelato [PdCl ₂ (L5')]	234
VI.5. Síntesis de nanopartículas Pd/L (L = L1-L4) y (L = L5, L5', L6)	236
VI.6. Experimentos catalíticos con los complejos C1-C4 y las nanopartículas N1-N4	237
VI.6.1. Reacciones de Suzuki-Miyaura	237
VI.6.2. Reacciones de homoacoplamiento y acoplamiento cruzado	238
VI.7. Experimentos catalíticos con los complejos C5-C6 y las nanopartículas N5-N6	239
VI.7.1. Resolución cinética oxidativa de alcoholes secundarios	239

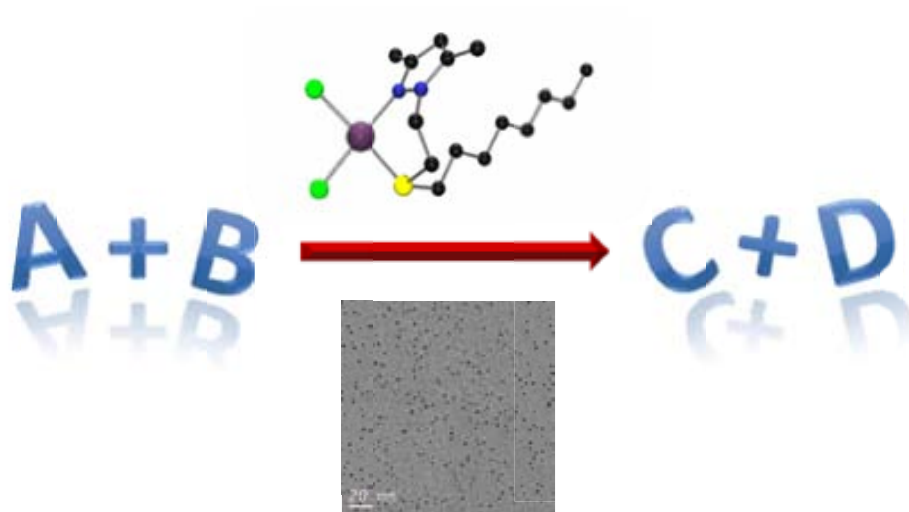
ANEXOS

ANEXO I. Espectros de los precursores y ligandos	243
ANEXO II. Espectros de los complejos	271
ANEXO III. Resultados catalíticos	295
ANEXO IV. Artículo publicado: <i>Palladium catalytic systems with hybrid pyrazole ligands in C-C coupling reactions. Nanoparticles versus molecular complexes</i>	299

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN GENERAL



I.1. LIGANDOS Y SU QUÍMICA DE COORDINACIÓN CON PALADIO(II)

I.1.1. Ligandos pirazólicos híbridos

Los compuestos heterocíclicos son compuestos orgánicos cíclicos en los que hay al menos un átomo distinto al carbono formando el ciclo. Los átomos distintos al carbono (heteroátomos) más usuales son el oxígeno, el nitrógeno y el azufre.¹ Cabe destacar que los compuestos heterocíclicos N-dadores tienen una gran facilidad para formar compuestos de coordinación.²

El pirazol es un heterociclo aromático que consiste en un anillo plano de cinco miembros con dos átomos de nitrógeno en las posiciones relativas 1 y 2. Su aromaticidad se debe a la presencia de un sistema π -electrónico derivado de los cinco orbitales p ininterrumpidos que contienen seis electrones. Los dos nitrógenos del pirazol son químicamente diferentes. El nitrógeno en la posición 1 es de tipo azol, aportando un par de electrones no enlazantes al anillo aromático. Además, forma un enlace N-H con un protón que es relativamente ácido. Por otra parte, el nitrógeno en la posición 2 es de tipo azina. Este nitrógeno dispone de un par de electrones orientados perpendicularmente al sistema π , lo que le proporciona propiedades de base de Lewis y lo hace nucleófilo. En la figura I.1 se muestra la estructura química y electrónica del sistema π del anillo pirazólico.³

¹ A. R. Katritzky, Ed., *Comprehensive Heterocyclic Chemistry: The Structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic Compounds*, Pergamon Press, Oxford, 1984.

² (a) C. Obuah, M. K. Ainooson, S. Boltina, I. A. Guzei, K. Nozaki y J. Darkwa, *Organometallics*, 2013, **32**, 980-988.

(b) A. de León, J. A. Ayllón y J. Pons, *J. Organomet. Chem.*, 2012, **696**, 4275-4280.

³ (a) T.L. Gilchrist, *Heterocyclic Chemistry*, Addison Wesley Longman, Essex, 1997.

(b) A. R. Katritzky, Ch. A. Ramsden, J. A. Joule y V. V. Zhdankin, *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, Elsevier, Oxford, 2010.

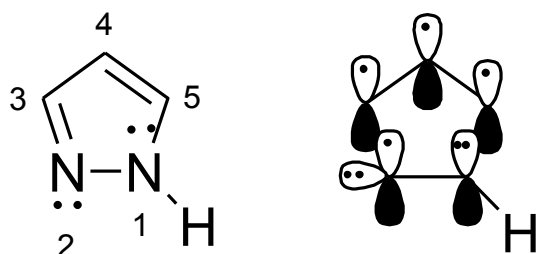


Figura I.1. Estructura electrónica del pirazol (adaptado de la referencia 3).

Debido al descubrimiento de interesantes propiedades de un gran número de derivados de pirazol, el estudio de su química ha aumentado considerablemente. El pirazol se encuentra en una serie de moléculas que tienen aplicabilidad en la industria química,⁴ agroquímica⁵ y farmacéutica.⁶ Los enfoques convencionales para la preparación de pirazoles sustituidos consisten en la construcción de dos enlaces C-N por la condensación de hidrazinas con compuestos 1,3-dicarbonilo o sus equivalentes 1,3-dielectrofilos (literal a, figura I.2) o mediante la generación de un enlace C-N y un enlace C-C por cicloadiciones intermoleculares de 1,3-dipolos a dipolarófilos (literal b, figura I.2).^{1, 7}

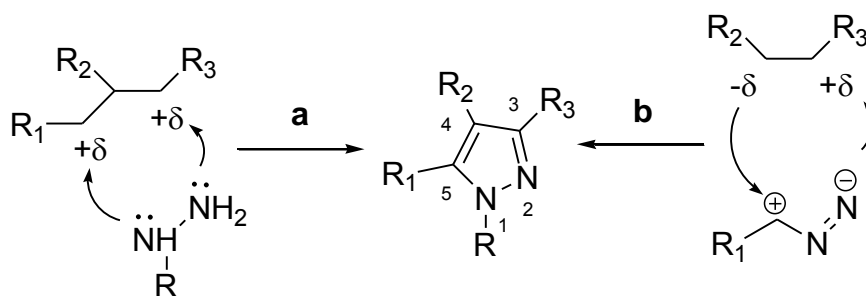


Figura I.2. Rutas sintéticas convencionales para la preparación de pirazoles sustituidos (adaptado de la referencia 7).

El grupo de investigación en el cual se enmarca la presente investigación ha sintetizado previamente diversos ligandos pirazólicos sustituidos en las posiciones N₁, C₃ y C₅ con

⁴ (a) M. Begtrup, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 2012, **106**, 1-109.

(b) H. Gao y J. M. Shreeve, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 7377-7436.

⁵ N. Mueller, *PharmaChem.*, 2007, **6**, 25-27.

⁶ (a) D. Pal, S. Saha y S. Singh, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, 2012, **4**, 98-104.

(b) L. R. S. Dias y R. R. S. Salvador, *Pharmaceuticals*, 2012, **5**, 317-324.

⁷ S. Fustero, M. Sánchez-Rosell, P. Barrio y A. Simón-Fuentes, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 6984-7034.

diferentes grupos funcionales. Estos ligandos híbridos contienen entre otros, grupos amina,⁸ fosfina,⁹ fosfinito,¹⁰ éter,¹¹ tioéter,¹² alcohol¹³ y piridina.¹⁴ La síntesis,

⁸ (a) G. Aragay, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardia y J. Ros, *J. Organomet. Chem.*, 2008, **693**, 3396-3404.

(b) G. Esquiús, J. Pons, R. Yáñez, J. Ros, X. Solans y M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **605**, 226-233.

⁹ (a) G. Esquiús, J. Pons, R. Yáñez, J. Ros, R. Mathieu, N. Lugan y B. Donnadieu, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **667**, 126-134.

(b) G. Esquiús, J. Pons, R. Yáñez, J. Ros, R. Mathieu, B. Donnadieu y N. Lugan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, **11**, 2999-3006.

(c) S. Muñoz, J. Pons, J. Ros, C. A. Kilner y M. A. Halcrow, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 2736-2741.

¹⁰ , M. Guerrero, J. Ros, T. Parella, M. Font-Bardia y J. Pons, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 6234-6242.

(b) S. Muñoz, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardia y J. Ros, *J. Coord. Chem.*, 2009, **62**, 3940-3950.

(c) S. Muñoz, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia y J. Ros, *J. Organomet. Chem.*, 2008, **693**, 2132-2138.

¹¹ (a) A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-bardia y J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 827-833.

(b) A. Boixassa, J. Pons, J. Ros, R. Mathieu y N. Lugan, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **682**, 233-239.

¹² (a) J. García-Antón, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia y J. Ros, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, **12**, 3319-3327.

(b) J. García-Antón, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia y J. Ros, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, **21**, 3952-3957.

(c) A. de León, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardia y J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, 2009, **362**, 3801-3806.

(d) A. de León, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardia y J. Ros, *J. Chem. Crystallogr.*, 2007, **37**, 801-805.

(e) A. de León, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardia y J. Ros, *Polyhedron*, 2007, **26**, 2498-2506.

(f) A. de León, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardia y J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360**, 2071-2082.

(g) J. García-Antón, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia y J. Ros, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, **16**, 2992-3000.

(h) J. García-Antón, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia y J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **355**, 87-94.

(i) J. García-Antón, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 571-580.

¹³ (a) A. Boixassa, J. Pons, A. Virgili, X. Solans, M. Font-Bardia y J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, **340**, 49-55.

(b) A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia y J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 733-738.

CAPÍTULO I

caracterización y aplicación de ligandos híbridos con un grupo pirazol han sido ampliamente estudiadas en los últimos años. La introducción de diversos grupos funcionales permite la obtención de complejos con ligandos hemilábiles útiles en el estudio de la química de coordinación de este tipo de enlaces.¹⁵ En la figura I.3 se presentan algunos ligandos pirazólicos híbridos sintetizados previamente.

¹⁴ (a) V. Montoya, J. Pons, V. Branchadell, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardia y J. Ros, *Organometallics*, 2008, **27**, 1084-1091.

(b) V. Montoya, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardia y J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360**, 625-637.

(c) V. Montoya, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia y J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 25-34.

(d) V. Montoya, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia y J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 2763-2769.

¹⁵ (a) M. McDowell, A. E. Wright y N. I. Hammer, *Materials*, 2010, **3**, 614-637.

(b) M. Andruh, D. G. Brnzea, R. Gheorghe y A. M. Madalan, *CrystEngComm.*, 2009, **11**, 2571-2584.

(c) Y. Zhou, W. Huang, J. Liu, X. Zhu y D. Yan, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 4567-4590.

(d) C. Pettinari y R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 663-691.

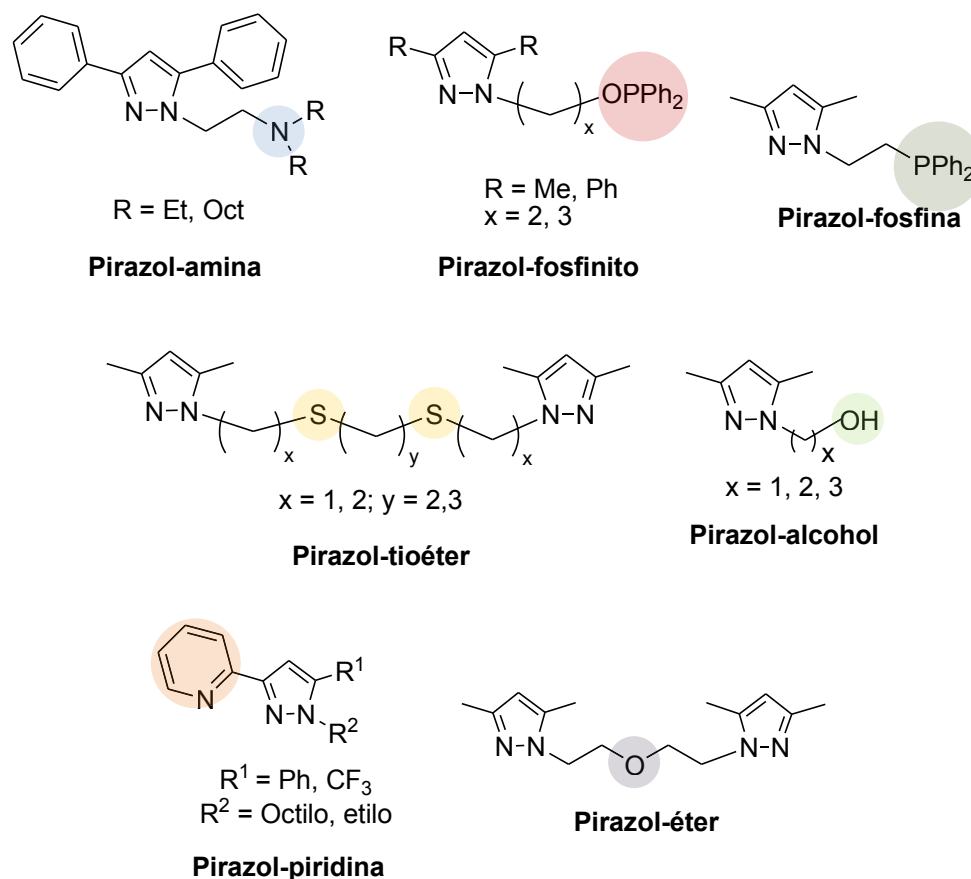


Figura I.3. Ligandos pirazólicos híbridos selectos sintetizados previamente en el grupo de investigación (adaptado de las referencias 8(a), 9(a), 10(a), 11(a), 12(a), 13(a) y 14(a)).

I.1.2. Química de coordinación de los ligandos pirazólicos híbridos con paladio(II)

Los ligandos pirazólicos como compuestos nitrógeno dadores se han conocido desde el descubrimiento de los hidrottris(pirazolil)boratos por Trofimenko (década de 1960).¹⁶ En estos ligandos se pueden ajustar las propiedades electrónicas y estéricas introduciendo modificaciones en las que se han variado los grupos sustituyentes para producir nuevos ligandos. Al variar los sustituyentes en las posiciones 1, 3, 4 y 5 del anillo pirazol, se puede ajustar el carácter ácido en la posición 1 del anillo, la nucleofilidad del nitrógeno en la posición 2 y la accesibilidad estérica. La sustitución en los átomos C₃ y C₅ es relativamente sencilla de conseguir y puede afectar el entorno estérico de los nitrógenos

¹⁶ S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5118-5126.

CAPÍTULO I

dadores y de cualquier metal coordinado.¹⁷ Estas modificaciones no sólo conducen a una interesante química de coordinación, en ciertos casos se han obtenido buenos catalizadores.¹⁸

Los ligandos pirazólicos híbridos se pueden coordinar al paladio(II) por más de un átomo dador. En la tabla I.1 se presentan algunos complejos representativos de Pd(II) utilizando esta clase de ligandos.

¹⁷ (a) S. Trofimenko, *Chem. Rev.*, 1972, **72**, 497-509.

(b) S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.*, 1986, **34**, 115-210.

(c) G. La Monica y G. A. Ardizzoia, *Prog. Inorg. Chem.*, 1997, **46**, 151-238.

¹⁸ (a) S. O. Ojwach y J. Darkwa, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**, 1947-1964.

(b) K. Matos, L.L. De Oliveira, C. Favero, A.L. Monteiro, M. Hotner, J.-F. Carpentier, M.P. Gil y O.L. Casagrande Jr., *Inorg. Chim. Acta*, 2009, **362**, 4396-4402.

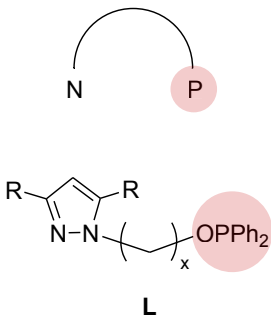
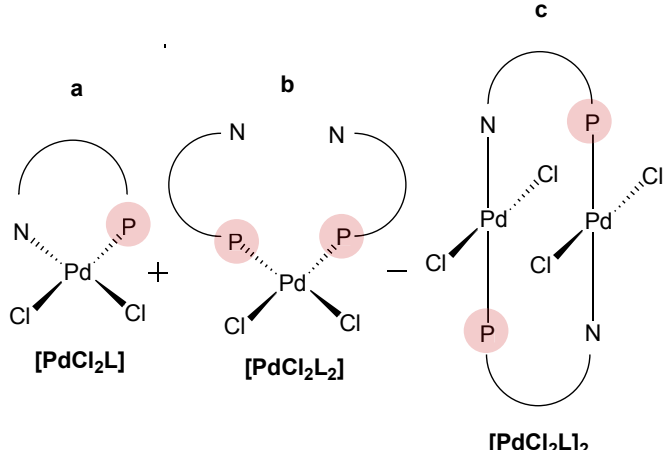
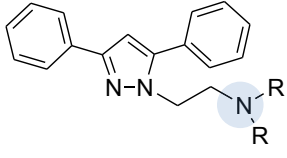
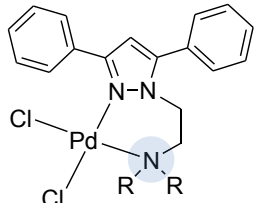
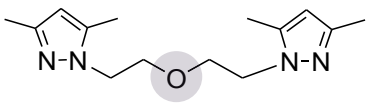
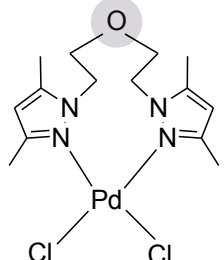
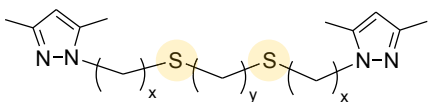
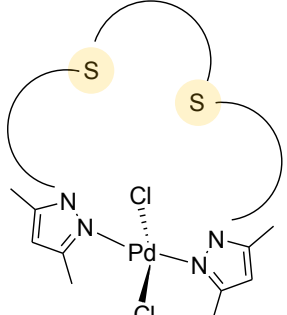
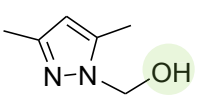
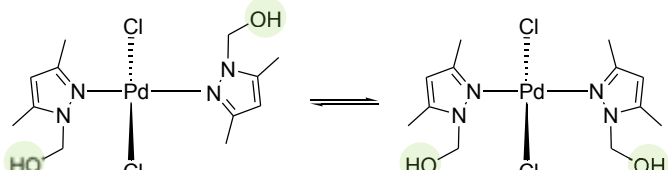
Ligandos pirazólicos híbridos	Complejos de Pd(II)
 <p style="text-align: center;">L</p> <p>R = CH₃, x = 2 R = CH₃, x = 3 R = C₆H₅, x = 2</p>	 <p style="text-align: center;">[PdCl₂L] [PdCl₂L₂] [PdCl₂L]₂</p>
 <p>R = Et R = Oct</p>	
	
 <p>x = 1, y = 2 x = 1, y = 3 x = 2, y = 2 x = 2, y = 3</p>	
	

Tabla I.1. Complejos de Pd(II) con ligandos pirazólicos híbridos (adaptado de las referencias 8(a), 10(a), 11(a), 12(a) y 13(a)).

A modo de ejemplo, la reacción de los ligandos 1,6-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-2,5-ditiahexano (bddh) (0a), 1,7-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-2,6-ditiaheptano (bddhp) (0b),

1,8-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-3,6-ditiaoctano (bddo) (0c) y 1,9-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-3,7-ditianonano (bddn) (0d) (ligandos híbridos pirazol-tioéter) con $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (relación M:L 1:1) en DCM (temperatura ambiente, 12 h) dio lugar a los complejos que latos $[\text{PdCl}_2(0x)]$, ($x = a$ (1a), $x = b$ (1b), $x = c$ (1c), $x = d$ (1d)), (figura I.4), donde los ligandos se quelatan al centro metálico a través de dos nitrógenos de dos grupos pirazólicos. A partir del tratamiento de los complejos 1c y 1d con AgBF_4 se obtienen los compuestos 2c y 2d, donde los ligandos se encuentran coordinados al centro metálico a través de dos nitrógenos de dos anillos pirazólicos y los dos grupos tioéter. En contraste, el uso de las mismas condiciones de reacción con los complejos 1a y 1b origina la descomposición de los productos. Cuando los complejos 2c y 2d son calentados bajo reflujo en una solución de NEt_4Cl en DCM/MeOH (1/1) por 24 h los complejos 1c y 1d se obtienen nuevamente, demostrando la hemilabilidad de estos ligandos frente a Pd(II).^{12(a)}

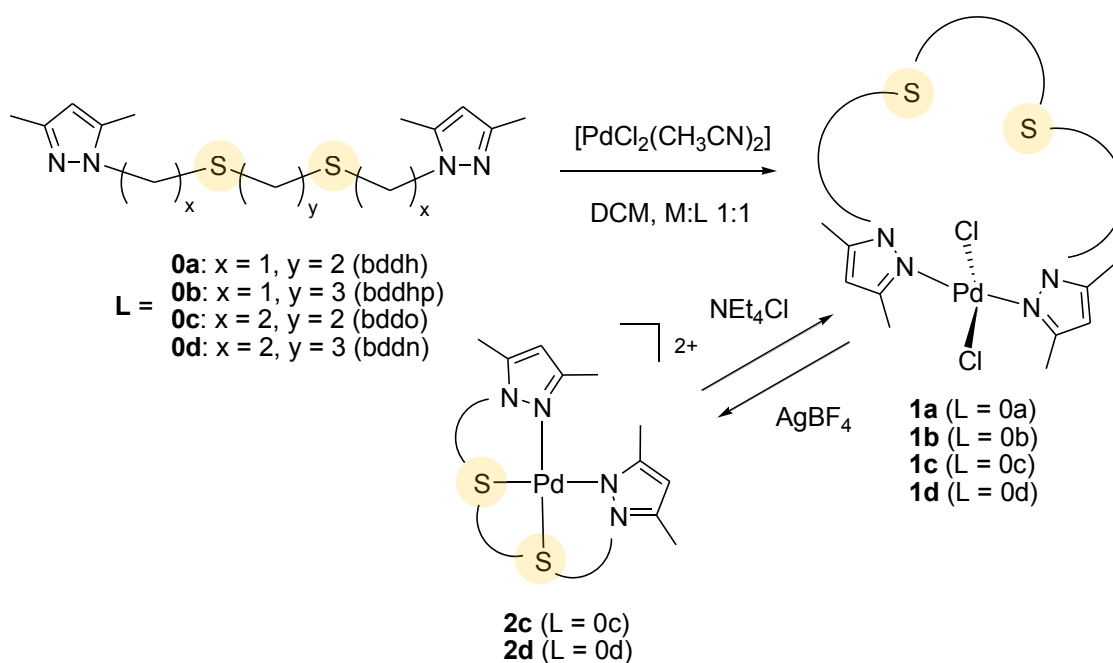


Figura I.4. Síntesis de complejos de Pd(II) con ligandos híbridos pirazol-tioéter (adaptado de la referencia 12(a)).

I.1.3. Carbenos N-heterocíclicos

Los carbenos N-heterocíclicos (*NHC*, de sus siglas en inglés, *N-Heterocyclic Carbenes*) se han convertido en importantes ligandos en la química de coordinación. Estos ligandos estabilizan y activan centros metálicos en diferentes reacciones catalíticas,

tales como, la activación C-H¹⁹ y la formación de enlaces C-C,²⁰ C-H,²¹ C-O²² y C-N.²³ Los carbenos se pueden funcionalizar, inmovilizar, introducir quiralidad, incluir efecto quelante y se pueden coordinar a centros metálicos mediante procedimientos sencillos bajo condiciones suaves. Las fosfinas están siendo reemplazadas por este tipo de ligandos debido a su comparable e incluso superior actividad catalítica. Las sales precursoras de los carbenos son estables al aire mientras que las fosfinas son oxidadas. Este tipo de carbenos pueden ser obtenidos a gran escala y son más estables a la temperatura.²⁴

Los primeros carbenos libres estables fueron obtenidos a partir del trabajo de Arduengo y colaboradores en 1991 (figura I.5),²⁵ aunque anteriormente varios compuestos metálicos fueron sintetizados y caracterizados. El primer complejo publicado fue por Öfele en 1968.²⁶

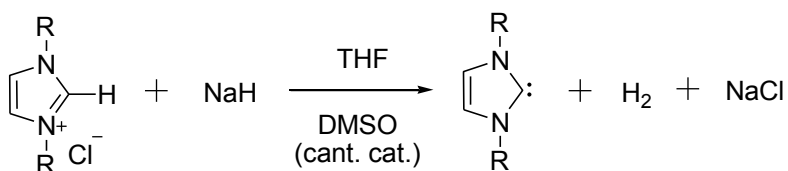


Figura I.5. Desprotonación de una sal de imidazolio para obtener el correspondiente carbene libre (adaptado de la referencia 25).

Los carbenos se definen como compuestos neutros de carbono divalente en los cuales el átomo de carbono tiene solo seis electrones en su capa de valencia. La geometría en el átomo de carbono carbénico puede ser lineal o angular. La geometría lineal se basa en la hibridación sp del carbono carbénico manteniendo dos orbitales p degenerados (p_x , p_y).

¹⁹ S. Burling, B. M. Paine, D. Nama, V. S. Brown, M. F. Mahon, T. J. Prior, P. S. Pregosin, M. K. Whittlesey y J. M. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 1987-1995.

²⁰ S. Y. Choi y Y. K. Chung, *Adv. Synth. Catal.*, 2011, **353**, 2609-2613.

²¹ Y.-L. Rao, L. D. Chen, N. J. Mosey y S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 11026-34.

²² B. Zhang, P. Feng, Y. Cui y N. Jiao, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 7280-7282.

²³ Z.-X. Sun y Y. Cheng, *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, **2012**, 4982-4987.

²⁴ (a) W. A. Herrmann y Ch. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36**, 2162-2187.

(b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 1290-1309.

²⁵ A. J. Arduengo, R. L. Harlow y M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 361-363.

²⁶ K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, 1968, **12**, 42-43.

Esta geometría constituye un caso extremo y la mayoría de los carbenos contienen un átomo de carbono con hibridación sp^2 con una geometría no lineal en el átomo de carbono. La energía de un orbital no enlazante p (p_y), llamado convencionalmente p_π , prácticamente no cambia en la transición del estado de hibridación sp a sp^2 . El orbital híbrido formado sp^2 , normalmente descrito como un orbital σ , exhibe un cierto carácter s y es de este modo energéticamente estabilizado respecto al original orbital p_x . Los dos electrones no enlazantes pueden ocupar los dos orbitales vacíos (p_π y σ) con una orientación paralela del spin o pueden ocupar el orbital σ con una orientación antiparalela del spin (figura I.6).²⁷

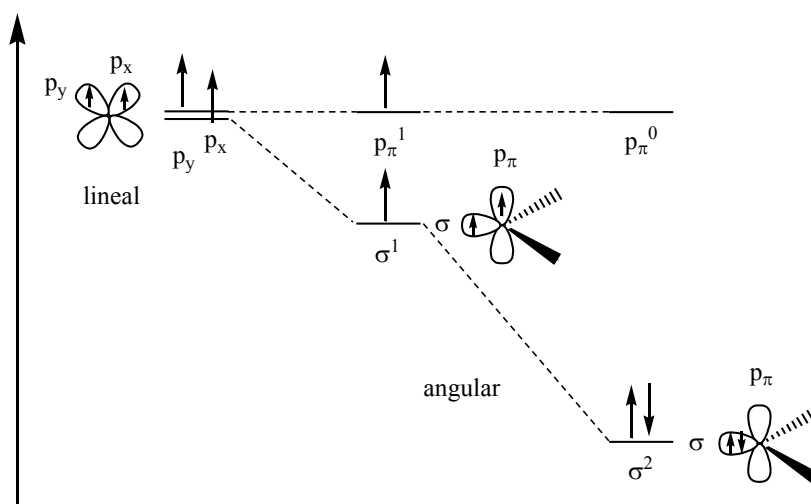


Figura I.6. Orbitales y posibles configuraciones electrónicas para el carbono carbénico (adaptado de la referencia 27).

La riqueza electrónica de los *NHC* influye marcadamente sobre las etapas de los ciclos catalíticos. Por ejemplo, su uso como ligando en los complejos metálicos facilita la adición oxidativa de cloruros de arilo en reacciones de acoplamiento.²⁸ Estos ligandos forman enlaces estables con la mayoría de los metales.²⁹ El equilibrio entre el carbeneo libre y el complejo metálico está más desplazado hacia el complejo si es comparado con las fosfinas (figura I.7). Esto hace que la cantidad de ligando libre en solución sea

²⁷ F. E. Hahn y M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 3122-3172

²⁸ A. F. Littke y G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 4176-4211.

²⁹ (a) G.-L. Wu, S.-L. Cao, J. Chen y Z. Chen, *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, **2012**, 6777-6784.

(b) W.-X. Chen y L.-X. Shao, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 9236-9239.

mínima y explica su estabilidad frente al calor, aire y humedad. Aunque los carbenos puedan ser aislados y almacenados, reaccionan fácilmente con muchos compuestos electrofílicos.³⁰

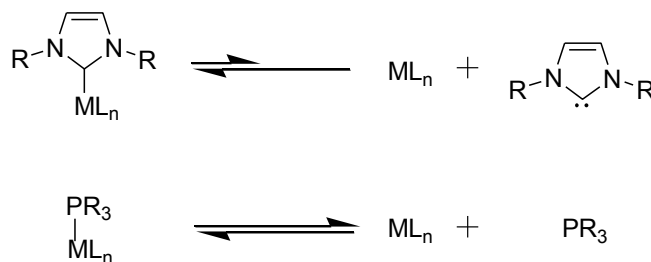


Figura I.7. Esquema comparativo del equilibrio de complejación de *NHC* y fosfinas (adaptado de la referencia 30).

Aunque existen carbenos cíclicos de tres, cuatro, seis o siete miembros, los más comunes son los de cinco miembros. En esta categoría se encuentran las sales de imidazolio y de bencimidazolio. Los carbenos bidentados del tipo pirazol/*NHC* (los ligandos pirazólicos han sido tratados anteriormente) y bis-*NHC*, derivados de (S)-BINAM ((S)-1,1'-binaftalenil-2,2'-diamina), que serán usados en el presente trabajo de investigación, presentan propiedades interesantes como quiralidad y efecto quelante que los hacen llamativos para su coordinación a centros metálicos.

Hon Man Lee y colaboradores han preparado una serie de sales de imidazolio, precursoras potenciales de carbenos bidentados pirazol/*NHC* (figura I.8).³¹

³⁰ F. Glorius, Ed., *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, Springer, Berlín, 2007.

³¹ H. M. Lee, P. L. Chiu, Ch.-H. Hu, Ch.-L. Lai y Y.-Ch. Chou, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 403-414.

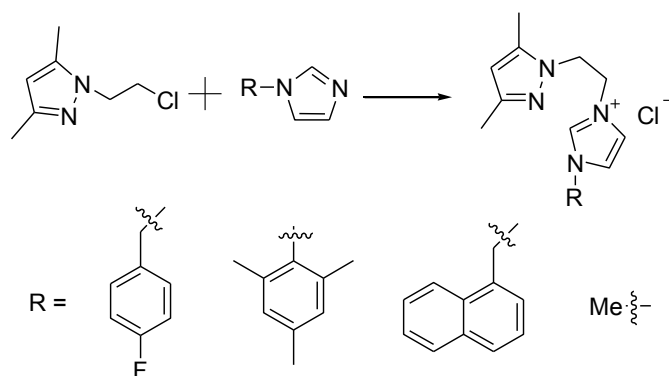


Figura I.8. Sales de imidazolío, precursoras potenciales de carbenos bidentados pirazol/*NHC* (adaptado de la referencia 31).

Min Shi y colaboradores han sintetizado una serie de sales quirales de dibencimidazolío, bencimidazolío o imidazolío derivadas de (*S*)-BINAM, precursoras potenciales de carbenos quirales (figura I.9).³²

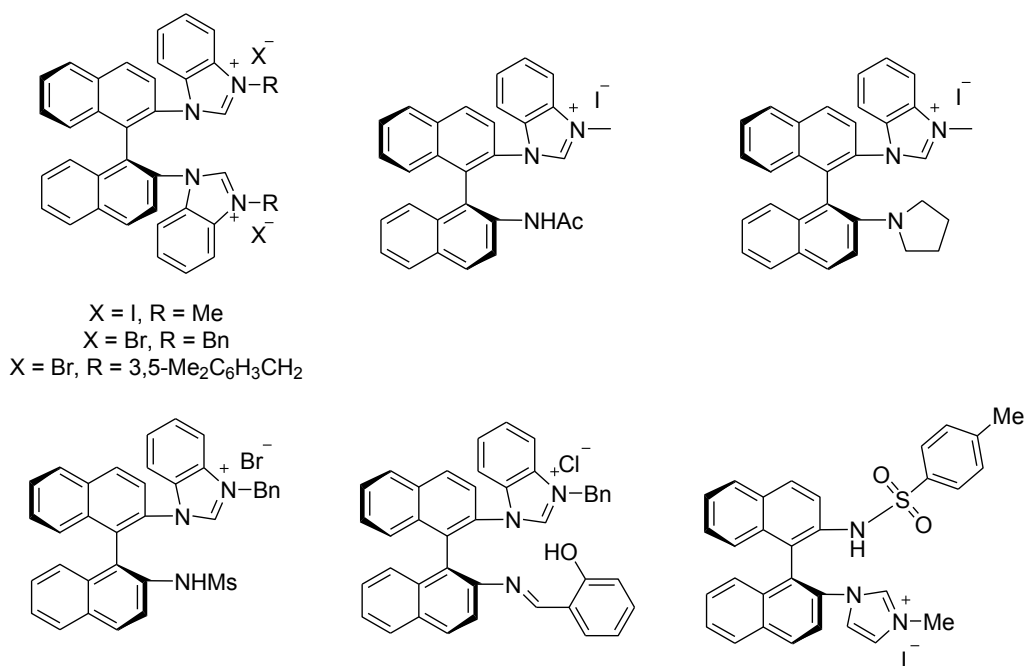


Figura I.9. Sales de dibencimidazolío, bencimidazolío e imidazolío derivadas de (*S*)-BINAM, precursoras potenciales de carbenos quirales (adaptado de la referencia 32).

³² (a) R. Zhang, D. Wang, Q. Xu, J. Jiang y M. Shi, *Chin. J. Chem.*, 2012, **30**, 1295-1304.

(b) W. Wang, J. Yang, F. Wang y M. Shi, *Organometallics*, 2011, **30**, 3859-3869.

(c) W. Wang, T. Zhang, F. Wang y M. Shi, *Tetrahedron*, 2011, **67**, 1523-1529.

(d) T. Chen, J. Gao y M. Shi, *Tetrahedron*, 2006, **62**, 6289-6294.

I.1.4. Química de coordinación de los carbenos N-heterocíclicos con paladio(II)

Los carbenos N-heterocíclicos se comportan como típicos ligandos donadores σ y pueden sustituir a los ligandos donadores de un par de electrones (fosfinas, éteres, aminas, entre otros) en la química de coordinación a centros metálicos. En los últimos años, el número de complejos que utilizan este tipo de carbenos como ligandos se ha incrementado considerablemente. Gran parte de los complejos que utilizan ligandos del tipo *NHC* se obtienen por sustitución de ligandos en un precursor metálico, que permite disponer del carbeno como una especie estable, o como un intermedio reactivo.³³

Los complejos metálicos utilizando esta clase de ligandos se pueden obtener mediante tres posibles rutas sintéticas (figura I.10). El método más simple para la preparación de un complejo utilizando un ligando del tipo *NHC* es la reacción del carbeno libre previamente aislado con un complejo metálico adecuado (literal a, figuras I.10 y I.11).³⁴ Estos complejos también pueden obtenerse a través de la desprotonación *in situ* de sales de azolio en presencia de un adecuado complejo metálico, sin el aislamiento previo del carbeno libre. Un ligando básico del precursor metálico (acetato o hidruro) puede actuar como base para la desprotonación de la sal de azolio, por ejemplo $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.³⁵ Éste método puede ser modificado mediante la adición de una base externa, como NaOAc , NaH , $^t\text{BuOK}$ o MHMDS ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) (hexametildisilazida de litio, sodio o potasio) (literal b figuras I.10 y I.11). El tercer método es la transmetalación con complejos de plata (literal c figuras I.10 y I.11), donde el óxido de plata (Ag_2O) puede ser utilizado como una base suave para desprotonar sales de azolio.³⁶ Estos carbenos de plata son excelentes agentes para la transferencia de un ligando de carbeno a otro centro metálico. Este método ofrece una serie de ventajas: los carbenos de plata son estables en el aire,

³³ (a) W. A. Herrmann, P. W. Roesky, M. Elison, G. R. J. Artus y K. Öfele, *Organometallics*, 1995, **14**, 1085-1086.

(b) W. A. Herrmann, L. J. Goossen, G. R. J. Artus y C. Köcher, *Organometallics*, 1997, **16**, 2472-2477.

(c) C. Köcher y W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **532**, 261-265.

³⁴ A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, F. Davidson y R. L. Harlow, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **462**, 13-18.

³⁵ S. K. Schneider, J. Schwarz, G. D. Frey, E. Herdtweck y W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**, 4560-4568.

³⁶ H. M. Peng, G. Song, Y. Li y X. Li, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 8031-8043.

en su síntesis no se necesitan solventes purificados o una base adicional y puede ser una alternativa sintética de procesos tediosos.²⁷

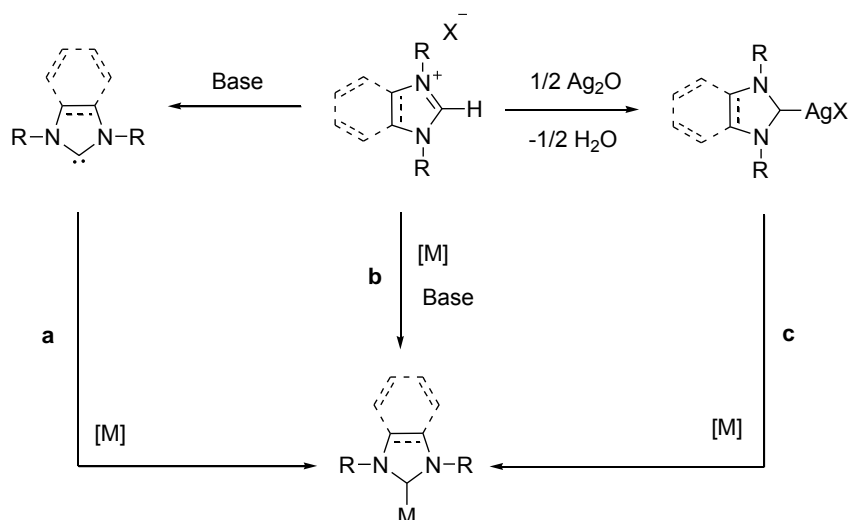


Figura I.10. Posibles rutas sintéticas para la formación de complejos metálicos utilizando ligandos del tipo *NHC* (adaptado de la referencia 27).

En la figura I.11 se presentan ejemplos representativos de las posibles rutas sintéticas para la formación de complejos metálicos utilizando ligandos del tipo *NHC*.

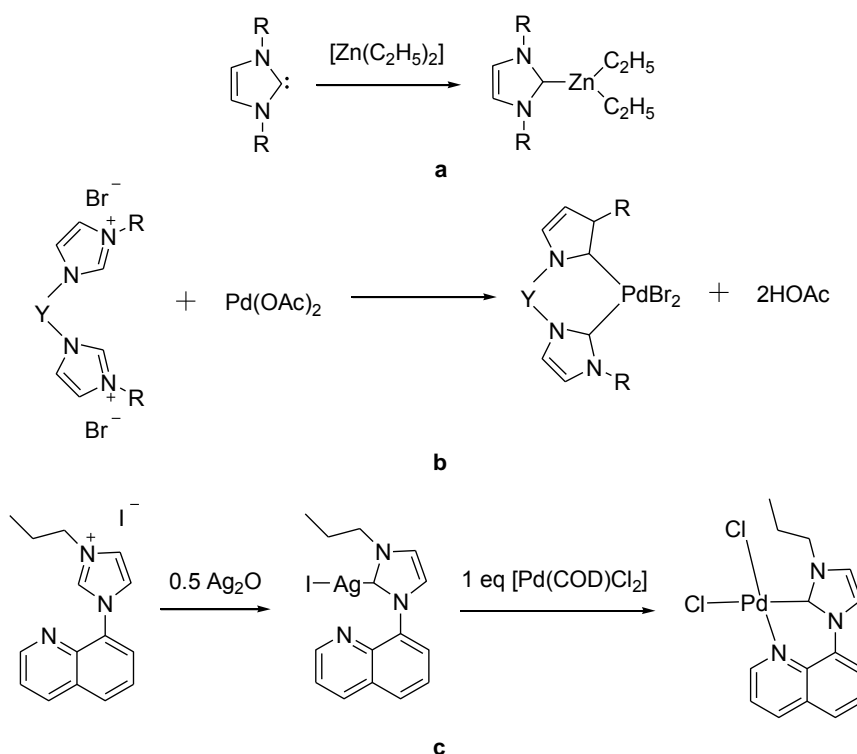


Figura I.11. Ejemplos de las posibles rutas sintéticas para la formación de complejos metálicos utilizando ligandos del tipo *NHC* (adaptado de las referencias 34-36).

Si estudiamos la química de coordinación con Pd(II) de los ligandos similares a los utilizados en esta memoria, encontramos que los carbenos bidentados del tipo pirazol/*NHC* han sido utilizados únicamente en la síntesis de complejos zwitterión de Pd(II), pero la coordinación del carbono carbénico no ha sido reportada para esta clase de ligandos. Así, Hon Man Lee y colaboradores han preparado una serie de complejos zwitterión de Pd(II) (figura I.12) y los han aplicado en la reacción de acoplamiento de Heck entre un bromuro de arilo con *n*-butil acrilato exhibiendo buena actividad.³¹

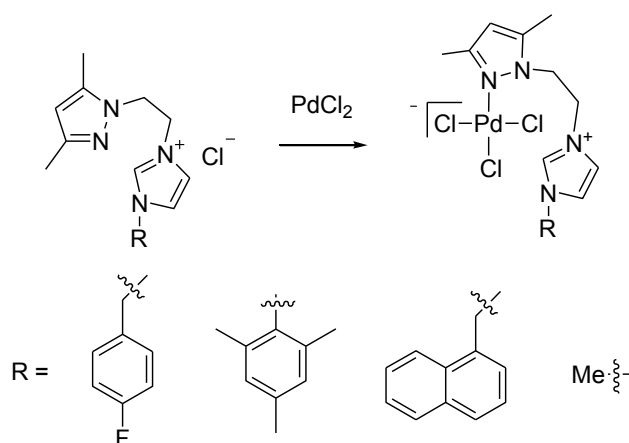


Figura I.12. Complejos zwitterión de Pd(II) sintetizados con los carbenos bidentados del tipo pirazol/*NHC* (adaptado de la referencia 31).

Por otra parte, los carbenos bidentados del tipo bis-*NHC* o las sales derivadas de (*S*)-BINAM han sido utilizados ampliamente en la síntesis de complejos de Pd(II). El método general de síntesis consiste en la reacción de la sal de azolio con acetato de paladio bajo reflujo en THF durante aproximadamente 24 h. Con estas condiciones de reacción el ligando básico (acetato) desprotona la sal y de esta manera se forma el complejo. Min Shi y colaboradores han preparado una serie de complejos de Pd(II) (tabla I.2) y los han aplicado con buenos resultados en las reacciones de acoplamiento de Heck y Suzuki (segundo complejo presentado en la tabla I.2).^{32(a), 32(d)}

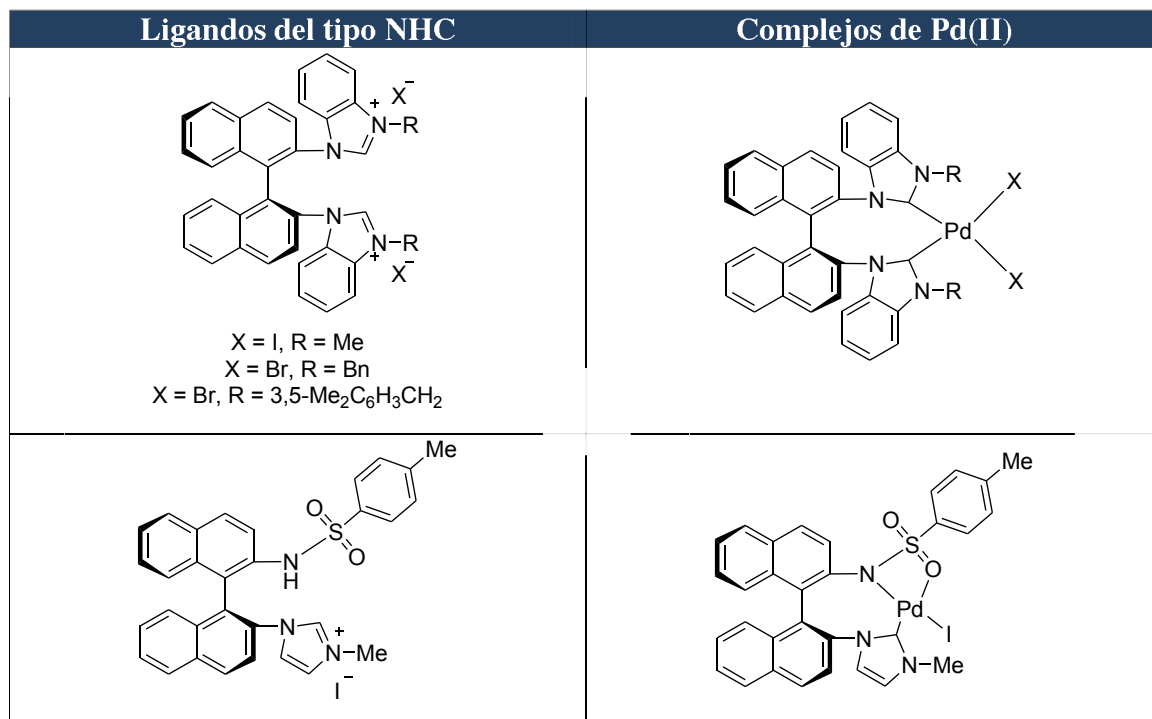


Tabla I.2. Complejos de Pd(II) sintetizados con los ligandos mono o bis-carbeno del tipo *NHC* derivados de (S)-BINAM (adaptado de las referencias 32(a) y 32(d)).

I.2. NANOCIENCIA Y NANOPARTÍCULAS DE LOS METALES DE TRANSICIÓN

I.2.1. Generalidades

La nanociencia y la nanotecnología (nano = milmillonésima, 1×10^{-9}) se refieren a la ciencia y técnica en la que se estudian, obtienen y manipulan materiales y dispositivos a escala nanométrica (entre 1 y 100 nm).³⁷ Actualmente, se han asignado grandes presupuestos para la investigación debido a las grandes potencialidades de esta ciencia para revolucionar diferentes ámbitos como medicina,³⁸ procesamiento de la información,³⁹ energía,⁴⁰ alimentos⁴¹ y manufactura,⁴² entre otros.

En el siglo IV a.C., los romanos ya fabricaban cristales con metales en la nanoescala. De este período proviene la copa de Licurgo (actualmente se encuentra en el museo británico de Londres). El vidrio de esta copa contiene nanopartículas de oro y plata. Al introducir una fuente luminosa en su interior el color pasa de verde a un rojo intenso producido por las nanopartículas (figura I.13). En 1857, Michael Faraday (considerado el fundador de la ciencia de los coloides metálicos) publicó el primer estudio científico sobre coloides. En este trabajo se estudiaba experimentalmente la influencia de partículas muy pequeñas de oro (y otros metales) sobre la luz.⁴³ Richard Feynman (premio nobel de física en 1965) presentó una conferencia titulada “*There is plenty of room at the bottom*” en una reunión de la sociedad americana de física, en la que resaltó las potencialidades de la nanotecnología.

³⁷ J. Ramsden, *Nanotechnology: An Introduction*, Elsevier, 2011.

³⁸ (a) P. J. Shiny, A. Mukherjee y N. Chandrasekaran, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, 2013, **5**, 239-241.

(b) R. Ladj, A. Bitar, M. Eissa, Y. Mugnier, R. Le Dantec, H. Fessi y A. Elaissari, *J. Mater. Chem. B*, 2013, **1**, 1381-1396.

³⁹ (a) K. Momose, S. Takayama, E. Hata y Y. Tomita, *Opt. Lett.*, 2012, **37**, 2250-2252.

(b) A. Stalmashonak, A. Abdolvand y G. Seifert, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**, 201904/1-201904/3.

⁴⁰ (a) B. Mun y D. Lee, *Langmuir*, 2013, **29**, 6174-6180.

(b) H. Y. Wang y A. Ch. Lua, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 26765-26775.

⁴¹ M. Cao, Z. Li, J. Wang, W. Ge, T. Yue, R. Li, V. L. Colvin y W. W. Yu, *Trends Food Sci. Tech.*, 2012, **27**, 47-56.

⁴² (a) A. Siriviriyannun y T. Imae, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 4921-4929.

⁴³ M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 1857, **147**, 145-181.

CAPÍTULO I

A principios de la década de 1930, se fabricó el primer microscopio electrónico. A finales de la misma década se fabricó el primer microscopio electrónico de transmisión (*TEM*, de sus siglas en inglés, *Transmission Electron Microscope*) comercial y se avanzó en la técnica de la microscopía electrónica de barrido (*SEM*, de sus siglas en inglés, *Scanning Electron Microscope*). En la década de los 80, G. K. Binning y H. Robert, del laboratorio de IBM (Zurich), desarrollaron la microscopía de efecto túnel (trabajo por el cual recibieron el premio nobel de física en 1986). Con la invención de la microscopía de efecto tunel (*STM*, de sus siglas en inglés, *Scanning Tunneling Microscopy*) y de la microscopía de fuerza atómica (*AFM*, de sus sigla en inglés, *Atomic Force Microscopy*), éstas se configuraron en herramientas importantes para la caracterización y manipulación de estructuras a escala atómica.

También en esta década se descubrieron algunos materiales de carbono de gran importancia para la nanotecnología. Así, los fullerenos (conjunto de formas alotrópicas del carbono, diferentes del diamante y del grafito), son moléculas muy estables y formadas exclusivamente por átomos de carbono con formas esféricas que contienen comúnmente 60 o 70 átomos de carbono (C_{60} , C_{70}). En la década de los 90, Iijima obtuvo nanotubos de carbono (láminas de grafito en forma de tubo). Finalmente, al principio de este siglo, se han obtenido láminas de grafito con un espesor de un solo átomo (grafeno).⁴⁴

⁴⁴ Ch. P. Poole Jr. y F. J. Owens, *Introducción a la Nanotecnología*, Reverté, Barcelona, 2007.



Figura I.13. Copa de Licurgo: al introducir una fuente luminosa en su interior el color pasa de verde a rojo intenso (izquierda) e imagen de una de las nanopartículas de oro presentes en el vidrio de la copa (derecha).⁴⁵

La nanoescala se encuentra ubicada entre el dominio de las moléculas y átomos (regido por la mecánica cuántica) y el mundo macroscópico, en el que las propiedades resultan del comportamiento de millones de átomos (corresponden a un valor promedio) y tienen sentido magnitudes estadísticas como la temperatura. Cuando el tamaño se reduce hasta el orden de los nanómetros, la materia exhibe algunas propiedades que pueden ser significativamente diferentes de las propiedades tanto de átomos y moléculas como del material masivo. La aparición de estas propiedades se relaciona con la gran energía superficial, el mayor número de átomos superficiales, el confinamiento espacial y el reducido número de imperfecciones.⁴⁶ En la figura I.14 se presenta esquemáticamente la reducción de la escala, pasando del material masivo al orden atómico y en un punto intermedio, se encuentran las nanopartículas.

⁴⁵ Imágenes tomadas de: <http://www.ecospecifier.com.au/knowledge-green/technical-guides/technical-guide-7-nanotechnology.aspx> y http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_objects/pe_mla/t/the_lycurgus_cup.aspx.

⁴⁶ C. Guozhong, *Nanostructures and Nanomaterials*, Imperial College Press, Londres, 2004.

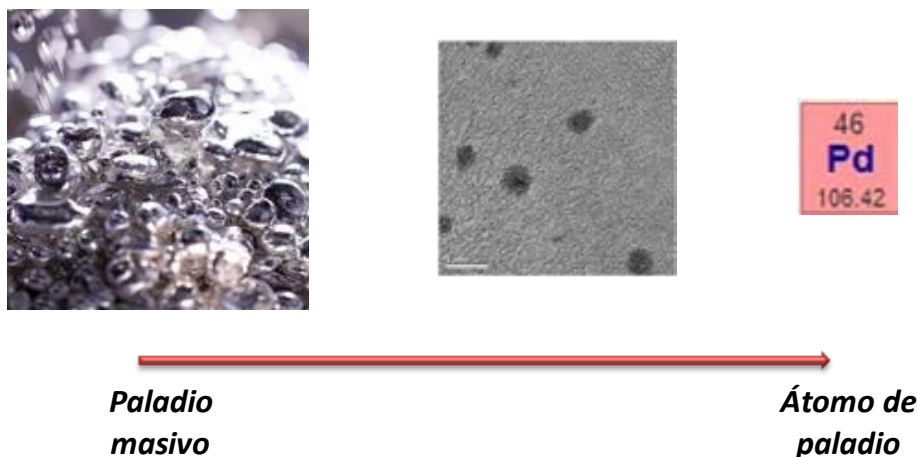


Figura I.14. Reducción de escala, pasando del paladio masivo al orden atómico. En un punto intermedio se encuentran las nanopartículas.

I.2.2. Propiedades de los nanomateriales

El primer efecto dependiente del tamaño es la fracción de átomos superficiales. Cuanto más pequeña es una partícula, la fracción de átomos en la superficie aumenta (tabla I.3). Estos átomos superficiales tienen menos átomos vecinos haciendo que se sean más reactivos debido a un menor número de coordinación. A modo de ejemplo, para aquellas nanopartículas que cristalizan en una celda cúbica centrada en las caras (*fcc*, del inglés, *face centered cubic*), si la partícula presenta n capas, el número total de átomos, G_n y el número de átomos superficiales, S_n , vienen dados por las ecuaciones 1 y 2, respectivamente. En la tabla I.3 se presentan los valores calculados para las n capas de átomos que conforman las partículas *fcc* así como el porcentaje de átomos superficiales.^{44,47}

$$G_n = \frac{10}{3}n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3}n + 1; n \geq 0 \quad (\text{ec. 1})$$

$$S_n = 10n^2 + 2; n \geq 1 \quad (\text{ec. 2})$$

⁴⁷ J.D. Aiken III y R.G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **145**, 1-44.






Número de capas (n)	Diámetro	Número de átomos en la capa (S_n)	Número total de átomos en el <i>cluster</i> (números mágicos) (G_n)	Porcentaje de átomos superficiales (S_n/G_n)	
1	$3d$	12	13	92%	
2	$5d$	42	55	76%	
3	$7d$	92	147	63%	
4	$9d$	162	309	52%	
5	$11d$	252	561	45%	

Tabla I.3. Números mágicos estructurales de partículas *fcc* de n capas. El diámetro d en nanómetros para el paladio es de 0.275 (adaptado de las referencias 44 y 47).

El otro aspecto dependiente del tamaño está relacionado con los efectos cuánticos. Para un material dado existe un tamaño por debajo de l cual se dá una variación de las propiedades eléctricas y ópticas con el tamaño. La densidad de estados electrónicos de las nanopartículas se encuentra entre los límites atómicos y mol eculares (densidad discreta) y la del material masivo (bandas continuas) (figura I.15).⁴⁸

⁴⁸ (a) P. P. Edwards, R. L. Johnston y C. N. R. Rao, *On the Size-Induced Metal-Insulator Transition in Clusters and Small Particles, in Metal Clusters in Chemistry*, P. Braunstein, L. A. Oro y P. R. Raithby, Ed., Wiley, Weinheim, 1999.

(b) E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 583-592.

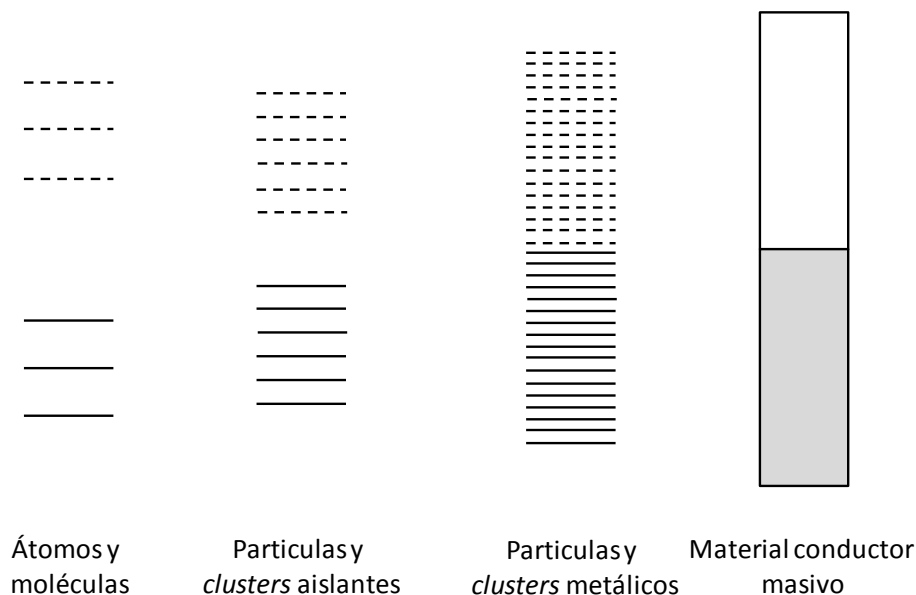


Figura I.15. *Gap* de banda y densidad de estados cuando el número de átomos en un sistema aumenta (adaptado de la referencia 48(b)).

El *gap* de banda *HOMO-LUMO* de partículas semiconductoras (y consecuentemente las longitudes de onda de absorción y de fluorescencia) depende de su tamaño. La dependencia del *gap* de banda con el tamaño se observa mejor en las propiedades de luminiscencia de nanopartículas semiconductoras. Así, manipulando el tamaño de las nanopartículas *core shell* de CdSe – CdS, la fluorescencia puede ser ajustada entre el azul (para partículas de 1.7 nm de diámetro) y rojo (para un diámetro de 6 nm) (figura I.16).^{48(b)}

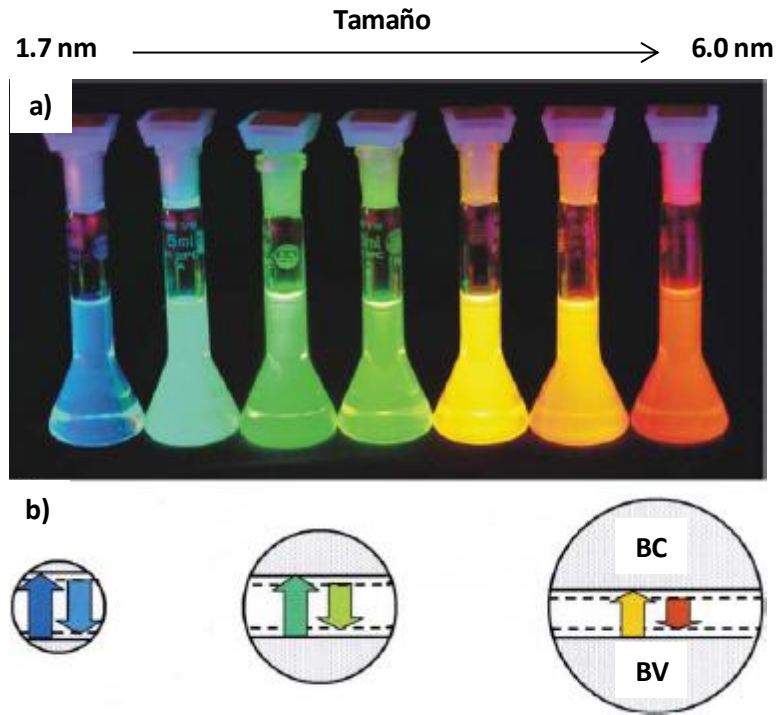


Figura I.16. a) Fluorescencia de nanopartículas *core shell* CdSe – CdS. b) Representación esquemática del efecto del tamaño sobre el *gap* de banda y sobre la absorción (flecha hacia arriba) y fluorescencia (flecha hacia abajo) (adaptado de la referencia 48(b)). BC = banda de conducción, BV = banda de valencia.

I.2.3. Tipos de estabilización en los coloides de los metales de transición

Ya que las partículas coloidales son inestables y exhiben una tendencia a agregarse, es necesario conservar su estado mediante una adecuada estabilización. La agregación ocasionaría la pérdida de las propiedades asociadas a la nanoescala.⁴⁹ Las fuerzas de Van der Waals atraen dos partículas a distancias cortas y si no existe una fuerza de repulsión que se oponga a estas fuerzas, las partículas se agregarán. Por lo tanto, es necesaria la utilización de un agente estabilizante capaz de originar una fuerza de repulsión que contrarreste las fuerzas de Van der Waals.⁵⁰ La estabilización se puede dar

⁴⁹ (a) J. W. Goodwin, *Colloidal Dispersions*, Royal Society of Chemistry, Londres, 1982.

(b) S. Ross y I. D. Morrison, *Colloidal Systems and Interfaces*, Wiley, New York, 1988.

(c) S. Ozkar y R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 5796-5810.

⁵⁰ J. T. G. Overbeek, *Colloidal Dispersions*, Goodwin, J. W., Ed., Royal Society of Chemistry, Londres, 1981.

por efectos electrostáticos, por impedimento estérico o por una combinación de los dos.⁵¹

I.2.3.1. Estabilización electrostática

Compuestos iónicos (haluros, carboxilatos, o polioxoaniones) disueltos en solución (generalmente acuosa) pueden causar este tipo de estabilización. La presencia de estos compuestos sobre la superficie de las partículas y sus respectivos contraiones, producen una doble capa (cada capa tiene una carga y opuesta a la otra) a su alrededor. Esto generará una repulsión de tipo electrostático entre las partículas (figura I.17) y evitará la agregación siempre y cuando la diferencia de potencial en la doble capa sea lo suficientemente alto.^{51, 52}

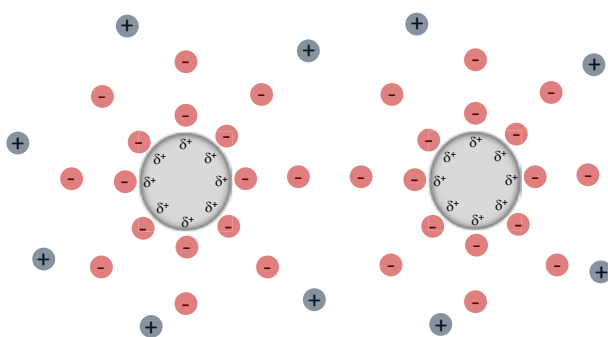


Figura I.17. Estabilización electrostática entre partículas metálicas coloidales (adaptado de la referencia 51).

I.2.3.2. Estabilización estérica

La adsorción de moléculas (polímeros, oligómeros, dendrímeros)⁵³ o la coordinación de ligandos⁵⁴ sobre la superficie de las partículas proporcionan una capa protectora que evita la agregación (figura I.18). En el espacio entre las partículas, las moléculas

⁵¹ A. Roucoux, J. Schulz y H. Patin, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3757-3778.

⁵² (a) R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press, New York, 1987.

(b) M.E. Labib, *Colloids Surf.*, 1988, **29**, 293-304.

⁵³ (a) D. H. Napper, *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, Academic Press, Londres, 1983.

(b) M. Zhao y R. M. Crooks, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1999, **38**, 364-366.

adsorbidas limitan entre sí su movimiento, provocando una disminución de la entropía y por ende un aumento en la energía libre. Asimismo, cuando dos capas protectoras comienzan a interpenetrarse se da un aumento local de la concentración de moléculas adsorbidas, originando una repulsión osmótica ya que el disolvente trata de restablecer el equilibrio mediante la dilución de las moléculas y separando de este modo las partículas.⁵¹

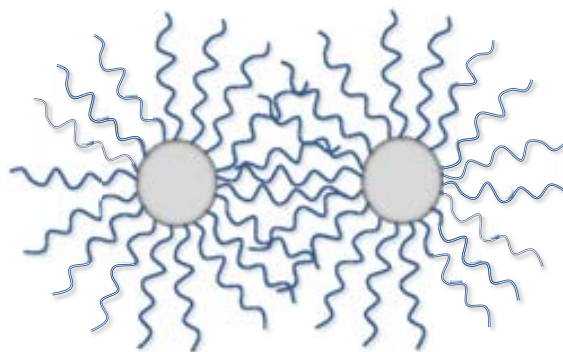


Figura I.18. Estabilización estérica entre partículas metálicas coloidales (adaptado de la referencia 51).

I.2.3.3. Estabilización electrostérica

Para mantener las nanopartículas metálicas estables en solución se puede combinar la estabilización electrostática y la estérica. Los compuestos usados (agentes tensoactivos iónicos) contienen un grupo polar capaz de generar una doble capa eléctrica y una cadena lipofílica capaz de proporcionar la repulsión estérica (figura I.19).^{51, 55}

⁵⁴ A. Gual, C. Godard, K. Philippot, B. Chaudret, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, S. Castellón y C. Claver, *ChemSusChem.*, 2009, **2**, 769-779.

⁵⁵ Y. Lin y R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 8335-8353.

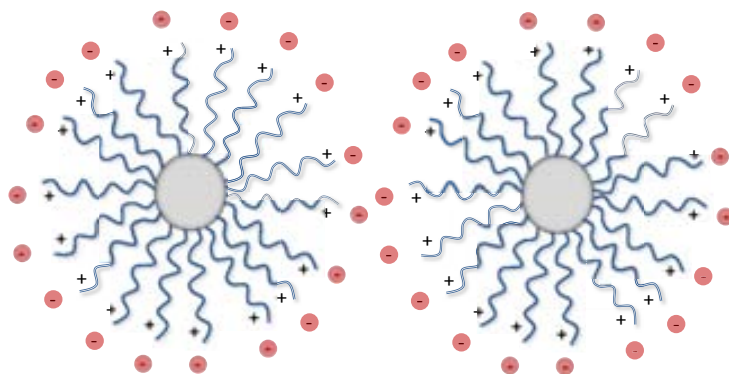


Figura I.19. Estabilización electrostérica entre partículas metálicas coloidales (adaptado de la referencia 51).

I.2.4. Métodos de síntesis de nanopartículas metálicas

Los coloides de partículas metálicas pueden obtenerse por dos métodos principales (Figura I.20):⁵⁶ (a) el método físico (*top-down*), consiste en la subdivisión mecánica del metal y (b) el método químico (*bottom-up*), que consiste en la nucleación y el crecimiento de las partículas a partir de los átomos metálicos. Con el método físico se obtienen partículas de tamaño medio mayores (>10 nm) y con distribuciones de tamaño muy amplias (polidispersas). Adicionalmente, los resultados no son reproducibles.⁵⁷ El método químico ofrece ventajas en cuanto al control del tamaño y reproducibilidad.⁵⁸ En este trabajo se ha utilizado un método químico para la síntesis de las nanopartículas. Es por eso que, a continuación, se presentan los métodos químicos más usuales en la preparación de nanopartículas.⁵¹

⁵⁶ N. Toshima y T. Yonezawa, *New J. Chem.*, 1998, **22**, 1179-1201.

⁵⁷ I. Willner y D. Mandler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 1330-1336.

⁵⁸ R. G. Finke, *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*, D. L. Feldheim, C. A. Foss, Jr., Ed., Marcel Dekker, New York, 2002.

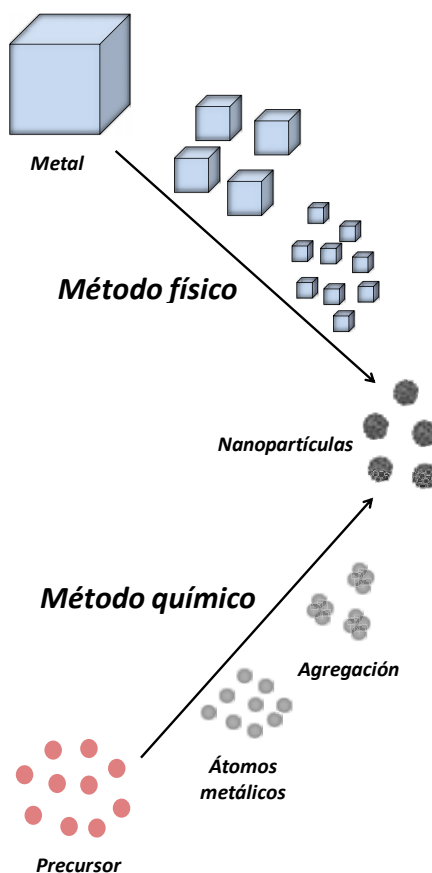


Figura I.20. Métodos de síntesis de nanopartículas metálicas (adaptado de la referencia 56).

I.2.4.1. Reducción química de una sal metálica

Es el método más común para la preparación de nanopartículas metálicas debido a su simplicidad, reproducibilidad y la posibilidad de obtener coloides con una distribución estrecha de tamaños (monodispersos). Consiste en la reducción química de sales de metales con agentes reductores en presencia de estabilizantes para evitar la agregación. Se pueden utilizar diversos agentes reductores como: gases (hidrógeno o monóxido de carbono)⁵⁹, hidruros,⁶⁰ sales (borohidruro de sodio⁶¹ o citrato de sodio⁶²) e incluso solventes oxidables como los alcoholes.^{51,63}

⁵⁹ (a) C. K. Tan, V. Newberry, T. R. Webb y C. A. McAuliffe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, **6**, 1299-1303.

(b) K. Kopple, D. Meyerstein y D. Meisel, *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 870-875.

⁶⁰ A. B. R. Mayer, S. H. Hausner y J. E. Mark, *Polym. J.*, 2000, **32**, 15-22.

⁶¹ K. Esumi, R. Nakamura, A. Suzuki y K. Torigoe, *Langmuir*, 2000, **16**, 7842-7846.

I.2.4.2. Descomposición térmica, fotoquímica o sonoquímica

Consiste en la descomposición de compuestos organometálicos bien sea por la acción del calor, la luz o a fenómenos de cavitación acústica dando lugar al respectivo elemento cerovalente que da lugar a las partículas, protegidas por un estabilizante. La síntesis de organosoles de Pd y Pt se ha efectuado por termólisis de precursores tales como acetato de paladio,⁶⁴ acetylacetonato de paladio,⁶⁵ o haluros de platino.^{51, 66} La síntesis fotoquímica de nanopartículas metálicas puede darse bien sea por la degradación de un complejo organometálico por radiólisis o la reducción de la sal metálica por agentes reductores producidos radiolíticamente.^{47, 67} La reducción sonoquímica de sales metálicas se produce de la siguiente manera: se generan especies activas debido a la cavitación acústica (ésta genera el crecimiento y la desintegración de burbujas en el solvente), la sal es reducida por las especies activas y el metal reducido origina las partículas.⁶⁸

I.2.4.3. Síntesis por deposición química de vapor (CVD, de sus siglas en inglés, *Chemical Vapor Deposition*)

Conceptualmente, es el método más simple para la preparación de los coloides. El método consiste en la evaporación de precursores metálicos y la posterior reacción o descomposición para dar lugar a los coloides metálicos sobre un sustrato. Este método cuenta con la ventaja de generar partículas estables durante un largo período de tiempo, pero cuenta con la desventaja de no ejercer un buen control sobre el tamaño de las partículas, obteniendo distribuciones muy amplias de tamaño. Adicionalmente, se tienen

⁶² D. N. Furlong, A. Launikonis, W. H. F. Sasse y J. V. Sanders, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1984, **80**, 571-588.

⁶³ A. Borsla, A. M. Wilhelm y H. Delmas, *Catal. Today*, 2001, **66**, 389-395.

⁶⁴ K. Esumi, M. Suzuki, T. Tano, K. Torigoe y K. Meguro, *Colloids Surf.*, 1991, **55**, 9-14.

⁶⁵ K. Esumi, T. Tano y K. Meguro, *Langmuir*, 1989, **5**, 268-270.

⁶⁶ K. Esumi, O. Sadakane, K. Torigoe y K. Meguro, *Colloids Surf.*, 1992, **62**, 255-257.

⁶⁷ (a) J. D. Aiken III, Y. Lin y R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **114**, 29-51.

(b) A. D. Belapurkar, S. Kapoor, S. K. Kulshreshtha y J. P. Mittal, *Mater. Res. Bull.*, 2001, **36**, 145-151.

⁶⁸ (a) K. S. Suslick, S. B. Choe, A. A. Cichowlas y M. W. Grinstaff, *Nature*, 1991, **353**, 414-416.

(b) N. A. Dhas, H. Cohen y A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 6834-6838.

limitaciones técnicas propias de la instrumentación utilizada.^{51,69} Aunque esta técnica es muy utilizada para la formación de coloides de otras sustancias, no es muy habitual su uso para la formación de coloides metálicos.

I.2.4.4. Síntesis electroquímica

El mecanismo propuesto por Reetz y colaboradores (figura I.21)⁷⁰ consiste en utilizar como fuente de los átomos metálicos un ánodo de sacrificio (para metales fácilmente oxidables como Cu o Ni). Este ánodo es oxidado en presencia de una sal de amonio cuaternario (este compuesto actúa simultáneamente como electrolito y estabilizante). Los cationes metálicos se dirigen hacia el cátodo donde son reducidos produciendo los átomos que formarán las nanopartículas. Para metales más difíciles de oxidar (Pt, Rh o Ru) el precursor es una sal metálica.⁷¹ El método posee ventajas que lo hacen interesante, ya que ofrece la posibilidad de controlar el tamaño de las nanopartículas mediante la intensidad de la corriente (a mayor intensidad menor tamaño). La recuperación de las nanopartículas es simple ya que pueden precipitar del solvente y ofrece buenos rendimientos.⁵¹

⁶⁹ (a) F. W. S. Benfield, M. L. H. Green, J. S. Ogden y D. Young, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1973, **22**, 866-867.

(b) K. J. Klabunde, *Platinum Met. Rev.*, 1992, **36**, 80-84.

⁷⁰ (a) M. T. Reetz, W. Helbig y S. A. Quaiser, *Active Metals: Preparation, Characterization, Applications*, A. Fürstner, Ed., VCH, New York, 1996.

(b) M. T. Reetz y W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 7401-7402.

⁷¹ M. T. Reetz y S. A. Quaiser, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1995, **34**, 2240-2241.

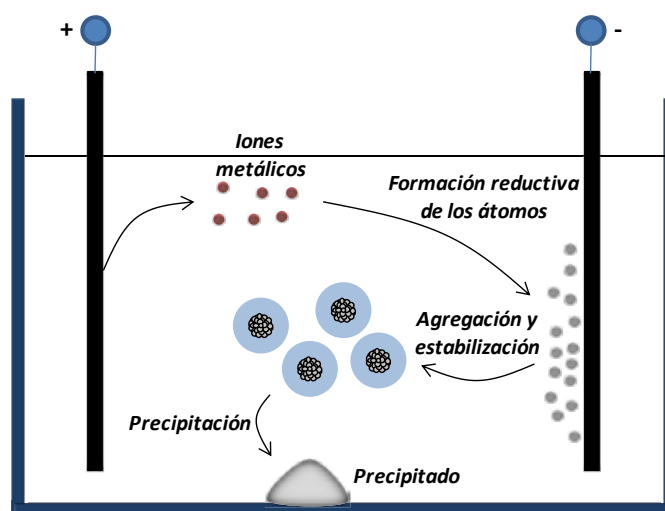


Figura I.21. Síntesis electroquímica de coloides metálicos (adaptado de la referencia 70(a)).

I.2.4.5. Desplazamiento de ligandos de compuestos organometálicos (aproximación organometálica)

Este método consiste en la reducción o remoción de ligandos de algunos complejos organometálicos, preferiblemente cerovalentes. Al reducir o remover los ligandos, los átomos metálicos son liberados y mediante el uso de un agente estabilizante se generan las nanopartículas (figura I.22)⁷². Este método también es conocido como la síntesis de nanopartículas mediante la aproximación organometálica.

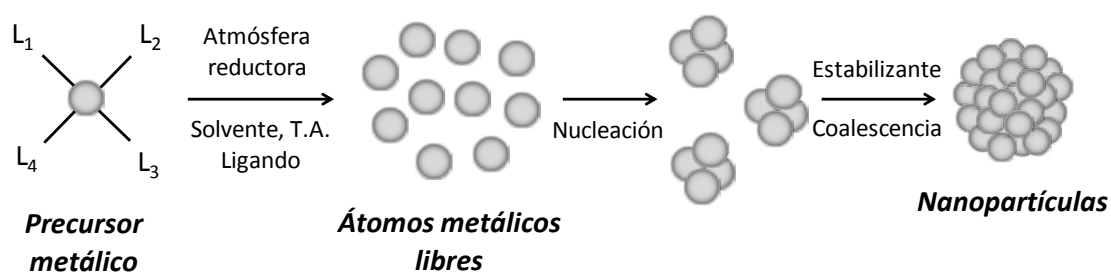


Figura I.22. Síntesis de nanopartículas metálicas mediante la aproximación organometálica (adaptado de la referencia 72).

La síntesis de nanopartículas se realiza partiendo de un precursor organometálico que se descompone bajo condiciones suaves ya sea espontáneamente o en presencia de un gas

⁷² B. Chaudret y K. Philippot, *Oil Gas Sci. Tech.*, 2007, **62**, 799-817.

reductor y se pueden estabilizar por polímeros, ligandos e incluso por solventes coordinantes. Este método permite controlar la distribución del tamaño y el tamaño de la partículas (el tamaño depende de la naturaleza del estabilizante y de la concentración relativa del precursor y el estabilizante), así como la obtención de superficies limpias. El precursor ideal (complejo organometálico) debe contener ligandos (preferentemente olefinicos o poliolefinicos) capaces de ser hidrogenados liberando los átomos metálicos cerovalentes o que puedan ser sustituidos por CO para dar un intermediario inestable. Los complejos con ligandos olefinicos son los precursores más atractivos para ser hidrogenados ya que se obtienen alcanos que no se muestran reactivos con la superficie de las partículas.⁷³ Precursores como $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$, bis(1,5-ciclooctadieno)níquel(0)⁷⁴ y $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})]$, (1,5-ciclooctadieno)(1,3,5-ciclooctatrieno)rutenio(0)⁷⁵ pertenecen a esta categoría. Los complejos alílicos también se descomponen fácilmente, como el $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$, tris(alil)rodio(III), aunque, en este caso, el centro metálico también deberá ser reducido.⁷⁶ Otro tipo de complejos también pueden ser utilizados como $\text{M}(\text{dba})_2$ o $\text{M}_2(\text{dba})_3$ (donde dba = dibencilidenacetona; M = Pd, Pt), $\text{M}(\text{dba})_2$ = bis(dibencilidenacetona)paladio(0) o bis(dibencilidenacetona)platino(0), $\text{M}_2(\text{dba})_3$ = tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0) o tris(dibencilidenacetona)diplatino(0), en la preparación de nanopartículas de Pd o Pt.⁷⁷ Complejos mixtos como $\text{Rh}(\text{acac})(\text{COD})$ (donde acac = $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}$), (acetilacetato)(1,5-ciclooctadieno)rodio(I)⁷⁸ también se descomponen fácilmente aunque los ligandos residuales podrían afectar la superficie. Los agentes estabilizantes usados pueden ser polímeros como polivinilpirrolidona (PVP),⁷⁹ nitrocelulosa (NC) o acetato de celulosa (AC).⁸⁰ Ligandos como tioles o

⁷³ K. Philippot y B. Chaudret, *C. R. Chimie*, 2003, **6**, 1019-1034.

⁷⁴ T. Ould Ely, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Verelst, M. Respaud y J.-M. Broto, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 526-529.

⁷⁵ C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante y M.-J. Casanove, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 7584-7593.

⁷⁶ D. Ciuculescu, C. Amiens, M. Respaud, P. Lecante, A. Falqui y B. Chaudret, *Mod. Phys. Lett. B*, 2007, **21**, 1153-1159.

⁷⁷ A. Rodríguez, C. Amiens, B. Chaudret, M.-J. Casanove, P. Lecante y J.S. Bradley, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 1978-1986.

⁷⁸ D. Zitoun, M. Respaud, M.-C. Fromen, M.-J. Casanove, P. Lecante, C. Amiens y B. Chaudret, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**, 037203.

⁷⁹ F. Dassenoy, M.-J. Casanove, P. Lecante, C. Pan, K. Philippot, C. Amiens y B. Chaudret, *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 235407.

aminas de cadena larga,⁸¹ fosfinas,⁷⁷ oxazolinas, aminoalcoholes,⁸² alcoholes,⁸³ carbenos⁸⁴ e incluso el CO también ha mostrado eficacia en la estabilización de nanopartículas de Pt.⁷⁷ Líquidos iónicos de imidazolio han sido usados en la formación y estabilización de nanopartículas metálicas.⁸⁵

1.2.4.5.1. Síntesis de las nanopartículas de paladio mediante la aproximación organometálica

La aproximación organometálica es el método usado para la obtención de las nanopartículas de Pd(0) en el presente trabajo de investigación. La síntesis consiste en la hidrogenación en condiciones suaves (3 bares de hidrógeno H₂) del precursor organometálico [Pd₂(dba)₃] (tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0)) en un solvente (THF o DCM) a temperatura ambiente durante 18 horas en presencia del correspondiente ligando estabilizante en un reactor Fischer-Porter. Durante este proceso, el doble enlace CH=CH del dba es hidrogenado. La hidrogenación del dba origina 1,5-difenil-3-pentanona y los átomos de paladio(0) que son liberados generan las nanopartículas que son estabilizadas por el ligando (figura I.23).^{72, 73}

⁸⁰ A. Duteil, R. Quéau, B. Chaudret, C. Roucau y J.S. Bradley, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 341-347.

⁸¹ (a) F. Dassenoy, K. Philippot, O.T. Ely, C. Amiens, P. Lecante, E. Snoeck, A. Mosset, M.-J. Casanove y B. Chaudret, *New J. Chem.*, 1998, **22**, 703-711.

(b) F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M.-C. Fromen, M.-J. Casanove, P. Renaud y P. Zurcher, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2002, **41**, 4286-4289.

⁸² M. Gómez, K. Philippot, V. Collière, P. Lecante, G. Muller y B. Chaudret, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 114-120.

⁸³ K. Pelzer, Ch. Pan, K. Philippot y B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 7584-7593.

⁸⁴ P. Lara, O. Rivada-Wheelaghan, S. Conejero, R. Poteau, K. Philippot y B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2011, **50**, 12080-12084.

⁸⁵ J. Durand, E. Teuma, F. Malbosc, Y. Kihn y M. Gómez, *Catal. Commun.*, 2007, **9**, 273-275.

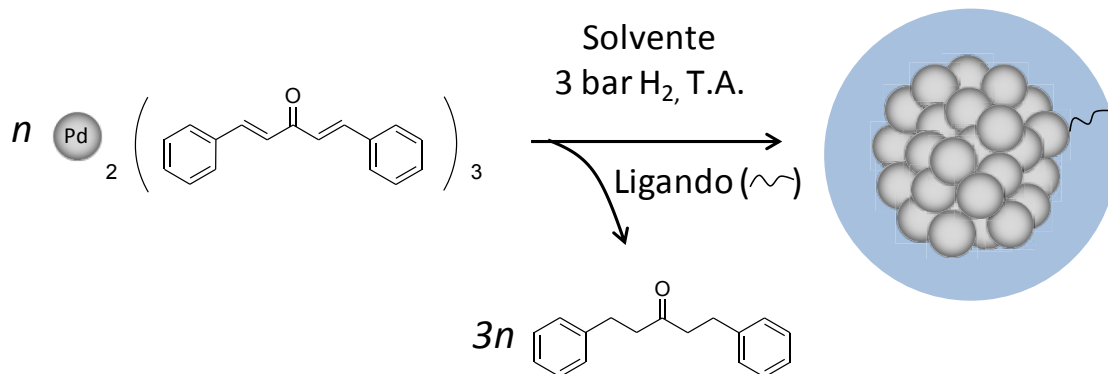


Figura I.23. Esquema sintético para la obtención de las nanopartículas de Pd(0) mediante la aproximación organometálica (adaptado de las referencias 72 y 73).

A continuación se presentan los resultados más importantes en la síntesis de nanopartículas de paladio mediante la aproximación organometálica. Bruno Chaudret y colaboradores han sintetizado nanopartículas por hidrogenación de los precursores, $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ o $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ utilizando ligandos como HDA (hexadecilamina) o polifosfinas (bis(difenilfosfino)decano).⁸⁶ La síntesis se efectúa con $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ y las polifosfinas produce nanopartículas esféricas estables de tamaño pequeño (tamaño próximo a 2 nm) y con HDA se obtiene una buena estabilización solamente utilizando grandes cantidades del ligando. La obtención de nanopartículas a partir de $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ solo puede ser controlada con el uso de un gran exceso de HDA. También se han estabilizado nanopartículas de paladio con ligandos quirales difosfito (tamaño próximo a 4.0 nm). Estas partículas se han probado como catalizadores en la reacción de alquilación alílica utilizando diferentes sustratos arrojando buenos resultados.⁸⁷ Karine Philippot y colaboradores han estudiado el efecto sobre la estabilización de nanopartículas de parámetros tales como la estructura del ligando (del tipo pirazólico híbrido (N,O)), la relación de ligando/metal, la naturaleza del disolvente, la concentración y el tiempo de reacción obteniendo nanopartículas entre 2.3 y 4.4 nm y

⁸⁶ E. Ramírez, S. Jansat, K. Philippot, P. Lecante, M. Gómez, A. M. Masdeu-Bulto y B. Chaudret, *J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**, 4601-4610.

⁸⁷ (a) I. Favier, M. Gómez, G. Muller, M. R. Axet, S. Castellón, C. Claver, S. Jansat, B. Chaudret y K. Philippot, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**, 2459-2469.

(b) S. Jansat, M. Gómez, K. Philippot, G. Muller, E. Guiu, C. Claver, S. Castellón y B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 1592-1593.

CAPÍTULO I

superestructuras.⁸⁸ Así mismo, han depositado nanopartículas de paladio (tamaño 2.5 ± 0.6 nm) sobre un soporte magnético funcionalizado con un ligando híbrido de terpiridina (constituido por un núcleo de magnetita rodeado por una cubierta de sílice) y han aplicado el nanomaterial compuesto en la hidrogenación de ciclohexeno exhibiendo alta actividad.⁸⁹ Roser Pleixats y colaboradores han obtenido nanopartículas a partir del precursor $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ utilizando sales de tris-imidazolio como ligando. Las partículas han demostrado su eficacia en el acoplamiento cruzado de Suzuki.⁹⁰ Finalmente, Montserrat Gómez y colaboradores han sintetizado nanopartículas por hidrogenación de los precursores $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$, $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ y PdCl_2 en presencia del líquido iónico $[\text{BMI}][\text{PF}_6]$ (hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazolio). Las nanopartículas obtenidas exhiben alta actividad catalítica en el acoplamiento cruzado de Suzuki.⁸⁵

⁸⁸ M. Guerrero, J. García-Antón, M. Tristany, J. Pons, J. Ros, K. Philippot, P. Lecante y B. Chaudret, *Langmuir*, 2010, **26**, 15532-15540.

⁸⁹ M. Guerrero, N. J. S. Costa, L. L. R. Vono, L. M. Rossi, E. V. Gusevskayad y K. Philippot, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 1441-1449.

⁹⁰ M. Planellas, R. Pleixats y A. Shafir, *Adv. Synth. Catal.*, 2012, **354**, 651-662.

I.3. CATÁLISIS

I.3.1. Generalidades

La catálisis es el proceso mediante el cual se aumenta la cinética de una reacción química, debido a la participación de un compuesto llamado catalizador. El catalizador no se consume durante el proceso catalítico aunque sufre modificaciones durante el mismo. Los “*procesos catalizados*” fueron descritos por primera vez por el sueco Jöns Jakob Berzelius en 1836 como reacciones que son aceleradas por compuestos que permanecen sin cambios al llevarse a cabo la reacción. El “*catalizador*” fue descrito por Friedrich Wilhelm Ostwald (Premio Nobel de química en 1909) como cualquier compuesto que afecta la velocidad de una reacción química. En la síntesis de muchos de los productos químicos más importantes hay involucrado un proceso catalítico. Los metales de transición así como los complejos y nanopartículas de los metales de transición son utilizados en diferentes tipos de catálisis. La catálisis puede ser de dos tipos, homogénea o heterogénea.⁹¹

Las reacciones de catálisis proporcionan un mecanismo de reacción alternativo para la transformación de reactivos a productos. La presencia del catalizador reduce la energía de activación incrementando la velocidad de la reacción. Así, al reducir la energía de activación una mayor fracción de las colisiones moleculares tendrán la energía necesaria para alcanzar el estado de transición y superar la barrera cinética. Los catalizadores no afectan la diferencia de energía libre de Gibbs entre reactivos y productos; por lo tanto, no existe ninguna variación en la constante de equilibrio. El catalizador puede aumentar la velocidad de reacción, la selectividad e incluso permitir que una reacción se lleve a cabo a menores temperaturas. En la figura I.24 se presenta la reducción de la energía de activación en una reacción catalizada y se compara con la reacción no catalizada.⁹²

⁹¹ (a) H. Kurosawa y A. Yamamoto, Ed., *Fundamentals of Molecular Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 2003.

(b) S. Hermans, G. A. Somorjai y B. Zhou, *Nanotechnology in Catalysis*, Springer, New York, 2004.

⁹² (a) K. W. Kolasinski, *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*, John Wiley & Sons, Chichester, 2008.

(b) G. Rothenberg, *Catalysis: Concepts and Green Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

(c) D. Astruc, Ed., *Nanoparticles and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2008.

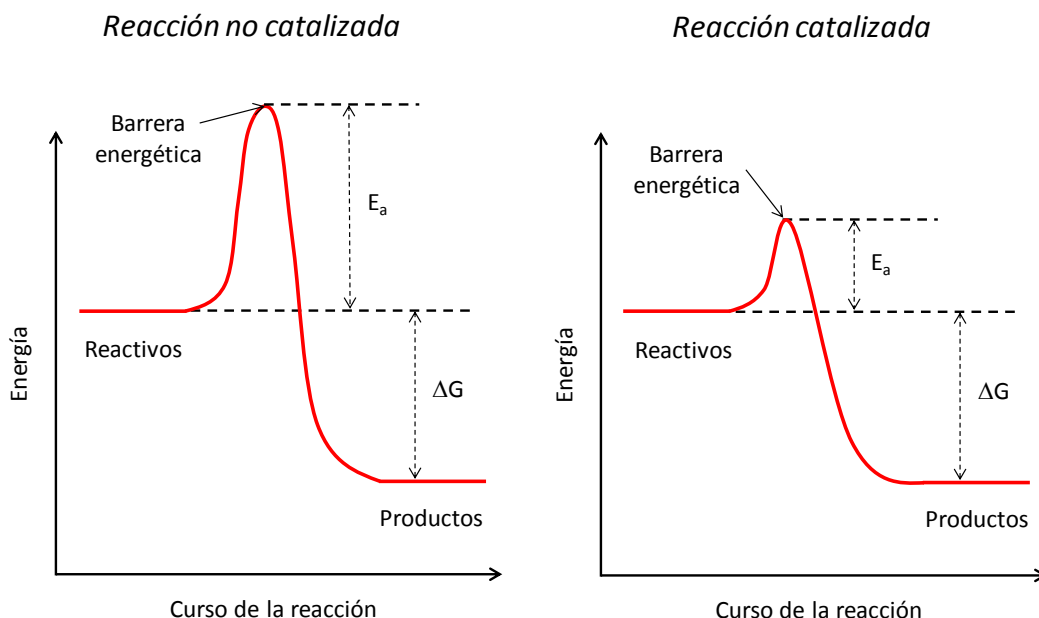


Figura I.24. Reducción de la energía de activación en una reacción catalizada (adaptado de las referencias 91 y 92). E_a = energía de activación, ΔG = cambio en la energía libre de Gibbs.

I.3.2. Catálisis homogénea y heterogénea

La catálisis es homogénea cuando el sistema reactivo y el catalizador forman un sistema homogéneo de una sola fase, como en algunas reacciones en solución y en fase gaseosa. La catálisis es heterogénea cuando el catalizador está en una fase distinta al sistema reactivo, como el caso de catalizadores sólidos cuando son utilizados en reacciones en fase gaseosa o en solución. En la tabla I.4 se presentan las diferencias más significativas entre la catálisis homogénea y heterogénea.⁹³

⁹³ (a) R. H. Crabtree y E. F. Peris, *Química Organometálica de los Metales de Transición*, Publicaciones de la Universitat Jaume I, Castellón, 1997.

(b) R. Whyman, *Applied Organometallic Chemistry and Catalysis*, Oxford University Press, Oxford, 2001.

	Catálisis homogénea	Catálisis heterogénea
Condiciones de la reacción	Suaves	Duras
Actividad	Elevada	Variable
Selectividad	Elevada	Variable
Recuperación del catalizador	Difícil	Fácil
Vida del catalizador	Variable	Prolongada
Envenenamiento del catalizador	Reducido	Elevado
Problemas de difusión	Ninguno	Podrían ser significativos
Posibilidad de manipulación de las propiedades estéricas y electrónicas del catalizador	Elevada	Reducida

Tabla I.4. Diferencias más significativas entre la catálisis homogénea y heterogénea (adaptado de las referencias 91-93).

Los catalizadores homogéneos suelen ser solutos en una mezcla de reacción líquida. La principal desventaja de la catálisis homogénea es la separación del catalizador de los productos ya que están en la misma fase. Los complejos de metales de transición se utilizan ampliamente en este tipo de catálisis ya que poseen capas electrónicas parcialmente vacías, permitiendo variabilidad en los números de oxidación, así como la versatilidad en la coordinación de ligandos. El complejo debe generar vacantes coordinativas que faciliten la coordinación y posterior activación de los reactivos bien sea mediante insaturación coordinativa o con un ligando lábil.⁹⁴

Una reacción heterogénea es un fenómeno interfacial (por ejemplo el sistema sólido-fluido). Para obtener altas velocidades de reacción es necesario contar con un área superficial muy grande (catalizadores porosos como el carbón activado, gel de sílice, zeolitas entre otros cuentan con esta característica). En ciertos casos el catalizador consiste en pequeñas partículas de un material activo sobre un soporte inerte

⁹⁴ (a) P. W. N. M. Van Leeuwen, *Homogenous Catalysis: Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.

(b) W. A. Herrmann y B. Cornils, Ed., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

(c) S. Bhaduri y D. Mukesh, *Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications*, Wiley-Interscience, New York, 2000.

(catalizadores soportados) o en estructuras de elevada área superficial sobre la que se coloca el catalizador (catalizadores estructurados). El mecanismo de una reacción catalítica heterogénea tiene lugar mediante la siguiente serie de pasos: a) transporte de los reactivos desde el seno del fluido hasta la superficie del catalizador, b) difusión de los reactivos hasta el sitio activo del catalizador, c) adsorción de los reactivos sobre el sitio activo, d) reacción catalítica en el centro activo, e) desorción de los productos del centro activo, f) difusión de los productos hasta la superficie del catalizador y g) transporte de los productos hasta el seno del fluido.⁹⁵

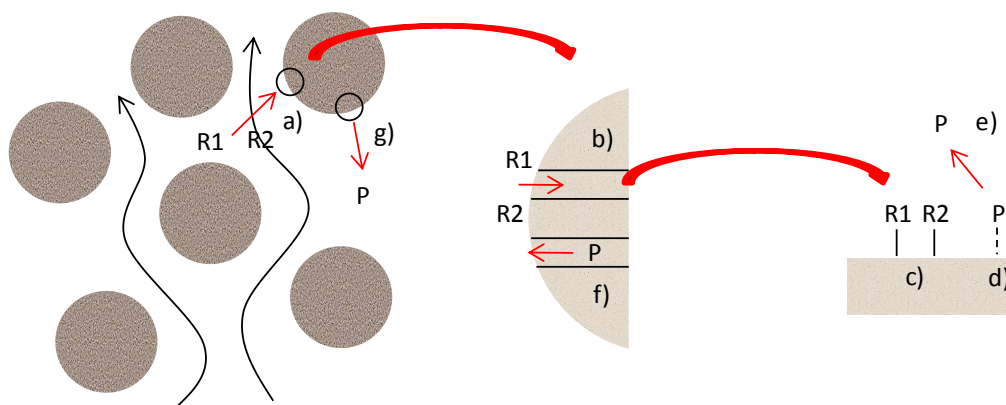


Figura I.25. Pasos del mecanismo de una reacción catalítica heterogénea (adaptado de la referencia 95).

I.3.3. Aplicaciones de los sistemas catalíticos de paladio

El paladio fue descubierto en 1803 por el británico William Hyde Wollaston. Rusia es el principal productor de paladio, seguido por Sudáfrica, Canadá y los Estados Unidos. Más de la mitad de la demanda de paladio y platino es utilizada en convertidores catalíticos, que convierten los gases dañinos del escape de los automóviles (hidrocarburos, monóxido de carbono y óxido de nitrógeno) en sustancias menos nocivas (dióxido de carbono, vapor de agua y nitrógeno). El metal es usado en la

⁹⁵ (a) M. Neurock y R. A. Van Santen, *Molecular Heterogeneous Catalysis: A Conceptual and Computational Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

(b) M. A. Ch., Nascimento, Ed., *Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.

(c) J. M. Thomas y J. W. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, 1997.

purificación y almacenamiento de hidrógeno ya que cuenta con la propiedad de absorber apreciables cantidades de hidrógeno molecular, H₂, a temperatura ambiente (hasta 900 veces su volumen).⁹⁶

Las nanopartículas metálicas poseen la importante propiedad de una alta relación superficie/volumen (ver tabla I.3). Al contar con mayor área superficial se obtiene una mejora en la actividad catalítica. Los nanocatalizadores también pueden ser separados y reciclados fácilmente con una mayor actividad catalítica respecto al material masivo. Actualmente, la catálisis es la principal aplicación de las nanopartículas de paladio.⁹⁷

La principal aplicación de los sistemas de paladio es como catalizador en un gran número de reacciones. Reacciones de hidrogenación, craqueo de petróleo, hidrotratamiento de productos derivados del petróleo, reacciones de acoplamiento carbono-carbono, oxidación de alcoholes entre otras son llevadas a cabo con este metal.⁹⁸ En el presente trabajo de investigación se han aplicado los sistemas catalíticos obtenidos en la reacción de acoplamiento C-C de Suzuki-Miyaura y en la oxidación cinética resolutive de alcoholes secundarios usando oxígeno como oxidante terminal. Estos dos tipos de reacciones se presentan a continuación.

I.3.3.1. Reacción de acoplamiento C-C de Suzuki-Miyaura

Las reacciones de acoplamiento C-C consisten en la unión de dos fragmentos de hidrocarburos formando una sola molécula (a través de un enlace carbono-carbono). Esta transformación ocurre en presencia de un catalizador metálico. Por su contribución al estudio de este tipo de reacciones Ei-ichi Negishi, Akira Suzuki y Richard F. Heck

⁹⁶ (a) N. Greenwood y A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth Heinemann, Oxford, 1997.

(b) *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Cleveland, 1977.

(c) W. P. Griffith, *Platinum Met. Rev.*, 2003, **47**, 175-183.

⁹⁷ (a) J. S. Bradley, *Clusters and Colloids: From Theory to Application*, G. Schmid, Ed., VCH, New York, 1994.

(b) G. Schmid, Ed., *Nanoparticles: From Theory to Application*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.

⁹⁸ (a) P. M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Academic Press, New York, 1971.

(b) R. J. Cross y D. M. Mingos, Ed., *Organometallic Compounds of Nickel, Palladium, Copper, Silver and Gold*, Chapman and Hall, Londres, 1985.

recibieron el Premio Nobel de química en el 2010.⁹⁹ En este tipo de reacciones se pueden acoplar dos compuestos diferentes (acoplamiento cruzado) o acoplar dos unidades del mismo compuesto (homoacoplamiento). El catalizador metálico más utilizado es el paladio, pero algunos acoplamientos usan níquel y cobre.¹⁰⁰ Las reacciones de acoplamiento presentan aplicaciones en la producción de productos agroquímicos, farmacéuticos, polímeros y materiales de alta tecnología.¹⁰¹ En la tabla I.5 se presentan las reacciones más representativas de acoplamiento C-C que utilizan Pd como catalizador.

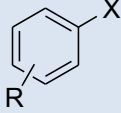

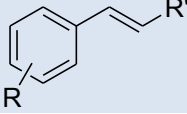
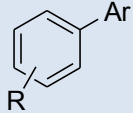
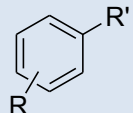
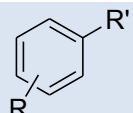
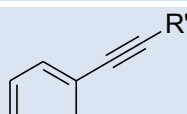
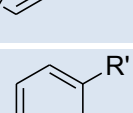
Reactivo A	Reactivo B	Producto acoplado	Nombre
			Heck
	Ar-B(OH) ₂		Suzuki-Miyaura
	R'ZnX		Negishi
	R'SnBu ₃		Stille
	H-C≡C-R'		Sonogashira
	R'MgX		Kumada

Tabla I.5. Reacciones más representativas de acoplamiento C-C que utilizan Pd como catalizador (X = Cl, Br o I) (adaptado de la referencia 104(a)).

⁹⁹ http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/.

¹⁰⁰ N. Miyaura, Ed., *Cross-Coupling Reactions: A Practical Guide*, Springer, Berlin, 2002.

¹⁰¹ (a) C. Torborg y M. Beller, *Adv. Synth. Catal.*, 2009, **351**, 3027-3043.

(b) J. Magano y J. R. Dunetz, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 2177-2250.

En la literatura existen numerosos ejemplos de reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por complejos moleculares de paladio (Pd(II)/Pd(0)) que contienen ligandos fosfina, *NHC*, entre otros.¹⁰² El uso de nanopartículas de paladio además de ofrecer en ciertos casos el uso de condiciones más suaves permite una separación más simple del producto final. Las nanopartículas en forma de coloide o soportadas pueden ser recuperadas y reutilizadas en este tipo de reacciones.¹⁰³

Aunque existen diferentes tipos de reacciones para obtener un producto acoplado, la reacción de Suzuki-Miyaura es una de las más ampliamente usadas debido a la amplia cantidad de ácidos borónicos disponibles, la facilidad de purificación del producto (en términos comparativos con los otros métodos) y el uso de condiciones suaves para llevar a cabo la reacción.¹⁰⁴

Suzuki originalmente reportó el acoplamiento cruzado de alquenil boranos y bromuros de alqueno y alquino.¹⁰⁵ Con el tiempo, se incluyeron reacciones entre ácidos borónicos, ésteres borónicos u organoboranos y haluros orgánicos o pseudohaluros.¹⁰⁶ La clásica reacción de Suzuki-Miyaura fue reportada utilizando como catalizador tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) [Pd(PPh₃)₄]. Con esta reacción se obtuvieron buenos resultados con bromuros y yoduros de arilo pero los cloruros de arilo se mostraron inactivos.¹⁰⁷ No obstante, Wang Shen ha usado triciclohexilfosfina (PCy₃) y 1,3-

¹⁰² (a) T. Reznicek, L. Dostal, A. Ruzicka, J. Kulhanek, F. Bures y R. Jambor, *Appl. Organomet. Chem.*, 2011, **25**, 173-179.

(b) S. Berardi, M. Carraro, M. Iglesias, A. Sartorel, G. Scorrano, M. Albrecht y M. Bonchio, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 10662-10666.

¹⁰³ (a) L. Rodríguez-Pérez, Ch. Pradel, P. Serp, M. Gómez y E. Teuma, *ChemCatChem*, 2011, **3**, 749-754.

(b) Z. Gao, Y.-J. Feng, F.-M. Cui, Z.-L. Hua, J. Zhou, Y. Zhu y J.-L. Shi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2011, **336**, 51-57.

¹⁰⁴ -Lorenzo, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 167-174.

(b) A. Fihri, M. Bouhrara, B. Nekoueishahraki, J.-M. Basset y V. Polshettiwar, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 5181-5203.

¹⁰⁵ N. Miyaura, K. Yamada y A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, 1979, **36**, 3437-3440.

¹⁰⁶ N. Miyaura y A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2457-2483.

¹⁰⁷ (a) N. Miyaura y A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, **19**, 866-867.

(b) N. Miyaura, T. Yanagi y A. Suzuki, *Synth. Commun.*, 1981, **11**, 513-519.

bis(difenilfosfino)propano¹⁰⁸ y Gregory Fu y colaboradores han utilizado P(^tBu)₃,¹⁰⁹ como ligandos en el acoplamiento de cloruros de arilo. Matthias Beller y colaboradores han estudiado una serie de complejos monofosfina de paladio con ligandos del tipo 1,6-dieno encontrando que también son adecuados para el acoplamiento de cloruros de arilo.¹¹⁰ Con el objeto de obtener ligandos con mejores propiedades estéricas y electrónicas, se han utilizado ferrocenos mono y bis-fosfino,¹¹¹ bifenildialquilfosfina (alquilo=ciclohexilo)¹¹², metil-di-*t*-butilfosfina¹¹³ y ligandos del tipo diadamantilfosfina,¹¹⁴ entre otros. Prasenjit Ghosh y colaboradores han sintetizado una serie de complejos de Pd(II) utilizando ligandos pirazólicos híbridos (N/O) y los han probado en el acoplamiento cruzado de una variedad de cloruros de arilo con ácido fenilborónico en un medio DMF:H₂O (9:1) en aire, obteniendo buenos rendimientos.¹¹⁵ Como alternativa a las fosfinas los *NHC* han sido utilizados como ligandos en este tipo de reacciones.¹¹⁶ Estos ligandos son donadores de electrones y se pueden introducir sustituyentes voluminosos en ellos.¹¹⁷ Min Shi y colaboradores han sintetizado un complejo bis-*NHC* – Pd(II) (el complejo empleado es el complejo **C6**, sintetizado en el presente trabajo) y ha sido aplicado con buenos resultados en el acoplamiento cruzado de Suzuki.¹¹⁸

Las nanopartículas de paladio han sido estudiadas intensamente en los últimos años debido a que este metal es considerado el más eficiente en las reacciones catalíticas de

¹⁰⁸ W. Shen, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 5575-5578.

¹⁰⁹ A. F. Littke y G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 3387-3388.

¹¹⁰ M. G. Andreu, A. Zapf y M. Beller, *Chem. Commun.*, 2000, **24**, 2475-2476.

¹¹¹ (a) C. Baillie, L. Zhang y J. Xiao, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 7779-7782.

(b) T. J. Colacot y H. A. Shea, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 3731-3734.

¹¹² T.E. Barder, S.D. Walker, J.R. Martinelli y S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4685-4696.

¹¹³ M.R. Netherton y G.C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 3910-3912.

¹¹⁴ (a) A. Zapf y M. Beller, *Chem. Commun.*, 2005, **4**, 431-440.

(b) A. Zapf, A. Ehrentraut y M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 4153-4155.

¹¹⁵ A. John, M. M. Shaikh y P. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**, 3113-3121.

¹¹⁶ A. C. Hillier, G. A. Grasa, M. S. Viciu, H. M. Lee, C. Yang y S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **653**, 69-82.

¹¹⁷ Ch. Barnard, *Platinum Met. Rev.*, 2008, **52**, 38-45.

¹¹⁸ Q. Xu, W.-L. Duan, Z.-Y. Lei, Z.-B. Zhu y M. Shi, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 11225-11229.

acoplamiento C-C.¹¹⁹ Manfred Reetz y colaboradores fueron los primeros en reportar el uso de nanopartículas de Pd para el acoplamiento cruzado de Suzuki de bromuros y cloruros de arilo con ácido fenilborónico. Las partículas fueron preparadas según la síntesis electroquímica (figura I.21) utilizando sales de tetrabutilamonio (TBA) o polivinilpirrolidona (PVP) como agentes estabilizantes.¹²⁰

Mostafa El-Sayed y colaboradores¹²¹ reportaron los parámetros que afectan el acoplamiento Suzuki-Miyaura utilizando nanopartículas de paladio estabilizadas con PVP (polivinilpirrolidona) en solución acuosa. La velocidad inicial de reacción depende linealmente de la concentración de paladio. Así mismo, se presenta un aumento de la actividad catalítica conforme el tamaño de las nanopartículas se reduce (cuando el tamaño de las partículas es reducido, además de aumentar la proporción de átomos de superficie, la fracción de átomos con bajo número de coordinación, aquellos que se encuentran en los vértices y aristas, se incrementa respecto a la fracción de átomos ubicados sobre las caras). Esta tendencia no siempre es aplicable, existen ejemplos en los cuales las nanopartículas más pequeñas son catalíticamente menos activas, posiblemente debido al envenenamiento de las partículas por parte de los intermedios de reacción o la afinidad de los grupos aromáticos del producto acoplado por la superficie metálica.¹²² Después del primer ciclo catalítico, el diámetro medio de las nanopartículas se incrementó debido a la maduración de Ostwald. Después del segundo ciclo, las partículas precipitan de la solución y solamente las más pequeñas permanecen en ella.¹²³ La adición de PVP en exceso inhibe la actividad catalítica y la maduración de Ostwald, ya que si las partículas están bien protegidas no existe aglomeración y el acceso de los reactivos a su superficie no es tan sencillo.¹²⁴

¹¹⁹ (a) B. Cornelio, G. A. Rance, M. Laronze-Cochard, A. Fontana, J. Sapi y A. N. Khlobystov, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 8737-8744.

(b) D. Sanhes, E. Raluy, S. Rétory, N. Saffon, E. Teuma y M. Gómez, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 9719-9726.

¹²⁰ M. T. Reetz, R. Breinbauer y K. Wanninger, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 4499-4502.

¹²¹ R. Narayanan y M. A. El-Sayed, *Top. Catal.*, 2008, **47**, 15-21.

¹²² (a) Y. Li, X. M. Hong, D. M. Collard y M. A. El-Sayed, *Org. Lett.*, 2000, **2**, 2385-2388.

(b) I. Favier, S. Massou, E. Teuma, K. Philippot, B. Chaudret y M. Gómez, *Chem. Commun.*, 2008, **28**, 3296-3298.

¹²³ R. Narayanan y M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8340-8347.

¹²⁴ J. Durand, E. Teuma y M. Gómez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, **23**, 3577-3586.

Diversos tipos de agentes estabilizantes como polímeros,¹²⁵ dendrímeros,¹²⁶ ligandos,¹²⁷ y líquidos iónicos,¹²⁴ entre otros, han sido utilizados en la síntesis de nanopartículas de paladio, afectando el tamaño, forma, estabilidad y la actividad catalítica de las partículas en el acoplamiento de Suzuki. Árpád Molnár ha propuesto una serie de criterios para la selección de un buen catalizador en las reacciones de acoplamiento de Suzuki y Heck: a) un mínimo valor de 100,000 para el *TON* (*TON*, de sus siglas en inglés, *turnover number*) b) rendimientos constantes o reducción de solo 1% en su valor para 5-9 ciclos o reducción máxima del 2% en al menos 10 ciclos y c) estabilidad del catalizador.¹²⁸

I.3.3.2. Oxidación cinética resolutive de alcoholes secundarios

Los alcoholes secundarios enantioméricamente puros son compuestos fundamentales en síntesis orgánica como reactivos, intermediarios y productos. Un posible método de síntesis es la resolución cinética en la oxidación selectiva de un enantiómero de una mezcla racémica de alcoholes mediante el uso de un catalizador. Cuenta con la desventaja de producir la cetona asociada, aunque esta puede ser reducida y reciclada. Otro aspecto de la oxidación cinética resolutive es el oxidante utilizado que bien, puede ser una cetona. La acetona es frecuentemente usada ya que el producto de su reducción puede ser retirado fácilmente.¹²⁹ Ryoji Noyori y colaboradores, han sintetizado una serie de complejos quirales de Ru(II) y los han aplicado a la oxidación cinética resolutive de alcoholes secundarios utilizando acetona como oxidante, obteniendo conversiones próximas al 50% y *ee* entre 92% y 99%.¹³⁰ Como oxidante también puede utilizarse oxígeno, y en este caso la resolución es muy atractiva ya que puede ser tomado del aire

¹²⁵ (a) K. Karami, M. Ghasemi y N. Haghghat Naeini, *Catal. Commun.*, 2013, **38**, 10-15.

(b) M. M. DellAnna, M. Mali, P. Mastrorilli, A. Rizzuti, Ch. Ponzoni y C. Leonelli, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2013, **366**, 186-194.

¹²⁶ (a) Ch. Gaebler, J. Jeschke, G. Nurgazina, S. Dietrich, D. Schaarschmidt, C. Georgi, M. Schlesinger, M. Mehring y H. Lang, *Catal. Lett.*, 2013, **143**, 317-323.

(b) Y. Xu, Z. Zhang, J. Zheng, Q. Du y Y. Li, *Appl. Organomet. Chem.*, 2013, **27**, 13-18.

¹²⁷ (a) K. Sawai, R. Tatumi, T. Nakahodo y H. Fujihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 6917-6919.

¹²⁸ A. Molnár, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 2251-2320.

¹²⁹ (a) Y. Iura, T. Sugahara y K. Ogasawara, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 5735-5738.

(b) M. Wills, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4264-4267.

¹³⁰ S. Hashiguchi, A. Fujii, K.-J. Haack, K. Matsumura, T. Ikariya y R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36**, 288-290.

en un proceso ambientalmente amigable (figura I.26). Existen muchos ejemplos de la conversión aeróbica de alcoholes a aldehídos y cetonas pero muy pocos son enantioselectivos.¹³¹ Los mejores sistemas entre todos los empleados en la resolución cinética oxidativa de alcoholes secundarios han sido (-)-esparteína - Pd(II) - O₂ y bis-*NHC* - Pd(II) - O₂ (el ligando bis-*NHC* empleado es del mismo tipo que el ligando **L6**, sintetizado en el presente trabajo). Con el sistema (-)-esparteína - Pd(II) - O₂ se han obtenido conversiones próximas al 70 % y *ee* próximos al 99%.¹³² Con el sistema bis-*NHC* - Pd(II) - O₂ se han obtenido conversiones próximas al 60 % y *ee* próximos al 99%.¹³³ A la fecha no se ha publicado ningún trabajo sobre la resolución cinética oxidativa de alcoholes secundarios llevado a cabo con nanopartículas metálicas.

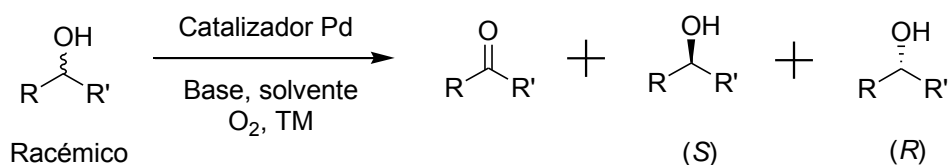


Figura I.26. Resolución cinética oxidativa de alcoholes secundarios (adaptado de las referencias 132 y 133). TM = tamiz molecular.

I.3.4. *Leaching* de las nanopartículas en aplicaciones catalíticas

Todavía existe controversia sobre la naturaleza catalítica de las especies activas cuando se utilizan nanopartículas metálicas. Las especies catalíticas pueden ser tanto especies moleculares originadas a partir de la reacción de los átomos superficiales que ocupan posiciones de bajo número de coordinación (aquellos ubicados en los vértices y aristas, *leaching*) como los átomos presentes en la superficie metálica de las partículas.^{104(a), 124}

La generación de especies moleculares está promovida por la presencia de bases de Lewis, efectos de solvatación u otro tipo de factores como la temperatura a la cual se

¹³¹ T. Matsumoto, M. Ueno, N. Wang y S. Kobayashi, *Chem. Asian J.*, 2008, **3**, 196-214.

¹³² (a) E. M. Ferreira y B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 7725-7726.

(b) J. T. Bagdanoff, E. M. Ferreira y B. M. Stoltz, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 835-837.

(c) J. T. Bagdanoff y B. M. Stoltz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 353-357.

(d) R. M. Trend y B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 15957-15966.

¹³³ (a) S.-J. Liu, L.-J. Liu y M. Shi, *Appl. Organomet. Chem.*, 2009, **23**, 183-190.

(b) T. Chen, J.-J. Jiang, Q. Xu y M. Shi, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 865-868.

lleva a cabo la reacción.¹³⁴ La generación de especies moleculares puede favorecer la maduración de Ostwald, que consiste en el fenómeno en el que las partículas más pequeñas se disuelven y progresivamente se van depositando sobre las más grandes con el fin de llegar a un estado termodinámico más estable en el que se minimiza la relación de superficie a volumen (figura I.27).¹³⁵

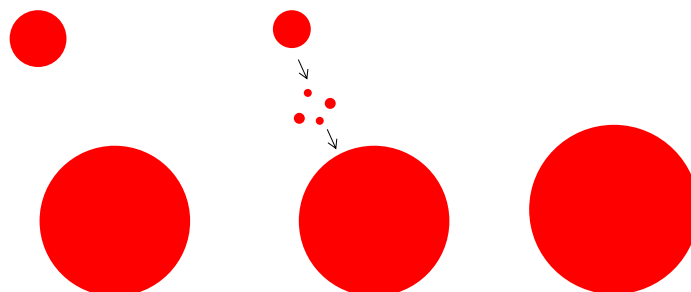


Figura I.27. Maduración de Ostwald (adaptado de la referencia 135).

Cuando las nanopartículas son usadas, es necesario conocer la naturaleza de los sitios activos. Para lograrlo, se han aplicado diversas estrategias. A continuación, se presentan las más representativas.

Como se observa en la tabla I.4, una de las diferencias notables entre catálisis homogénea y heterogénea es la diferente capacidad que tiene el catalizador de ser envenenado. Si se adiciona mercurio a una catálisis realizada con nanopartículas, la superficie metálica es envenenada y la reacción no procede. Éste es un indicio de una reacción llevada a cabo sobre la superficie de las partículas, en contraste con el nulo envenenamiento de las especies moleculares con mercurio (y por ende la conservación de la actividad catalítica) (figura I.28).⁸⁹

¹³⁴ C. C. Cassol, A. P. Umpierre, G. Machado, S. I. Wolke y J. Dupont, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 3298-3299

¹³⁵ L. Ratke y P. W. Voorhees, *Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing*, Springer, Berlín, 2002.

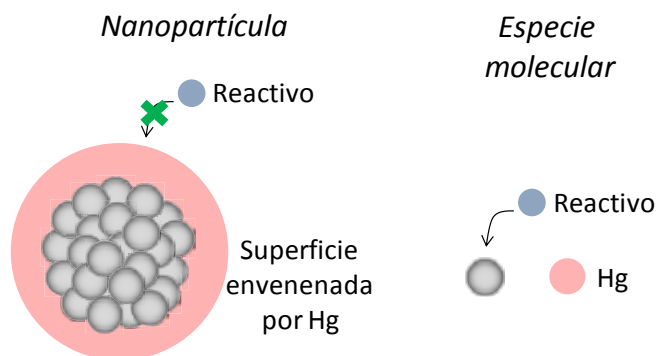


Figura I.28. Envenenamiento con mercurio de una nanopartícula metálica (se ha incluido la situación correspondiente al no envenenamiento de una especie molecular).

En la estabilización de nanopartículas metálicas se suelen utilizar diferentes tipos de ligandos. Con estos ligandos también es posible sintetizar complejos moleculares del mismo metal. Al probar los dos tipos de catalizadores (tanto nanocatalizadores como catalizadores moleculares) y encontrar diferencias significativas (en términos de actividad y selectividad) en los resultados catalíticos se podría establecer una diferenciación entre un proceso catalítico llevado a cabo en la superficie de las partículas y el que ocurre con los complejos.¹³⁶

Gadi Rothenberg y colaboradores, mediante el uso de un reactor de membrana que permite el paso de átomos e iones de paladio pero no de partículas de más de 5 nm (tamaño de las partículas *ca.* 15 nm), realizaron una serie de experimentos para determinar las verdaderas especies activas en las reacciones de acoplamiento C-C (figura I.29). En primera instancia usaron el reactor de membrana para probar que los átomos de paladio(0) pueden desprenderse de las partículas bajo condiciones no oxidantes. Posteriormente, probaron con el uso del reactor que iones de paladio(II) se desprendían de las partículas en presencia de PhI (mediante oxidación oxidativa se formaban complejos del tipo [Pd(II)ArI]). La formación y difusión de estos complejos fue observada y monitoreada. Por otra parte, no se encontraron evidencias experimentales de que las partículas de paladio(0) fueran las especies catalíticamente activas. Basados en este conjunto de hechos, los autores consideraron que las

¹³⁶ (a) S. Jansat, M. Gómez, K. Philippot, G. Muller, E. Guiu, C. Claver, S. Castellón y B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 1592-1593.

(b) I. Favier, M. Gómez, G. Muller, M. R. Axet, S. Castellón, C. Claver, S. Jansat, B. Chaudret y K. Philippot, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**, 2459-2469.

nanopartículas de paladio no eran los verdaderos catalizadores en reacciones de acoplamiento C-C (tanto reacciones de Heck como de Suzuki). En su lugar, la catálisis se llevaría a cabo ya sea por átomos de paladio(0) o iones de paladio(II) que se desprenden de las partículas.¹³⁷

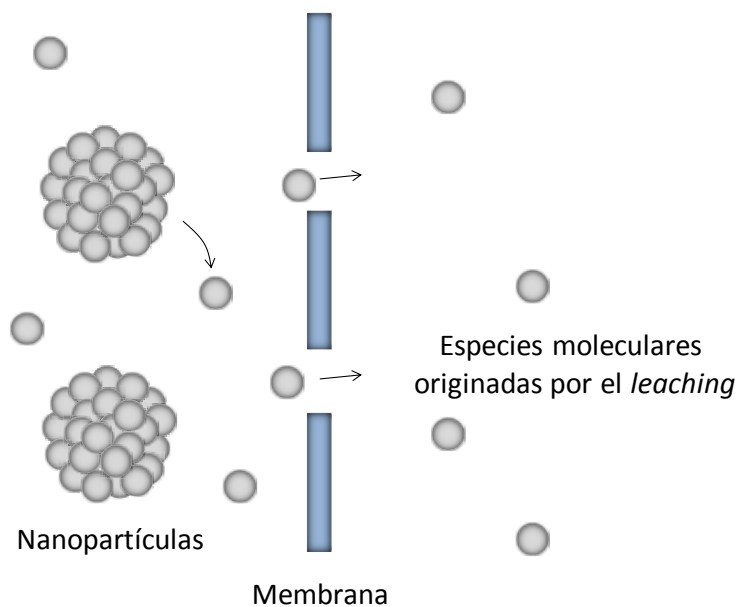


Figura I.29. Paso de especies moleculares originadas por el *leaching* de nanopartículas a través de una membrana (adaptado de la referencia 137).

Como acabamos de ver, en las reacciones de acoplamiento C-C, las nanopartículas de paladio pueden ser la fuente de complejos moleculares y estos últimos serían las especies activas.¹³⁸ A partir de estos datos, en la figura I.30 se presenta el mecanismo propuesto para la reacción de Heck con los siguientes pasos: adición oxidativa de un haluro de arilo a la superficie de las partículas, el *leaching* de las especies moleculares de Pd(II) que entran en el ciclo catalítico y la obtención nuevamente de las nanopartículas al final de la reacción. Estudios cinéticos, el contenido de Pd en la fase orgánica en diferentes puntos de la reacción, análisis de las imágenes *TEM* y pruebas de envenenamiento sustentan el mecanismo propuesto. Aunque no se cuenta con suficiente evidencia experimental, estos resultados podrían extenderse a otras reacciones de

¹³⁷ A. V. Gaikwad, A. Holuigue, M. B. Thathagar, J. E. ten Elshof y G. Rothenberg, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 6908-6913.

¹³⁸ (a) D. Astruc, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 1884-1894.

(b) M. Moreno-Mañas y R. Pleixats, *Acc. Chem. Res.*, 2003, **36**, 638-643.

acoplamiento.¹²⁴ En la figura I.31 se presenta el mecanismo propuesto (reacción de Suzuki) con rutas homogéneas y heterogéneas.^{104(a)}

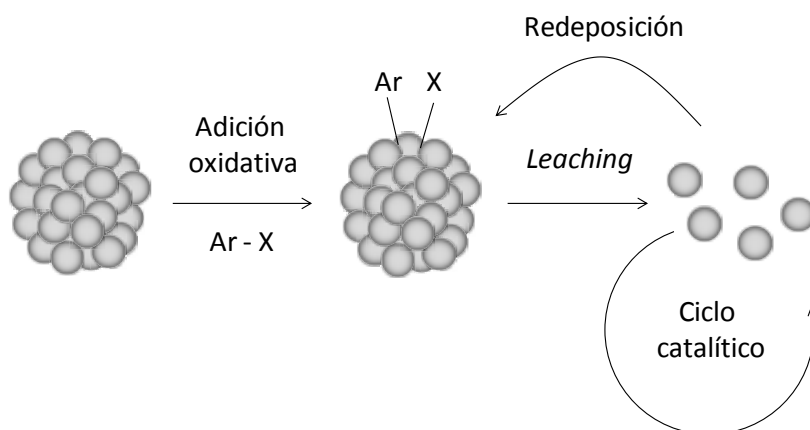


Figura I.30. Esquema general del mecanismo aceptado para el acoplamiento C-C (reacción de Heck) con nanopartículas de paladio como catalizador (adaptado de la referencia 124).

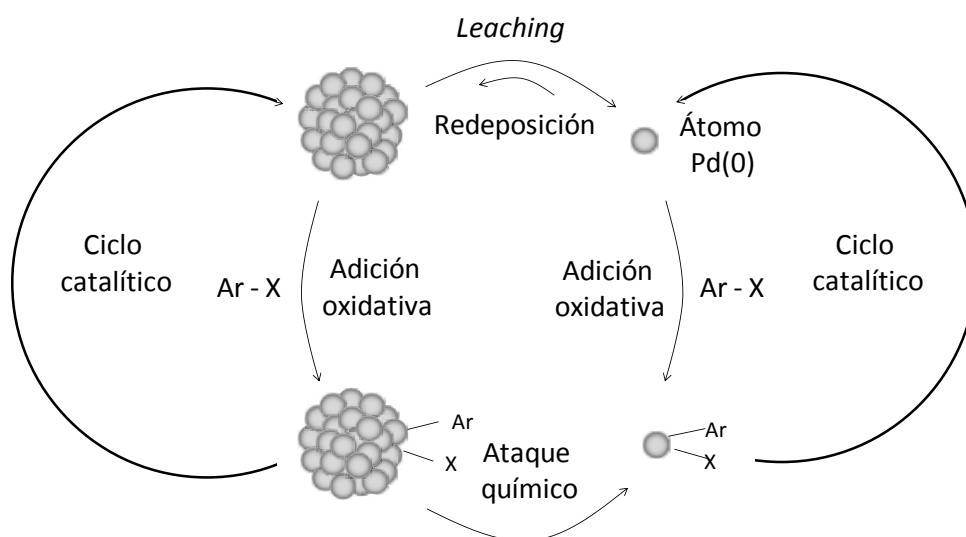


Figura I.31. Esquema general del mecanismo propuesto para el acoplamiento C-C (reacción de Suzuki) con nanopartículas de paladio como catalizador (con rutas homogéneas y heterogéneas) (adaptado de la referencia 104(a)).

Se han desarrollado nuevas metodologías para estudiar la reacción de Suzuki, pero se han obtenido diferentes conclusiones sobre su naturaleza.^{104(a)}

(c) A. M. Trzeciak y J. J. Ziolkowski, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 1281-1293.

CAPÍTULO I

La prueba de las tres fases consiste en inmovilizar covalentemente uno de los reactivos (el haluro de arilo o el ácido borónico, A o B, respectivamente, figura I.32), y se verifica su reacción con el otro reactivo soluble y el catalizador, soportado en una tercera fase. Si el catalizador permanece soportado, será incapaz de acceder al reactivo inmovilizado, pero si se desprenden átomos o iones de Pd, el reactivo inmovilizado podrá ser convertido en producto. Cathleen M. Crudden y colaboradores inmovilizaron covalentemente cloruros y bromuros de arilo y realizaron la prueba de las tres fases para la reacción de Suzuki encontrando que el reactivo inmovilizado no había reaccionado. Por tanto, en este caso, todo parece indicar que la catálisis es llevada a cabo por el catalizador heterogéneo.^{139(a)} Tyler McQuade y colaboradores, realizaron la prueba de las tres fases para estudiar el acoplamiento de Suzuki de 4-bromo-acetofenona y ácido fenilborónico. Los catalizadores disponibles comercialmente que se ensayaron convierten el yoduro de arilo unido a la resina en el derivado bifénilico con un alto rendimiento. Los resultados en la prueba son una fuerte evidencia de que los catalizadores sirven como una fuente de especies moleculares.^{139(b)} Como se puede observar diferentes resultados se han obtenido sobre la naturaleza de la reacción de Suzuki al aplicar esta prueba.¹³⁹

¹³⁹ (a) C. M. Crudden, M. Sateesh y R. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 10045-10050.

(b) S. J. Broadwater y D. T. McQuade, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 2131-2134.

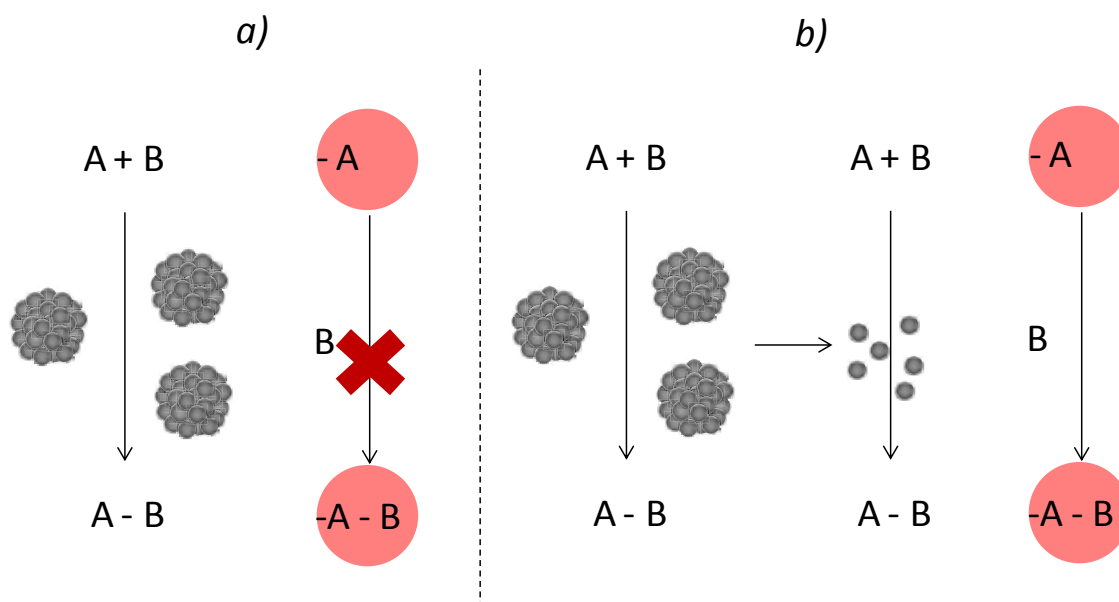


Figura I.32. Prueba de las tres fases. a) El catalizador de paladio se mantiene aislado, permitiendo únicamente la reacción en solución. El reactivo unido a la resina no reacciona. b) El catalizador de paladio se desprende fuera del soporte heterogéneo, lo que permite a los reactivos en solución y en la resina reaccionar. (adaptado de la referencia 139(b)).

Jason Davis y colaboradores, recubrieron una punta de microscopía de fuerza atómica con nanopartículas de paladio para controlar espacialmente el acoplamiento C-C. Un bromuro de arilo anclado a una superficie (A) se coloca en una solución metanólica de ácido 3-aminofenilborónico (B) y acetato de sodio. La monocapa auto-ensamblada del bromuro de arilo (A) se acopla con el ácido borónico (B) presente en la solución en el punto de contacto de la punta de *AFM*. La reacción localizada después de escanear la monocapa sumergida con la sonda catalítica, es incompatible con la libre difusión de especies solubles de Pd través del disolvente (figuras I.33 y I.34).¹⁴⁰

¹⁴⁰ (a) J. J. Davis y Y. Hanyu, *Nanotechnology*, 2010, **21**, 265302/1-265302/9.

(b) J. J. Davis, C. B. Bagshaw, K. L. Busuttill, Y. Hanyu y K. S. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 14135-14141.

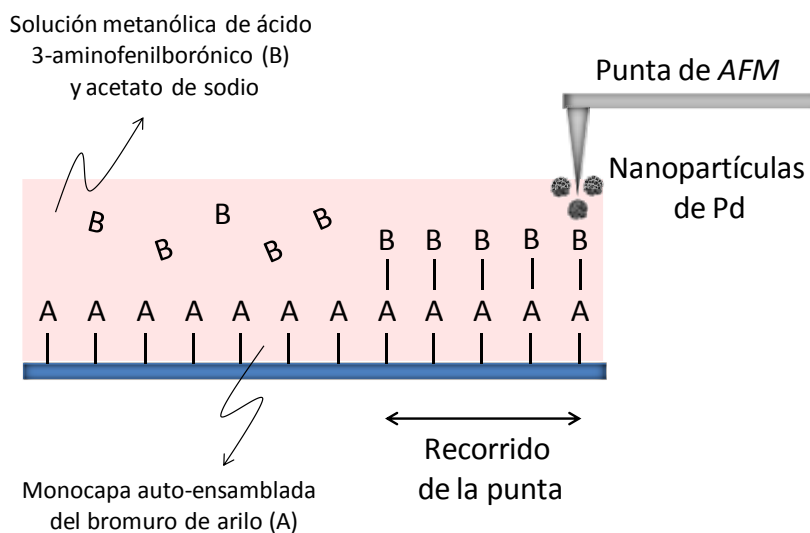


Figura I.33. Reacción de acoplamiento C-C de Suzuki llevada a cabo mediante nanolitografía (adaptado de la referencia 140).

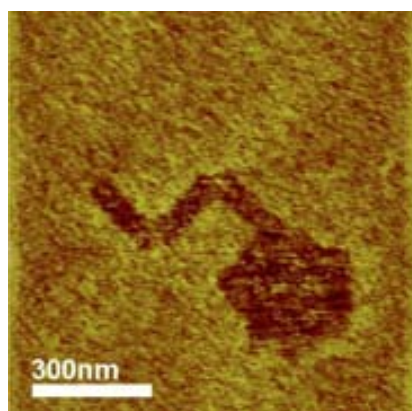
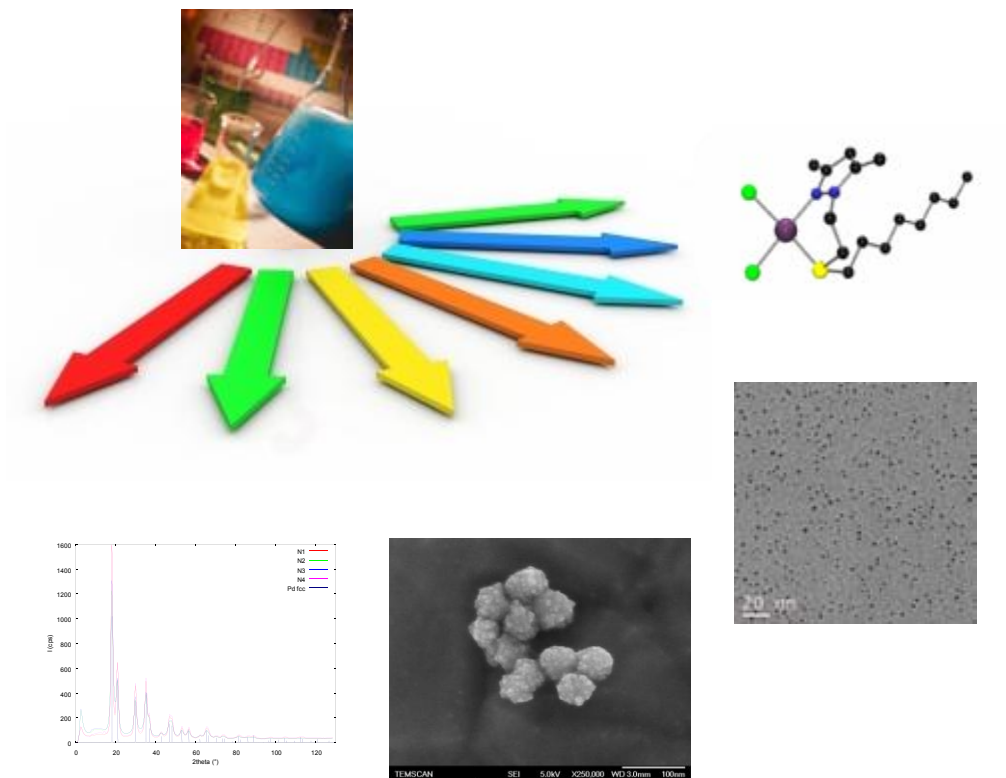


Figura I.34. Imagen de microscopía de fuerza lateral (*LFM*, de sus siglas en inglés, *Lateral Force Microscopy*) dibujada por el acoplamiento de Suzuki con una punta modificada de *AFM*. El contraste oscuro se debe al producto acoplado y el brillante a la monocapa del bromuro de arilo (adaptado de la referencia 140(a)).

CAPÍTULO II

OBJETIVOS



El objetivo principal de este trabajo consiste en el estudio y comparación de las propiedades catalíticas de sistemas moleculares y coloidales de paladio sintetizados con ligandos híbridos pirazólicos y carbenos N-heterocíclicos. Para ello, se pretende:

- Sintetizar ligandos derivados del pirazol, sustituidos en las posiciones 3 y 5 por grupos metilo, y en la posición N1 por cadenas alquílicas con grupos dadores O-éter, S-tioéter o N-amina.
- Sintetizar carbenos N-heterocíclicos quirales. El primer ligando es un derivado del pirazol, sustituido en las posiciones 3 y 5 por grupos metilo, y en la posición N1, se encuentra sustituido con una cadena alquílica que posee una sal de imidazolio. El segundo ligando corresponde a una sal quiral de bisdibencimidazolio con dos unidades *NHC*.
- Caracterizar los ligandos obtenidos por técnicas de análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia de resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas y determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal cuando sea posible.
- Obtener nanopartículas mediante la aproximación organometálica utilizando los ligandos como agentes estabilizantes.
- Caracterizar las nanopartículas sintetizadas por técnicas de microscopía electrónica de transmisión y barrido (*TEM* y *SEM*), *dynamic light scattering (DLS)*, *wide angle X-ray scattering (WAXS)*, espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia de resonancia magnética nuclear y la determinación de la estequiometría de las nanopartículas Pd/L.
- Estudiar la reactividad en química de coordinación de los ligandos sintetizados frente a Pd(II).
- Caracterizar los complejos obtenidos por técnicas de análisis elemental, conductividad, espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia de resonancia magnética

CAPÍTULO II

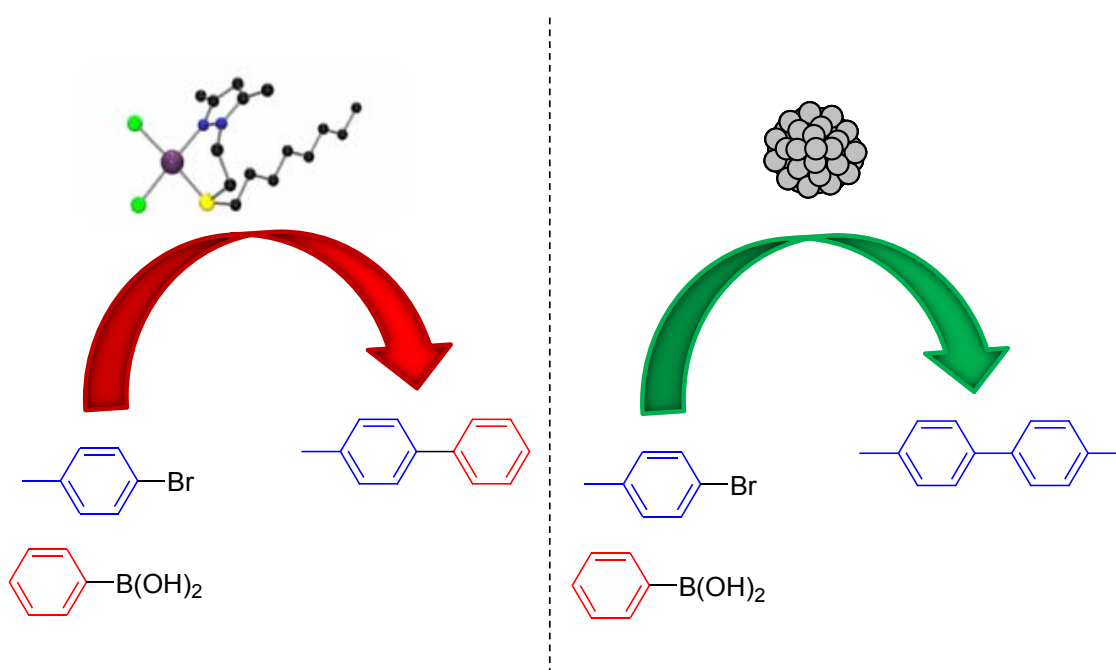
nuclear, espectrometría de masas y determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal cuando sea posible.

- Aplicar los sistemas moleculares y coloidales sintetizados con los ligandos híbridos pirazólicos en la reacción de acoplamiento C-C de Suzuki-Miyaura.
- Aplicar los sistemas moleculares y coloidales sintetizados con los carbenos N-heterocíclicos quirales en la oxidación cinética resolutive de alcoholes secundarios.
- Comparar las propiedades catalíticas de los sistemas moleculares y coloidales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO III

SÍNTESIS DE COMPLEJOS Y ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PALADIO CON LIGANDOS HÍBRIDOS PIRAZÓLICOS Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE SUZUKI-MIYAUURA



III.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS L1-L4

III.1.1. Presentación de los ligandos

Se han sintetizado y caracterizado cuatro ligandos pirazólicos 1,3,5-sustituídos. Los ligandos poseen grupos metilo en las posiciones 3 y 5 y, en la posición 1, se encuentran sustituidos con cadenas alquílicas que poseen grupos dadores O-éter, S-tioéter o N-amina (figura III.1). Estos ligandos se han utilizado como agentes estabilizantes en la síntesis de nanopartículas y en la formación de complejos de paladio. Con el objetivo de estudiar el modo de coordinación de los ligandos y entender su papel en la catálisis, ambos tipos de especies de paladio se caracterizaron por las técnicas apropiadas.

Se han sintetizado y caracterizado por primera vez tres ligandos: 3,5-dimetil-1-[2-(octiloxi)etil]-1H-pirazol (**L1**), 3,5-dimetil-1-[2-(octiltio)etil]-1H-pirazol (**L2**) y 3,5-dimetil-1-[2-(octilamino)etil]-1H-pirazol (**L3**). La síntesis y caracterización de 3,5-dimetil-1-[2-(dioctilamino)etil]-1H-pirazol (**L4**) se describe en la bibliografía¹⁴¹ y se presenta para efectos comparativos.

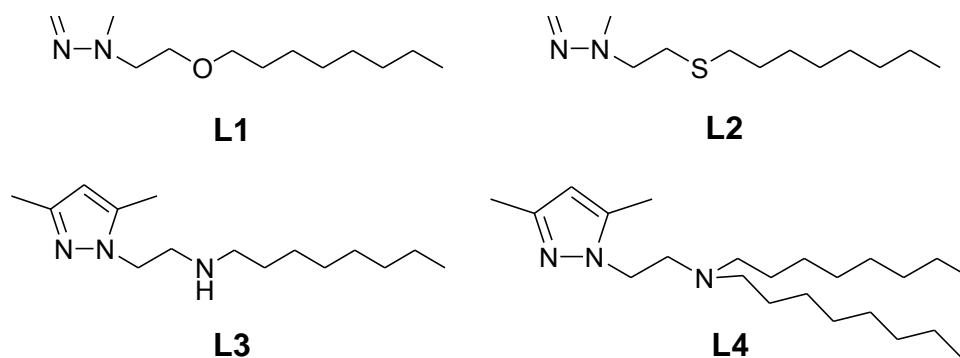


Figura III.1. Ligandos pirazólicos N-sustituídos con cadenas alquiléter (**L1**), alquiltioéter (**L2**) y alquilamina (**L3** y **L4**).

¹⁴¹ J. Pons, G. Aragay, J. García-Antón, T. Calvet, M. Font-Bardia y J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**, 911-917.

III.1.2. Síntesis de los ligandos

La síntesis del ligando **L1** consiste en la reacción de 1-bromooctano, 3,5-dimetil-1-(2-hidroxiethyl)-1H-pirazol¹⁴² e hidruro sódico en THF seco a reflujo durante 12 horas (figura III.2).

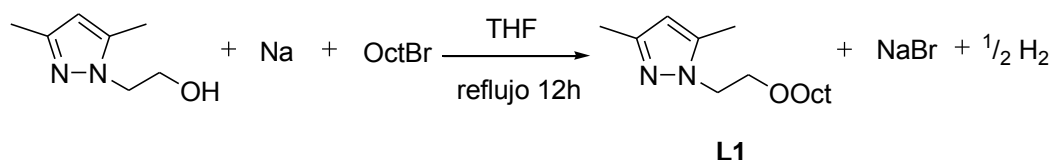


Figura III.2. Esquema sintético para la obtención del ligando **L1**.

La síntesis de los ligandos **L2-L4** consiste en la reacción a reflujo de 2-(3,5-dimetil-1H-pirazol-1-il)etil-4-metilbencenosulfonato¹⁴³, hidróxido de sodio y 1-octanotiol en agua destilada para **L2** (8 horas), octilamina en agua destilada:THF (1:1) para **L3** (24 horas) o dioctilamina en agua destilada:THF (5.5:1) para **L4** (20 horas) (figura III.3).

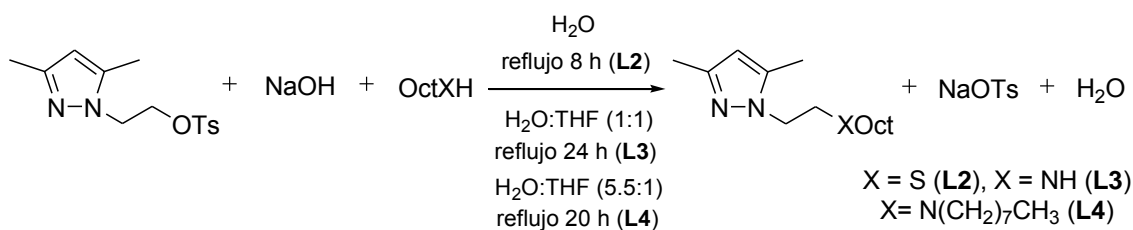


Figura III.3. Esquema sintético para la obtención de los ligandos **L2-L4**.

III.1.3. Caracterización de los ligandos

Los ligandos se han caracterizado por técnicas de análisis elemental, espectroscopia infrarroja, espectroscopia de resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas.

¹⁴² I.L. Finar y K. Utting, *J. Chem. Soc.*, 1960, 5272-5273.

¹⁴³ W. G. Haanstra, W. L. Driessen, J. Reedijk, U. Turpeinen y R. Hämäläinen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, **11**, 2309-2314.

III.1.3.1. Análisis elemental

En la tabla III.1 se presentan los análisis elementales de los ligandos **L1-L3** junto con los porcentajes teóricos.

		%C	%H	%N
L1	<i>Teórico</i>	71.38	11.18	11.10
C₁₅H₂₈N₂O	<i>Experimental</i>	71.50	11.56	11.09
L2	<i>Teórico</i>	67.11	10.51	10.43
C₁₅H₂₈N₂S	<i>Experimental</i>	66.82	10.93	10.34
L3	<i>Teórico</i>	71.65	11.63	16.72
C₁₅H₂₉N₃	<i>Experimental</i>	71.44	11.58	16.26

Tabla III.1. Análisis elementales de los ligandos **L1-L3**.

Los resultados de los análisis elementales confirman la obtención de los ligandos.

III.1.3.2. Espectroscopia de infrarrojo

En la tabla III.2 se presentan las bandas más significativas, el número de onda en que aparecen y la asignación de los espectros de los ligandos **L1-L3**. A modo de ejemplo, en la figura III.4 se presenta el espectro infrarrojo del ligando **L1**. Los espectros infrarrojos de los ligandos se encuentran en el anexo I.

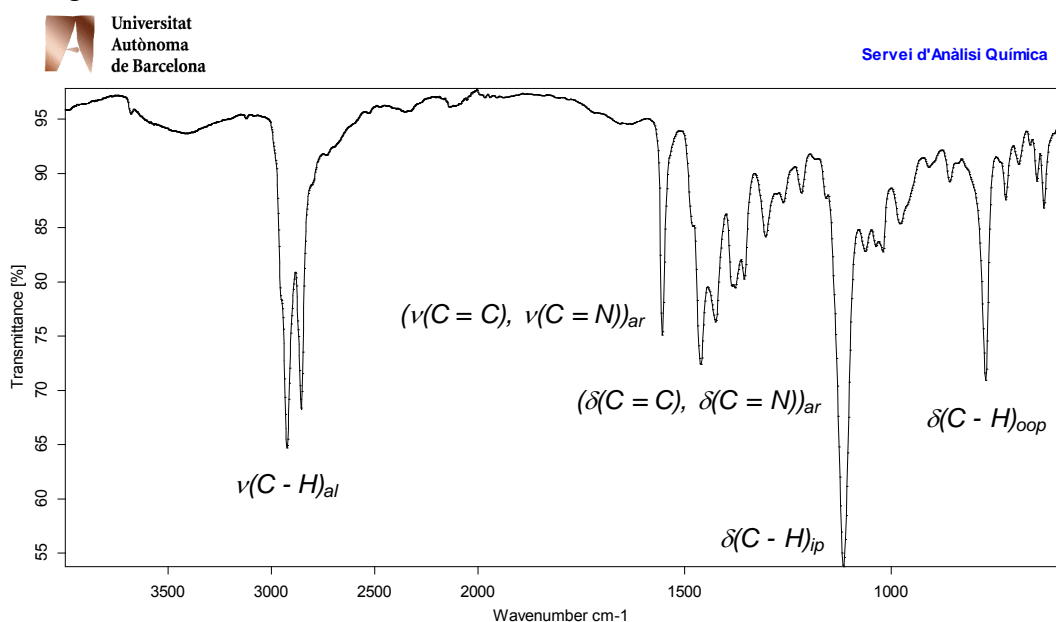


Figura III.4. Espectro infrarrojo del ligando **L1**.

L(O)

D:\USUARIS_IR\Fernando_GIL(O).0

Fernando Gomez

18/06/2010

MKII Golden Gate

Algunas de las bandas más significativas en los espectros (tabla III.2) corresponden al anillo pirazólico; las vibraciones de tensión ($\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$) aparecen entre 1552 cm^{-1} y 1555 cm^{-1} y las de deformación ($\delta(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$) aparecen entre 1460 cm^{-1} y 1462 cm^{-1} . Asimismo, cabe destacar las vibraciones de deformación en el plano $\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$, que aparecen entre 1030 cm^{-1} y 1126 cm^{-1} , las vibraciones de deformación fuera del plano $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$ que aparecen entre 773 cm^{-1} y 775 cm^{-1} y la vibración de tensión $\nu(\text{N-H})$ propia del ligando **L3** a 3303 cm^{-1} .¹⁴⁴ La asignación y la posición de las principales bandas concuerdan con los datos encontrados en la bibliografía para ligandos pirazólicos similares.^{12(a), 141, 145}

	Posición (cm^{-1}) / intensidad		
	L1	L2	L3
$\nu(\text{N-H})$	————	————	3303/d
$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$	2924/m, 2855/m	2924/f, 2855/m	2923/f, 2853/m
$(\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$	1554/m	1555/m	1552/m
$(\delta(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$	1461/m	1462/m	1460/m
$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$	1115/f	1030/d	1126/m
$\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$	773/m	775/m	773/f

Tabla III.2. Bandas más significativas de los espectros infrarrojos de los ligandos **L1-L3**. f = banda intensa, m = banda de intensidad media, d = banda poco intensa.

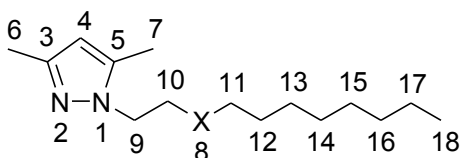
III.1.3.3. Espectroscopia de RMN

Los espectros de RMN de los ligandos han sido registrados en CDCl_3 y se encuentran en el anexo I. Las señales se han asignado según la numeración de la figura III.5.

¹⁴⁴ (a) C. Pretsch y S. Seibl, *Tables of Determination of Organic Compounds. $^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H-RMN}$, IR, MS, UV/VIS. Chemical Laboratory Practice*, Springer-Verlag, Berlin, 1989.

(b) D.H. Williams y I. Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, Mc Graw Hill, London, 2008.

¹⁴⁵ M. Guerrero, J. Pons, T. Parella, M. Font-Bardia, T. Calvet y J. Ros, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 8736-8750.



X = O (**L1**), X = S (**L2**), X = NH (**L3**)

Figura III.5. Numeración seguida en la asignación de señales en la espectroscopia de RMN de los ligandos **L1-L3**.

III.1.3.3.1. Espectroscopia de RMN de ^1H

En la tabla III.3 se presenta la asignación de las señales de los espectros de RMN de ^1H de los ligandos **L1-L3** junto con la integración y las correspondientes constantes de acoplamiento. A modo de ejemplo, en la figura III.6 se presenta el espectro de RMN de ^1H del ligando **L1**.

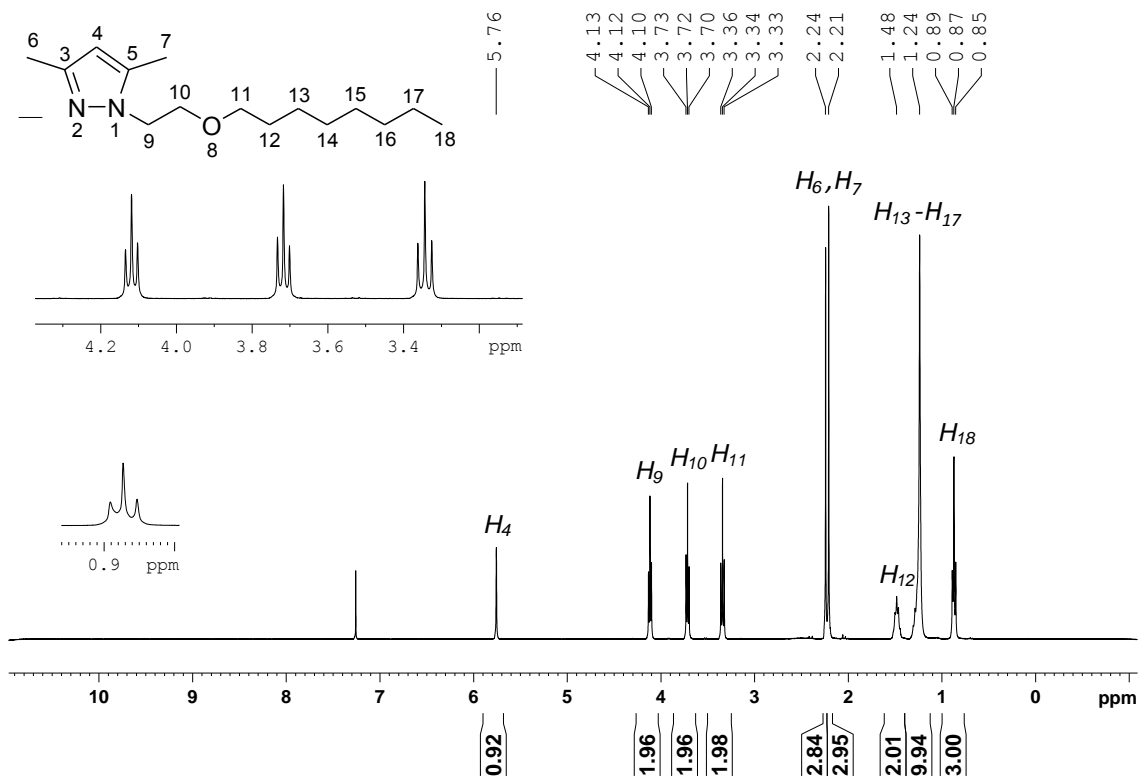


Figura III.6. Espectro ^1H -RMN de **L1** (CDCl_3 , 360 MHz, 298K).

En los espectros de RMN de ^1H se observan tres zonas claramente diferenciadas. A campos bajos, aparece el hidrógeno pirazólico; a campos altos, aparecen los hidrógenos

de la cadena alquílica y de los sustituyentes del anillo pirazólico en las posiciones 3 y 5; en una zona intermedia, se encuentran los hidrógenos de la cadena alquílica unida directamente al nitrógeno pirazólico y los hidrógenos en posición α respecto al grupo éter, tioéter o amina. La señal del único hidrógeno aromático H_4 corresponde a un singulete con desplazamiento químico muy próximo a 5.8 ppm (los valores obtenidos para los ligandos se encuentran entre 5.76 y 5.78 ppm). Las diferencias más significativas en los espectros de RMN de 1H de los ligandos se obtienen para los hidrógenos 10 y 11 en posición α respecto al grupo t , ti o min . Así, los hidrógenos 10 y 11 presentan valores entre 3.3 y 3.7 para el ligando **L1** y valores entre 2.4 y 3.0 para **L2-L3**.^{144(a), 146}

$H_{Núm}$	δ (ppm) / integral / J (Hz)		
	L1	L2	L3
H_4	5.76s/1H	5.78s/1H	5.77s/1H
H_6, H_7	2.21s/3H	2.21s/3H	2.20s/3H
	2.24s/3H	2.26s/3H	2.23s/3H
H_9	4.12t/2H/ $^3J_{10-9} = 5.8\text{Hz}$	4.13t/2H/ $^3J_{10-9} = 7.2\text{Hz}$	4.06t/2H/ $^3J_{10-9} = 6.3\text{Hz}$
	H_{10}	3.72t/2H/ $^3J_{9-10} = 5.8\text{Hz}$	2.90t/2H/ $^3J_{9-10} = 7.2\text{Hz}$
H_{11}	3.34t/2H/ $^3J_{12-11} = 6.6\text{Hz}$	2.40t/2H/ $^3J_{12-11} = 7.5\text{ Hz}$	2.60t/2H/ $^3J_{12-11} = 7.4\text{ Hz}$
	H_{12}	1.48ba/2H	1.53q/2H/ $^3J_{11,13-12} = 7.5\text{Hz}$
$H_{13}-H_{17}$	1.24ba/10H	1.25ba/10H	1.25ba/10H
H_{18}	0.87t/3H/ $^3J_{17-18} = 7.2\text{Hz}$	0.87t/3H/ $^3J_{17-18} = 7.1\text{Hz}$	0.87t/3H/ $^3J_{17-18} = 7.0\text{Hz}$

Tabla III.3. Asignación de las señales del espectro de RMN de 1H de los ligandos **L1-L3** ($CDCl_3$, 360 MHz, 298K).

III.1.3.3.2. Espectroscopia de RMN de $^{13}C\{^1H\}$, HSQC y COSY

En la tabla III.4 se presenta la asignación de las señales de los espectros de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ de los ligandos **L1-L3**. A modo de ejemplo, en la figura III.7 se presenta el

¹⁴⁶ R. V. Parish, *NMR, NQR, EPR and Mössbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Ellis Horwood, Nueva York, 1990.

espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligando **L1** y los espectros bidimensionales *HSQC* y *COSY* utilizados en la asignación de las señales (figuras III.8 y III.9).

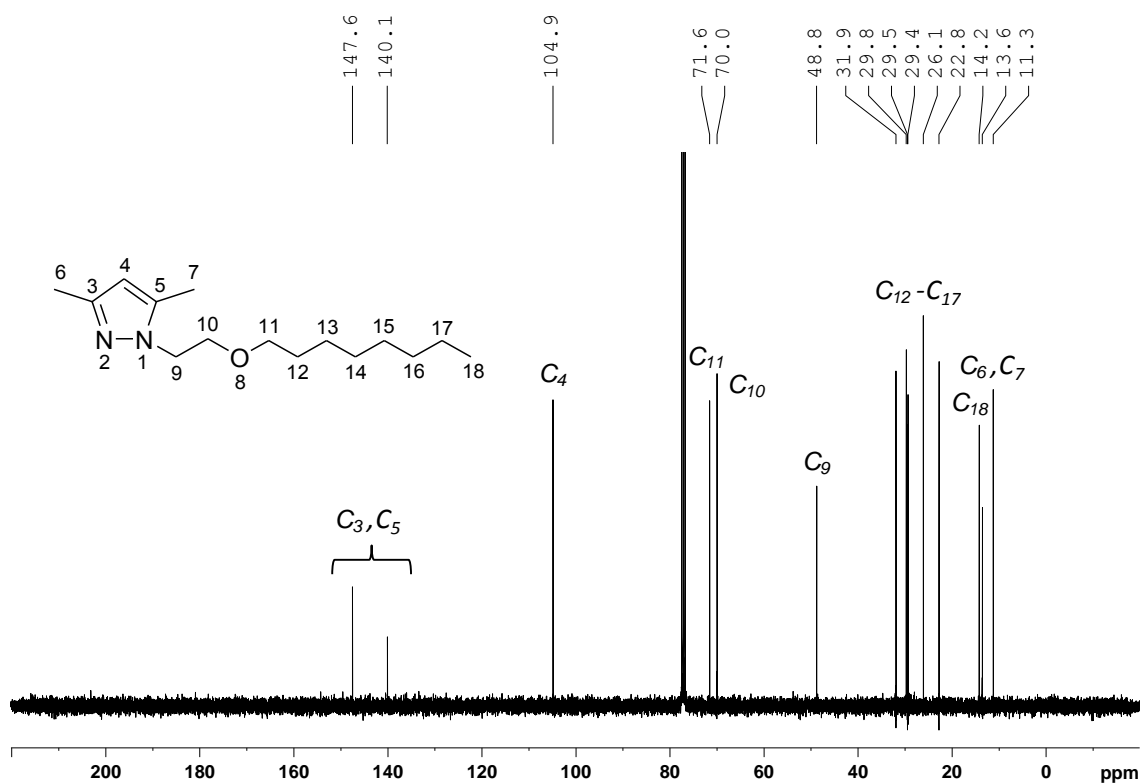


Figura III.7. Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de **L1** (CDCl_3 , 91 MHz, 298K).

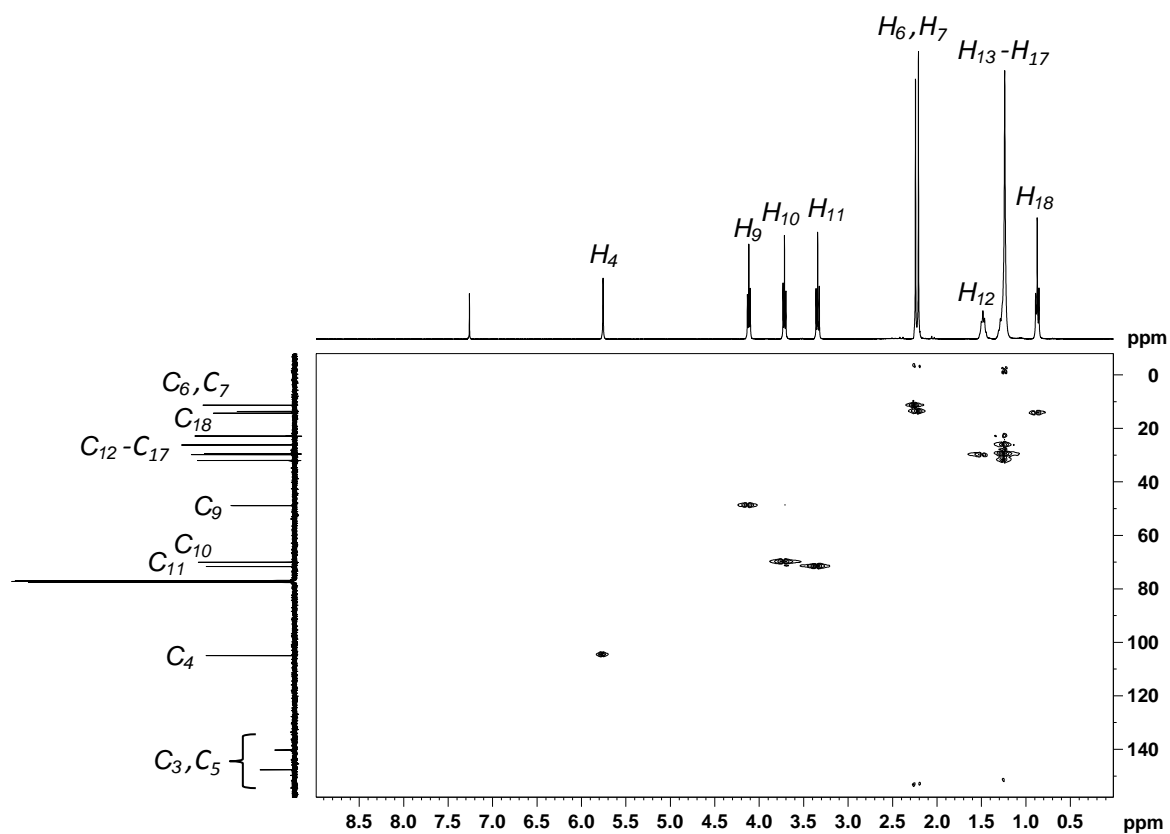


Figura III.8. Espectro *HSQC* de L1 (CDCl₃, 360 MHz, 298K).

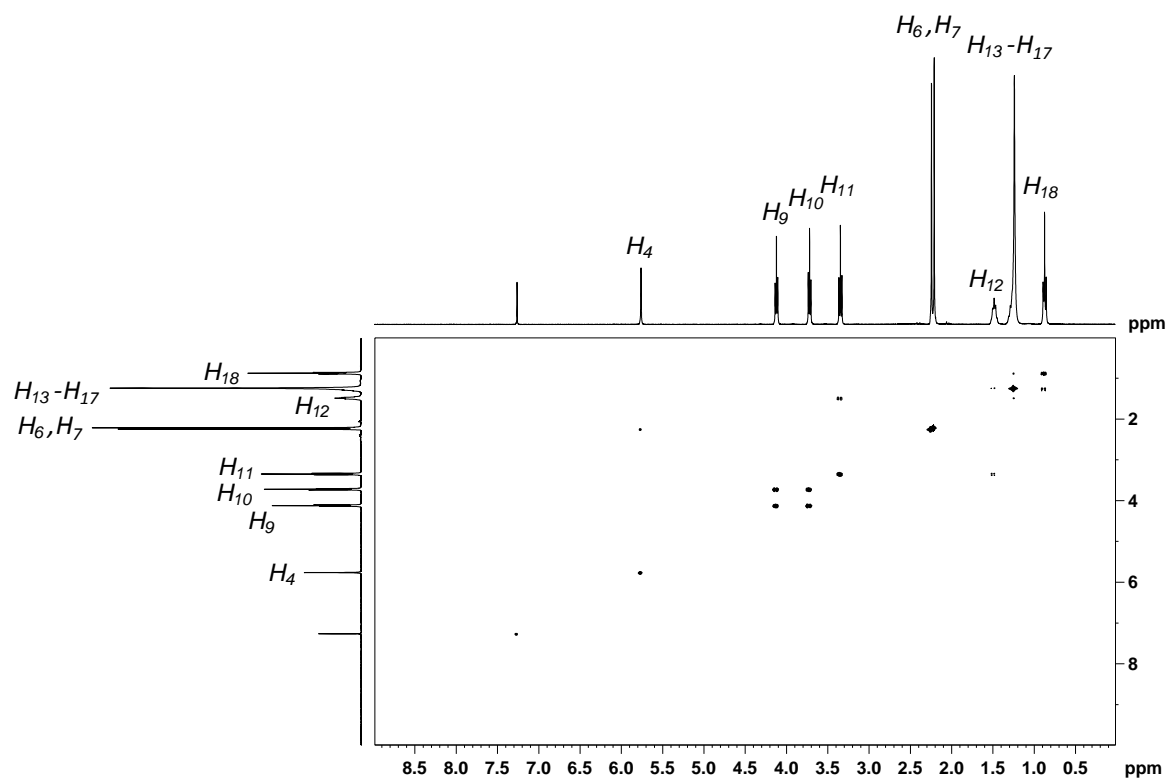


Figura III.9. Espectro *COSY* de L1 (CDCl₃, 360 MHz, 298K).

En la asignación de las señales se utilizaron los espectros bidimensionales *HSQC* y *COSY* (ver anexo I). En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan tres zonas claramente diferenciadas. A campos bajos, aparecen los carbonos pirazólicos; a campos altos, aparecen los carbonos de la cadena alquílica y de los sustituyentes del anillo pirazólico en las posiciones 3 y 5; en una zona intermedia, se encuentran los carbonos de la cadena alquílica unida directamente al nitrógeno pirazólico y los carbonos en posición α respecto al grupo *tiptoamina*. Las diferencias más significativas en los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los ligandos se obtienen para los carbonos 10 y 11 posición α respecto al grupo *tiptoamina*. Así, los carbonos 10 y 11 presentan valores próximos a 32 ppm en el ligando **L2**, mientras que para el ligando **L1** presentan valores cercanos a 71 ppm y el ligando **L3** presenta estos carbonos en valores intermedios, y toman valores cercanos a 49 ppm.^{144, 146} La asignación y la posición de las principales señales tanto de la RMN de ^1H como de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ concuerdan con los datos encontrados en la bibliografía para ligandos pirazólicos similares.^{12(a), 141, 145}

$C_{\text{Núm}}$	δ (ppm)		
	L1	L2	L3
C_3, C_5	140.1, 147.6	139.4, 147.7	139.3, 147.7
C_4	104.9	105.2	105.0
C_6, C_7	11.3, 13.6	11.3, 13.5	11.2, 13.6
C_9	48.8	48.9	48.3
C_{10}	70.0	32.3	49.5
C_{11}	71.6	32.5	49.8
$C_{12}-C_{17}$	22.8-31.9	22.8-31.9	22.8-32.0
C_{18}	14.2	14.2	14.2

Tabla III.4. Asignación de las señales de los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los ligandos **L1-L3** (CDCl_3 , 91 MHz, 298K).

III.1.3.4. Espectrometría de masas

En la tabla III.5 se presentan los picos más representativos de los espectros de masas de los ligandos **L1-L3**. A modo de ejemplo, en la figura III.10 se presenta el espectro de masas del ligando **L1** junto con el resultado de la simulación. Los espectros de masas de los ligandos se encuentran en el anexo I.

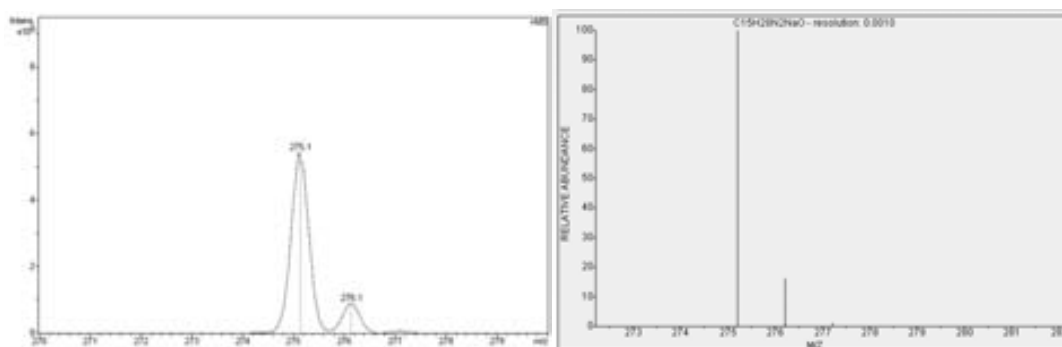


Figura III.10. Espectro de masas de L1. Resultado experimental (izquierda) y espectro simulado (derecha).

	m/z	Abundancia relativa	Asignación
L1 $C_{15}H_{28}N_2O$ (P.M.: 252.4 g/mol)	275.1	100%	$[L1+Na^+]^+$
L2 $C_{15}H_{28}N_2S$ (P.M.: 268.5 g/mol)	291.1	100%	$[L2+Na^+]^+$
L3 $C_{15}H_{29}N_3$ (P.M.: 251.4 g/mol)	252.1	100%	$[L3+H^+]^+$

Tabla III.5. Datos de la espectrometría de masas de los ligandos L1-L3.

III.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE PALADIO ESTABILIZADAS CON LOS LIGANDOS L1-L4

III.2.1. Presentación de las nanopartículas

Se ha estudiado la estabilización de nanopartículas de Pd(0) con la familia de ligandos pirazólicos **L1-L4** con la finalidad de obtener un mayor conocimiento sobre el modo de coordinación de estos ligandos en la superficie de las nanopartículas y evaluar la incidencia de los diferentes sustituyentes en la posición 1 del anillo pirazólico en la formación de los coloides. Se ha analizado la influencia del tipo de ligando y la relación ligando/metal (de 0.5 a 2) sobre la estabilización y el tamaño medio de las partículas.

Las nanopartículas se han preparado, de acuerdo con la aproximación organometálica descrita anteriormente en la introducción general (figura I.23). Las reacciones se han realizado con $[Pd_2(dba)_3]$ (dba = dibencilidenacetona) y las relaciones molares ligando/metal utilizadas tienen valores comprendidos entre 0.5 y 2.0.

III.2.2. Caracterización de las nanopartículas

Las nanopartículas se han caracterizado por microscopía electrónica de transmisión (*TEM*) y barrido (*SEM*), *dynamic light scattering (DLS)*, *wide angle X-ray scattering (WAXS)*, espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia de RMN y se ha determinado la estequiometría de las partículas.

III.2.2.1. Microscopía electrónica de transmisión (*TEM*)

Todos los ligandos probados **L1-L4** son capaces de estabilizar nanopartículas de paladio con relaciones ligando/metal comprendidas entre 0.5 y 2. Las nanopartículas obtenidas tienen tamaños medios entre 2.7 y 5.7 nm. Con el ligando **L2** y $[L2]/[Pd] = 1$ y 2 se obtienen las nanopartículas de menor tamaño, 2.7(0.7) y 2.7(0.5) nm, respectivamente. Con el ligando **L4** y $[L4]/[Pd] = 0.5$ se obtienen las nanopartículas de mayor tamaño en una distribución de tamaño bimodal, 3.3 y 5.7 nm. Asimismo en algunos casos, se han obtenido superestructuras (agregados de partículas) con tamaños medios entre 18(5) y

66(11) nm. Con el ligando **L1** y $[\mathbf{L1}]/[\text{Pd}] = 0.5$ se obtienen los agregados de menor tamaño 18(5) nm y con el ligando **L4** y $[\mathbf{L4}]/[\text{Pd}] = 1$ los de mayor tamaño 66(11) nm aunque para este ligando y con una relación de $[\mathbf{L4}]/[\text{Pd}] = 0.5$ se obtiene una capa continua de partículas a diferencia de las superestructuras de forma esférica que se han observado en los otros casos. La formación de agregados no se presenta con los ligandos **L2** y **L3** y con el ligando **L4** para la relación $[\mathbf{L4}]/[\text{Pd}] = 2.0$.

L	Razón [L]/[Pd]	Nanopartículas d (nm)	Superestructuras D (nm)
L1	0.5	4.7(1.3)	18(5)
L1	1.0	4.0(1.1)	32(12)
L1	2.0	4.2(0.9)	41(10)
L2	0.5	3.4(0.9)	–
L2	1.0	2.7(0.7)	–
L2	2.0	2.7(0.5)	–
L3	0.5	3.8(1.1)	–
L3	1.0	3.5(0.9)	–
L3	2.0	3.3(0.9)	–
L4	0.5	3.3 y 5.7	Capa de NPs
L4	1.0	3.5(1.0)	66(11)
L4	2.0	3.2(1.0)	–

Tabla III.6. Tamaño medio (desviación estándar) de las nanopartículas estabilizadas con los ligandos pirazólicos.

Las nanopartículas estabilizadas con el ligando **L1** son ligeramente alargadas y se encuentran agregadas en superestructuras de forma esférica. Estos agregados presentan tamaño relativamente homogéneo. Las nanopartículas individuales parecen estar en una envoltura orgánica que puede originarse de un exceso de ligando. El tamaño medio de las nanopartículas individuales que conforman los agregados es similar para todas las relaciones ligando/metál ensayadas, ($[\mathbf{L1}]/[\text{Pd}]$ toma valores de 0.5 a 2.0) y el tamaño medio varía de 4.0(1.1) a 4.7(1.3) nm como se presenta en las imágenes *TEM* de la figura III.11 y en la tabla III.6. El hecho que el tamaño medio de las nanopartículas obtenidas con el ligando **L1** no dependa significativamente de esta relación y que las nanopartículas se agregen sugiere una débil coordinación del ligando a la superficie metálica. Esto contrasta con la dependencia del tamaño de las superestructuras con el valor de dicha relación (tabla III.6). Para una relación $[\mathbf{L1}]/[\text{Pd}]$ de 0.5 se obtiene un

tamaño medio de 18(5) nm, valor mucho más pequeño respecto a los resultados obtenidos para [L1]/[Pd] de 1.0 y 2.0, que son 32(12) y 41(10) nm, respectivamente. La fuerte dependencia del tamaño medio de las superestructuras con la relación ligando/metal puede estar asociada con la proporción de ligando adicional que no está coordinado a la superficie de las nanopartículas y por tanto, la formación de una envoltura orgánica alrededor de las partículas que fomenta la aparición de los agregados. A altas relaciones ligando/metal la proporción de ligando adicional no coordinado es mayor, obteniéndose mayor tamaño en las superestructuras.

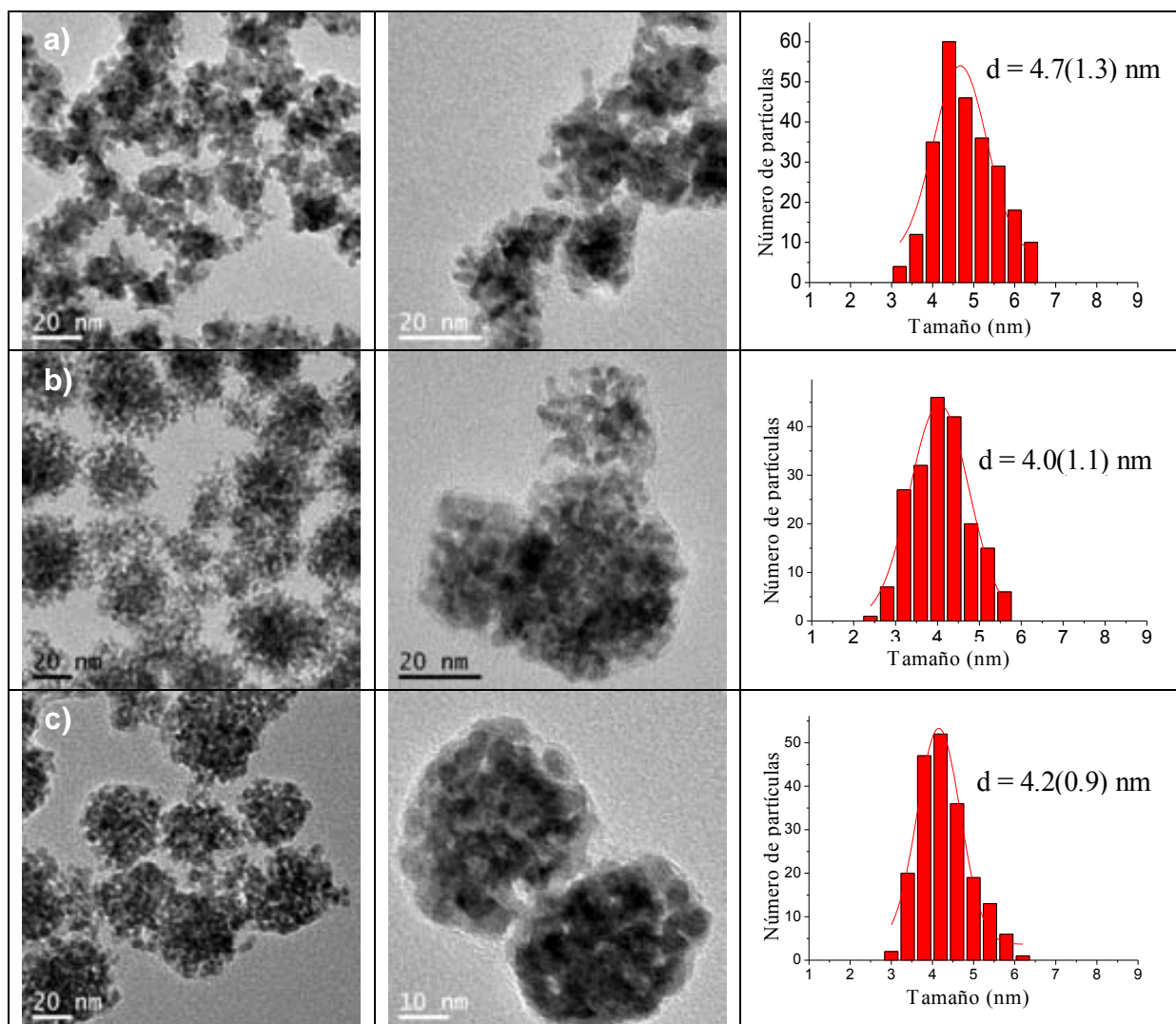


Figura III.11. Imágenes *TEM* y los correspondientes histogramas de tamaño de las nanopartículas de paladio sintetizadas con el ligando **L1** con las siguientes relaciones ligando/metal: a) [L1]/[Pd] = 0.5, b) [L1]/[Pd] = 1.0 y c) [L1]/[Pd] = 2.0.

La obtención de nanopartículas organizadas en agregados se observó previamente en otros ligandos del tipo pirazol-alquiléter. El grupo en el cual se desarrolla la presente investigación ha estabilizado anteriormente nanopartículas de paladio mediante la aproximación organometálica utilizando $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ como precursor de Pd y ligandos híbridos pirazol-éter como agentes estabilizantes.⁸⁸ Los ligandos híbridos pirazol-éter que se usaron se presentan en la figura III.12. Se trata de una familia de ligandos híbridos N_{pz} , O (bis (ligandos **1-5**) o tris (ligando **6**) pirazolil) que actúan como agentes estabilizantes. En pruebas previas de coordinación a Pd(II) se comprobó que estos ligandos se coordinan al centro metálico a través del N del pirazol mientras que los grupos éter (O) permanecen sin coordinar.^{145, 147}

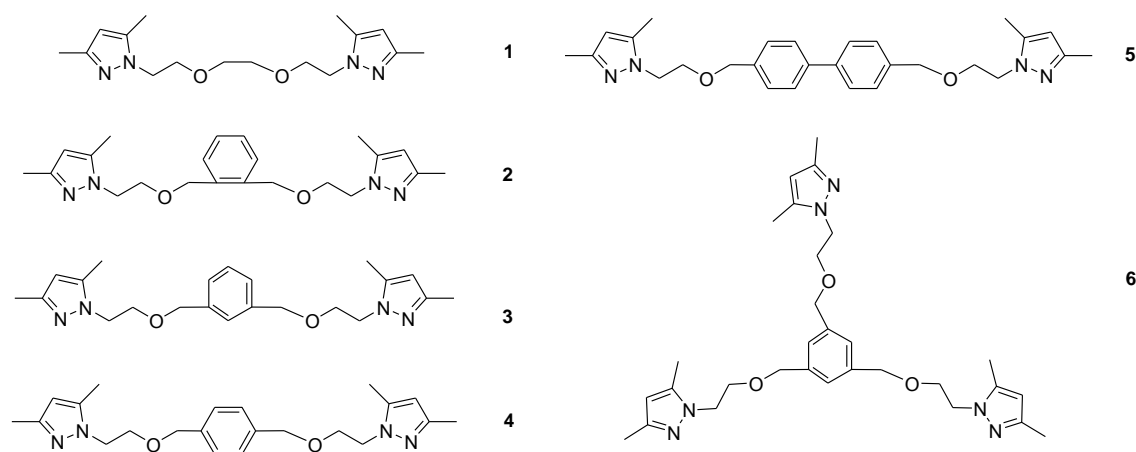


Figura III.12. Ligandos híbridos pirazol-éter usados en la estabilización de nanopartículas de paladio (adaptado de la referencia 88).

Todos los ligandos probados, excepto el ligando **6** necesitan ser agregados al medio de reacción con una relación $[\text{L}]/[\text{Pd}]$ de al menos 0.2 para poder estabilizar eficientemente las nanopartículas. El ligando **6** puede estabilizarlas con una relación $[\text{L}]/[\text{Pd}]$ de 0.1.

Con el ligando **1**, el tamaño medio de las nanopartículas no depende significativamente de $[\text{L}]/[\text{Pd}]$ y éste es cercano a 4 nm. Esto sugiere una débil coordinación del ligando, probablemente sólo a través del nitrógeno. Además, se obtienen superestructuras. Este

¹⁴⁷ M. Guerrero, J. Pons, V. Branchadell, T. Parella, X. Solans, M. Font-Bardia y J. Ros, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 11084-11094.

modo de coordinación correspondería al modo de coordinación a) que se presenta en la figura III.13.

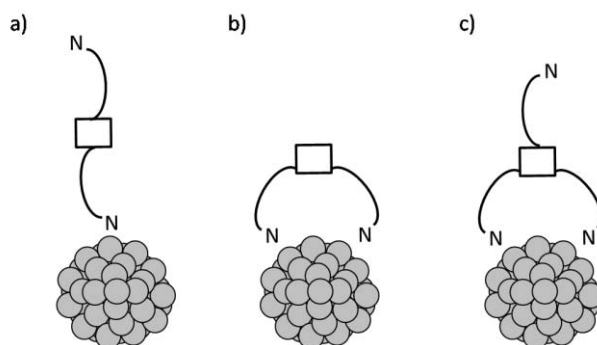


Figura III.13. Modos de coordinación de los ligandos híbridos pirazol-éter sobre la superficie de las nanopartículas (adaptado de la referencia 88).

Con el ligando **2**, el tamaño medio de las nanopartículas sí que depende de la relación $[L]/[Pd]$. En este caso, el tamaño de las nanopartículas decrece cuando se incrementa la cantidad del ligando. Esto parece indicar que el ligando **2** está coordinado con la fuerza suficiente para influir sobre el proceso de crecimiento. Correspondería con el modo de coordinación b) (tipo pinza) de la figura III.13. En este caso también se obtienen superestructuras (figura III.14).

El ligando **3** no estabiliza nanopartículas de Pd(II) con ninguna relación $[L]/[Pd]$. La disposición de los grupos alquiléter en este ligando desfavorecería la coordinación tipo pinza.

El ligando **6** es similar a **3** pero presenta estructura en forma de trípode ya que una nueva cadena ha sido agregada en la posición 5 del fenilo. La tercera cadena alquil-éter mejora la estabilización de los coloides (el tamaño medio de las nanopartículas depende significativamente de la relación $[L]/[Pd]$) y presenta un obstáculo estérico para prevenir la aglomeración. En este caso, el modo de coordinación propuesto es el c) de la figura III.13.

El ligando **4** no estabiliza la formación de coloides de Pd hasta que se usa una relación $[L]/[Pd]$ de 1. La estructura de **4** parece inducir la coordinación a la superficie de las nanopartículas solamente a través de uno de los anillos pirazólicos, ya que las dos

cadena alquiléter en posición *para* no pueden coordinarse a la vez a la superficie de las nanopartículas. Como en los otros casos, se obtienen superestructuras y el modo de coordinación propuesto es el a).

Para evaluar el efecto del impedimento estérico provocada por la cadena libre alquiléter del ligando **4**, se sintetizó el ligando **5**, que contiene una separación de dos fenilos entre las cadenas alquiléter en lugar de uno tal y como ocurre en **4**. El uso del ligando **5** mejora la estabilización de los coloides. El tamaño medio de las nanopartículas no depende significativamente de $[L]/[Pd]$ aunque se obtienen partículas pequeñas (alrededor de 2.7 nm). Se obtienen superestructuras.

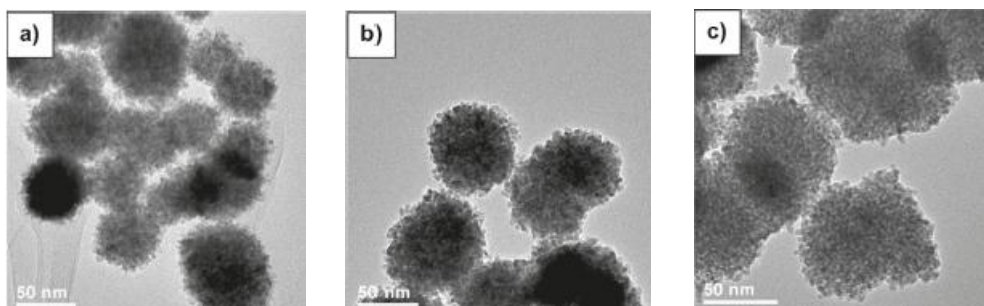


Figura III.14. Imágenes *TEM* de las nanopartículas de paladio estabilizadas con los ligandos híbridos pirazol-éter. a) $[1]/[Pd] = 0.5$, b) $[2]/[Pd] = 0.5$ y c) $[5]/[Pd]=0.2$ (adaptado de la referencia 88).

El hecho que la relación $[L1]/[Pd]$ no influya significativamente sobre el tamaño de las nanopartículas y la gran similitud entre las imágenes *TEM* presentadas en las figuras III.11 y III.14 parecen indicar que el modo de coordinación del ligando **L1** en la superficie de las partículas correspondería al modo de coordinación a) que se presenta en la figura III.13.

Las nanopartículas estabilizadas con el ligando **L2** son esféricas y aisladas (no se evidencia la presencia de agregados). La obtención de nanopartículas aisladas con este ligando es causada posiblemente por la presencia del átomo de azufre, que cuenta con mejores propiedades coordinativas hacia el paladio, en contraste con las estabilizadas con el ligando **L1**, ligando poseedor de un átomo de oxígeno de tipo éter. El tamaño medio de las nanopartículas (aproximadamente 2.7 nm) es similar para altas relaciones ligando/metal, ($[L2]/[Pd] = 1.0$ y 2.0) aunque se obtuvieron nanopartículas más grandes

3.4(0.9) nm cuando la relación $[L2]/[Pd] = 0.5$ fue utilizada, tal y como se presenta en las imágenes *TEM* de la figura III.15 y en la tabla III.6. Los datos experimentales indican que el ligando **L2** influye sobre el proceso de crecimiento (quelatándose a la superficie de las partículas a través del anillo pirazólico y el grupo tioéter) y presenta un buen obstáculo estérico que evita la agregación.

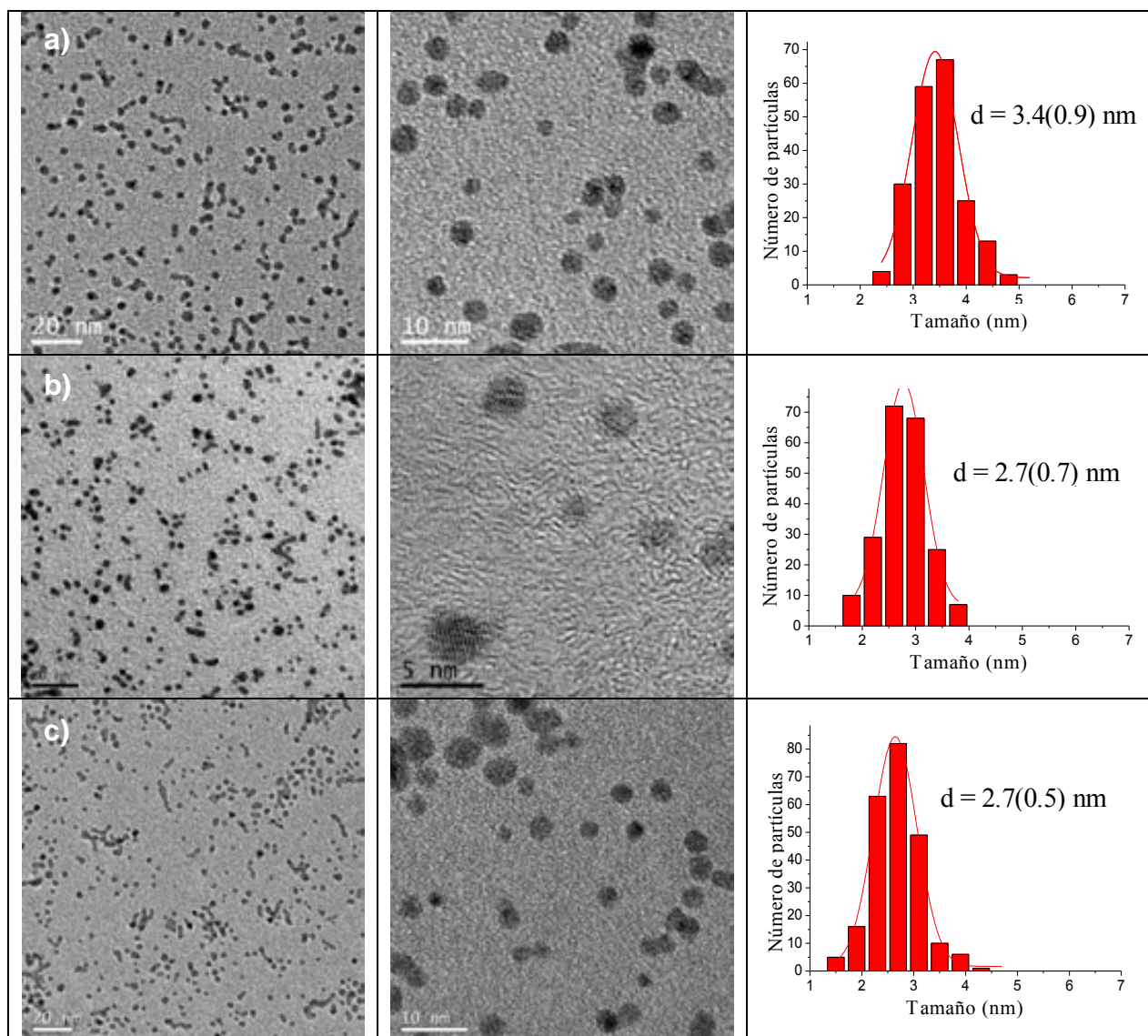


Figura III.15. Imágenes *TEM* y los correspondientes histogramas de tamaño de las nanopartículas de paladio sintetizadas con el ligando **L2** con las siguientes relaciones ligando/metal: a) $[L2]/[Pd] = 0.5$, b) $[L2]/[Pd] = 1.0$ y c) $[L2]/[Pd] = 2.0$.

En la síntesis de nanopartículas estabilizadas con el ligando **L3** se obtienen barras y partículas de forma esférica (como se presenta en las imágenes *TEM* de la figura III.16

y en la tabla III.6). Cuando se utiliza una relación $[L3]/[Pd]$ de 0.5 se obtienen barras de ancho medio homogéneo de 3.8(1.1) nm y longitud heterogénea de aproximadamente 10 nm. Las barras aparecen agregadas (los agregados difieren en forma y tamaño y están conformadas por 10-50 unidades). Para altas relaciones ligando/metal, ($[L3]/[Pd] = 1.0$ y 2.0) se obtuvieron nanopartículas esféricas aisladas de similar tamaño 3.5(0.9) y 3.3(0.9) nm, respectivamente. En algunos casos estas partículas coalescen en partículas elongadas más grandes aunque conservan un ancho medio homogéneo.

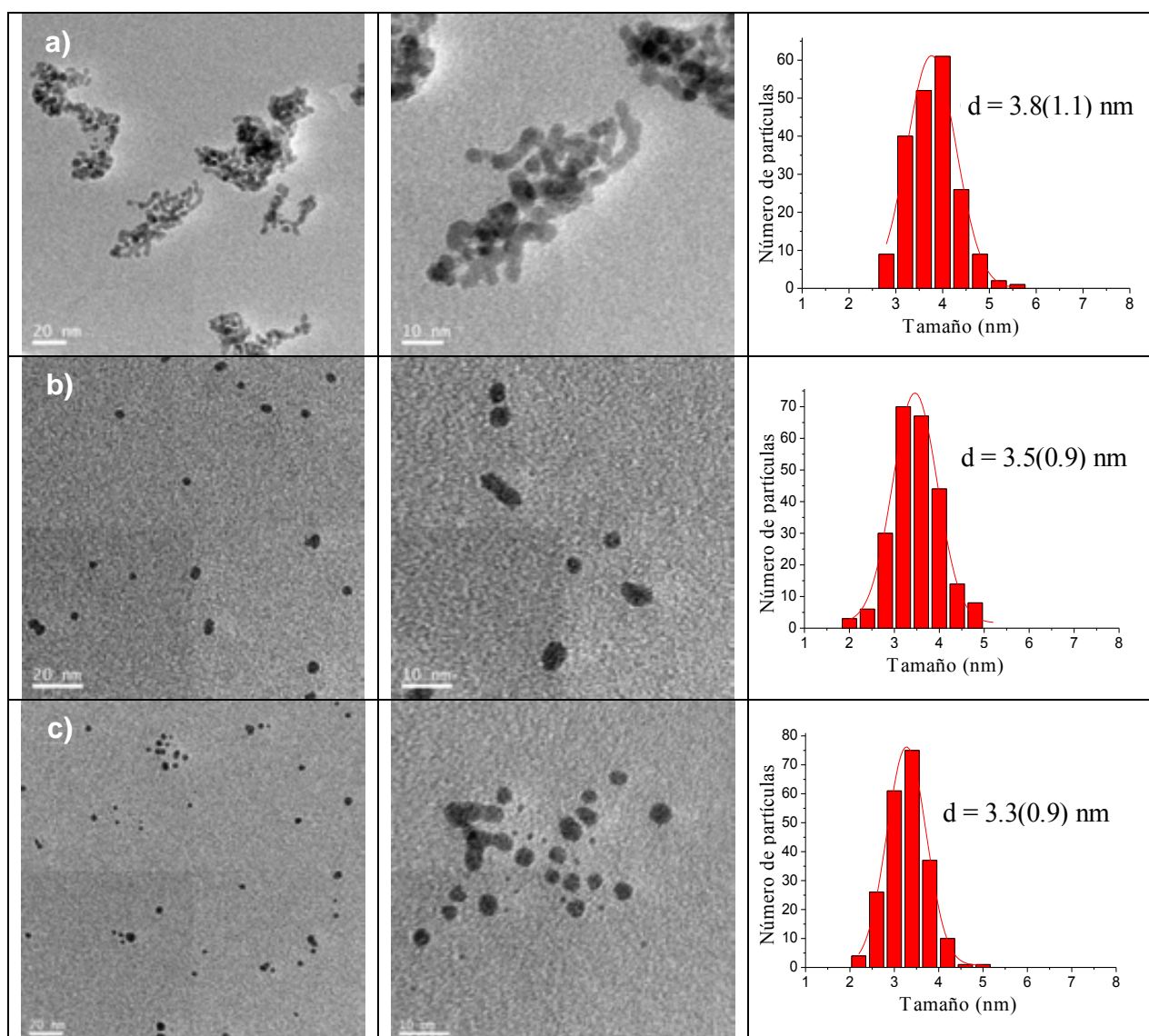


Figura III.16. Imágenes *TEM* y los correspondientes histogramas de tamaño de las nanopartículas de paladio sintetizadas con el ligando **L3** con las siguientes relaciones ligando/metal: a) $[L3]/[Pd] = 0.5$, b) $[L3]/[Pd] = 1.0$ y c) $[L3]/[Pd] = 2.0$.

Un resultado parecido ha sido observado previamente en la síntesis de nanopartículas estabilizadas con hexadecilamina mediante la aproximación organometálica. Karine Philippot y colaboradores han sintetizado nanopartículas de paladio utilizando $[Pd_2(dba)_3]$ como precursor de Pd y hexadecilamina (HDA) como agente estabilizante. Se utilizaron dos disolventes, un solvente coordinante (THF) y uno no coordinante (tolueno) (figura III.17).⁸⁶

Se obtuvieron partículas aglomeradas con el uso de un solvente coordinante (THF) y 0.1 eq. de $[HDA]/[Pd]$. Las partículas presentan una mejor separación y una forma alargada cuando 1 eq. de HDA es utilizado. Cuando se utilizan 10 eq. de HDA, las partículas están bien separadas y presentan forma esférica y un tamaño medio de cerca de 6 nm. El uso de un disolvente no coordinante (tolueno) conduce a la obtención de partículas aglomeradas cuando se utilizan 0.1 eq. de HDA. Partículas menos aglomeradas pero alargadas se obtienen utilizando 1 eq. de HDA. Partículas no muy diferentes de las obtenidas en THF aunque con una relación de aspecto (largo/ancho) superior se obtienen cuando se utiliza 10 eq. de HDA. Éstas últimas presentan similitud en tamaño y forma con las obtenidas con el ligando **L3** cuando se utiliza una relación $[L3]/[Pd]$ de 0.5. Cuando se utiliza el ligando **L3** y relaciones $[L3]/[Pd]$ altas (1.0 y 2.0) los resultados son similares a los obtenidos con HDA cuando la reacción se realiza en THF.

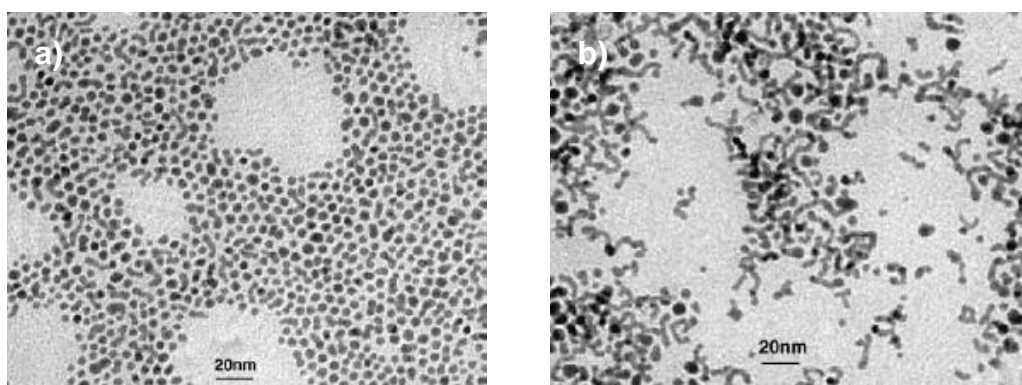


Figura III.17. Imágenes *TEM* de las nanopartículas de paladio estabilizadas con hexadecilamina (HDA) con 10 eq. de HDA en a) THF y b) Tolueno (adaptado de la referencia 86).

Se han obtenido nanopartículas esféricas aisladas de tamaño medio 3.2(1.0) nm en la síntesis de nanopartículas estabilizadas con el ligando **L4** (altas relaciones

ligando/metal, $[L4]/[Pd] = 2.0$). Aún así, el fenómeno de coalescencia de partículas en partículas elongadas más grandes también está presente, resultado similar al obtenido con el ligando **L3**. Conforme se reduce la relación ligando/metal la agregación se hace más evidente. Así, para una relación ($[L4]/[Pd] = 1.0$) se obtienen conjuntamente agregados de tamaño medio de 66(11) nm y partículas individuales de tamaño medio de 3.5(1.0) nm. Para una relación ($[L4]/[Pd] = 0.5$), la agregación se acentúa de tal forma que identificar agregados individuales es difícil ya que se presenta una capa continua de partículas agregadas (como se observa en las imágenes *TEM* de la figura III.18 y en la tabla III.6). Las partículas individuales embebidas en esta capa presentan una distribución de tamaño bimodal con tamaños medios de 3.3 y 5.7 nm. El ligando **L4** es muy similar al ligando **L3** en términos de grupo funcional (grupo amino) excepto que cuenta con una cadena alquílica adicional. Ésta causa un mayor impedimento estérico en la coordinación del grupo amino a la superficie de las nanopartículas, originando una mayor dificultad en la estabilización. Esto se evidencia en la mayor agregación presente en las bajas relaciones ligando/metal cuando el ligando **L4** es utilizado.

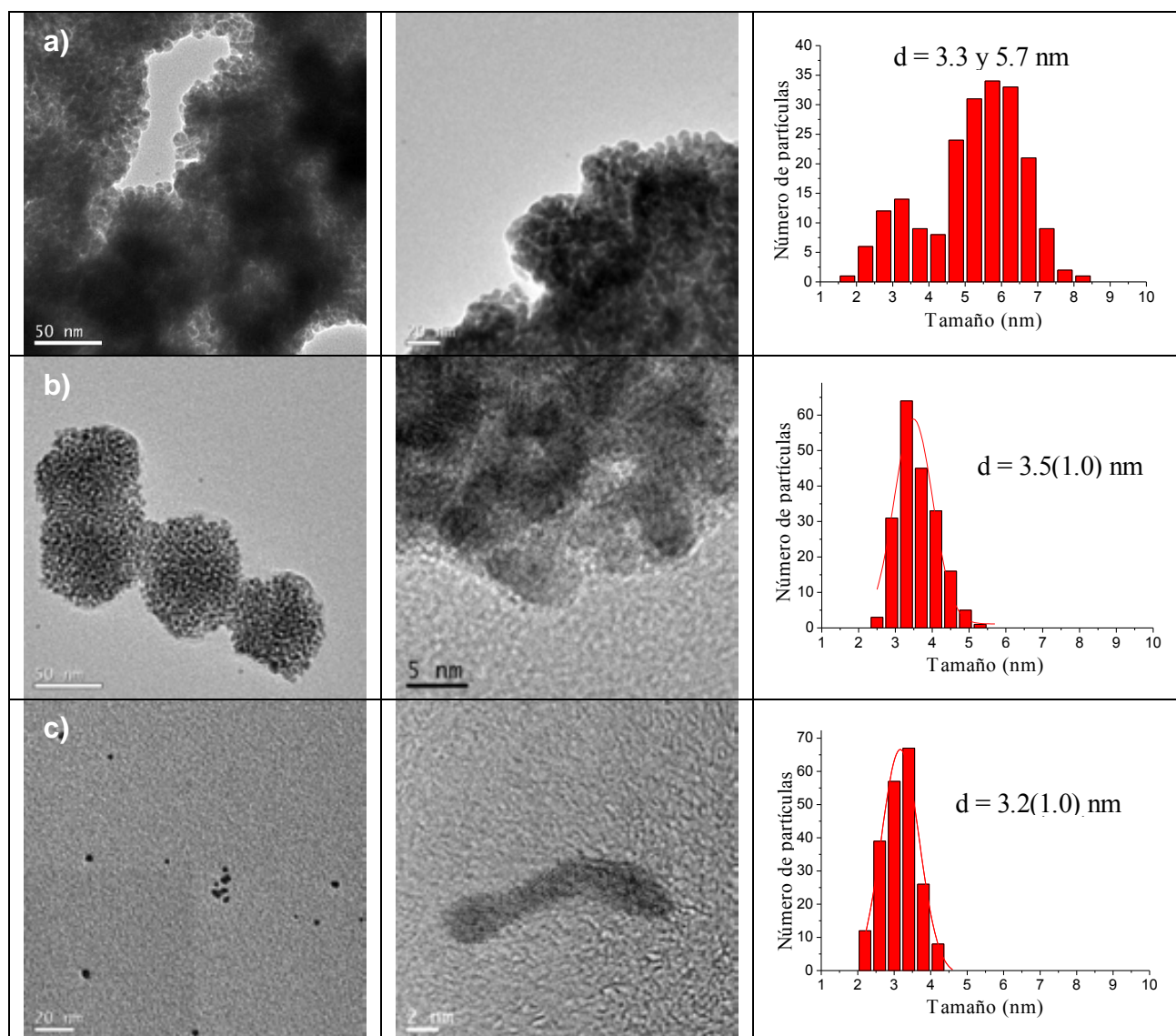


Figura III.18. Imágenes *TEM* y los correspondientes histogramas de tamaño de las nanopartículas de paladio sintetizadas con el ligando **L4** con las siguientes relaciones ligando/metal: a) $[L4]/[Pd] = 0.5$, b) $[L4]/[Pd] = 1.0$ y c) $[L4]/[Pd] = 2.0$.

La formación de agregados se da probablemente por las interacciones entre los ligandos coordinados en la superficie de las nanopartículas. Así, cada tipo de ligando confiere diferentes interacciones superficiales a las nanopartículas. Las principales fuerzas que actúan en estos sistemas coloidales con ligandos pirazólicos son las fuerzas atractivas de Van der Waals (en este tipo se pueden incluir las interacciones π - π ocasionadas por el pirazol aromático o las interacciones de London entre cadenas alquílicas) y las fuerzas de repulsión estérica. Las fuerzas de Van der Waals entre un par de nanopartículas depende de la distancia que las separa y de su naturaleza y la repulsión estérica depende

del espesor de la capa estabilizante y de la distancia entre las nanopartículas.⁵¹ Cuando se utilizan los ligandos **L2** y **L3** como agentes estabilizantes en la síntesis de nanopartículas de paladio no se presentan agregados, estos ligandos confieren una mayor fuerza repulsiva estérica frente a las atracciones Van der Waals posiblemente originada por la coordinación tanto del nitrógeno azina del anillo pirazólico como del átomo de azufre (grupo tioéter, **L2**) ó átomo de nitrógeno (grupo amina, **L3**). Para los ligandos **L1** y **L4**, las fuerzas atractivas son más significativas (ocasionando la formación de agregados). Este desbalance posiblemente se origina por la coordinación solamente del nitrógeno azina del anillo pirazólico (el átomo de oxígeno permanecería descoordinado en el ligando **L1** y la cadena alquílica adicional presentaría un impedimento estérico a la coordinación del átomo de nitrógeno sobre la superficie de las nanopartículas para el ligando **L4**). Asimismo, las interacciones de Van der Waals entre partículas para los sistemas que contienen los ligandos **L1** y **L4** podría verse favorecida por la presencia de ligando libre. En las imágenes *TEM* puede observarse como los agregados están recubiertos por una envoltura orgánica que probablemente corresponda al ligando libre.

III.2.2.2. Microscopía electrónica de barrido (*SEM*)

Se han obtenido imágenes *SEM* para las nanopartículas sintetizadas con el ligando **L1** y para el ligando **L4** con una relación $[L4]/[Pd] = 1.0$ (figuras III.19 y III.20). En estas imágenes se pueden observar más claramente los agregados esféricos obtenidos con los estabilizantes **L1** y **L4** (las imágenes obtenidas con esta técnica presentan una mejor topografía que la obtenida con las imágenes *TEM*). Los datos derivados de estas imágenes presentan una buena correlación con los tamaños medios de las superestructuras obtenidos a partir de las imágenes *TEM* (tabla III.7).

L	Razón [L]/[Pd]	Superestructuras SEM (tamaño)	Superestructuras TEM (tamaño)
L1	0.5	15 - 25 nm	18(5) nm
L1	1.0	20 - 45 nm	32(12) nm
L1	2.0	30 - 55 nm	41(10) nm
L4	1.0	50 - 75 nm	66(11) nm

Tabla III.7. Cuadro comparativo de los tamaños de las superestructuras de las nanopartículas estabilizadas con los ligandos pirazólicos obtenidos a partir de las imágenes SEM y TEM.

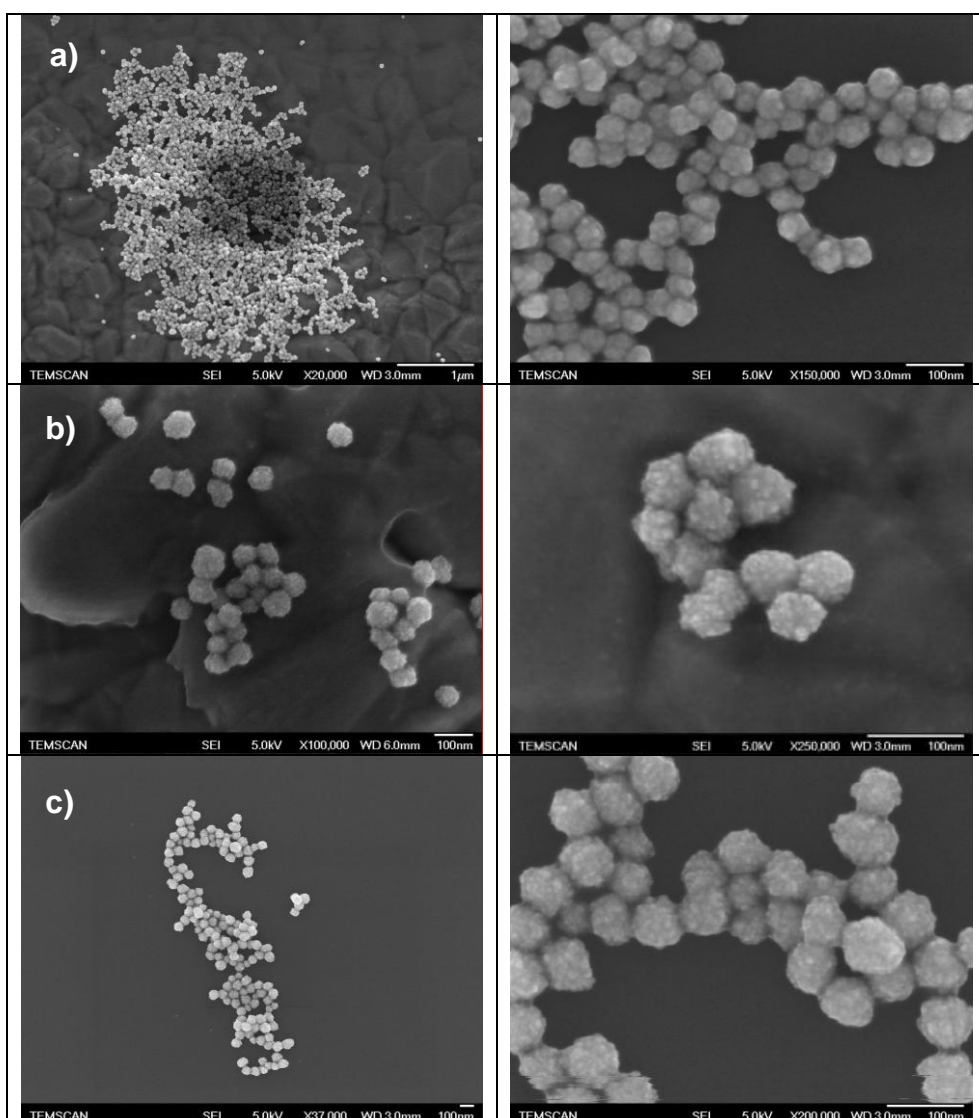


Figura III.19. Imágenes SEM de las superestructuras obtenidas con el ligando L1 y relaciones ligando/metal: a) $[L1]/[Pd] = 0.5$, b) $[L1]/[Pd] = 1.0$ y c) $[L1]/[Pd] = 2.0$.

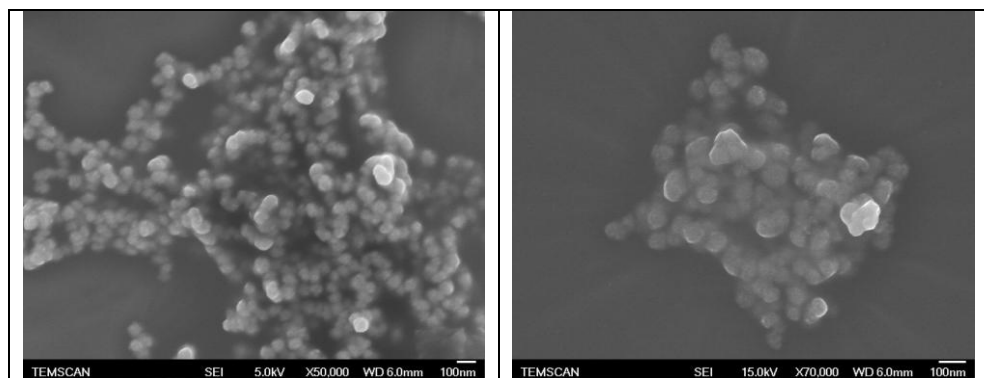


Figura III.20. Imágenes *SEM* de las superestructuras obtenidas con el ligando **L4** y la relación ligando/metalo: $[\mathbf{L4}]/[\text{Pd}] = 1.0$.

III.2.2.3. *Dynamic Light Scattering (DLS)*

Se han obtenido mediciones de *DLS*¹⁴⁸ del crudo de reacción para determinar el diámetro hidrodinámico de las partículas en solución en muestras selectas (la técnica *TEM* solamente es sensible al centro metálico de las partículas). En las situaciones en las cuales se han obtenido medidas de las superestructuras no se observaron partículas individuales. Los resultados presentan buena correlación con los valores obtenidos de las imágenes *TEM* y *SEM*. Al utilizar el ligando **L2** con una relación $[\mathbf{L2}]/[\text{Pd}] = 1.0$, a partir de las mediciones de *DLS* se obtuvo un diámetro medio de las partículas de 5.3(2.8) nm comparable al tamaño obtenido de las imágenes *TEM* de 2.7(0.7) nm. Cuando se utilizó el ligando **L4** con una relación $[\mathbf{L4}]/[\text{Pd}] = 1.0$, a partir de las mediciones de *DLS* se obtuvo un diámetro medio de las superestructuras de 77.9(19.9) nm similar al tamaño obtenido de las imágenes *TEM* de 66(11) nm. La figura III.21 presenta las distribuciones de tamaño obtenidas mediante *DLS* de las nanopartículas de paladio sintetizadas con los siguientes ligandos y relaciones ligando/metalo: a) $[\mathbf{L2}]/[\text{Pd}] = 1.0$ y b) $[\mathbf{L4}]/[\text{Pd}] = 1.0$.

¹⁴⁸ (a) B. J. Berne y R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Wiley, Nueva York, 1976.

(b) K. Schatztel, *J. Mod. Opt.* 1991, **38**, 1849-1865.

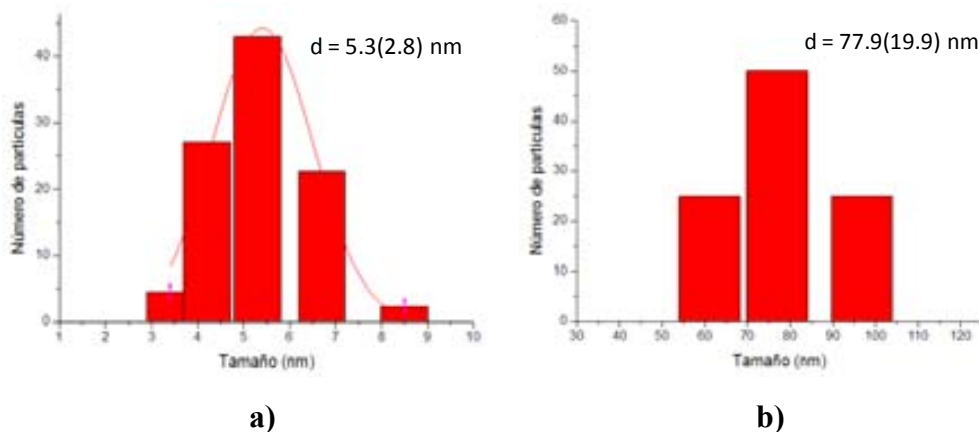


Figura III.21. Distribución de tamaño (*DLS*) de las nanopartículas de paladio sintetizadas con los siguientes ligandos y relaciones ligando/metal: a) $[L2]/[Pd] = 1.0$ y b) $[L4]/[Pd] = 1.0$.

III.2.2.4. *Wide angle X-ray scattering (WAXS)*

Se han realizado mediciones de *wide angle X-ray scattering* con las nanopartículas estabilizadas con los ligandos **L1-L4** para una relación ligando/metal de 1.0 (a partir de ahora, se denominará **N1-N4** a las partículas con esta relación $[L]/[M]$, figura III.22). La comparación de las medidas obtenidas para las nanopartículas **N1-N4** indica que su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (*fcc*) como en el paladio masivo. Las funciones de distribución radial (*RDF*) de **N1-N4** son muy similares y comparables con la calculada para el paladio masivo de 3.5 nm. El tamaño medio de los dominios cristalinos (longitud de coherencia) se estima en el rango de 3.5-4 nm, en concordancia con los tamaños obtenidos de las imágenes *TEM* (4.0, 2.7, 3.5, y 3.5 nm, para **N1-N4**, respectivamente).

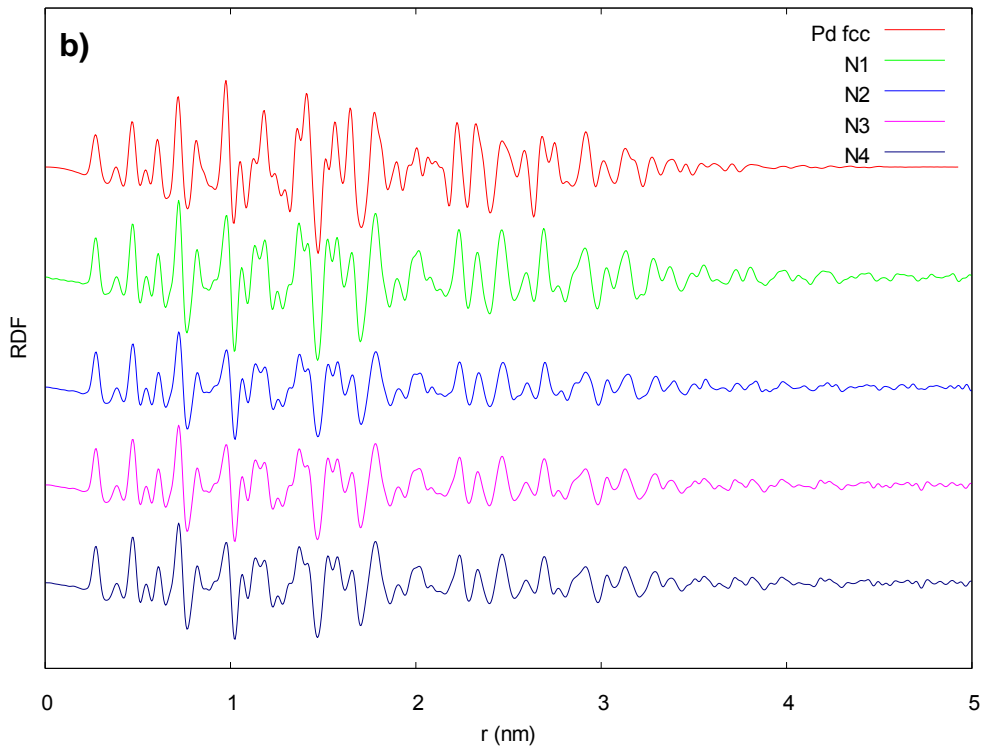
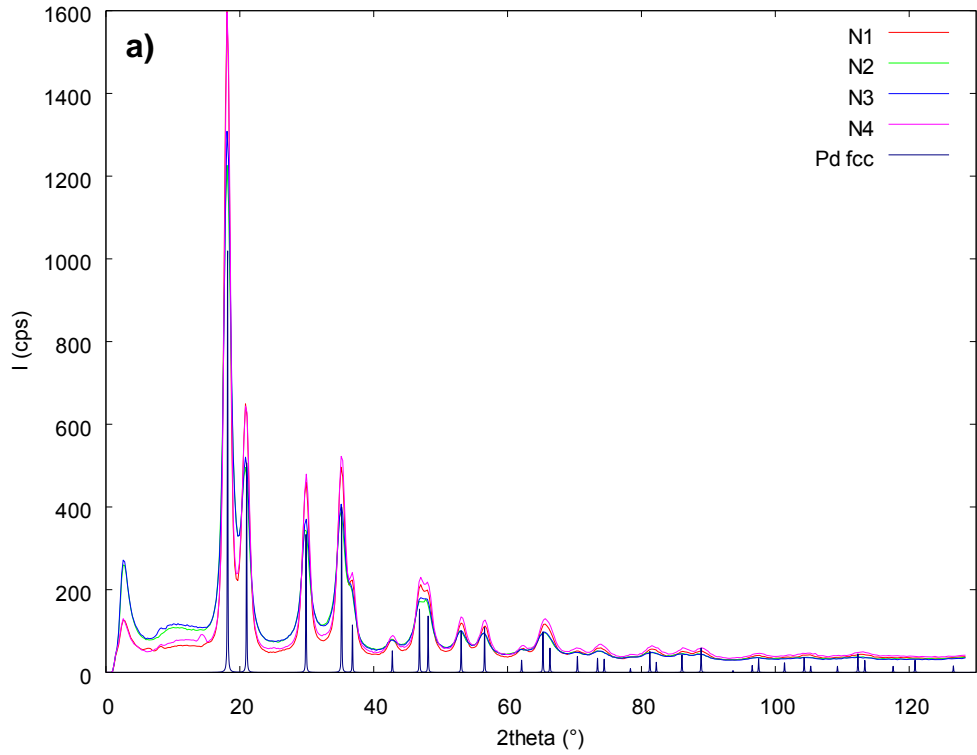


Figura III.22. Medidas de *wide angle X-ray scattering* (WAXS) de las nanopartículas de paladio N1-N4 ($[L1-L4]/[Pd] = 1.0$) (y la comparación con paladio masivo cúbico centrado en las caras) en el espacio recíproco (a) y en el espacio real (b).

III.2.2.5. Espectroscopia de infrarrojo

En la tabla III.8 se presentan las bandas más significativas, el número de onda en que aparecen y la asignación de los espectros de infrarrojo de las nanopartículas sintetizadas con el ligando **L1** con una relación $[L1]/[Pd] = 2$ junto con el ligando y complejo asociado (**L1** y **C1**).

	Posición (cm^{-1}) / intensidad		
	N1 $[L1]/[Pd]=2$	L1	C1
$\nu(C-H)_{al}$	2959/d, 2855/d	2924/m, 2855/m	2917/m, 2854/m
$(\nu(C=C), \nu(C=N))_{ar}$	1553/d	1554/m	1556/m
$(\delta(C=C), \delta(C=N))_{ar}$	1454/d	1461/m	1469/m
$(C-O-C)_{st\ as}$	1259/m	————	————
$(C-O-C)_{st\ sim}$	1015/m	————	————
$\delta(C-H)_{ip}$	1167/d	1115/m	1124/f
$\delta(C-H)_{oop}$	795/m	772/m	811/m

Tabla III.8. Bandas más significativas de los espectros de infrarrojo de las nanopartículas sintetizadas con el ligando **L1** con una relación $[L1]/[Pd] = 2$ junto con el ligando y complejo asociado (**L1** y **C1**). f = banda intensa, m = banda de intensidad media, d = banda poco intensa.

En la figura III.23 se presentan los espectros de infrarrojo apilados de las nanopartículas sintetizadas con el ligando **L1** con una relación $[L1]/[M] = 2$ junto con los del ligando y complejo asociado.

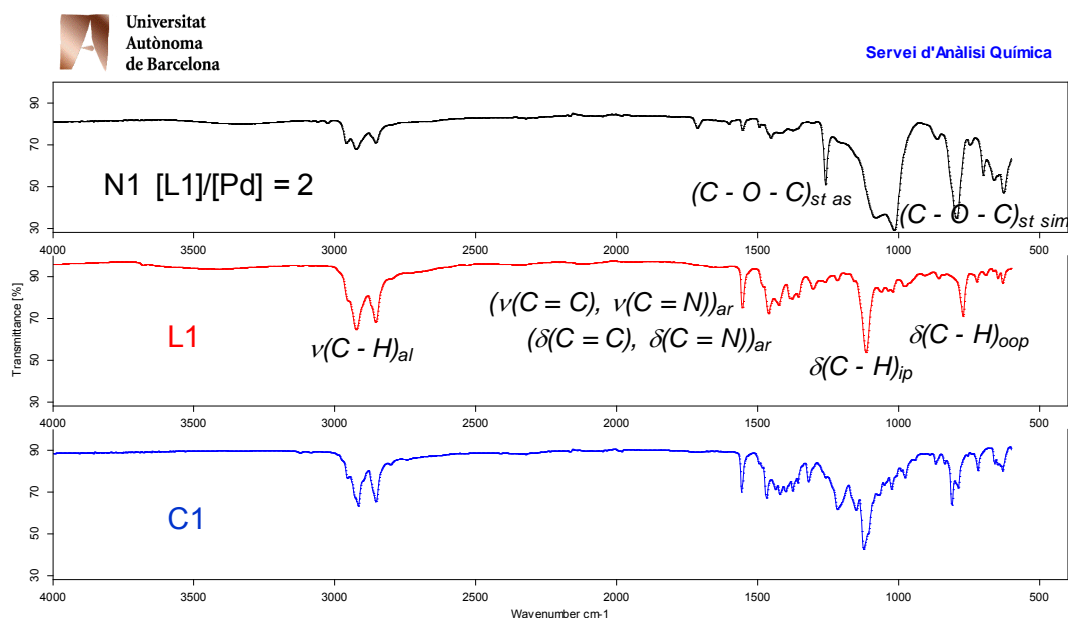


Figura III.23. Espectros de infrarrojo apilados de las nanopartículas sintetizadas con el ligando L1 con una relación [L1]/[M] = 2 junto con los del ligando y complejo asociado

(L1 y C1).

Las bandas más significativas de los espectros de los ligandos y complejos también se encuentran en los espectros de las nanopartículas aunque con menor intensidad, debido a la menor proporción de ligando en las partículas. En los espectros de las nanopartículas, adicionalmente aparecen bandas intensas correspondientes a $(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{st\ as}$ (1259 cm^{-1}) y $(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{st\ sim}$ (1015 cm^{-1}),¹⁴⁴ este tipo de enlace está presente en el THF, lo que nos indica que moléculas de THF contribuyen a la estabilización de los coloides.⁷⁷ Los espectros de infrarrojo de las nanopartículas conservan las bandas del ligando utilizado L1. Por tanto, podemos concluir que este ligando no se modifica durante la síntesis de las partículas y está coordinado sobre la superficie.

III.2.2.6. Espectroscopia de RMN

Se han realizado experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN) en solución y debido a la poca solubilidad de los diferentes tipos de nanopartículas sintetizados en disolventes deuterados comunes no se han obtenido resultados.

III.2.2.7. Estequiometría de las nanopartículas Pd/L

Se han realizado análisis elementales de C, H, N y Pd de las nanopartículas sintetizadas con los ligandos **L1-L4** y una relación ligando/metal de 1.0 (**N1-N4**). Con los resultados obtenidos junto con los tamaños medios determinados a partir de las imágenes *TEM*, se han calculado según los números mágicos (descritos anteriormente en la introducción general, tabla I.3) las estequiometrías de las partículas y la proporción del ligando por paladio superficial. De los tamaños medios se determina el número total de átomos (G_n) y átomos superficiales de las nanopartículas (S_n). De los análisis elementales de C, H y N se estima la cantidad presente de ligando (L_n). Se han calculado las siguientes estequiometrías a partir de la información obtenida: $Pd_{2057}(L1)_{158}(THF)_x$ (**N1**), $Pd_{561}(L2)_{24}(THF)_x$ (**N2**), $Pd_{1415}(L3)_{149}(THF)_x$ (**N3**) y $Pd_{1415}(L4)_{67}(THF)_x$ (**N4**). Considerando que los ligandos están situados solamente en la superficie de las nanopartículas, la proporción del ligando por átomo de paladio superficial (L_n/S_n) es de 24.6% (**L1**), 9.5% (**L2**), 30.3% (**L3**) y 13.6% (**L4**). Dependiendo del tipo de ligando utilizado en la síntesis, tanto la cantidad de estabilizante en la superficie de las partículas, como el número de átomos superficiales varía (tabla III.9). Esto puede explicar las diferencias en las imágenes *TEM* y la cantidad y tipo de ligando necesarios para obtener partículas aisladas.

	Tamaño medio (nm)	G_n	S_n	S_n/G_n (%)	L_n	L_n/S_n (%)	Estequiometría
N1	4.0(1.1)	2057	642	31.2	158	24.6	$Pd_{2057}(L1)_{158}(THF)_x$
N2	2.7(0.7)	561	252	44.9	24	9.5	$Pd_{561}(L2)_{24}(THF)_x$
N3	3.5(0.9)	1415	492	34.8	149	30.3	$Pd_{1415}(L3)_{149}(THF)_x$
N4	3.5(1.0)	1415	492	34.8	67	13.6	$Pd_{1415}(L4)_{67}(THF)_x$

Tabla III.9. Estequiometría de las nanopartículas **N1-N4** (relación ligando/metal = 1.0).

A continuación, se estudia la química de coordinación de los ligandos **L1-L4** frente a Pd(II) para conocer mejor sus propiedades coordinativas.

III.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE Pd(II) CON LOS LIGANDOS L1-L4

III.3.1. Presentación de los complejos

Se han sintetizado y caracterizado nuevos complejos moleculares de paladio(II) con los ligandos **L1-L3** para estudiar su modo de coordinación a este centro metálico, teniendo en cuenta el efecto del sustituyente en la posición 1 del ligando (figura III.24). La reactividad de **L4** con $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ se describe en la bibliografía¹⁴¹ y se presenta para efectos comparativos.

Aunque puedan existir diferencias entre la coordinación de los ligandos **L1-L4** en los complejos moleculares y las nanopartículas (átomos individuales *versus* una superficie conformada por un conjunto de átomos), las estructuras de estos complejos, con sus modos preferenciales de coordinación, darán indicios sobre la influencia de los ligandos en la estabilización y control de tamaño así como en la reactividad de las nanopartículas de paladio.

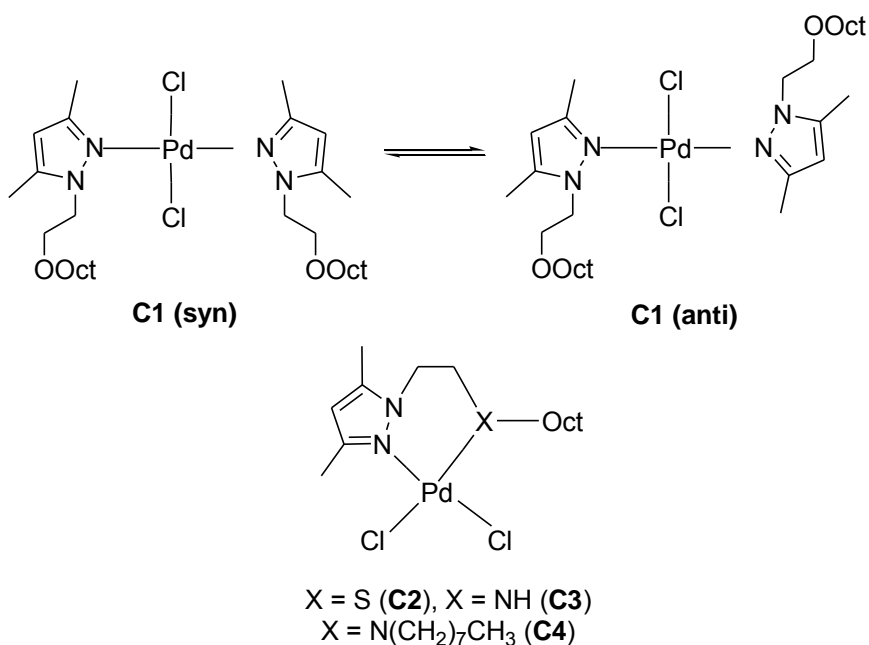


Figura III.24. Complejos de Pd(II) sintetizados con los ligandos pirazólicos N-sustituídos con cadenas alquiléter (**C1**), alquiltioéter (**C2**) y alquilamina (**C3** y **C4**).

III.3.2. Síntesis de los complejos

La síntesis de los complejos de Pd(II) consiste en la reacción de bisacetónitrilodicloropaladio(II) con el correspondiente ligando en proporción ligando:metal de 2:1 para el complejo **C1** (figura III.25) y relación 1:1 para el resto de complejos **C2-C4** (figura III.26) en diclorometano durante 24 horas bajo agitación a temperatura ambiente.

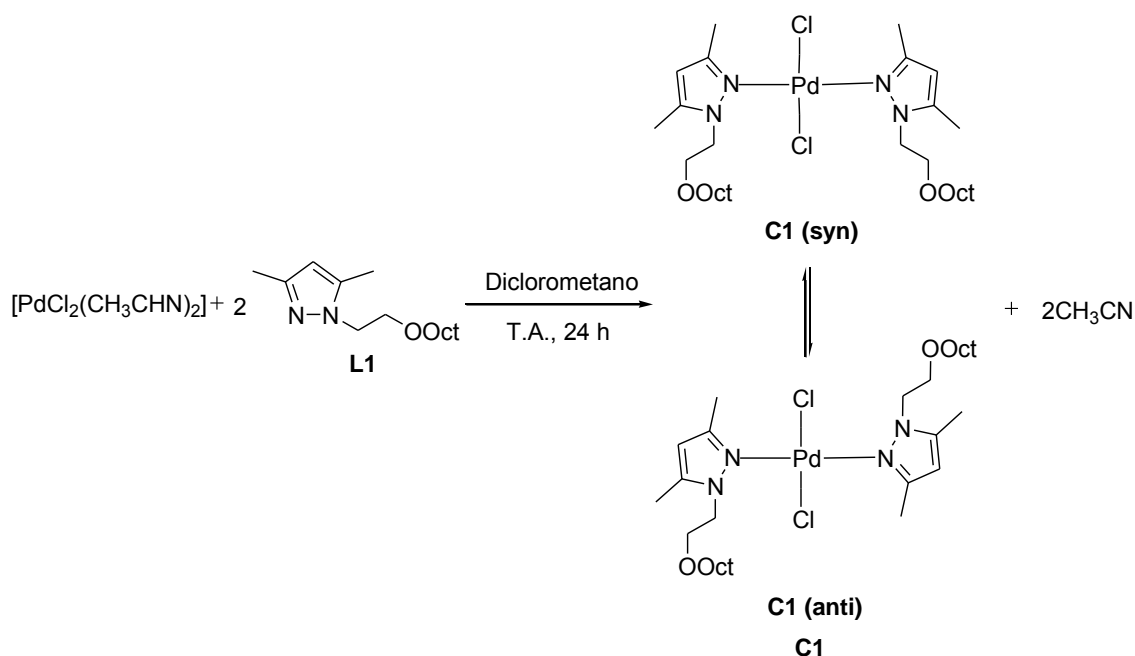


Figura III.25. Esquema sintético para la obtención del complejo **C1**.

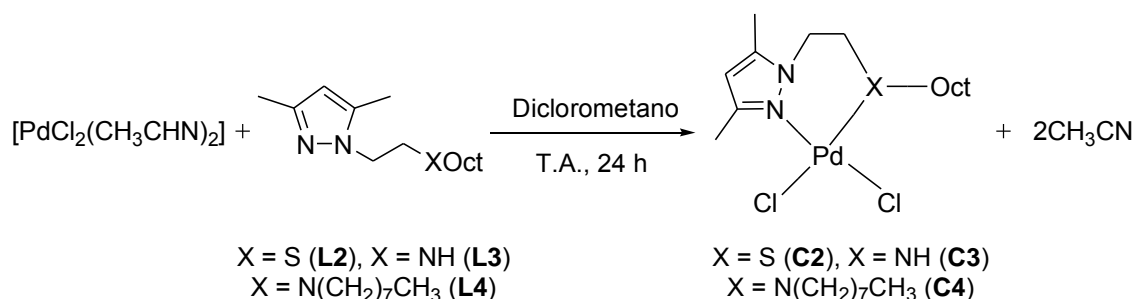


Figura III.26. Esquema sintético para la obtención de los complejos **C2-C4**.

En todas las reacciones, excepto para el ligando **L1**, la relación ligando:metal utilizada es de 1:1. Los ligandos **L2-L4** presentan dos átomos coordinantes frente a Pd(II), el nitrógeno azina del anillo pirazólico y el grupo tioéter (**L2**) o amina (**L3** y **L4**) de la

cadena alquílica. Estos dos grupos dadores pueden completar las dos vacantes de coordinación que se forman al sustituir los ligandos acetonitrilo del complejo de partida. El grupo éter de la cadena alquílica del ligando **L1** es poco coordinante frente a Pd(II) y por tanto, la relación ligando:metal utilizada es de 2:1.

III.3.3. Caracterización de los complejos

Los complejos se han caracterizado por técnicas de análisis elemental, conductividad, espectroscopia infrarroja, espectroscopia de resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas y resolución de la estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal.

III.3.3.1. Análisis elemental

En la tabla III.10 se presentan los análisis elementales de los complejos junto con los porcentajes teóricos.

		%C	%H	%N
C1	<i>Teórico</i>	52.82	8.27	8.21
[Pd(C₁₅H₂₈N₂O)₂Cl₂]	<i>Experimental</i>	52.58	8.15	8.01
C2	<i>Teórico</i>	40.41	6.33	6.28
[Pd(C₁₅H₂₈N₂S)Cl₂]	<i>Experimental</i>	39.98	6.20	6.16
C3	<i>Teórico</i>	41.16	6.91	9.60
[Pd(C₁₅H₂₉N₃)Cl₂]·0.5H₂O	<i>Experimental</i>	40.94	6.73	9.40

Tabla III.10. Análisis elementales de los complejos **C1-C3**.

Los análisis elementales de los complejos concuerdan con la fórmula empírica propuesta para todos ellos.

III.3.3.2. Medidas de conductividad

En la tabla III.11 se presentan las medidas de conductividad de soluciones 10⁻³ M de los complejos **C1-C3** en acetonitrilo y metanol. No se han obtenido medidas de

conductividad del complejo **C2** en acetonitrilo debido a su baja solubilidad en este disolvente.

	Acetonitrilo		Metanol	
	Concentración (M)	$\Lambda_M (\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$	Concentración (M)	$\Lambda_M (\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$
C1	1.0×10^{-3}	2.1	1.0×10^{-3}	4.5
C2	—	—	1.0×10^{-3}	9.6
C3	1.0×10^{-3}	1.5	1.0×10^{-3}	8.1

Tabla III.11. Datos de conductividad de soluciones 10^{-3} M de los complejos **C1-C3** en acetonitrilo y metanol.

En la tabla III.12 se presentan los valores de la conductividad de diferentes tipos de electrolitos para los disolventes utilizados.

Tipo de electrolito	$\Lambda_M (\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$	$\Lambda_M (\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$
	Acetonitrilo	Metanol
1:1	120-160	80-115
No electrolito	<120	<80

Tabla III.12. Valores de la conductividad de diferentes tipos de electrolitos en acetonitrilo y metanol, para soluciones 10^{-3} M.

Al comparar los resultados con los reportados en la literatura¹⁴⁹, los valores obtenidos corresponden a complejos no electrolíticos, indicando la coordinación de los iones cloruro al Pd(II).

III.3.3.3. Espectroscopia de infrarrojo

En la tabla III.13 se presentan las bandas más significativas, el número de onda en que aparecen y la asignación de los espectros de los complejos **C1-C3**. A modo de ejemplo, en la figura III.27 se presentan los espectros de infrarrojo apilados del ligando **L1** y el

¹⁴⁹ W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, 1971, 7, 81-122.

complejo asociado **C1**. Los espectros infrarrojos de los complejos se encuentran en el anexo II.

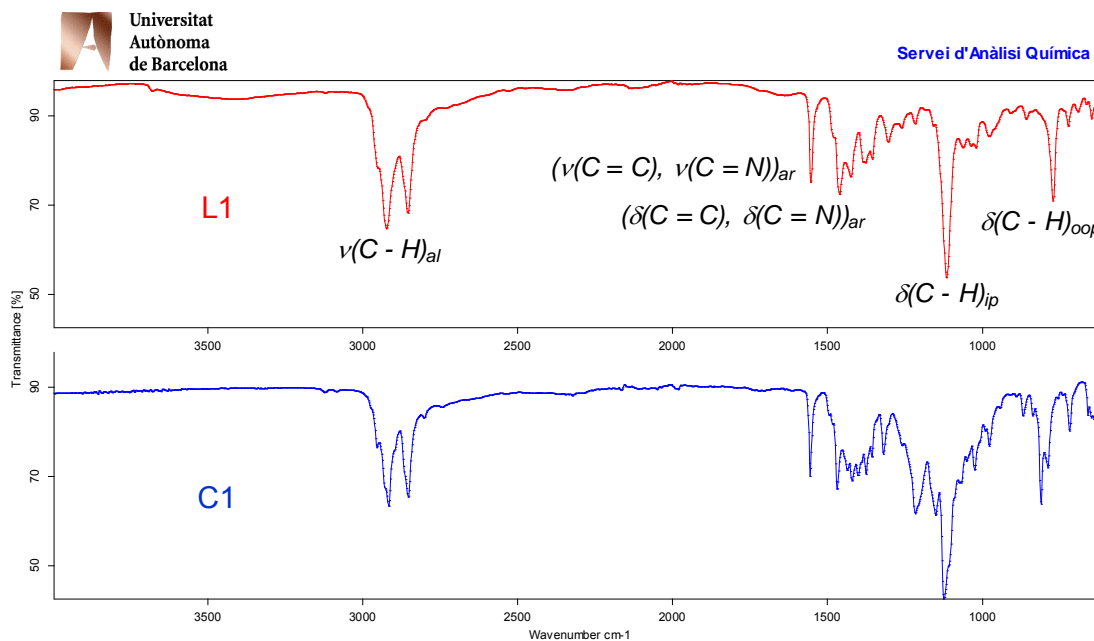


Figura III.27. Espectros de infrarrojo apilados del ligando **L1** y el complejo asociado **C1**.

Las bandas más significativas en los espectros corresponden al anillo pirazólico; las vibraciones de tensión ($\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$) aparecen entre 1554 cm^{-1} y 1556 cm^{-1} y las de deformación ($\delta(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$) aparecen entre 1466 cm^{-1} y 1469 cm^{-1} . En términos generales, las bandas no presentan desplazamientos significativos respecto a las del ligando libre. Esto indica que los ligandos no han modificado su estructura química una vez coordinados a Pd(II). La banda correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{N}-\text{H})$ en el complejo **C3** aparece a número de onda más bajo (3157 cm^{-1}) en comparación con el ligando libre **L3** (3303 cm^{-1}). Esto es debido a la coordinación del nitrógeno amínico al Pd(II) y al debilitamiento del enlace N-H.¹⁴⁴ La asignación y la posición de las principales bandas concuerdan con los datos encontrados en la bibliografía para ligandos pirazólicos similares.^{12(a), 141, 145}

	Posición (cm ⁻¹) / intensidad		
	C1	C2	C3
$\nu(\text{N-H})$	—	—	3157/d
$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$	2917/m, 2854/m	2924/f, 2853/m	2926/d, 2855/d
$(\nu(\text{C=C}),\nu(\text{C=N}))_{\text{ar}}$	1556/m	1554/m	1555/d
$(\delta(\text{C=C}),\delta(\text{C=N}))_{\text{ar}}$	1469/m	1466/m	1469/d
$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$	1124/f	1038/m	1149/f
$\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$	811/m	790/m	786/d

Tabla III.13. Bandas más significativas de los espectros infrarrojos de los complejos C1-C3. f = banda intensa, m = banda de intensidad media, d = banda poco intensa.

III.3.3.4. Espectroscopia de RMN

Los espectros de RMN de los complejos han sido registrados en CDCl₃ y se encuentran en el anexo II. Las señales se han asignado según la numeración de la figura III.28.

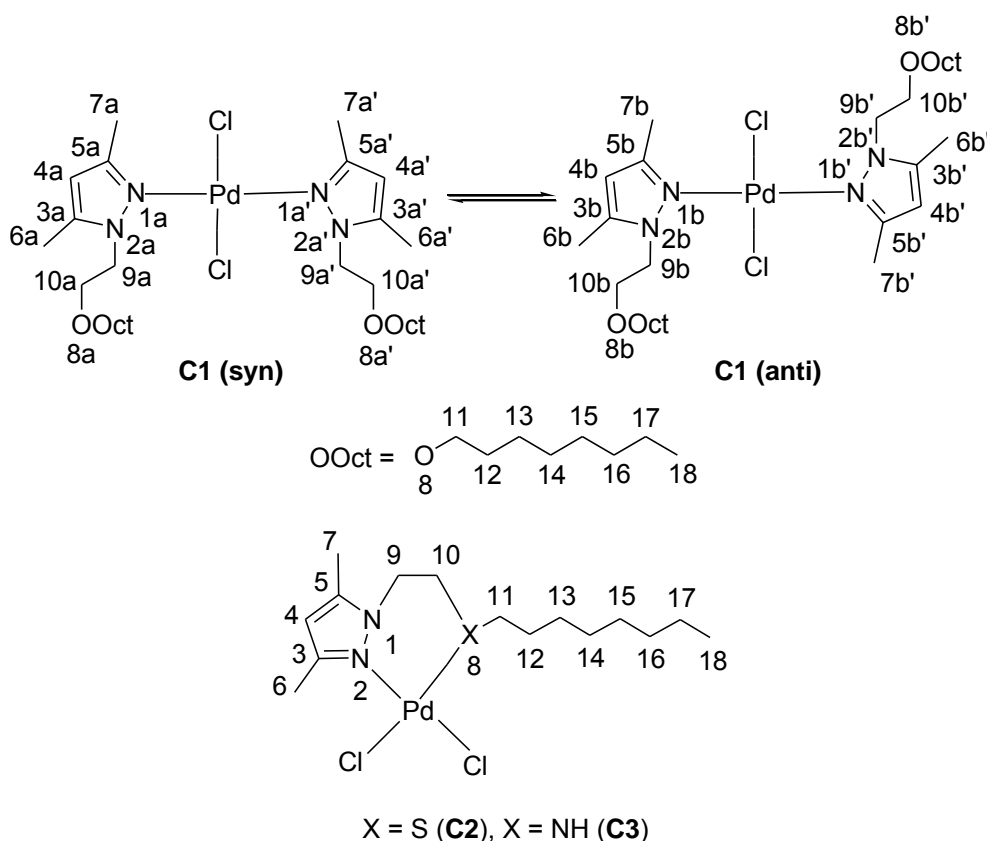


Figura III.28. Numeración en la asignación de señales en la espectroscopia de RMN de los complejos C1-C3.

III.3.3.4.1. Espectroscopia de RMN de ^1H

En la tabla III.14 se presenta la asignación de las señales de los espectros de RMN de ^1H de los complejos **C1-C3** junto con la integración y las correspondientes constantes de acoplamiento.

$H_{\text{Núm}}$	δ (ppm) / integral / J (Hz)		
	C1 (298K)	C2 (223K)	C3 (298K)
H_4	5.86s/2H	6.01s/1H	5.92s/1H
H_6, H_7	2.31s, 2.78s, 2.86s/ 12H, syn/anti	2.36s/3H 2.62s/3H	2.28s/3H 2.61s/3H
H_9	4.92t/ $^3J_{10-9} = 5.5\text{Hz}$ 4.99t/ $^3J_{10-9} = 5.5\text{Hz}/$ 4H, 59%/41%, syn/anti	4.71ba/1H 5.20ba/1H	4.32ba/1H 5.70ba/1H
H_{10}	4.29t/ $^3J_{9-10} = 5.5\text{Hz}$ 4.38t/ $^3J_{9-10} = 5.5\text{Hz}/$ 4H, 59%/41%, syn/anti	3.13ba/1H 3.48ba/1H	2.76ba/1H 3.51ba/1H
H_{11}	3.41t/4H/ $^3J_{12-11} = 6.6\text{Hz}$	2.13ba/1H 2.49ba/1H	1.96ba/2H
H_{12}	1.49ba/4H	1.85ba/2H	1.47ba/2H
$H_{13}\text{-}H_{17}$	1.24ba/20H	1.21ba/10H	1.25ba/10H
H_{18}	0.87t/6H/ $^3J_{17-18} = 7.1\text{Hz}$	0.84ba/3H	0.87t/3H/ $^3J_{17-18} = 7.1\text{Hz}$

Tabla III.14. Asignación de las señales del espectro de RMN de ^1H de los complejos **C1-C3** (CDCl_3 , 360 MHz).

Con el ligando **L1**, se ha obtenido el complejo $[\text{Pd}(\text{L1})_2\text{Cl}_2]$ (**C1**), a partir de la estructura cristalina del complejo **C1** (figura III.38) se ha podido determinar que se trata del isómero *trans*. En este caso, el ligando se coordina al centro metálico únicamente a través del nitrógeno azina del anillo pirazólico, mientras que el grupo éter se mantiene descoordinado. Este tipo de coordinación permite que la cadena alquil-éter tenga libertad de giro y, por tanto, los dos hidrógenos de cada grupo CH_2 de la cadena $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ son no diastereotópicos e isocronos. Sin embargo, el espectro de RMN de ^1H del complejo **C1** muestra dos tripletes para cada uno de los metilenos de la cadena $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$. Esto es debido a la presencia de dos especies en equilibrio en solución: los conformeros *syn* y *anti* del complejo *trans*- $[\text{Pd}(\text{L1})_2\text{Cl}_2]$ (figuras III.25 y III.28). Se trata de un equilibrio dinámico lento en el que la interconversión entre los dos isómeros

conformacionales se llevaría a cabo a través de una rotación lenta alrededor del enlace Pd-N (más lenta que el tiempo de adquisición de RMN).^{13(a), 13(b), 144, 150} La lentitud del equilibrio a temperatura ambiente permite observar los dos conformeros en solución. La proporción de los dos conformeros es de 59/41. En la figura III.29 se han apilado los espectros de RMN de ¹H del complejo **C1** con el correspondiente ligando libre **L1** en CDCl₃ y se han resaltado los desplazamientos a campos más bajos para el complejo **C1** de la señal del hidrógeno pirazólico H₄, las señales de los hidrógenos de cada grupo CH₂ de la cadena NCH₂CH₂O (H₉ y H₁₀) y las señales de los hidrógenos de los sustituyentes metílicos H₆ y H₇.

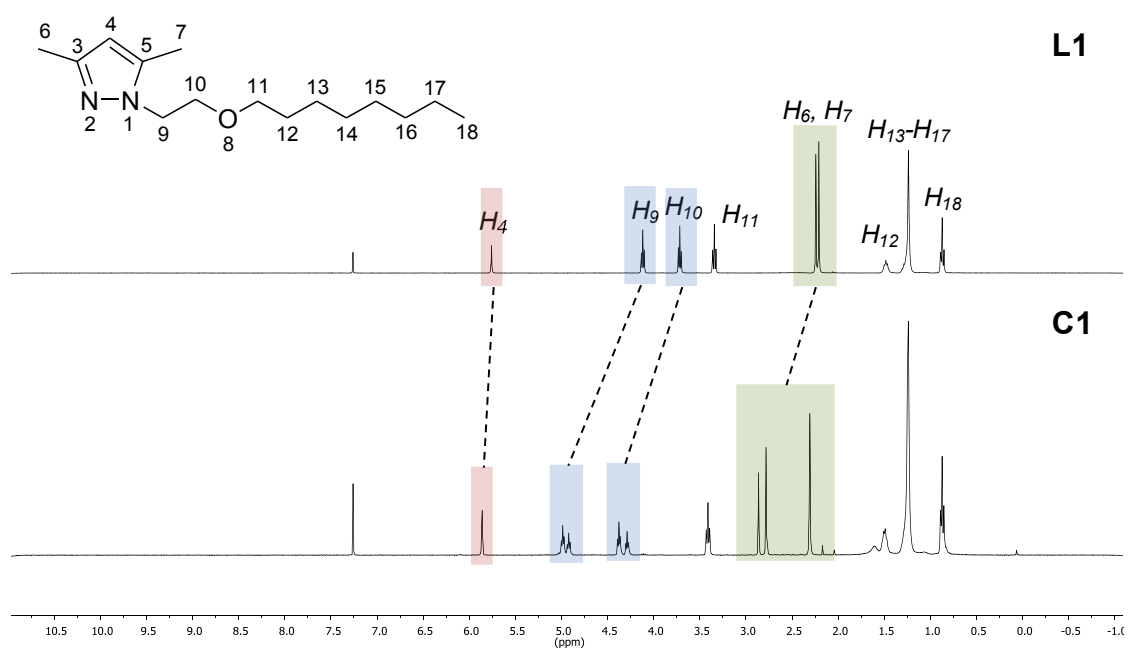


Figura III.29. Espectros apilados de RMN de ¹H del ligando libre **L1** y el complejo **C1** (CDCl₃, 360 MHz, 298K).

En el espectro de RMN de ¹H de l complejo **C2** a temperatura ambiente, las señales correspondientes a los hidrógenos H₉ y H₁₀ aparecen como dos únicas señales anchas y difícilmente a signables. La aparición de estas bandas anchas puede explicarse por la existencia de procesos fluxionales en solución. Para poder estudiar estos procesos, se han registrado experimentos de RMN de ¹H de este complejo a temperatura variable entre 223 y 283 K. Se ha utilizado CDCl₃ como disolvente. En la figura III.30 se presenta la ampliación de los espectros de RMN de ¹H a temperatura variable para los hidrógenos H₉ y H₁₀ del complejo **C2**.

¹⁵⁰ A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía y J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **346**, 151-157.

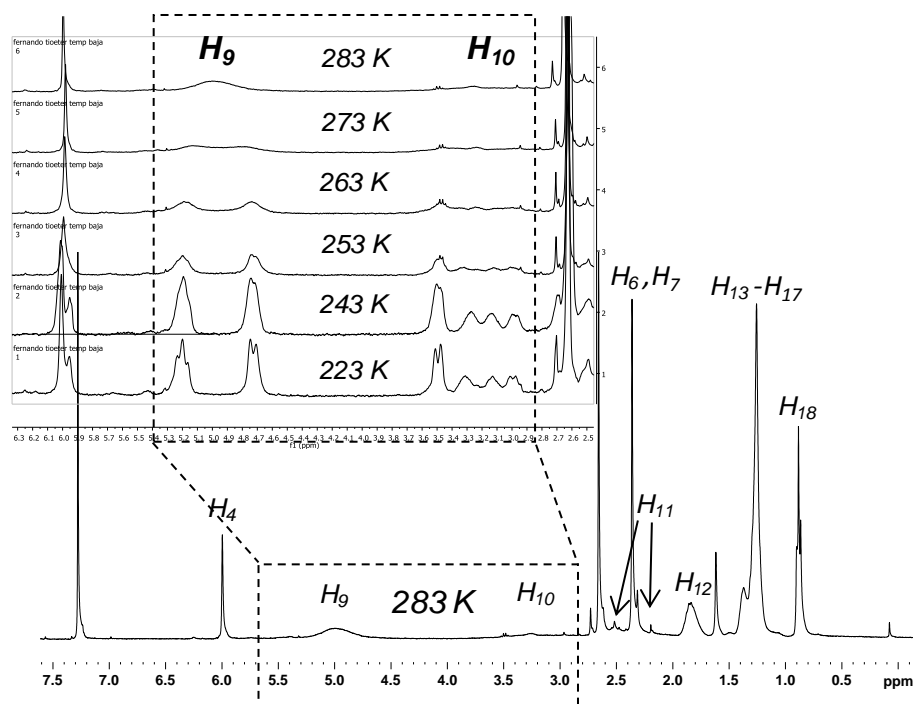


Figura III.30. Ampliación de los espectros de RMN de ^1H a temperatura variable para los hidrógenos H_9 y H_{10} de **C2** (CDCl_3 , 360 MHz).

A 223 K, se observan dos señales definidas para cada grupo metileno de la cadena $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$. La aparición de cuatro señales se debe a la rigidez provocada por la quelatación del ligando al centro metálico a través del nitrógeno azina del anillo pirazólico y el átomo de azufre del grupo tioéter a 223 K. Esto provoca que a esta temperatura los dos hidrógenos de cada CH_2 sean diastereotópicos y anisocronos. De esta manera, cada hidrógeno de cada uno de los grupos CH_2 presentará una constante de acoplamiento geminal (^2J) con el otro hidrógeno del mismo grupo CH_2 y dos constantes de acoplamiento vecinales (^3J) con cada uno de los hidrógenos del grupo CH_2 vecino. Esto provoca que cada hidrógeno aparezca en el espectro de RMN de ^1H como un doblete de dobletes de dobletes, que en algunos casos aparecen como bandas poco definidas.

La temperatura de coalescencia encontrada para los dos hidrógenos de cada metileno y la separación máxima de los dos hidrógenos en el espectro de RMN de ^1H a baja temperatura dan lugar a un ΔG^\ddagger de aproximadamente $53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para los procesos fluxionales en solución.¹⁵¹ Este valor de energía es compatible con dos

¹⁵¹ H. Friebolin, *Basic One and Two Dimensional NMR Spectroscopy*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

procesos. Uno de ellos sería la inversión de la conformación del anillo quelato MNNCCS provocado por la rotación del anillo pirazólico alrededor del enlace M-N.^{11(b)},^{12(g)} Este proceso no conllevaría la rotura de ningún enlace (figura III.31).

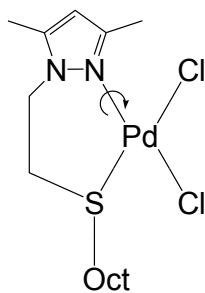


Figura III.31. Inversión de la conformación del anillo quelato MNNCCS provocado por la rotación del anillo pirazólico alrededor del enlace M-N en el complejo **C2**.

El segundo proceso posible sería la inversión de la configuración del átomo de azufre. Los valores que se encuentran en la bibliografía para procesos similares son compatibles con los obtenidos para el complejo **C2**.^{9(b)}, ^{12(g)}, ¹⁵² En este proceso, inicialmente se produciría una rotura del enlace Pd-S. A continuación, se produciría una inversión de configuración del átomo de azufre y, por último, se volvería a formar el enlace Pd-S (figura III.32).

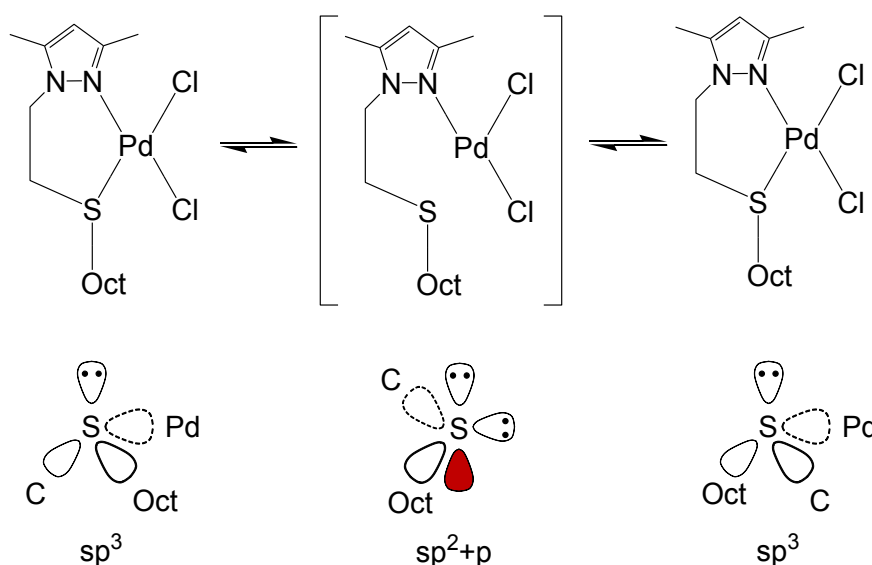


Figura III.32. Inversión de la configuración del átomo de azufre del ligando **L2** en el complejo **C2**.

¹⁵² E. W. Abel, S. K. Bhargava y K. G. Orrell, *Prog. Inorg. Chem.*, 1984, **32**, 1-118.

Con los datos que se disponen hasta el momento, no es posible saber cuál de los dos procesos ocurre realmente en solución o si ocurren los dos a la vez.

Las señales correspondientes a los hidrógenos H_9 y H_{10} en el espectro de RMN de 1H del complejo **C3** a temperatura ambiente son comparables a las encontradas para el complejo **C2** a bajas temperaturas. Este hecho parece indicar que el ligando **L3** se encuentra quelatado al centro metálico a través del nitrógeno azina del anillo pirazólico y el nitrógeno del grupo amina. A temperatura ambiente, no habría energía suficiente para que se produjera ninguno de los dos posibles procesos dinámicos encontrados para el complejo **C2**. En la figura III.33 se han apilado los espectros de RMN de 1H del complejo **C3** con el correspondiente ligando libre **L3** en $CDCl_3$, se han resaltado los desplazamientos a campos más bajos para el complejo **C3** de la señal del hidrógeno pirazólico H_4 , las señales de los hidrógenos de cada grupo CH_2 de la cadena NCH_2CH_2O (H_9 y H_{10}) y las señales de los hidrógenos de los sustituyentes metílicos H_6 y H_7 .

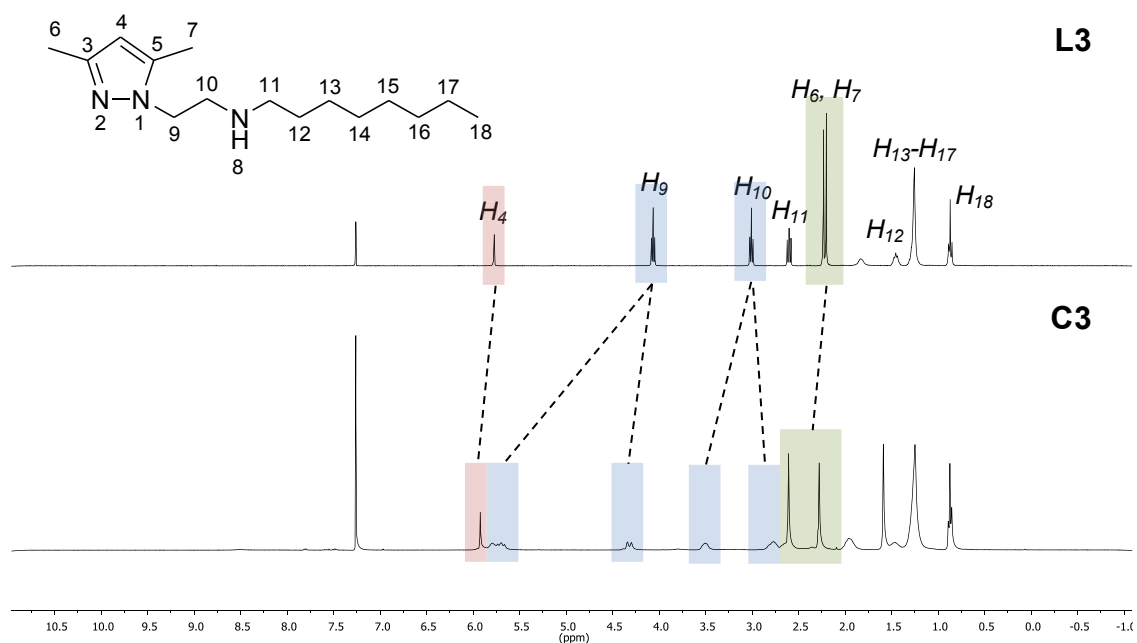


Figura III.33. Espectros apilados de RMN de 1H del ligando libre **L3** y el complejo **C3** ($CDCl_3$, 360 MHz, 298K).

III.3.3.4.2. Espectroscopia de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, HSQC y COSY

En la tabla III.15 se presenta la asignación de las señales de los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos C1-C3. A modo de ejemplo, en la figura III.34 se presenta el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo C3 y los espectros bidimensionales HSQC y COSY utilizados en la asignación de las señales (figuras III.35 y III.36).

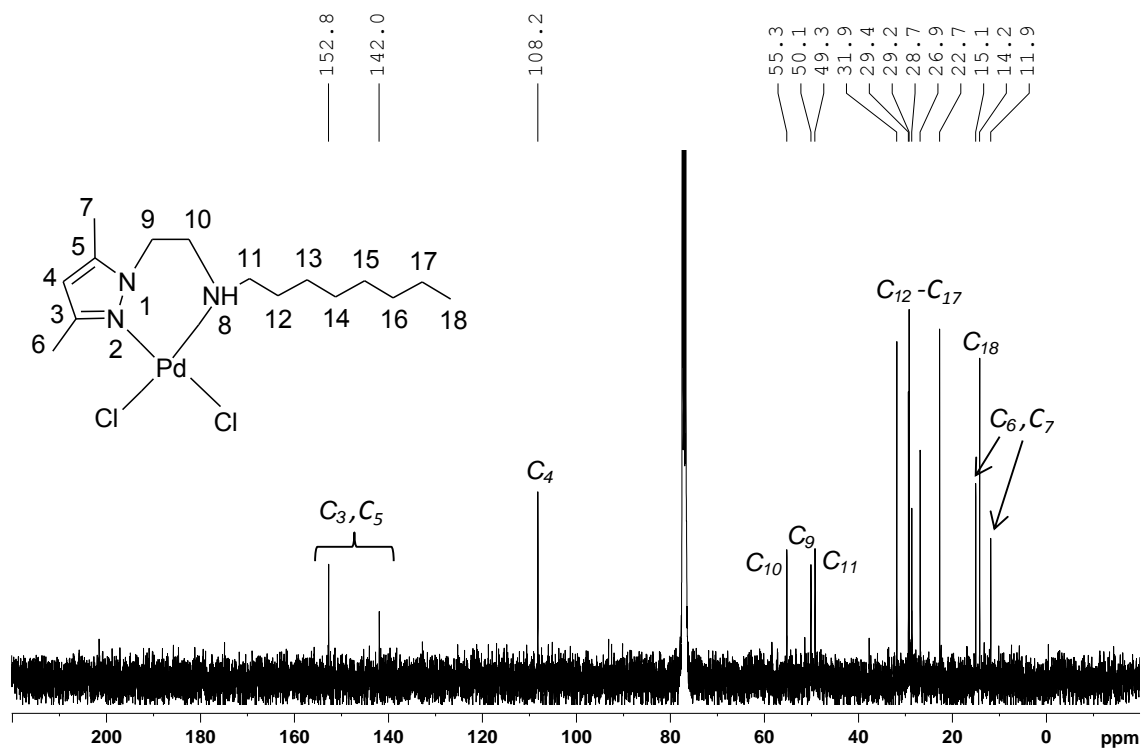


Figura III.34. Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de C3 (CDCl₃, 91 MHz, 298K).

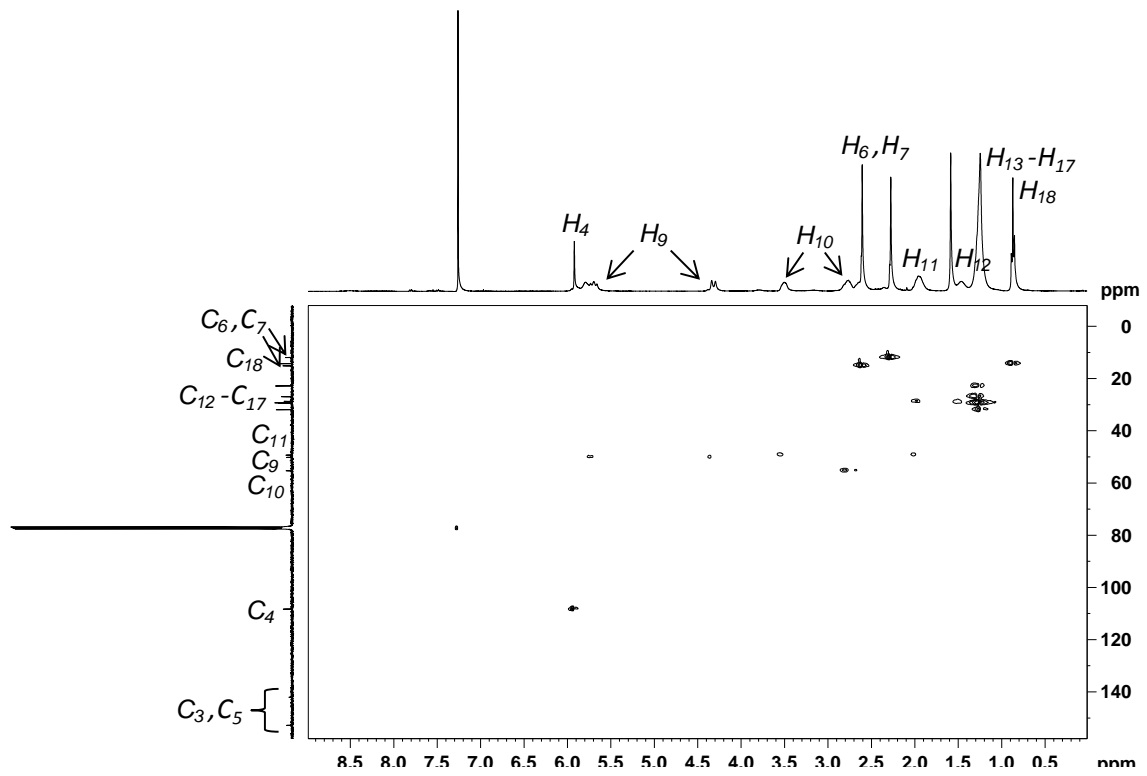


Figura III.35. Espectro *HSQC* de C3 (CDCl_3 , 360 MHz, 298K).

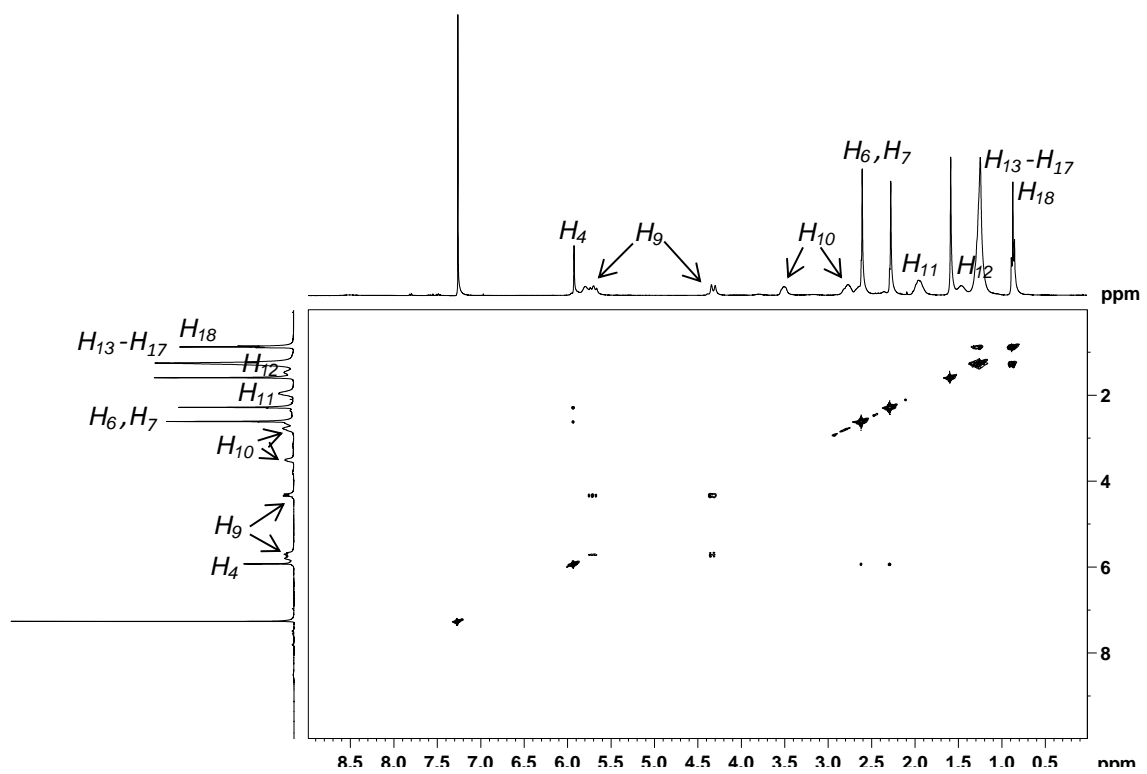


Figura III.36. Espectro *COSY* de C3 (CDCl_3 , 360 MHz, 298K).

En la asignación de las señales se utilizaron los espectros bidimensionales *HSQC* y *COSY* (ver anexo II). Existen variaciones en la posición de las señales de los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos respecto a las de los ligandos libres. La señal del carbono aromático C_4 se desplaza de $\delta = 104.9\text{-}105.2$ ppm en los ligandos a $\delta = 107.5\text{-}108.9$ ppm en los complejos, presentando incrementos de 2.6-3.7 ppm. Asimismo, las señales de los otros carbonos pirazólicos C_3 y C_5 , en los ligandos aparecen en $\delta = 139.3\text{-}147.7$ ppm frente a $\delta = 142.0\text{-}152.9$ ppm en los complejos. Esto indica la coordinación del anillo pirazólico al centro metálico, en todos los casos. En los complejos, las señales de los carbonos de los sustituyentes metálicos C_6 y C_7 , los carbonos C_9 y C_{10} de las cadenas $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{N}$), así como el carbono C_{11} adyacente a estos grupos, modifican su desplazamiento químico apreciablemente respecto a los ligandos libres. Las señales correspondientes a $\text{C}_{12}\text{-C}_{17}$ y C_{18} , más alejados del centro metálico, no se modifican apreciablemente. Algunos carbonos del complejo **C1** se duplican debido a la presencia de dos especies en equilibrio en solución: los conformeros *syn* y *anti* del complejo *trans*- $[\text{Pd}(\text{L1})_2\text{Cl}_2]$.^{144, 146} La asignación y la posición de las principales señales tanto de la RMN de ^1H como de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ concuerdan con los datos encontrados en la bibliografía para complejos pirazólicos similares.^{12(a), 141, 145}

$C_{\text{Núm}}$	δ (ppm)		
	C1 (298K)	C2 (283K)	C3 (298K)
C_3, C_5	144.5, 144.7 149.7, 150.2	143.1, 152.9	142.0, 152.8
C_4	107.5, 107.6	108.9	108.2
C_6, C_7	12.2, 12.2 15.0, 15.1	12.4, 15.4	11.9, 15.1
C_9	50.1, 50.3	49.9	50.1
C_{10}	69.3, 69.4	34.8	55.3
C_{11}	71.8, 71.8	40.1	49.3
$\text{C}_{12}\text{-C}_{17}$	22.8-32.0	22.7-31.8	22.7-31.9
C_{18}	14.3	14.2	14.2

Tabla III.15. Asignación de las señales de los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **C1- C3** (CDCl_3 , 91 MHz).

III.3.3.5. Espectrometría de masas

En la tabla III.16 se presentan los picos más representativos de los espectros de masas de los complejos **C1-C3**. A modo de ejemplo, en la figura III.37 se presenta el espectro de masas del complejo **C1** junto con el resultado de la simulación. Los espectros de masas de los complejos se encuentran en el anexo II.

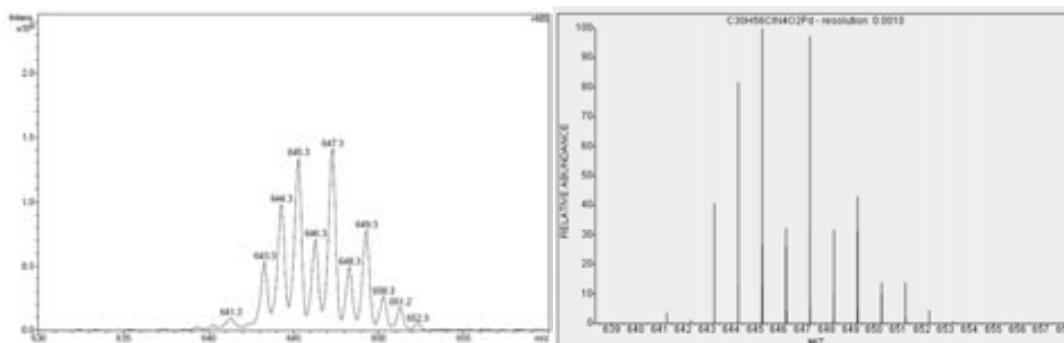


Figura III.37. Espectro de masas de **C1**. Resultado experimental (izquierda) y espectro simulado (derecha).

	m/z	Abundancia relativa	Asignación
C1 [$\text{Pd}(\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$] (<i>M.W.</i> : 682.1 g/mol)	647.3	100%	$[\text{C1-Cl}]^+$
C2 [$\text{Pd}(\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S})\text{Cl}_2$] (<i>M.W.</i> : 445.8 g/mol)	373.1	100%	$[\text{C2-HCl-Cl}]^+$
C3 [$\text{Pd}(\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}_3)\text{Cl}_2$] (<i>M.W.</i> : 428.7 g/mol)	426.1 356.2	100% 29.8%	$[\text{C3-Cl}+\text{CH}_3\text{OH}]^+$ $[\text{C3-HCl-Cl}]^+$

Tabla III.16. Datos de la espectrometría de masas de los complejos **C1-C3**.

III.3.3.6. Determinación de la estructura cristalina de los complejos **C1-C4** por difracción de rayos X de monocristal

Se ha determinado por difracción de rayos X de monocristal las estructuras cristalinas de los complejos **C1-C4**. Las estructuras de estos complejos consisten en moléculas discretas de $[\text{PdCl}_2(\text{L})_2]$ para $\text{L} = \text{L1}$ (**C1**) y $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$ para $\text{L} = \text{L2}$ (**C2**), $\text{L} = \text{L3}$ (**C3**) y $\text{L} = \text{L4}$ (**C4**).

En el complejo **C1**, **L1** actúa como un ligando monodentado (N). Éste se coordina al Pd(II) solamente a través del nitrógeno azina del anillo pirazólico. El átomo de oxígeno (grupo éter) no interacciona con el centro metálico y permanece descoordinado. La coordinación finaliza con dos átomos de cloro en disposición *trans* (figura III.38). En los complejos **C2-C4**, los ligandos **L2-L4** actúan como ligandos bidentados quelatantes (N,Y) (Y = S (**C2**), Y = N (**C3**, **C4**)). Éstos se coordinan al centro metálico a través del nitrógeno azina del anillo pirazólico y el átomo de azufre (grupo tioéter, **C2**) o átomo de nitrógeno (grupo amina, **C3** y **C4**). La coordinación finaliza con dos átomos de cloro en disposición *cis* (figuras III.39 (**C2**), III.40 (**C3**) y III.41 (**C4**)), formando un metalociclo de seis miembros. En todos los complejos **C1-C4**, la geometría alrededor del centro metálico es plano cuadrada con distorsiones muy pequeñas. Las distancias y los ángulos de enlace concuerdan con los reportados en la literatura para compuestos de paladio(II) similares con una geometría plana cuadrada.^{12(a), 141, 145} La estructura de los complejos en estado sólido se conserva en solución (estos resultados se han confrontado con los datos de los experimentos de RMN). La estructura de los complejos **C1-C4** junto con el esquema de numeración se presentan en las figuras III.38 - III.41. Datos selectos sobre las longitudes y ángulos de enlace así como los datos cristalográficos de las estructuras de los complejos **C1-C4** se encuentran en las tablas III.17 y III.18.

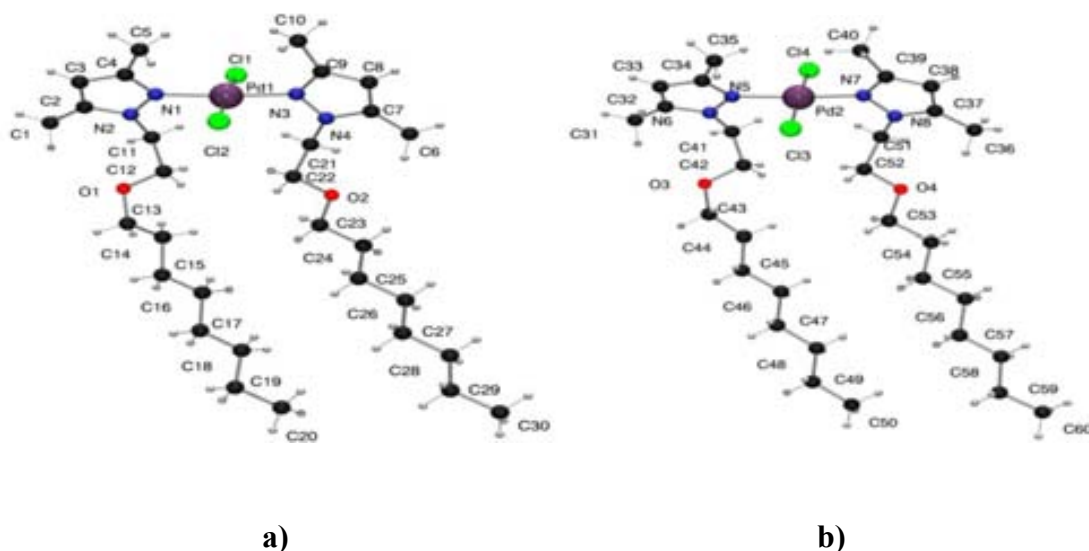


Figura III.38. Estructuras cristalinas de las dos moléculas no equivalentes del complejo **C1**.

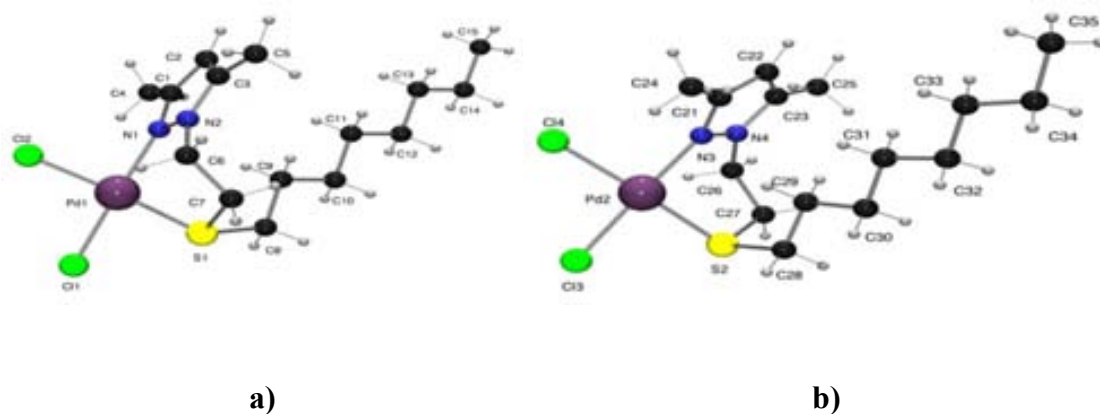


Figura III.39. Estructuras cristalinas de las dos moléculas no equivalentes del complejo C2.

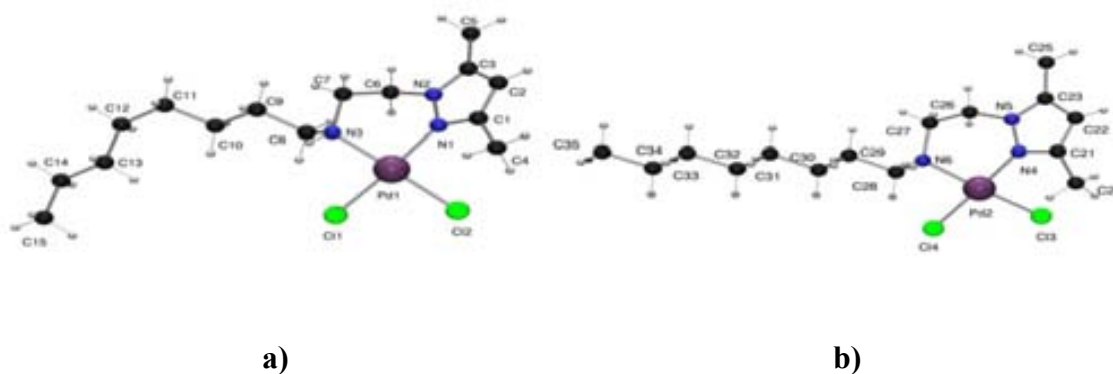


Figura III.40. Estructuras cristalinas de las dos moléculas no equivalentes del complejo C3.

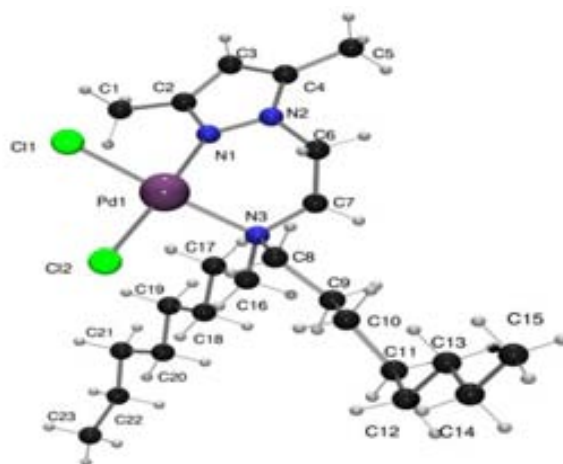


Figura III.41. Estructura cristalina del complejo C4.

C1 (molécula a)		C1 (molécula b)	
Pd(1) – N(1)	2.036(9)	Pd(2) – N(5)	2.031(8)
Pd(1) – N(3)	2.019(8)	Pd(2) – N(7)	1.991(8)
Pd(1) – Cl(1)	2.300(3)	Pd(2) – Cl(3)	2.294(3)
Pd(1) – Cl(2)	2.304(3)	Pd(2) – Cl(4)	2.313(3)
N(1) – Pd(1) – N(3)	174.9(4)	N(5) – Pd(2) – N(7)	174.8(4)
N(1) – Pd(1) – Cl(1)	91.8(2)	N(5) – Pd(2) – Cl(3)	90.0(2)
N(3) – Pd(1) – Cl(1)	89.7(3)	N(7) – Pd(2) – Cl(3)	88.1(2)
N(1) – Pd(1) – Cl(2)	90.3(2)	N(5) – Pd(2) – Cl(4)	92.3(2)
N(3) – Pd(1) – Cl(2)	88.5(3)	N(7) – Pd(2) – Cl(4)	89.9(2)
Cl(1) – Pd(1) – Cl(2)	176.38(12)	Cl(3) – Pd(2) – Cl(4)	176.17(12)
C2 (molécula a)		C2 (molécula b)	
Pd(1) – N(1)	2.0305(17)	Pd(2) – N(3)	2.0236(17)
Pd(1) – S(1)	2.2792(6)	Pd(2) – S(2)	2.2822(6)
Pd(1) – Cl(1)	2.2934(6)	Pd(2) – Cl(3)	2.2892(6)
Pd(1) – Cl(2)	2.3180(6)	Pd(2) – Cl(4)	2.3176(6)
N(1) – Pd(1) – S(1)	91.71(5)	N(3) – Pd(2) – S(2)	91.55(5)
N(1) – Pd(1) – Cl(1)	177.63(5)	N(3) – Pd(2) – Cl(3)	177.94(5)
S(1) – Pd(1) – Cl(1)	86.01(2)	S(2) – Pd(2) – Cl(3)	86.39(2)
N(1) – Pd(1) – Cl(2)	90.54(5)	N(3) – Pd(2) – Cl(4)	90.33(5)
S(1) – Pd(1) – Cl(2)	174.62(2)	S(2) – Pd(2) – Cl(4)	174.64(2)
Cl(1) – Pd(1) – Cl(2)	91.68(2)	Cl(3) – Pd(2) – Cl(4)	91.71(2)
C3 (molécula a)		C3 (molécula b)	
Pd(1) – N(1)	2.0214(13)	Pd(2) – N(4)	2.0100(13)
Pd(1) – N(3)	2.0505(13)	Pd(2) – N(6)	2.0628(12)
Pd(1) – Cl(1)	2.2901(4)	Pd(2) – Cl(3)	2.3109(4)
Pd(1) – Cl(2)	2.3002(4)	Pd(2) – Cl(4)	2.2884(4)
N(1) – Pd(1) – N(3)	89.24(5)	N(4) – Pd(2) – N(6)	90.16(5)
N(1) – Pd(1) – Cl(1)	176.62(4)	N(6) – Pd(2) – Cl(3)	173.03(4)
N(3) – Pd(1) – Cl(1)	87.39(4)	N(4) – Pd(2) – Cl(3)	89.93(4)
N(1) – Pd(1) – Cl(2)	92.03(4)	N(6) – Pd(2) – Cl(4)	88.13(4)
N(3) – Pd(1) – Cl(2)	177.89(4)	N(4) – Pd(2) – Cl(4)	178.05(4)
Cl(1) – Pd(1) – Cl(2)	91.349(17)	Cl(3) – Pd(2) – Cl(4)	91.879(17)
C4			
Pd(1) – N(1)	2.0382(11)	Pd(1) – Cl(1)	2.2942(3)
Pd(1) – N(3)	2.1241(10)	Pd(1) – Cl(2)	2.2987(3)
N(1) – Pd(1) – N(3)	91.41(4)	N(1) – Pd(1) – Cl(2)	174.12(3)
N(1) – Pd(1) – Cl(1)	89.22(3)	N(3) – Pd(1) – Cl(2)	91.79(3)
N(3) – Pd(1) – Cl(1)	173.10(3)	Cl(1) – Pd(1) – Cl(2)	88.186(14)

Tabla III.17. Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (grados) selectos de las estructuras cristalinas de los complejos C1-C4.

Síntesis de complejos y estabilización de nanopartículas de paladio con ligandos híbridos pirazólicos y su aplicación en la reacción de Suzuki-Miyaura

	C1	C2	C3	C4
<i>Fórmula Molecular</i>	C ₃₀ H ₅₆ Cl ₂ N ₄ O ₂ Pd	C ₁₅ H ₂₈ Cl ₂ N ₂ PdS	C ₁₅ H ₂₉ Cl ₂ N ₃ Pd	C ₂₃ H ₄₅ Cl ₂ N ₃ Pd
<i>Peso fórmula (g/mol)</i>	682.09	445.75	428.71	540.92
<i>Temperatura (K)</i>	180(2)	180(2)	180(2)	180(2)
<i>Longitud de onda (Å)</i>	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>Sistema, grupo espacial</i>	Triclínico, P1	Triclínico, P-1	Triclínico, P-1	Monoclínico, P2 ₁ /c
<i>Dimensiones celda unitaria</i>				
<i>a (Å)</i>	8.1693(8)	8.1752(8)	8.1051(8)	15.7877(10)
<i>b (Å)</i>	9.1162(10)	15.2655(6)	11.1155(9)	21.0937(13)
<i>c (Å)</i>	22.9935(7)	15.4570(10)	22.6264(6)	8.1090(5)
<i>α (°)</i>	93.592(3)	94.321(7)	77.784(5)	90
<i>β (°)</i>	91.806(5)	90.451(5)	89.987(4)	102.061(3)
<i>γ (°)</i>	89.939(6)	93.185(4)	71.894(3)	90
<i>U (Å³)</i>	1708.2(3)	1920.4(2)	1888.9(2)	2640.9(3)
<i>Z</i>	2	4	4	4
<i>D_{calc} (g cm⁻³)</i>	1.326	1.542	1.508	1.360
<i>μ (mm⁻¹)</i>	0.731	1.349	1.263	0.919
<i>F(000)</i>	720	912	880	1136
<i>Tamaño del cristal (mm³)</i>	0.17x0.08 x0.02	0.18x0.1 x0.02	0.2x0.12 x0.04	0.22x0.12 x0.03
<i>Rangos hkl</i>	-9≤h≤9, -10≤k≤10, -27≤l≤27	-10≤h≤10, -19≤k≤12, -19≤l≤19	-10≤h≤10, -13≤k≤13, -28≤l≤27	-25≤h≤26, -34≤k≤35, -13≤l≤13
<i>Rango 2θ (°)</i>	3.35 a 25.35	1.32 a 26.37	1.98 a 26.37	1.93 a 36.96
<i>Reflecciones recogidas/únicas /[R_{int}]</i>	19788/11748 [R(int) = 0.0838]	30197/7799 [R(int) = 0.0203]	41896/7685 [R(int) = 0.0177]	124677/13366 [R(int) = 0.0350]
<i>Integridad de θ (θ = 25.00°)</i>	99.7%	99.4%	99.5%	99.8%
<i>Corrección de la absorción</i>	Semi-empírico	Semi-empírico	Semi-empírico	Semi-empírico
<i>Datos/restricciones/parámetros</i>	11748/3/686	7799/0/385	7685/0/385	13366/0/266
<i>Bondad del ajuste sobre F²</i>	1.016	1.057	1.085	1.074
<i>Índices finales R [I > 2 σ(I)]</i>	R1 = 0.0759, wR ₂ = 0.1632	R1 = 0.0225, wR ₂ = 0.0548	R1 = 0.0161, wR ₂ = 0.0393	R1 = 0.0311, wR ₂ = 0.0593
<i>Índices R (todos los datos)</i>	R1 = 0.1022, wR ₂ = 0.1820	R1 = 0.0272, wR ₂ = 0.0585	R1 = 0.0182, wR ₂ = 0.0409	R1 = 0.0553, wR ₂ = 0.0682
<i>Mayor pico de dif. y agujero (e Å⁻³)</i>	3.986 y -1.075	0.776 y -0.581	0.323 y -0.461	0.781 y -0.612

Tabla III.18. Datos cristalográficos de las estructuras de los complejos C1-C4.

III.4. EXPERIMENTOS CATALÍTICOS DE LOS COMPLEJOS (C1-C4) Y NANOPARTÍCULAS (N1-N4) DE PALADIO EN REACCIONES DE ACOPLAMIENTO C-C (SUZUKI-MIYAURA)

Para evaluar la influencia de los ligandos **L1-L4** en los sistemas catalíticos moleculares y coloidales, se ha estudiado el comportamiento catalítico de los complejos de Pd (**C1-C4**) y las nanopartículas de paladio (**N1-N4**) en reacciones de acoplamiento de C-C (Suzuki-Miyaura).

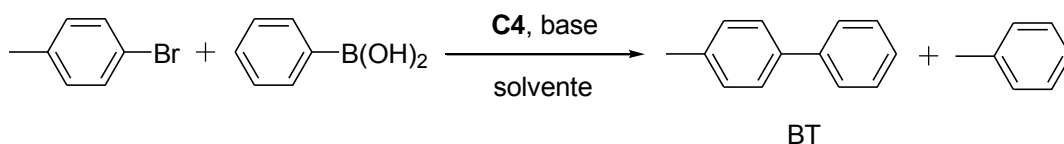
III.4.1. Experimentos catalíticos con los complejos moleculares de paladio (C1-C4)

Se han evaluado como catalizadores para la reacción de Suzuki-Miyaura los complejos de paladio sintetizados con los ligandos **L1-L4** (figura III.1).^{105-107, 153} Se han utilizado los catalizadores preformados **C1-C4** (previamente descritos) y los complejos formados *in situ* a partir de los precursores $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ en presencia de uno o dos equivalentes molares de los ligandos **L1-L4**.

Se han seleccionado como sustratos compuestos del tipo 4-halogenotolueno (4-clorotolueno, 4-bromotolueno o 4-yodotolueno) y ácido fenilborónico. Con el fin de optimizar las condiciones de la catálisis se ha estudiado el efecto del disolvente, la base, y la relación molar sustrato/catalizador utilizando como catalizador el complejo **C4** (tabla III.19).

¹⁵³ C. Amatore, A. Jutand y G. Le Duc, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 2492-2503.

Síntesis de complejos y estabilización de nanopartículas de paladio con ligandos híbridos pirazólicos y su aplicación en la reacción de Suzuki-Miyaura



[sustrato] / [Pd]	Solvente (10 mL)	Base	Conv. ^b (%)	Quim. BT ^c (%)	Rdto. BT ^d (%)	TON
500	DMF (10)	^t BuOK	2	0	0	0
500	DMF (10)	NEt ₃	0	0	0	0
500	Tolueno (10)	^t BuOK	0	0	0	0
500	Tolueno (10)	NEt ₃	< 1	100	< 1	< 5
500	Tolueno:H ₂ O (8:2)	^t BuOK	3	100	3	15
500	Tolueno:H ₂ O (8:2)	NEt ₃	21	81	17	85
500	DMF:H ₂ O (9.5:0.5)	^t BuOK	49	87	42	210
500	DMF:H ₂ O (9.5:0.5)	NEt ₃	13	92	12	60
500	DMF:H ₂ O (8:2)	^t BuOK	78	94	73	365
500	DMF:H ₂ O (8:2)	NEt ₃	25	100	25	125
2500	DMF:H₂O (8:2)	^tBuOK	25	93	23	575
5000	DMF:H ₂ O (8:2)	^t BuOK	9	90	8	400

^a Condiciones de reacción: 2.5 mmol de 4-bromotolueno, 3.1 mmol de ácido fenilborónico, 5.0 mmol de base, 0.5 mmol de naftaleno como patrón interno. Temperatura 100°C. Todas las pruebas se realizaron con la cantidad apropiada del catalizador C4.

^b Conversión después de 6 h de reacción.

^c Quimioselectividad en 4-metilbifenil (BT).

^d Rendimiento de 4-metilbifenil (BT).

Tabla III.19. Optimización de las condiciones de la reacción Suzuki-Miyaura para el complejo molecular C4.^a

El uso de solo DMF o solo tolueno produce conversiones muy bajas. Se han probado mezclas de estos solventes con agua y la mezcla con la que se obtiene el mejor resultado

corresponde a DMF:H₂O (8:2), utilizando como base ^tBuOK y relación molar 4-bromotolueno/C4 = 2500. En resumen el mejor resultado corresponde a las siguientes condiciones: ^tBuOK/PhB(OH)₂/halogenotolueno/Pd = 5000/3125/2500/1 con una concentración de paladio de 0.1 mM. Tanto los reactivos y catalizadores son solubles en la mezcla de DMF/agua (4/1). Las condiciones óptimas de reacción son similares a otras previamente reportadas.^{115, 154}

Adicionalmente al producto del acoplamiento cruzado (4-metilbifenilo; BT), se obtiene una cantidad variable de tolueno resultante de la deshalogenación del halogenoderivado. Éste es el único co-producto que se observa en una cantidad apreciable. La deshalogenación de haluros de arilo como reacción lateral del acoplamiento Suzuki-Miyaura ha sido reportada anteriormente.¹⁵⁵ En estos casos, el hidrógeno proviene de un alcohol primario o secundario usado como disolvente. Inicialmente, se forma un alcóxido de Pd(II), debido a la presencia de una base. Posteriormente, se produce una β-eliminación. Esto hace que se forme la especie hidruro de paladio, que finalmente da lugar al arilo correspondiente a través de una eliminación reductiva (figura III.42).^{155(b)}

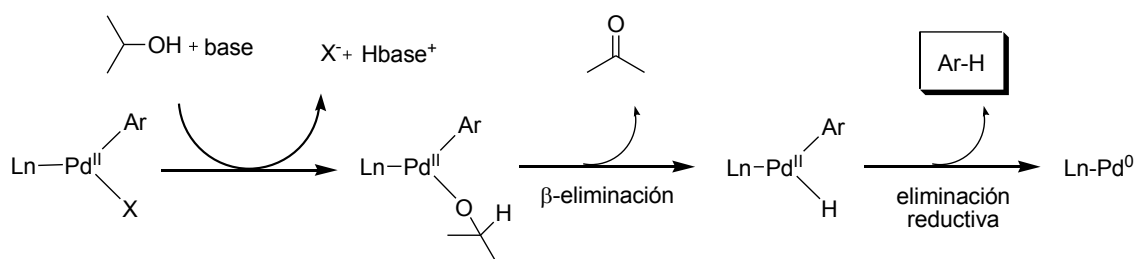


Figura III.42. Alcoholes secundarios como fuente de hidrógeno en la deshalogenación de halogenoderivados (adaptado de la referencia 155(b)).

En nuestro caso, en lugar de un alcohol se ha usado DMF como disolvente. La DMF también puede actuar como una fuente de hidrógeno, como fue recientemente reportado¹⁵⁶ y se ilustra en la figura III.43.

¹⁵⁴ J. Zhang, L. Zhao, M. Song, T. C. W. Mak y Y. Wu, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 1301-1306.

¹⁵⁵ (a) R.-Y. Lai, C.-L. Chen y S.-T. Liu, *J. Chin. Chem. Soc.*, 2006, **53**, 979-985.

(b) O. Navarro, N. Marion, Y. Oonishi, R. A. Kelly III y S. P. Nolan, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 685-692.

¹⁵⁶ J. Muzart, *Tetrahedron*, 2009, **65**, 8313-8323.

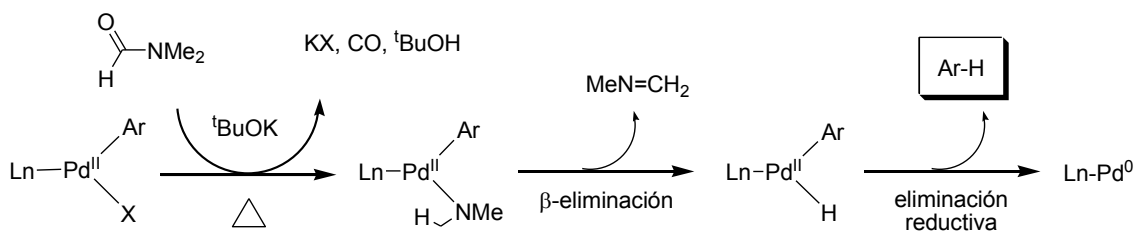


Figura III.43. Descomposición parcial de la DMF en medio básico como una fuente de hidrógeno en la deshalogenación de halogenoderivados (adaptado de la referencia 156).

La descomposición parcial de la DMF en medio básico y alta temperatura produce monóxido de carbono y dimetilamido de Pd(II), que a través de una β-eliminación genera el intermedio hidruro de paladio necesario para la formación final del arilo. Para corroborar la función de la DMF en el ciclo catalítico, se ha realizado un experimento adicional usando 1,4-dioxano y agua (4:1) como disolvente y no se ha observado tolueno proveniente de la deshalogenación del sustrato. En la figura III.44 se presentan los ciclos catalíticos propuestos para el acoplamiento C-C de Suzuki-Miyaura y la reacción de deshalogenación.^{153, 155-156, 157}

¹⁵⁷ N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys y C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 609-679.

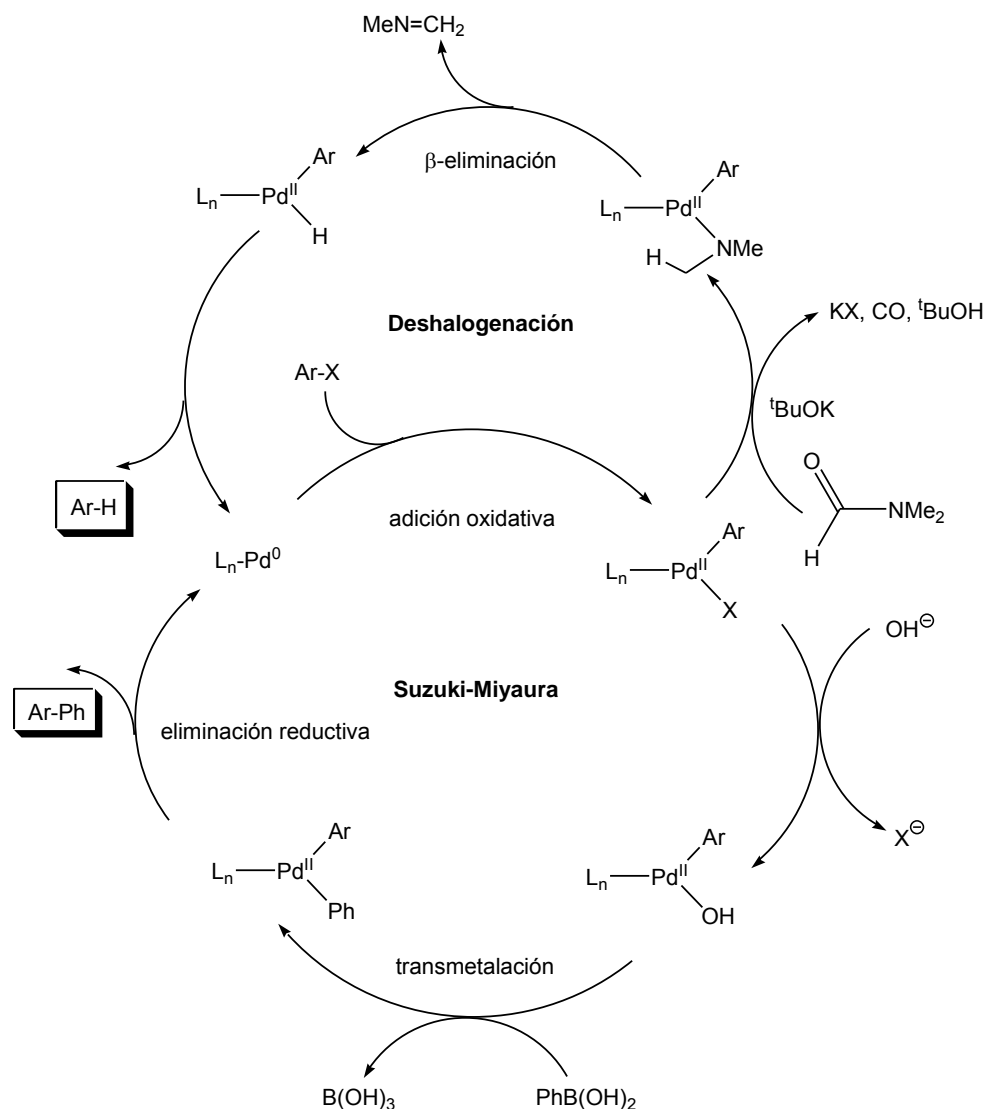
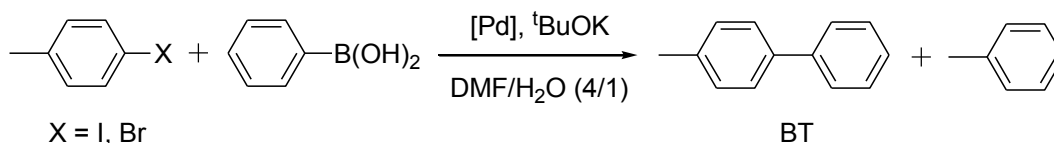


Figura III.44. Ciclos catalíticos propuestos para el acoplamiento C-C de Suzuki-Miyaura y la reacción de deshalogenación (adaptado de las referencias 153 y 155-157).

Una vez determinadas las mejores condiciones de reacción, se han ensayado los catalizadores moleculares en la reacción de Suzuki-Miyaura. En las tablas III.20 y III.21 se presentan los resultados obtenidos con los catalizadores moleculares.

Síntesis de complejos y estabilización de nanopartículas de paladio con ligandos híbridos pirazólicos y su aplicación en la reacción de Suzuki-Miyaura



Complejo de Pd	L/Pd ^b	Ent.	X	Conv. ^c (%)	Quim. BT ^d (%)	Rdto. BT ^e (%)
[PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂]	-	1	Br	30	82	25
		2	I	100	58	58
[Pd ₂ (dba) ₃]	-	3	Br	39	95	37
		4	I	100	49	49
[PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂]	L1 (1:1)	5	Br	25	93	23
		6	I	55	90	50
	L1 (1:2)	7	Br	29	88	26
		8	I	63	61	38
C1	-	9	Br	19	94	18
		10	I	43	61	26
[Pd ₂ (dba) ₃]	L1 (1:1)	11	Br	16	83	13
		12	I	56	87	49
	L1 (1:2)	13	Br	25	86	22
		14	I	64	66	42
[PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂]	L2 (1:1)	15	Br	27	79	21
		16	I	51	56	29
	L2 (1:2)	17	Br	31	84	26
		18	I	47	69	32
C2	-	19	Br	26	84	22
		20	I	85	57	48
[Pd ₂ (dba) ₃]	L2 (1:1)	21	Br	12	57	7
		22	I	59	67	40
	L2 (1:2)	23	Br	25	81	20
		24	I	58	63	37

^a Condiciones de reacción: 1 x 10⁻³ mmol de Pd, 2.5 mmol de 4-halogenotolueno, 3.1 mmol de ácido fenilborónico, 5.0 mmol de ^tBuOK y 0.5 mmol de naftaleno como patrón interno en 8.0 mL de DMF y 2.0 mL de H₂O. Temperatura 100° C.

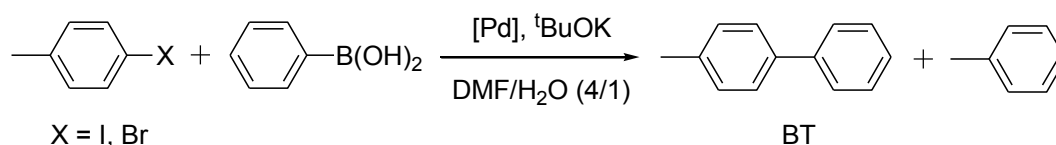
^b Ligando y equivalentes de ligando adicionado.

^c Conversión después de 6 h de reacción.

^d Quimioselectividad en 4-metilbifenil (BT).

^e Rendimiento de 4-metilbifenil (BT).

Tabla III.20. Reacciones de Suzuki-Miyaura con los complejos moleculares de paladio C1-C2 y los complejos formados *in situ*.^a



Complejo de Pd	L/Pd ^b	Ent.	X	Conv. ^c (%)	Quim. BT ^d (%)	Rdto. BT ^e (%)
[PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂]	L3 (1:1)	1	Br	26	80	21
		2	I	64	88	56
	L3 (1:2)	3	Br	32	85	27
		4	I	59	74	44
C3	-	5	Br	52	91	47
		6	I	74	58	43
[Pd ₂ (dba) ₃]	L3 (1:1)	7	Br	23	72	17
		8	I	64	66	42
	L3 (1:2)	9	Br	34	70	24
		10	I	46	82	38
[PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂]	L4 (1:1)	11	Br	28	79	22
		12	I	56	86	48
	L4 (1:2)	13	Br	35	90	32
		14	I	55	50	28
C4	-	15	Br	25	93	23
		16	I	48	70	34
[Pd ₂ (dba) ₃]	L4 (1:1)	17	Br	16	82	13
		18	I	59	81	48
	L4 (1:2)	19	Br	9	83	7
		20	I	40	81	32

^a Condiciones de reacción: 1×10^{-3} mmol de Pd, 2.5 mmol de 4-halogenotolueno, 3.1 mmol de ácido fenilborónico, 5.0 mmol de ^tBuOK y 0.5 mmol de naftaleno como patrón interno en 8.0 mL de DMF y 2.0 mL de H₂O. Temperatura 100° C.

^b Ligando y equivalentes de ligando adicionado.

^c Conversión después de 6 h de reacción.

^d Quimioselectividad en 4-metilbifenil (BT).

^e Rendimiento de 4-metilbifenil (BT).

Tabla III.21. Reacciones de Suzuki-Miyaura con los complejos moleculares de paladio C3-C4 y los complejos formados *in situ*.^a

Ninguno de los catalizadores usados puede activar el 4-clorotolueno. En términos generales, cuando se utiliza 4-yodotolueno como sustrato se obtienen mejores

conversiones respecto a las obtenidas con 4-bromotolueno. Aun así, las quimioselectividades hacia los productos de acoplamiento son claramente superiores con 4-bromotolueno. Así, la deshalogenación se da en mayor medida cuando se utiliza 4-yodotolueno que con el derivado de bromo.

Cuando se utiliza 4-yodotolueno, el rendimiento del producto de acoplamiento alcanza valores próximos al 50% con el catalizador **C3** (tabla III.21, entrada 6), y con el catalizador **C2** (tabla III.20, entrada 20). Para los complejos **C1** y **C4**, el rendimiento del producto de acoplamiento es menor y toma valores próximos al 30% (tabla III.20, entrada 10 y tabla III.21, entrada 16, respectivamente).

Cuando los catalizadores preformados **C1-C4** son utilizados, los mejores resultados se obtienen con los complejos **C2** y **C3**, donde el *TON* en la reacción de acoplamiento toma valores entre 1000-1200 en 6 h (tabla III.20, entrada 20 y tabla III.21, entrada 6, respectivamente). Estos *TON* son ligeramente inferiores a los obtenidos con solo $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ o $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (precursores sin ningún ligando pirazólico), para los que se obtuvieron valores de los *TON* de aproximadamente 1500 en 6 h (tabla III.20, entradas 2 y 4 respectivamente). Estos catalizadores son muy rápidos, pero con poca selectividad en el producto de acoplamiento (aproximadamente 50%). Interesantemente, con una cantidad equimolar de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y **L3** (una mezcla que debería conducir al complejo **C3**) se obtiene una mejor quimioselectividad (88%) que con el complejo preformado **C3** (58%) y un rendimiento comparable a la de los catalizadores libres de ligando (tabla III.20, entrada 2).

Cuando se utiliza 4-bromotolueno como sustrato, en términos generales se obtienen bajas conversiones excepto en el caso del complejo preformado **C3**. Con este complejo se obtiene un 52% de conversión y un valor del *TON* de aproximadamente 1200 en 6 h (tabla III.21, entrada 5). Con los catalizadores preparados *in situ* del ligando **L3** y Pd(II) (tabla III.21, entrada 1) o Pd(0) (tabla III.21, entrada 7) se obtienen peores resultados que con el complejo preformado **C3**. Como tendencia general, los catalizadores generados *in situ* con el ligando **L3** presentan menores rendimientos en el producto acoplado respecto al catalizador preformado **C3**. Para los demás catalizadores generados *in situ* este comportamiento no se conserva en todos los casos. Así, con el catalizador generado *in situ* entre el precursor $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y **L2** (1:2) se obtiene

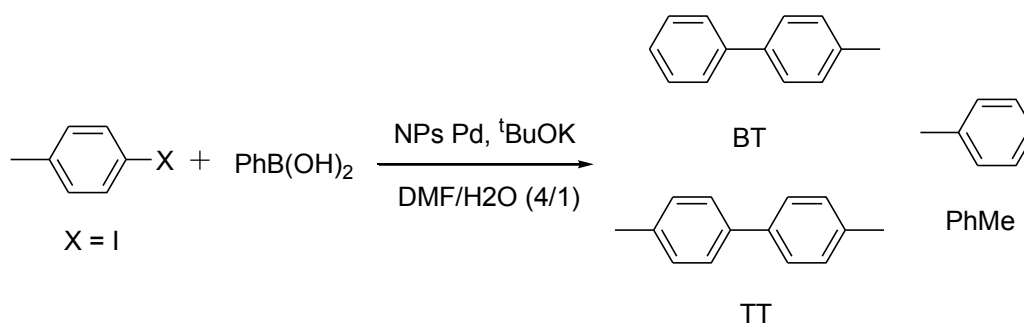
un rendimiento en el producto de acoplamiento del 26% (tabla III.20, entrada 17), levemente superior al obtenido con el complejo preformado **C2** (22%) (tabla III.20, entrada 19).

Se puede concluir que las mejores conversiones, tanto para 4-yodotolueno y 4-bromotolueno, se lograron con catalizadores moleculares preparados con los ligandos **L2** y **L3**, posiblemente debido a que estos ligandos presentan las mejores capacidades coordinativas.

III.4.2. Experimentos catalíticos con los nanocatalizadores de paladio (N1-N4)

Se han utilizado en estos experimentos las nanopartículas **N1-N4**, sintetizadas con una relación molar de ligando pirazólico/paladio metálico igual a 1.0. En los ensayos preliminares, y tal como ocurre con la catálisis de los complejos moleculares, con las nanopartículas estabilizadas por los ligandos **L2** y **L3** (**N2** y **N3**, respectivamente) se obtuvieron los mejores resultados.

En la tabla III.22 se presentan las reacciones catalíticas de acoplamiento C-C con los nanocatalizadores **N2-N3** y Pd/C (10% Pd) utilizando 4-yodotolueno como sustrato. En el anexo III se presentan los resultados obtenidos con todas las muestras coloidales.



Cat.	[PhB(OH) ₂]/[Pd]	X=I					
		Ent.	Conv. ^b (%)	BT ^c (%)	TT ^c (%)	PhMe ^c (%)	Rdto. BT ^c (%)
N2	313	1	100	69	-	31	69
N3	313	2	100	61	-	39	61
Pd/C	313	3	31	65	-	35	20
N3^d	3125	4	100	90	-	10	90
N2	-	5	100	-	-	100	0
N3	-	6	100	-	-	100	0
Pd/C	-	7	100	-	1	99	0

^a Condiciones de reacción: 1 x 10⁻² mmol de Pd, 2.5 mmol de 4-yodotolueno, 5.0 mmol de ^tBuOK y 0.5 mmol de naftaleno como patrón interno en 8.0 mL de DMF y 2.0 mL de H₂O. Temperatura 100° C.

^b Conversión después de 6 h de reacción.

^c Distribución del producto después de 6 h de reacción.

^d 4-halogenotolueno/^tBuOK/Pd = 2500/5000/1.

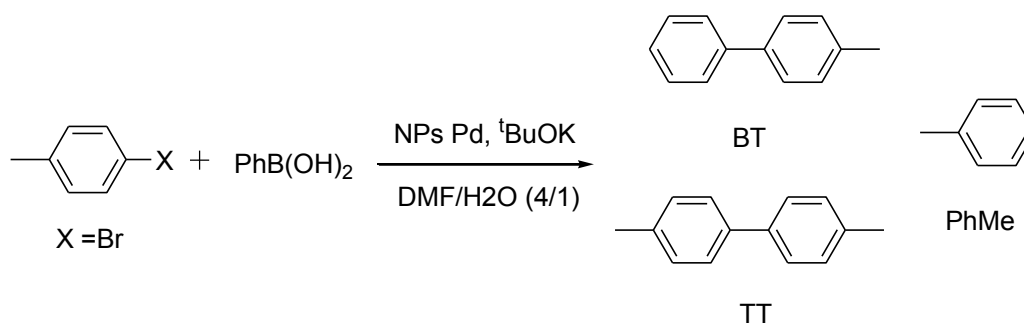
^e Rendimiento de 4-metilbifenil (BT).

Tabla III.22. Reacciones catalíticas de acoplamiento C-C con los nanocatalizadores **N2-N3** y Pd/C (10% Pd) utilizando 4-yodotolueno como sustrato.^a

Tal y como ocurre con los complejos moleculares de Pd, el sustrato 4-clorotolueno no es reactivo con estas partículas. Cuando se utiliza 4-yodotolueno como sustrato con los catalizadores **N2** y **N3** (0.4% molar Pd), se obtienen conversiones completas en 6h y la formación del producto de acoplamiento cruzado, 4-metilbifenilo (BT), es el componente principal de la reacción, junto con cantidades variables de tolueno (tabla III.22, entradas 1 y 2, respectivamente). Con Pd/C (tabla III.22, entrada 3) se obtuvo quimioselectividad similar a **N2** y **N3** (aproximadamente 65%), pero con una conversión significativamente más baja. Con el nanocatalizador **N3**, una mayor cantidad de sustrato fue probada (0.04% molar Pd), conduciendo a una mejora notable en los

resultados de la reacción (100% de conversión en 6h y 90% de quimioselectividad, tabla III.22, entrada 4). Curiosamente, cuando se usa 4-yodotolueno en ausencia de ácido fenilborónico, se observa la conversión completa del halogenoderivado a tolueno (Tabla III.22, entradas 5 y 6). Con el catalizador de Pd/C (10% Pd) en presencia de ácido fenilborónico (tabla III.22, entrada 3) se obtiene una mezcla del producto de acoplamiento (BT, 65%) junto con tolueno (PhMe, 35%). No se obtiene el producto del homoacoplamiento, que como se verá en el próximo apartado, es el producto principal cuando se usa 4-bromotolueno como sustrato. En ausencia de ácido fenilborónico (tabla III.22, entrada 7), se obtiene una conversión completa con este catalizador, pero el tolueno fue esta vez el producto principal de la reacción (99%) con trazas del producto homoacoplado (1%).

En la tabla III.23 se presentan las reacciones catalíticas de acoplamiento C-C con los nanocatalizadores **N2-N3** y Pd/C (10% Pd) utilizando 4-bromotolueno como sustrato.



Cat.	[PhB(OH) ₂]/[Pd]	X = Br					
		Ent.	Conv. ^b (%)	BT ^c (%)	TT ^c (%)	PhMe ^c (%)	Rdto. TT ^f (%)
N2	313	1	12	-	14	86	2
N3	313	2	37	-	53	47	20
Pd/C	313	3	84	17	46	37	39
N3 ^d	3125	4	-	-	-	-	-
N2	-	5	18	-	24	76	4
N3	-	6	64	-	70	30	45
Pd/C	-	7	83	-	41	59	34

^a Condiciones de reacción: 1×10^{-2} mmol de Pd, 2.5 mmol de 4-bromotolueno, 5.0 mmol de ^tBuOK y 0.5 mmol de naftaleno como patrón interno en 8.0 mL de DMF y 2.0 mL de H₂O. Temperatura 100° C.

^b Conversión después de 6 h de reacción.

^c Distribución del producto después de 6 h de reacción.

^d 4-halogenotolueno/^tBuOK/Pd = 2500/5000/1.

^e Rendimiento de 4-metilbifenil (BT).

^f Rendimiento de 4,4'-dimetilbifenil (TT).

Tabla III.23. Reacciones catalíticas de acoplamiento C-C con los nanocatalizadores N2-N3 y Pd/C (10% Pd) utilizando 4-bromotolueno como sustrato.^a

Interesantemente, al utilizar 4-bromotolueno en lugar de 4-yodotolueno con los nanocatalizadores N2 y N3 (0.4% molar Pd) se obtiene 4,4'-dimetilbifenil (TT), especie derivada del homoacoplamiento del 4-bromotolueno, como el único producto biarílico formado. El tolueno es el único co-producto encontrado bajo estas condiciones, sin trazas del producto de acoplamiento cruzado 4-metilbifenil (BT) (tabla III.23, entradas 1 y 2, respectivamente).

El homoacoplamiento de halogenoarilos catalizado con Pd ha sido investigado en los últimos años como una alternativa a la clásica reacción de Ullmann que requiere cantidades estequiométricas de cobre y condiciones de reacción fuertes (figura III.45).¹⁵⁸

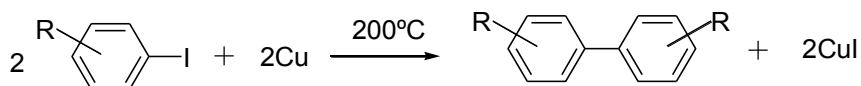


Figura III.45. Reacción clásica de Ullmann (adaptado de la referencia 158).

Como consecuencia, tanto complejos de paladio,¹⁵⁹ paladio soportado en diferentes materiales,¹⁶⁰ así como nanopartículas,¹⁶¹ se han probado para esta reacción. Sin embargo, ninguno de ellos muestra la eficiencia suficiente para aplicaciones prácticas, debido a los bajos *TON* y la reducida aplicabilidad para ciertos sustratos.

El homoacoplamiento de haluros de arilo requiere una cantidad estequiométrica de un reactivo reductor independientemente de la naturaleza del catalizador (homogéneo o heterogéneo). Para esta reacción se han utilizado metales electropositivos (Al, Zn, etc.), así como reductores orgánicos tales como $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (TDAE), en combinación con catalizadores de Pd o Ni (figura III.46).¹⁶²

¹⁵⁸ P. E. Fanta, *Synthesis*, 1974, **1**, 9-21.

¹⁵⁹ (a) W. M. Seganish, M. E. Mowery, S. Riggleman y P. DeShong, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 2117-2121.

(b) S. Nadri, E. Azadi, A. Ataei, M. Joshaghanim y E. Rafiee, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 2966-2970.

¹⁶⁰ M. Zeng, Y. Du, C. Qi, S. Zuo, X. Li, L. Shao y X. M. Zhang, *Green. Chem.*, 2011, **13**, 350-356.

¹⁶¹ S. Santra, P. Ranjan, S. K. Mandal y P. K. Ghorai, *Inorg. Chim. Acta*, 2011, **372**, 47-52.

¹⁶² (a) M. Kuroboshi, Y. Waki y H. Tanaka, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 3938-3942.

(b) H. Tanaka, S. Sumida, N. Kobayashi, N. Komatsu y S. Torii, *Inorg. Chim. Acta*, 1994, **222**, 323-325.

(c) H. Tanaka, A. Kosaka, S. Yamashita, K. Morishita y S. Torii, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 1261-1264.

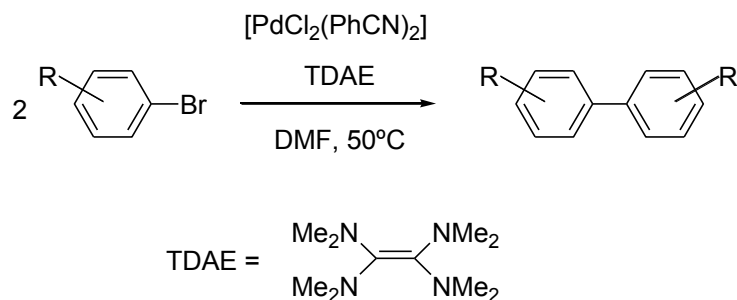


Figura III.46. Reacción de homoacoplamiento de haluros de arilo con $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ / TDAE (adaptado de la referencia 162(a)).

En muchas de estas reacciones, la DMF es usada como disolvente. Tal y como se ha explicado previamente, la DMF, en presencia de una base y temperaturas altas, puede actuar como fuente de hidruros.¹⁵⁶ Por tanto, es posible que este solvente funcione como la fuente estequiométrica de electrones para reducir el Pd(II) a Pd(0) en el homoacoplamiento de haluros de arilo, a través de la eliminación reductiva de HX promovida por la base. Un mecanismo razonable para esta reacción debería incluir un catalizador multimetálico, tal como una superficie de una nanopartícula metálica, con el fin de evitar especies de Pd(IV) derivadas de la doble adición oxidativa del ArX a un catalizador de Pd(0). Así, en una superficie metálica, dos adiciones oxidativas de ArX a dos Pd(0) vecinales darán lugar a dos centros Pd(II). A continuación, se daría la formación de hidruro sobre la superficie por la reacción con DMF, seguido de la eliminación reductiva de HX y el biarilo. De esta forma, se regeneraría el Pd(0) de la superficie (figura III.47).

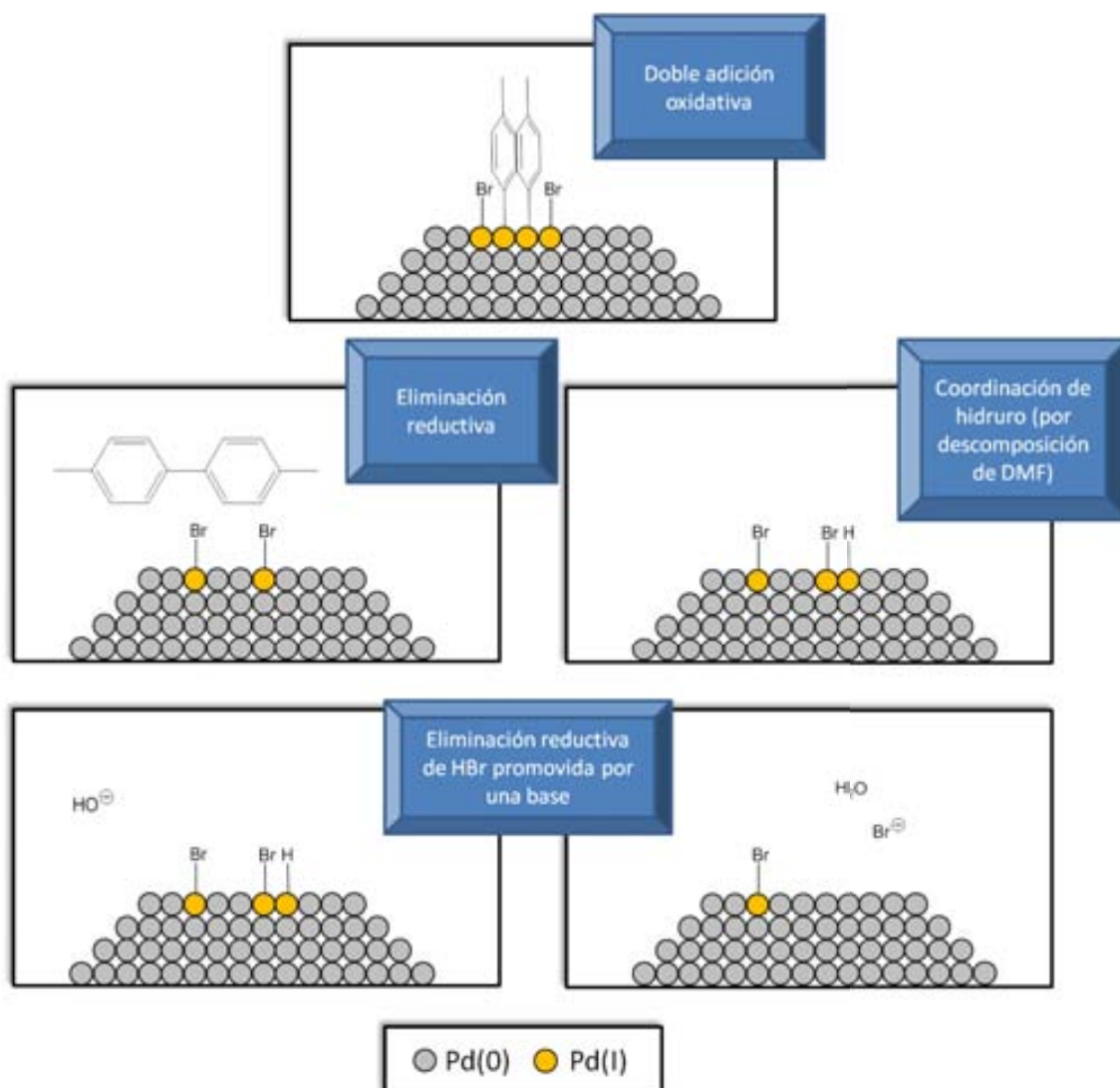


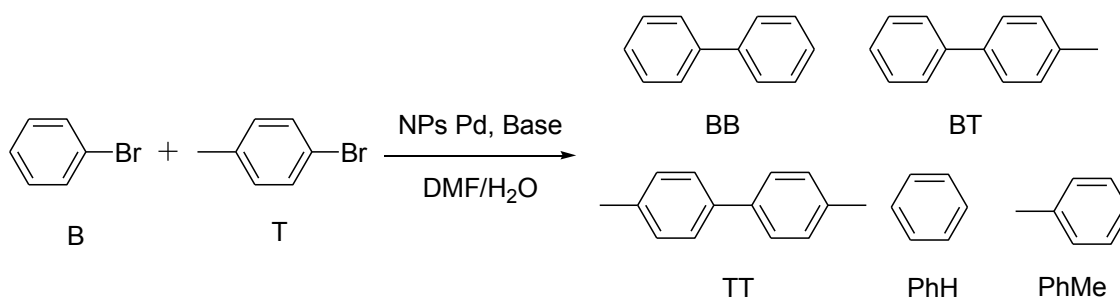
Figura III.47. Representación esquemática del mecanismo propuesto para el homocoplamiento del 4-bromotolueno sobre la superficie de las partículas.

Para confirmar que el ácido fenilborónico no juega ningún papel en la reacción de homocoplamiento, se realizaron experimentos en ausencia de este reactivo. Así, en el caso de **N3**, se obtuvo un notable incremento en el rendimiento del producto homocoplado TT, 70% de quimioselectividad y *TON* de 110 en 6h (tabla III.23, entrada 6).

Con el catalizador de Pd/C (10% Pd) en presencia de ácido fenilborónico (tabla III.23, entrada 3) se obtiene una mezcla del producto de acoplamiento (BT, 17%) junto con el producto del homocoplamiento (TT, 46%) y tolueno (PhMe, 37%). En ausencia de ácido fenilborónico (tabla III.23, entrada 7), se consiguió una conversión razonable con este catalizador, pero el tolueno fue esta vez el producto principal de la reacción (59%

de tolueno vs. 41% de producto acoplado). Por lo tanto, las nanopartículas **N3** exhiben mejor selectividad hacia la reacción de homoacoplamiento que el catalizador de Pd/C. La reacción de homoacoplamiento de 4-bromotolueno catalizada por el complejo molecular **C3** en ausencia de ácido fenilborónico también fue probada, pero no se observó el producto homoacoplado, corroborando la necesidad de superficies metálicas para que se dé la reacción.

Con el fin de obtener una mayor comprensión del mecanismo de reacción del homoacoplamiento catalizado por nanopartículas **N1-N4**, se ha llevado a cabo la reacción con cantidades equimolares de 4-bromotolueno y bromobenceno en ausencia de ácido fenilborónico. Los resultados se resumen en la tabla III.24.



Cat.	Ent.	Conv. B ^b (%)	Conv. T ^c (%)	% Homoacoplamiento ^d (%BB, %BT, %TT)	% Deshalogenación ^e (%PhH, %PhMe)
N1	1	22	13	36 (44, 42, 14)	64 (52, 48)
N2	2	18	17	35 (31, 43, 26)	65 (48, 52)
N3	3	61	38	49 (43, 41, 16)	51 (49, 51)
N4	4	17	11	13 (46, 38, 16)	87 (57, 43)
Pd/C	5	21	15	50 (38, 46, 16)	50 (54, 46)

^a Condiciones de reacción: 1×10^{-2} mmol de Pd, 1.3 mmol de 4-bromotolueno, 1.3 mmol de bromobenceno, 5.0 mmol de ^tBuOK, 0.5 mmol de naftaleno como patrón interno en 8.0 ml de DMF y 2.0 ml de H₂O. Temperatura 100° C. BB = biphenil; BT = 4-metilbifenil; TT = 4,4'-dimetilbifenil.

^b Conversión de benceno después de 6 h de reacción.

^c Conversión de tolueno después de 6 h de reacción.

^d Selectividad hacia los productos del homoacoplamiento (distribución de los productos).

^e Selectividad hacia los productos de la deshalogenación (distribución de los productos).

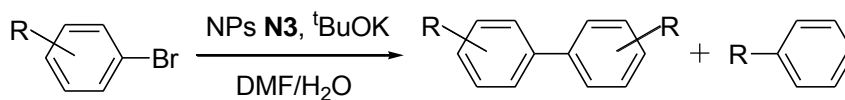
Tabla III.24. Reacciones catalíticas de acoplamiento cruzado con los nanocatalizadores **N1-N4**.^a

En todos los casos, los tres productos esperados del acoplamiento se obtienen, a saber, bifenilo (BB), 4-metilbifenilo (BT) y 4,4'-dimetilbifenilo (TT), así como los productos de deshalogenación (benceno y tolueno). En este tipo de reacción, con las nanopartículas **N3** se obtienen las mejores conversiones (tabla III.24, entrada 3) tal y como ocurre para el resto de reacciones. Curiosamente, a pesar que el bromobenceno desaparece de 1.1 a 1.7 veces más rápido que el 4-bromotolueno, se obtienen proporciones similares de los productos de deshalogenación (tolueno y benceno). Esto indica que la formación del areno a partir del intermediario metal-arilo es probablemente más rápido para el fragmento tolueno que para el fenilo. Por otra parte, la distribución de productos del homoacoplamiento muestra una mayor proporción de productos que contienen el fragmento fenilo respecto al tolueno, lo que sugiere una etapa de eliminación reductiva de la superficie del metal más rápida para el grupo fenilo en la reacción de homoacoplamiento. En resumen, tanto la adición oxidativa del haloderivado y la eliminación reductiva del fragmento metal-arilo que conducen al producto homoacoplado parecen favorecer al bromobenceno sobre el bromotolueno. Sin embargo, el 4-bromotolueno parece ser más rápido en el proceso de deshalogenación.

III.4.3. Efecto del sustrato en la reacción de homoacoplamiento catalizada por las nanopartículas N3

Se ha estudiado el efecto del sustrato en la reacción de homoacoplamiento catalizada por las nanopartículas **N3**. Se ha usado el catalizador **N3** con diferentes derivados bromoarílicos sustituidos con 0.4% y 0.2% molar de Pd (tabla III.25).

Síntesis de complejos y estabilización de nanopartículas de paladio con ligandos híbridos pirazólicos y su aplicación en la reacción de Suzuki-Miyaura



Sustrato	Ent.	[sustrato] / [Pd]	Conv. ^b (%)	Sel. prod. biarílico ^c (%)	TON prod. biarílico ^d	Rdto. prod. biarílico (%)
	1	250	86	52	112	45
	2	500	92	99	455	91
	3 ^e	500	23	72	93	17
	4	250	64	70	112	45
	5	500	29	46	67	13
	6	250	84	51	107	43
	7	500	49	44	108	22
	8	250	57	62	88	35
	9	500	46	61	140	28
	10	250	36	0	0	0
	11	500	21	0	0	0
	12	250	47	37	43	17
	13	500	20	41	41	8
	14	250	91	13	30	12
	15	500	90	10	45	9
	16	250	21	78	41	16
	17	500	15	71	53	11

^a Condiciones de reacción: 1×10^{-2} mmol de Pd, 1 eq. ^tBuOK *versus* sustrato y naftaleno como patrón interno en 8.0 mL de DMF y 2.0 mL de H₂O. Temperatura 100° C.

^b Conversión después de 6 h de reacción.

^c Selectividad hacia el producto biarílico.

^d TON para el producto biarílico.

^e 100 equivalentes de Hg adicionados 10 minutos después del inicio de la reacción.

Tabla III.25. Reacciones catalíticas de homocoplamiento con el nanocatalizador N3.^a

Los resultados indican que las conversiones y selectividades hacia el producto homoacoplado no se mejoran cuando la concentración de sustrato se duplica, excepto en el caso del bromobenceno, para el cual el *TON* se incrementa aproximadamente cuatro veces, ya que se logra la selectividad completa con 0.2% molar de Pd (tabla III.25, entrada 2), mientras que a 0.4% molar la selectividad es solo del 52% (tabla III.25, entrada 1). El *TON* de la reacción de homoacoplamiento después de 6 horas tampoco cambia significativamente con el aumento de la concentración de sustrato, excepto para el caso previamente comentado del bromobenceno y para el 4-bromotolueno y 3,5-bis(trifluorometil)bromobenceno (tabla III.25, entradas 4/5 y 8/9, respectivamente) para los que el *TON* disminuye y aumenta aproximadamente un 50%, respectivamente. El cambio poco significativo del *TON* al aumentar la concentración del sustrato sugiere una dependencia de orden cero con dicha concentración.

Tal y como se ha detallado, el mejor resultado del homoacoplamiento se obtiene con el bromobenceno, con un rendimiento del producto de homoacoplamiento del 91% (tabla III.25, entrada 2). Como tendencia general, las sustituciones en el anillo arílico reducen el *TON*, sugiriendo que la reacción es muy sensible a impedimentos estéricos conferidos por los sustituyentes. El resultado de la reacción es muy sensible a la naturaleza y posición de los sustituyentes del bromoareno. Muestra de ello es que con el sustrato sin sustituyentes se obtiene el mejor resultado y con orto-bromotrifluorometilbenceno no se produce el producto homoacoplado (tabla III.25, entradas 10 y 11). Este hecho se puede atribuir a una interacción inicial entre el anillo fenílico del bromoderivado y la superficie de la nanopartícula de paladio que conduce a la activación del enlace C-Br (etapa de adición oxidativa). Por lo tanto, cualquier sustituyente, incluso en la posición *para*, tendría un efecto negativo.

Para un impedimento estérico similar, grupos aceptores de electrones, tales como CF₃ (tabla III.25, entradas 6/7), conducen a mejores resultados que los grupos dadores de electrones (tabla III.25, entradas 12/13).

III.4.4. Prueba de envenenamiento con mercurio en la reacción de homoacoplamiento

Con el fin de confirmar la naturaleza de la especie catalítica activa (complejo molecular lixiviado del nanocatalizador o las nanopartículas de paladio) en la reacción de homoacoplamiento, se ha realizado una prueba de envenenamiento con mercurio (tabla III.25, entrada 3).¹⁶³ Específicamente, 100 equivalentes de Hg fueron añadidos al homoacoplamiento de bromobenceno con **N3**, 10 minutos después de la adición del catalizador (0.2% molar Pd). En este punto, la conversión era del 23%. Después de 6 h, la conversión se mantuvo en 23%, en contraste con el rendimiento observado para la misma reacción realizada sin la adición de mercurio (92% de conversión, tabla III.25, entrada 2). Estos datos son consistentes con la idea de que las nanopartículas de paladio actúan como las especies activas en la reacción catalítica.

Para confirmar esta hipótesis, también se han realizado reacciones de acoplamiento C-C utilizando $[Pd_2(dba)_3]$ con o sin ligando pirazólico libre como catalizador (y sin añadir ácido fenilborónico). Éstas serían las especies más similares a las que podrían obtenerse a partir de la lixiviación de complejos moleculares de las nanopartículas de paladio. Bajo estas condiciones, estos catalizadores, así como el resto de los sistemas moleculares catalíticos (C1-C4), no producen ninguna traza del producto homoacoplado (ver tablas III.20 y III.21).

La prueba de envenenamiento con Hg se realizó también con los complejos moleculares. Se ha efectuado la reacción de Suzuki-Miyaura entre bromobenceno y ácido fenilborónico catalizada por **C3**. Después de 10 minutos, una alícuota de la reacción fue tomada y analizada por GC (12% de conversión). Posteriormente, 100 equivalentes de Hg se añadieron y la reacción se detuvo después de un tiempo total de 6 horas. En este punto, la conversión aumentó hasta 72%, dando a entender que **C3** actúa como un catalizador molecular real.

¹⁶³ G. M. Whitesides, M. Hackett, R. L. Brainard, J.-P. P. M. Lavalleye, A. F. Sowinski, A. N. Izumi, S. S. Moore, D. W. Brown y E. M. Staud, *Organometallics*, 1985, **4**, 1819-1830.

III.4.5. Resumen de las pruebas catalíticas

En resumen, tres reacciones diferentes se han observado en función del sistema catalítico empleado (figura III.48). La reacción de Suzuki-Miyaura se lleva a cabo con los complejos moleculares de paladio que contienen los ligandos **L1-L4**. La misma reacción también se observa con las nanopartículas de paladio estabilizadas con estos ligandos, pero solo cuando se utiliza 4-yodotolueno como sustrato (literal a, figura III.48). Una reacción secundaria, la deshalogenación del sustrato, se observa en todos los casos (literal b, figura III.48). Por último, el homoacoplamiento C-C entre dos moléculas de bromoarenos se observa con los catalizadores coloidales **N1-N4** (literal c, figura III.48).

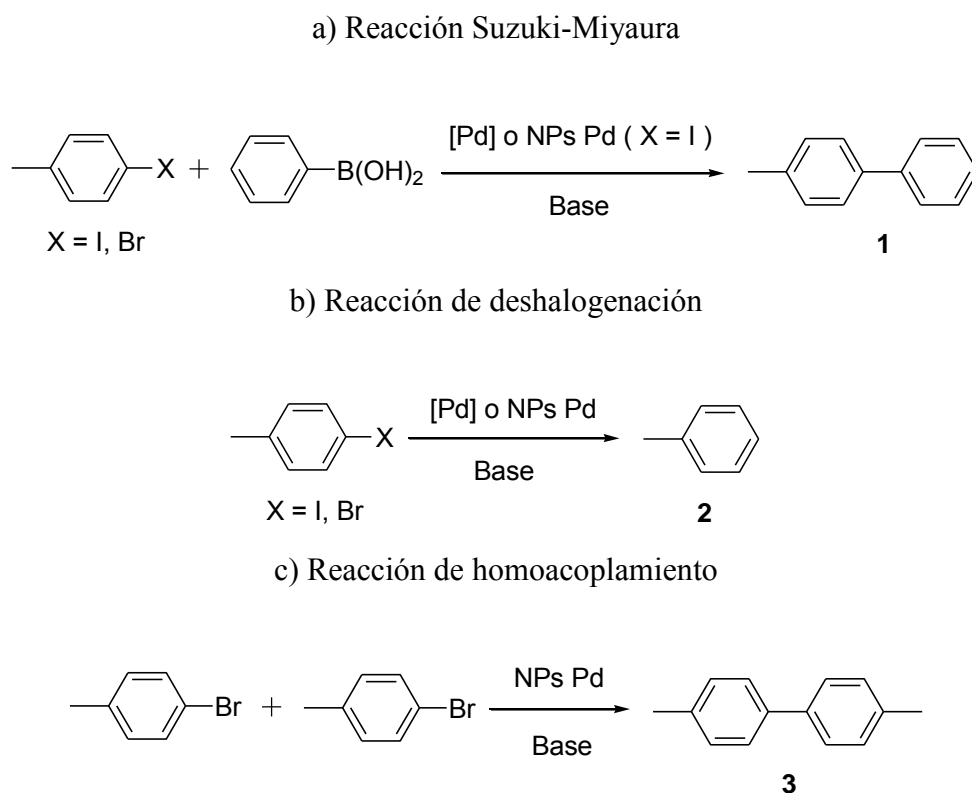


Figura III.48. Reacciones observadas con los sistemas catalíticos ensayados.

La diferente quimioselectividad observada para la reacción con bromoarenos entre los sistemas moleculares y coloidales parece confirmar la naturaleza heterogénea de las especies catalíticas coloidales (nanopartículas de paladio estabilizadas con ligandos pirazólicos).

III.5. CONCLUSIONES

Se han sintetizado 3 nuevos ligandos pirazólicos híbridos 1,3,5-sustituídos: 3,5-dimetil-1-[2-(octiloxi)etil]-1H-pirazol (**L1**), 3,5-dimetil-1-[2-(octiltio)etil]-1H-pirazol (**L2**) y 3,5-dimetil-1-[2-(octilamino)etil]-1H-pirazol (**L3**). Estos ligandos contienen grupos dadores adicionales al nitrógeno azina del anillo pirazólico, O-éter (**L1**), S-tioéter (**L2**) o N-amina (**L3**).

Además, se ha sintetizado un ligando pirazólico híbrido descrito previamente en la literatura, 3,5-dimetil-1-[2-(dioctilamino)etil]-1H-pirazol (**L4**). Este ligando, al igual que **L3**, posee dos grupos dadores: el nitrógeno azina del anillo pirazólico y el nitrógeno amínico.

Los ligandos obtenidos se han caracterizado por técnicas de análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia de resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas.

Los ligandos **L1-L4** estabilizan nanopartículas de paladio(0) mediante la aproximación organometálica utilizando como precursor $[Pd_2(dba)_3]$ en THF. Las nanopartículas obtenidas se han caracterizado por técnicas de microscopía electrónica de transmisión y barrido (*TEM* y *SEM*), *dynamic light scattering (DLS)*, *wide angle X-ray scattering (WAXS)*, espectroscopia de infrarrojo y se ha determinado la estequiometría de las nanopartículas Pd/L.

Se han obtenido partículas de tamaños medios entre 2.7 y 5.7 nm. Con los ligandos **L2** y **L3** se obtienen partículas aisladas. Con los ligandos **L1** y **L4** (excepto cuando se utiliza una relación ligando/metal de 2.0) se obtienen superestructuras (agregados de partículas). La obtención de partículas aisladas posiblemente es debida a la coordinación tanto del nitrógeno azina del anillo pirazólico como del átomo de azufre (grupo tioéter, **L2**) ó átomo de nitrógeno (grupo amina, **L3**). Como demuestran los estudios de coordinación, estos ligandos presentan las mejores propiedades coordinativas hacia el paladio. Los estudios de *HR-TEM* y *WAXS* demuestran que la estructura cristalina de las nanopartículas **N1-N4** es cúbica centrada en las caras (*fcc*) como en el paladio masivo. Las bandas más significativas de los espectros de infrarrojo

de las nanopartículas son muy similares a las del ligando libre, lo que demuestra que los ligandos no se han modificado al estabilizar las partículas. La síntesis de las nanopartículas es totalmente reproducible.

Se ha estudiado la reactividad de los ligandos **L1-L3** con Pd(II) utilizando como reactivo de partida $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$. Se han obtenido los complejos $[\text{PdCl}_2(\text{L1})_2]$ y $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{L2-L3}$). La reactividad del ligando **L4** con este precursor ha sido descrita previamente en la literatura. Los complejos obtenidos se han caracterizado por técnicas de análisis elemental, conductividad, espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia de resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas y se han determinado sus estructuras cristalinas por difracción de rayos X de monocristal.

El complejo **C1** presenta dos isómeros en solución: los conformeros *syn* y *anti* del complejo *trans*- $[\text{Pd}(\text{L1})_2\text{Cl}_2]$, donde dos ligandos **L1** se coordinan al centro metálico a través de uno de los nitrógenos del anillo pirazólico. Los grupos éter de ambos ligandos se encuentran descoordinados.

En el complejo **C2**, el ligando se encuentra quelatado al centro metálico a través de un nitrógeno pirazólico y un grupo tioéter. Se han observado procesos fluxionales en solución para este complejo, que pueden ser debidos a la rotación del enlace Pd-S que provocaría el *flipping* de la cadena $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ o a la inversión de la configuración del átomo de azufre.

El ligando **L3** también se encuentra quelatado al centro metálico, en este caso a través de un nitrógeno pirazólico y el nitrógeno amínico.

A bajas temperaturas para el ligando **L2** y a temperatura ambiente para el ligando **L3**, la quelatación de los ligandos al centro metálico imponen una rigidez que provoca que aparezcan señales en los espectros de RMN de ^1H (cuatro grupos de señales, que en algunos casos aparecen como bandas poco definidas) asociadas cada una de ellas a un hidrógeno de la cadena $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}$, **C2**; $\text{X} = \text{N}$, **C3**).

Se han estudiado las propiedades catalíticas de los complejos moleculares y las nanopartículas sintetizados en este capítulo. En este caso, se han estudiado reacciones de acoplamiento C-C.

La primera reacción catalítica que se ha observado es la de Suzuki-Miyaura, utilizando como sustratos 4-bromotolueno o 4-yodotolueno y ácido fenilborónico. Esta reacción se ha observado para los complejos moleculares de paladio que contienen los ligandos **L1-L4** y para las nanopartículas de paladio estabilizadas con estos ligandos, pero en este caso solo cuando se utiliza 4-yodotolueno como sustrato (literal a, figura III.49).

La segunda reacción observada es la deshalogenación del halogenoderivado, la cual se da en todos los casos (literal b, figura III.49).

Por último, el homoacoplamiento C-C entre dos moléculas de bromoarenos se observa con los catalizadores coloidales (literal c, figura III.49).

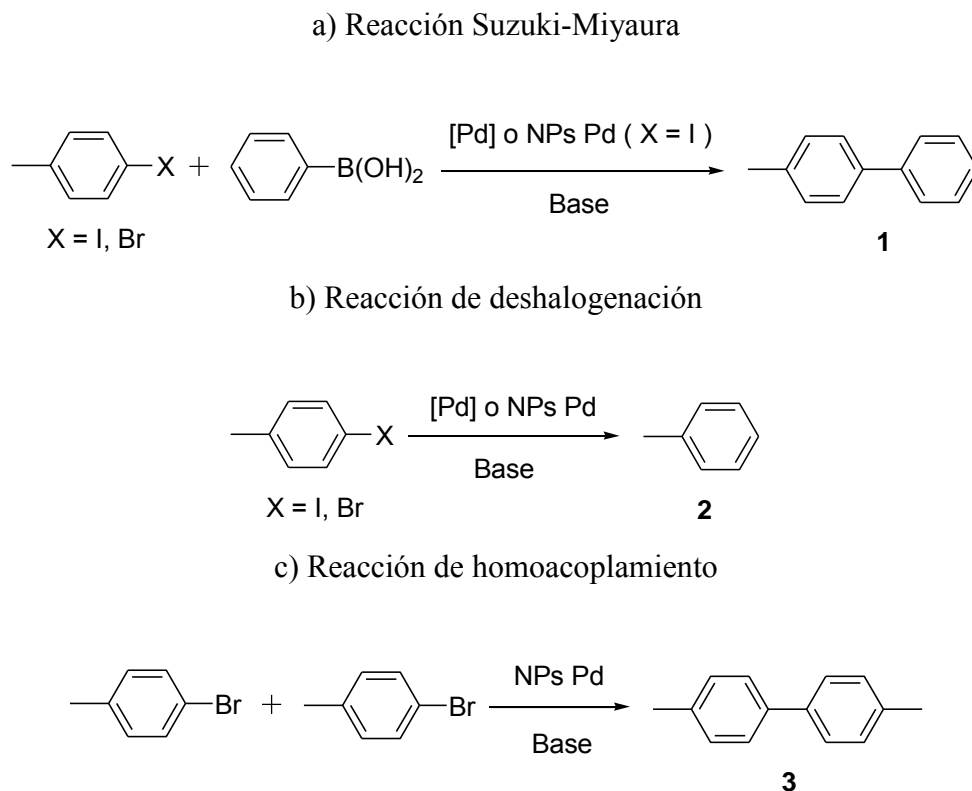
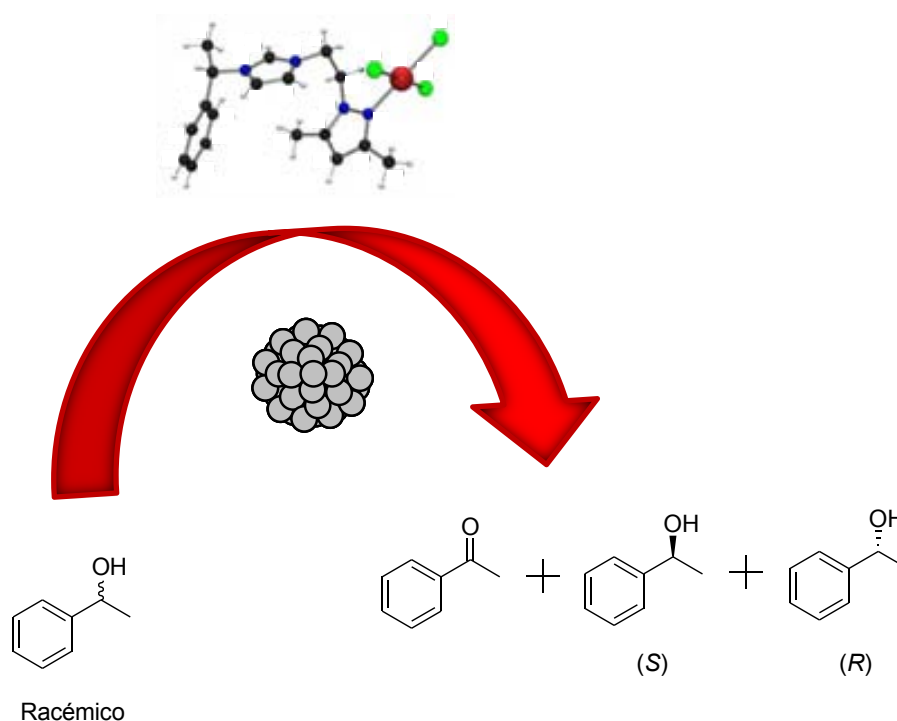


Figura III.49. Reacciones observadas con los sistemas catalíticos ensayados.

CAPÍTULO IV

SÍNTESIS DE COMPLEJOS Y ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PALADIO CON CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS Y SU APLICACIÓN EN LA OXIDACIÓN CINÉTICA RESOLUTIVA DE ALCOHOLES SECUNDARIOS



IV.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS L5-L6

IV.1.1. Presentación de los ligandos

Se han sintetizado y caracterizado dos ligandos quirales del tipo carbeno N-heterocíclico (*NHC*, de sus siglas en inglés, *N-heterocyclic carbene*). El ligando (S)-Pz-*NHC* (cloruro de 1-[2-(-3,5-dimetilpirazol-1-il)etil]-3-((S)-1-feniletil)-3H-imidazol-1-io, **L5**), sintetizado y caracterizado por primera vez en esta memoria, posee el anillo pirazol con grupos metilo en las posiciones 3 y 5 y en la posición 1, se encuentra sustituido con una cadena alquílica que posee una sal de imidazolio (figura IV.1). El segundo ligando, descrito previamente en la bibliografía, (S)-bis-*NHC* (diyoduro de (S)-1,1'-1,1'-binaftil)-3,3'-dimetildibencimidazolio, **L6**),¹⁶⁴ no posee el anillo pirazólico y corresponde a una sal quiral de bisbencimidazolio con dos unidades *NHC* (figura IV.1). Al igual que con los ligandos pirazólicos presentados en el capítulo III, estos ligandos se han utilizado como agentes estabilizantes en la síntesis de nanopartículas y en la formación de complejos de paladio.

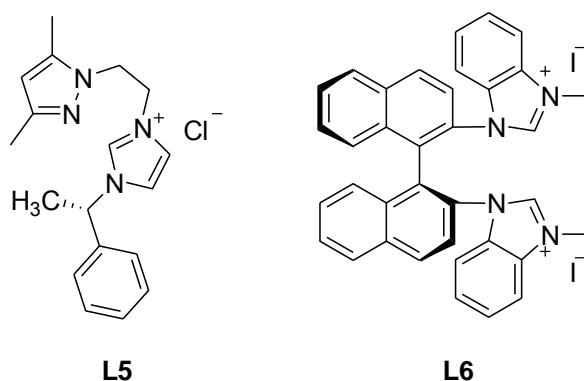


Figura IV.1. Ligandos del tipo *NHC*, ligando (S)-Pz-*NHC* (**L5**) y ligando (S)-bis-*NHC* (**L6**).

Se ha desprotonado el ligando (S)-Pz-*NHC* **L5** mediante el uso de hidruro de sodio/ter-butóxido de potasio obteniendo el carbeno N-heterocíclico libre **L5'** (figura IV.2). El carbeno libre **L5'** se ha utilizado como agente estabilizante en la síntesis de nanopartículas. La desprotonación del ligando **L6** con hidruro de sodio/ter-butóxido de potasio, ter-butóxido de potasio u óxido de plata(I) no ha sido posible ya que se

¹⁶⁴ W.-L. Duan, M. Shi y G.-B. Rong, *Chem. Comm.*, 2003, **23**, 2916-2917.

descompone en el transcurso de la reacción. La obtención de productos no deseados en el proceso de desprotonación de *NHC* ha sido reportada anteriormente.¹⁶⁵

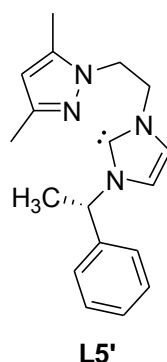


Figura IV.2. Ligando (S)-Pz-*NHC* desprotonado, carbeno N-heterocíclico libre (**L5'**).

IV.1.2. Síntesis de los ligandos

La síntesis del ligando (S)-Pz-*NHC* (**L5**) se presenta en la figura IV.3. La síntesis consiste en la reacción de 1-(2-cloroetil)-3,5-dimetil-1H-pirazol³¹ con 1-(S)-(feniletíl)imidazol¹⁶⁶ a 120°C durante 64 horas con agitación vigorosa (sin disolvente).

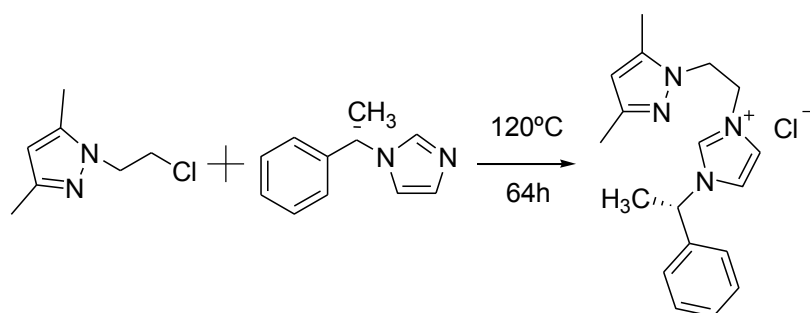


Figura IV.3. Esquema sintético para la obtención del ligando (S)-Pz-*NHC* (**L5**).

La síntesis del carbeno N-heterocíclico libre (**L5'**) se presenta en la figura IV.4. La síntesis consiste en la reacción en diclorometano del cloruro de 1-[2-(3,5-dimetilpirazol-1-il)etil]-3-((S)-1-feniletíl)-3H-imidazol-1-io con una base fuerte (hidruro de sodio) en presencia de una cantidad catalítica de ter-butóxido de potasio

¹⁶⁵ A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall y M. Unverzagt, *Tetrahedron*, 1999, **55**, 14523-14534.

¹⁶⁶ (a) E. J. Kim, S. Y. Ko y E. K. Dziadulewicz, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 631-633.

durante la noche a temperatura ambiente con agitación vigorosa. La síntesis y manipulación del carbeno libre se ha realizado bajo atmósfera de argón en una caja seca.

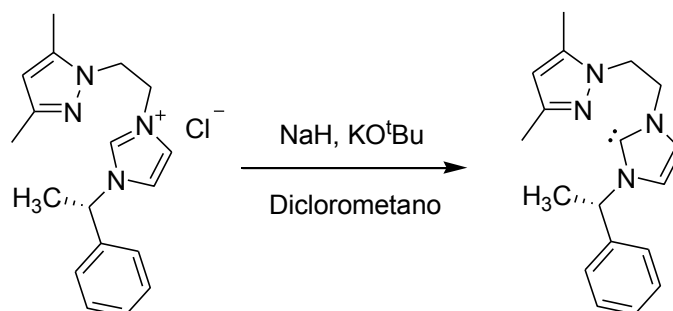


Figura IV.4. Esquema sintético para la obtención del carbeno N-heterocíclico libre (**L5'**).

La síntesis del ligando (S)-bis-NHC (**L6**) ha sido publicada previamente.¹⁶⁴ El procedimiento para la obtención del intermedio **3** ha sido modificado y es por este motivo que se presenta el esquema sintético (figura IV.5). En atmósfera de nitrógeno, el reactivo de partida (S)-1,1'-binaftalenil-2,2'-diamina (**S**)-**1** se acopla con 1-bromo-2-nitrobenceno, reacción catalizada por $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ y bis(2-difenilfosfinofenil)éter (DPE-phos) utilizando como base Cs_2CO_3 . La reacción se lleva a cabo en tolueno anhidro bajo reflujo a 80°C durante 48 horas, obteniéndose el intermedio **2**. La reducción de **2** con estaño y ácido clorhídrico en EtOH/ EtOAc bajo reflujo a 100°C durante 1 hora permite obtener el intermedio **3**. La posterior ciclación del intermedio **3** con ortoformiato de trietilo catalizada con ácido p-toluenosulfónico (TsOH) bajo reflujo a 100°C durante 24 horas permite obtener el intermedio **4**. La cuaternización de los anillos de bencimidazol del intermedio **4** con yoduro de metilo bajo reflujo a 90°C durante 5 horas permite obtener la sal de dibencimidazol correspondiente (**L6**).

(b) Para 1-(R)-(feniletil)imidazol ver ref. 35.

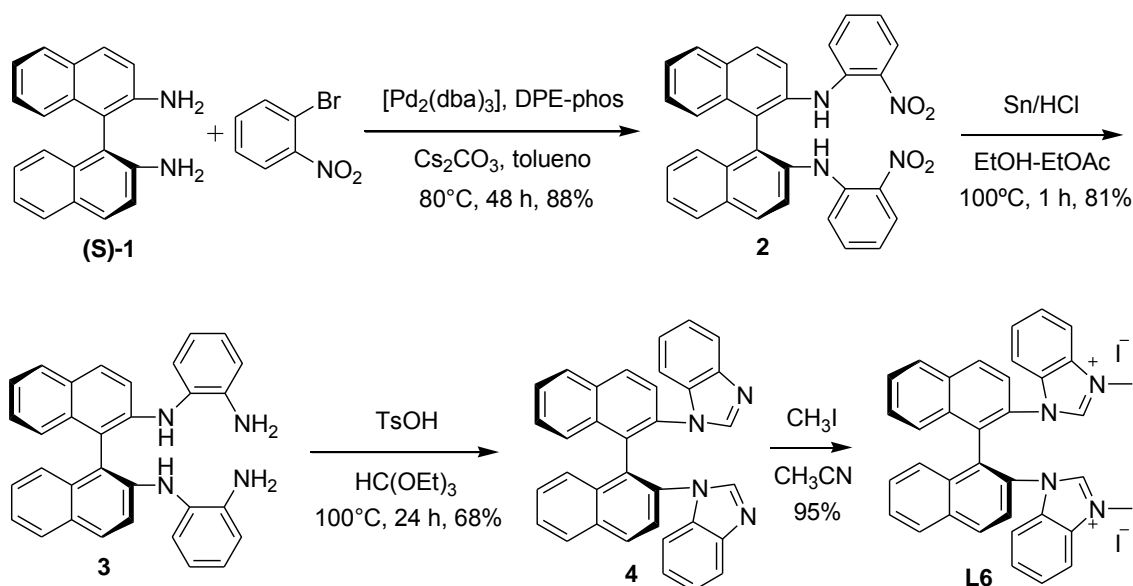


Figura IV.5. Esquema sintético para la obtención del ligando (S)-bis-NHC (L6).

IV.1.3. Caracterización de los ligandos

Los ligandos se han caracterizado por técnicas de análisis elemental, espectroscopia infrarroja, espectroscopia de resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas y resolución de la estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal cuando ha sido posible. Aunque el ligando (S)-bis-NHC (L6) ha sido previamente publicado, solamente había sido caracterizado por espectrometría de masas. En este trabajo se presenta una caracterización más completa e incluso se ha determinado su estructura cristalina.

IV.1.3.1. Análisis elemental

En la tabla IV.1 se presentan los análisis elementales de los ligandos L5-L6 junto con los porcentajes teóricos.

		%C	%H	%N
L5	<i>Teórico</i>	61.97	7.22	16.06
$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	<i>Experimental</i>	61.80	7.49	15.94
L6	<i>Teórico</i>	54.84	3.84	7.11
$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{I}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	<i>Experimental</i>	54.91	3.76	6.95

Tabla IV.1. Análisis elementales de los ligandos L5-L6.

Los resultados de los análisis elementales confirman la obtención de los ligandos.

IV.1.3.2. Espectroscopia de infrarrojo

En la tabla IV.2 se presentan las bandas más significativas, el número de onda en que aparecen y la asignación de los espectros de los ligandos **L5-L6**. A modo de ejemplo, en la figura IV.6 se presenta el espectro infrarrojo del ligando **L5**. Los espectros infrarrojos de los ligandos se encuentran en el anexo I.

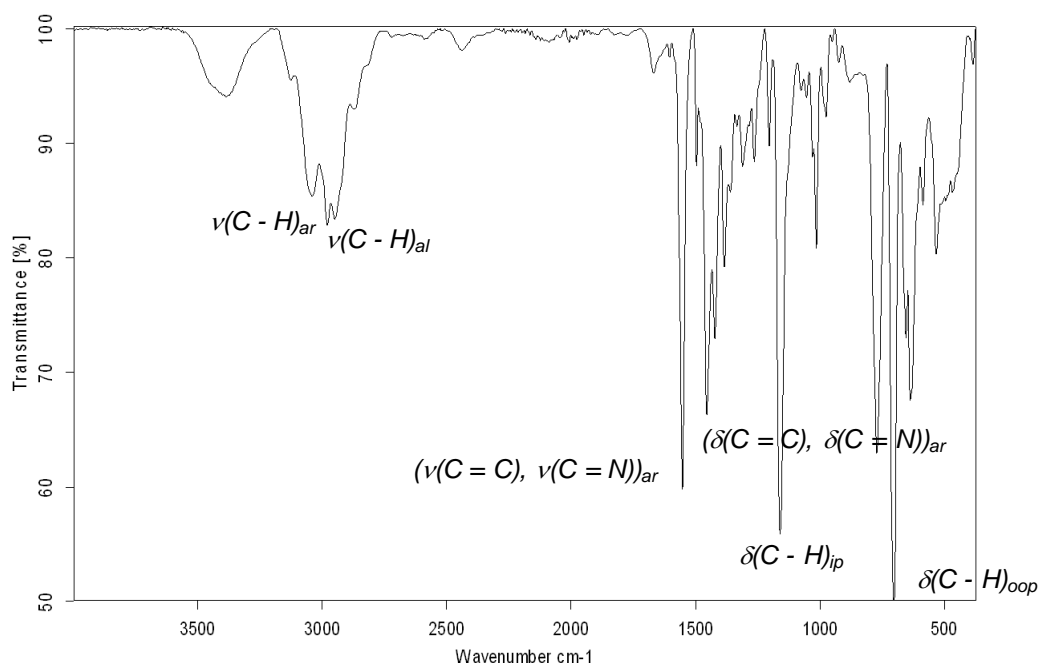


Figura IV.6. Espectro infrarrojo del ligando **L5**.

Algunas de las bandas más significativas en los espectros (tabla IV.2) corresponden a los anillos pirazólico y/o imidazólico. Las vibraciones de tensión ($\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})$)_{ar} aparecen entre 1552 cm^{-1} y 1562 cm^{-1} y las de deformación ($\delta(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N})$)_{ar} aparecen entre 1454 cm^{-1} y 1456 cm^{-1} . Asimismo, cabe destacar las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{al}}$ que aparecen entre 2894 cm^{-1} y 2978 cm^{-1} y $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{ar}}$ que aparecen entre 3033 cm^{-1} y 3040 cm^{-1} . Las vibraciones de deformación en el plano $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{ip}}$, aparecen entre 1015 cm^{-1} y 1160 cm^{-1} y las vibraciones de deformación fuera del plano $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}$ aparecen entre 700 cm^{-1} y 749 cm^{-1} . El espectro de infrarrojo del ligando desprotonado es similar al registrado para el ligando original ya que en el proceso de desprotonación no se dan

cambios significativos en el resto de grupos funcionales. La asignación y la posición de las principales bandas concuerdan con los datos encontrados en la bibliografía.¹⁴⁴

	Posición (cm ⁻¹) / intensidad		
	L5	L5'	L6
$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	3040/d	3033/d	—
$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$	2978/d	2960/d	2894/d
$(\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$	1552/m	1552/m	1562/m
$(\delta(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$	1455/m	1454/m	1456/m
$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$	1160/f	1015/f	1109/m
$\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$	703/f	700/f	749/f

Tabla IV.2. Bandas más significativas de los espectros infrarrojos de los ligandos **L5**-**L6**. f = banda intensa, m = banda de intensidad media, d = banda poco intensa.

IV.1.3.3. Espectroscopia de RMN

Los espectros de RMN de la familia de ligandos **L5** han sido registrados en CDCl₃ a temperatura ambiente y se encuentran en el anexo I. Las señales se han asignado según la numeración de la figura IV.7.

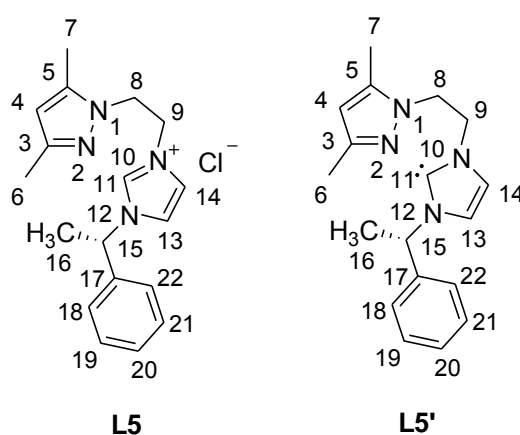


Figura IV.7. Numeración seguida en la asignación de señales en la espectroscopia de RMN de la familia de ligandos **L5**.

Los espectros de RMN del ligando **L6** han sido registrados a temperatura variable; se ha utilizado CDCl₃ para registrar los espectros a temperaturas inferiores a la

temperatura ambiente y se ha utilizado d-DMSO para registrar los espectros a temperaturas superiores a la temperatura ambiente. Estos espectros se encuentran en el anexo I.

IV.1.3.3.1. Espectroscopia de RMN de ^1H

En la tabla IV.3 se presenta la asignación de las señales del espectro de RMN de ^1H de la familia de ligandos **L5** junto con la integración y las correspondientes constantes de acoplamiento.

$H_{\text{Núm}}$	$\delta(\text{ppm}) / \text{integral} / J (\text{Hz})$	
	L5	L5'
H_4	5.61s/1H	5.71s/1H
H_6, H_7	1.89s/3H 2.06s/3H	2.00s/3H 2.16s/3H
H_8	4.87ba/2H	5.01t/2H/ $^3J_{9-8} = 5.0\text{Hz}$
H_9	4.44ba/2H	4.55t/2H/ $^3J_{8-9} = 5.0\text{Hz}$
H_{11}	10.32s/1H	—
H_{13}, H_{14}	7.00ba/1H 7.23ba/1H	6.77 d/1H 6.90 d/1H $^3J = 2.0\text{Hz}$
H_{15}	5.76c/1H/ $^3J_{16-15} = 7.0\text{Hz}$	5.65c/1H/ $^3J_{16-15} = 7.0\text{Hz}$
H_{16}	1.92ba/3H	2.02d/3H/ $^3J_{15-16} = 7.0\text{Hz}$
$H_{18}\text{-}H_{22}$	7.30ba/5H	7.31-7.42 2m/5H

Tabla IV.3. Asignación de las señales del espectro de RMN de ^1H de la familia de ligandos **L5** (CDCl_3 , 360 MHz (**L5**), 400 MHz (**L5'**), 298K).

En el espectro de RMN de ^1H del ligando **L5** se observan cinco zonas claramente diferenciadas. A campos muy bajos aparece el hidrógeno carbénico, luego aparecen los hidrógenos fenílicos y los hidrógenos imidazólicos y posteriormente aparecen el hidrógeno pirazólico y el hidrógeno H_{15} . En una zona intermedia se encuentran los hidrógenos de la cadena CH_2CH_2 unida directamente al nitrógeno pirazólico (H_8 y H_9) y

a campos altos, aparecen los hidrógenos de los grupos metilo de las posiciones 3 y 5 del anillo pirazólico y el metilo de la posición 16.

La señal del hidrógeno carbénico H_{11} corresponde a un singulete con desplazamiento químico de 10.32 ppm. Esta señal no aparece en el ligando de protonado, resultado consistente con la desprotonación del grupo imidazolio en el carbeno $L5'$. En la figura IV.8 se han apilado los espectros de RMN de 1H de la familia de ligandos $L5$. Se ha resaltado la presencia de la señal del hidrógeno carbénico en el ligando $L5$ y su ausencia en el carbeno libre $L5'$. Además, se puede observar, para $L5'$, el desplazamiento de las señales de los hidrógenos imidazólicos H_{13} y H_{14} y del hidrógeno H_{15} a campos más altos debido al aumento de la densidad de carga en el anillo imidazólico ocasionada por la desprotonación.

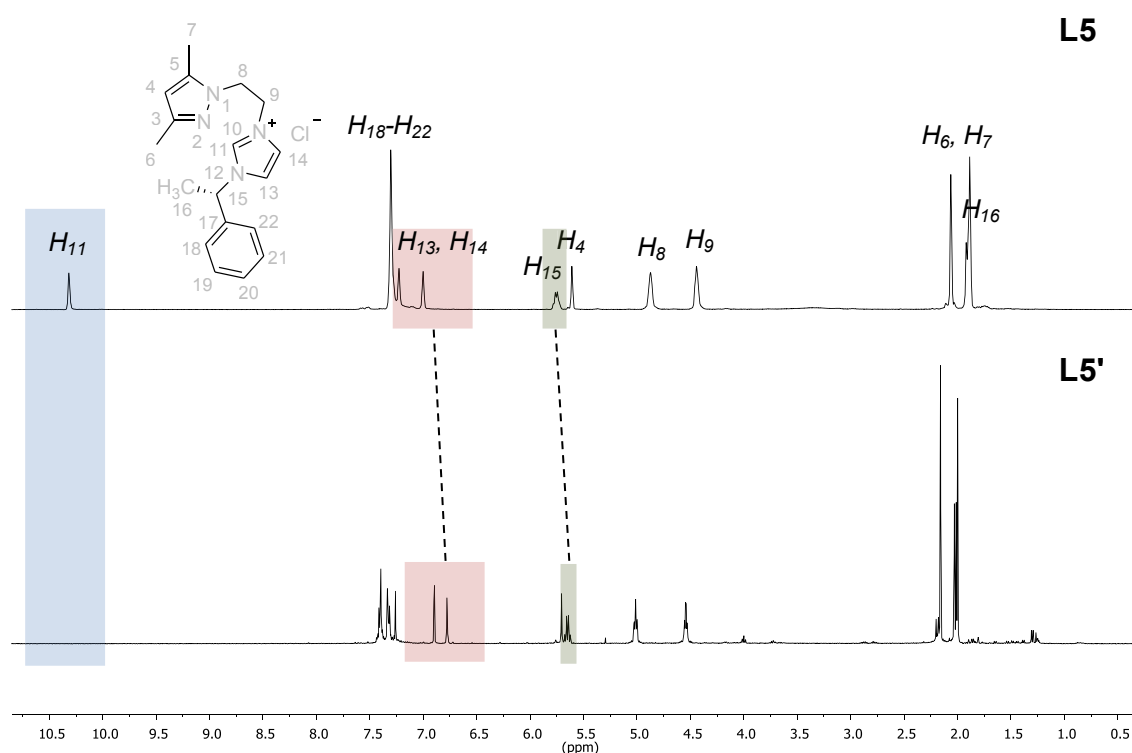


Figura IV.8. Espectros apilados de RMN de 1H de la familia de ligandos $L5$ ($CDCl_3$, 360 MHz ($L5$), 400 MHz ($L5'$), 298K).

En la tabla IV.4 se presenta la asignación de las señales del espectro de RMN de 1H del ligando $L6$ junto con su integración, tanto en $CDCl_3$ (238K) como en $DMSO-d_6$ (373K).

<i>H</i>	δ (ppm) / integral / J (Hz)	
	L6 (CDCl ₃ /400MHz/238K)	L6 (DMSO-d ₆ /360 MHz/373K)
CH₃	3.69, 3.93 2s (isom. 2) 4.06ba/6H (isom. 1) 65%/35%, isom. 1/isom. 2	3.87s/6H
H_{Ar}	6.21-6.23m, 6.62-6.68m 6.88-6.90m, 6.95-6.99m 7.23-7.25m, 7.37-7.48m 7.56-7.67m, 7.70-7.86m 7.95-7.97m, 8.01-8.05m 8.10-8.18m, 8.25-8.32m 20H isom. 1/isom. 2 65%/35%, isom. 1/isom. 2	6.92ba/2H 7.24ba/2H 7.36ba/2H 7.55-7.63m/4H 7.77-7.83m/4H 7.89 ba/2H 8.28 ba/2H 8.44 ba/2H
NCHN	8.53, 8.71 2s (isom. 2) 10.27 s/2H (isom. 1) 65%/35%, isom. 1/isom. 2	8.96s/2H

Tabla IV.4. Asignación de las señales del espectro de RMN de ¹H del ligando L6.

En los espectros de RMN de ¹H se observan tres zonas claramente diferenciadas. A campos muy bajos aparecen los hidrógenos carbénicos, en una zona intermedia se encuentran los hidrógenos aromáticos y a campos altos, aparecen los hidrógenos de los sustituyentes metílicos. La señal del hidrógeno carbénico NCHN corresponde a un singulete con desplazamiento químico que se encuentra entre 8.53 y 10.27 ppm (dependiendo del solvente deuterado utilizado).

A temperatura ambiente aparecen señales anchas y difícilmente asignables. La aparición de estas bandas anchas puede explicarse por la existencia de equilibrios dinámicos conformacionales en solución. Para poder estudiar estos equilibrios, se han registrado experimentos de RMN de ¹H del ligando L6 a temperatura variable entre 298K y 373K utilizando DMSO-d₆ como disolvente y entre 228K y 298K utilizando CDCl₃ como disolvente. En las figuras IV.9 y IV.10 se presentan los espectros de RMN de ¹H a temperatura variable del ligando L6. Conforme se disminuye la temperatura (CDCl₃, figura IV.10) las señales se desdoblan debido a la lenta interconversión en la escala del tiempo de adquisición de RMN de los estados conformacionales (la interconversión entre los dos estados conformacionales se llevaría a cabo a través de una rotación

parcial alrededor del enlace C-C entre los dos grupos naftilo).¹⁶⁷ Estos experimentos a bajas temperaturas permiten observar los dos confórmeros con una proporción de 65/35. Conforme se incrementa la temperatura (DMSO-d₆, figura IV.9), las señales se definen sin desdoblarse, en este caso la rotación es demasiado rápida, observándose una sola molécula, especie promediada de los dos confórmeros en equilibrio. La integración de las señales del espectro de RMN de ¹H a 373K en DMSO-d₆ se ajusta al número de hidrógenos presentes en el ligando L6.

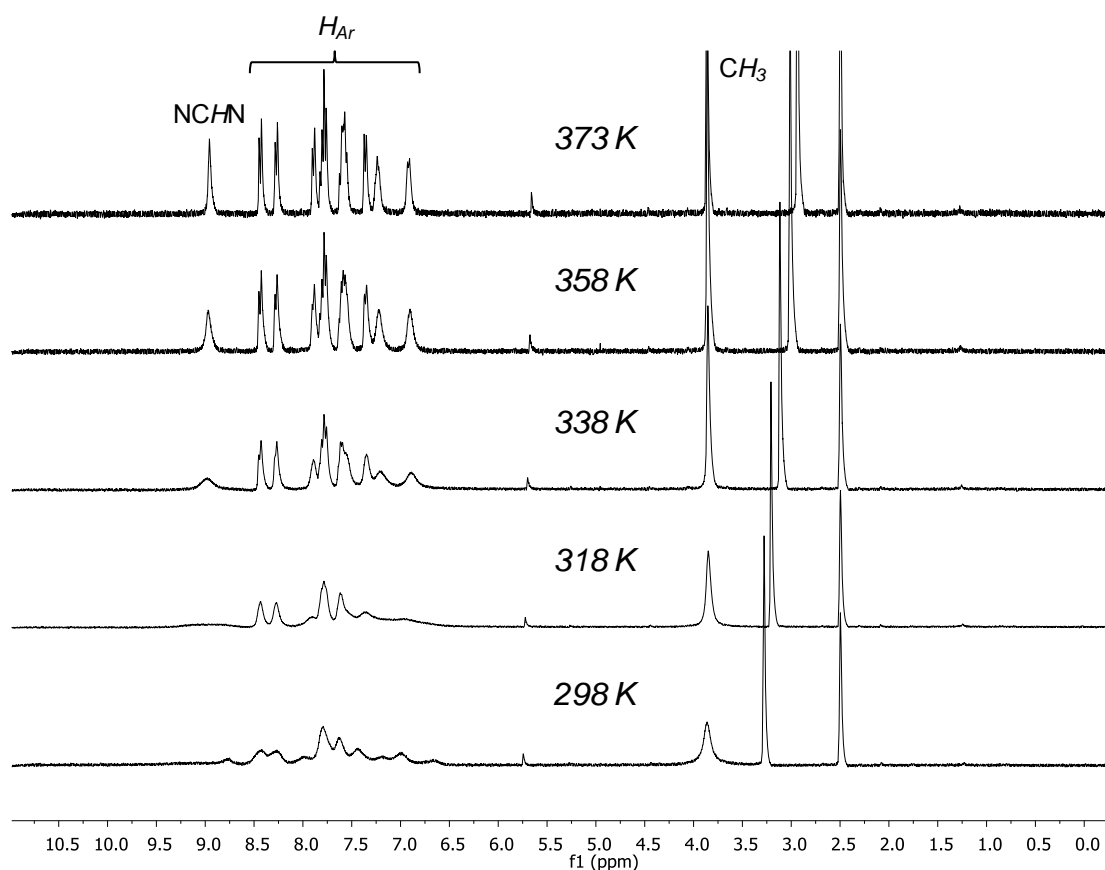


Figura IV.9. Espectros de RMN de ¹H a temperatura variable del ligando L6 (DMSO-d₆, 360 MHz).

¹⁶⁷ V. A. Potemkin, V. A. Maksakov y V. S. Korenev, *J. Struct. Chem.*, 2005, **46**, 43-48.

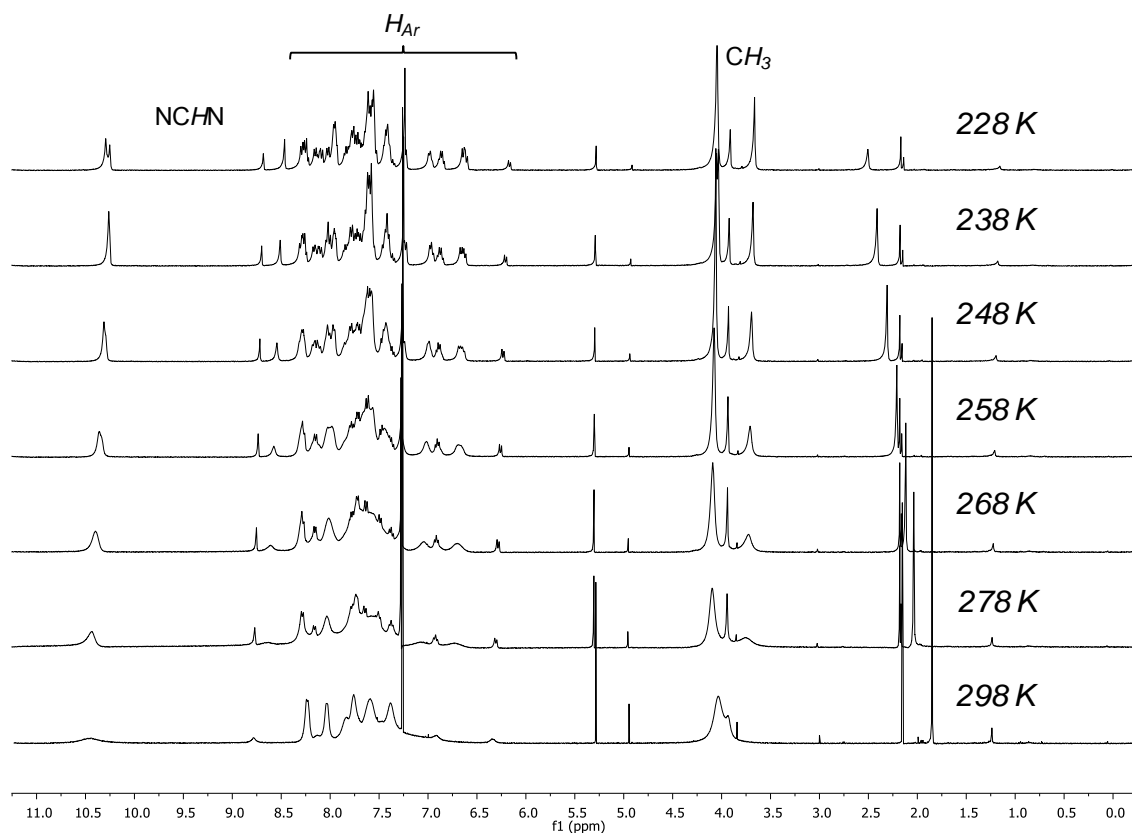


Figura IV.10. Espectros de RMN de ^1H a temperatura variable del ligando **L6** (CDCl_3 , 400 MHz).

IV.1.3.3.2. Espectroscopia de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, HSQC y COSY

En la tabla IV.5 se presenta la asignación de las señales de los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la familia de ligandos **L5**. A modo de ejemplo, en la figura IV.11 se presenta el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligando **L5** y los espectros bidimensionales *HSQC* y *COSY* utilizados en la asignación de las señales (figuras IV.12 y IV.13).

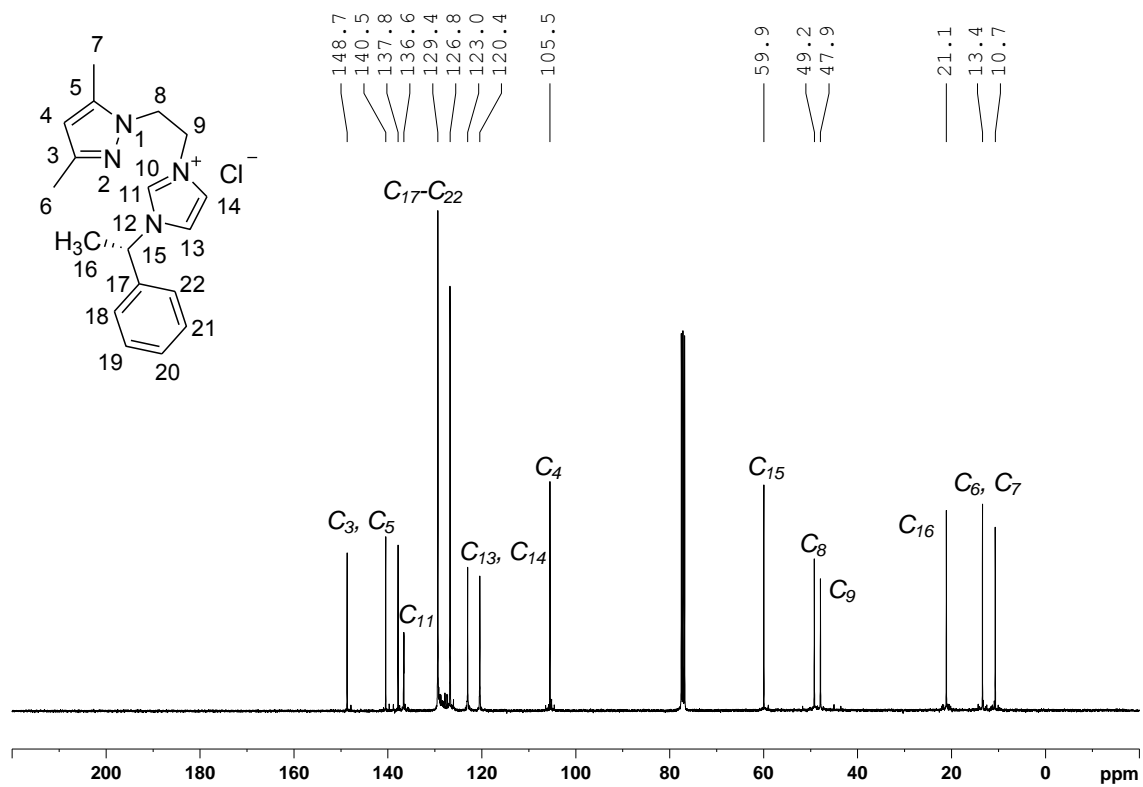


Figura IV.11. Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de L5 (CDCl₃, 91 MHz, 298K).

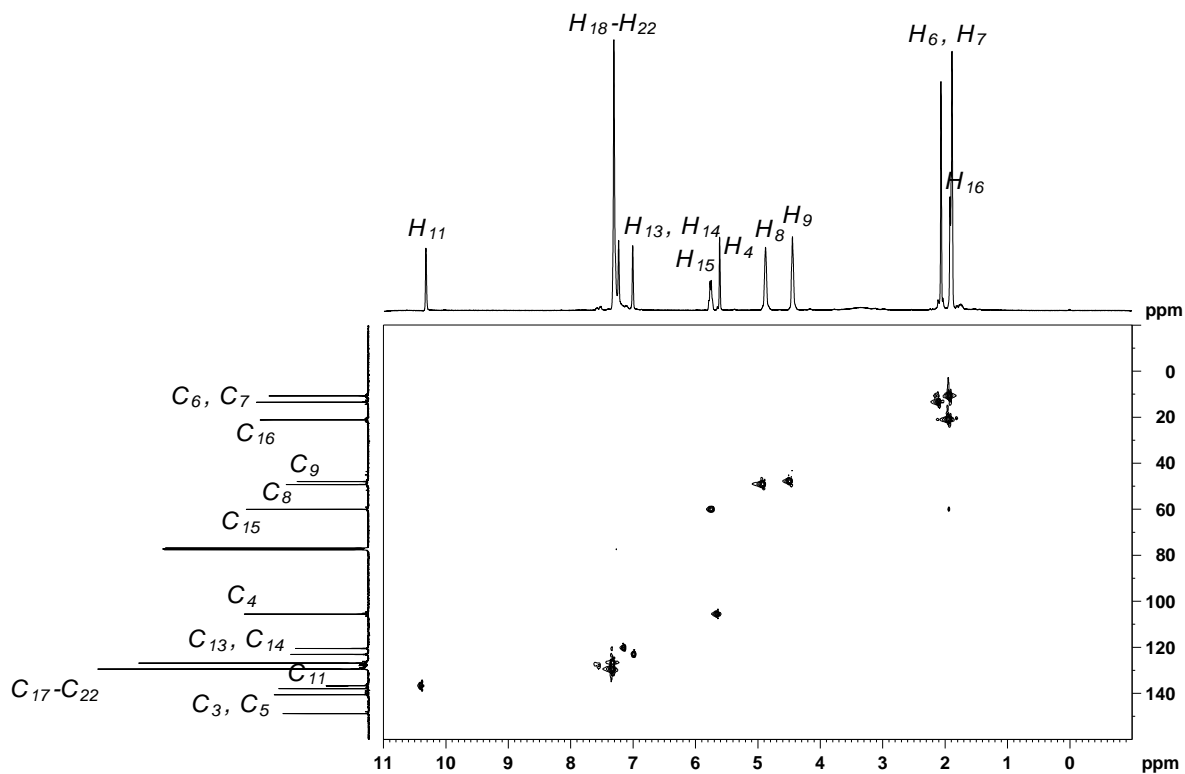


Figura IV.12. Espectro HSQC de L5 (CDCl₃, 360 MHz, 298K).

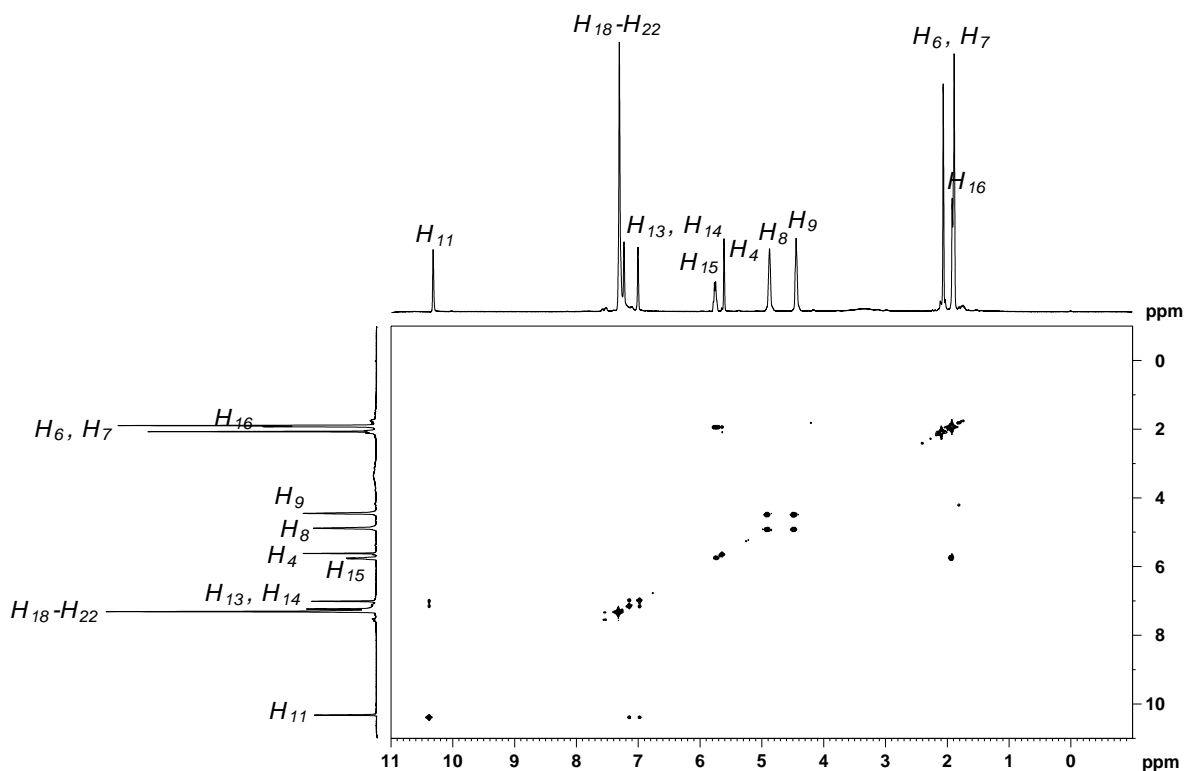


Figura IV.13. Espectro *COSY* de **L5** (CDCl_3 , 360 MHz, 298K).

En la asignación de las señales se utilizaron los espectros bidimensionales *HSQC* y *COSY* (ver anexo I). En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan cinco zonas claramente diferenciadas. A campos muy bajos, aparecen los carbonos pirazólicos C_3 , C_5 y el carbono carbénico C_{11} , luego aparecen los carbonos fenílicos e imidazólicos y posteriormente aparece el carbeno pirazólico C_4 . En una zona intermedia se encuentran los carbonos de la cadena alquílica unida directamente al nitrógeno pirazólico C_8 y C_9 y el carbono C_{15} y a campos altos aparecen los carbonos de los sustituyentes en las posiciones 3 y 5 del anillo pirazólico y el carbono C_{16} . La señal del carbono carbénico C_{11} no es observada para el carbeno desprotonado. Se trata de una señal de poca intensidad que aparece a campos muy bajos. Para compuestos similares al carbeno N-heterocíclico libre (**L5'**) esta señal aparece próxima a 215 ppm.⁸⁴

$C_{Núm}$	δ (ppm)	
	L5	L5'
C_3, C_5	140.5, 148.7	140.5, 148.8
C_4	105.5	105.6
C_6, C_7	10.7, 13.4	10.7, 13.5
C_8	49.2	49.2
C_9	47.9	48.0
C_{11}	136.6	No observada
C_{13}, C_{14}	120.4, 123.0	120.4, 123.0
C_{15}	59.9	60.2
C_{16}	21.1	21.2
$C_{17}-C_{22}$	126.8, 129.4, 137.8	126.8, 129.5, 137.8

Tabla IV.5. Asignación de las señales de los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la familia de ligandos **L5** (CDCl_3 , 91 MHz (**L5**), 101 MHz (**L5'**), 298K).

En la tabla IV.6 se presenta la asignación de las señales de los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligando **L6**.

C	δ (ppm)	
	L6 (CDCl_3 /101MHz/238K)	L6 (DMSO-d_6 /91 MHz/373K)
CH_3	34.4, 35.7, 36.2 isom. 1/isom. 2	33.0
C_{Ar}	110.6, 111.0, 112.8, 113.0, 113.7, 116.9, 123.3, 123.6, 125.3, 126.5, 126.7, 127.1, 127.3, 127.8, 128.0, 128.5, 128.8, 129.0, 129.2, 129.3, 129.4, 130.4, 130.5, 130.7, 130.9, 131.2, 131.4, 131.6, 131.8, 132.2, 132.8, 133.2, 133.4, 133.6 isom. 1/isom. 2	111.8, 113.5, 123.8, 126.0, 126.6, 127.0, 128.1, 128.5, 129.1, 130.8, 131.8, 132.4, 133.0
NCHN	140.1, 140.6, 141.4 isom. 1/isom. 2	141.3

Tabla IV.6. Asignación de las señales de los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligando **L6**.

En la asignación de las señales se utilizaron los espectros bidimensionales *HSQC* y *COSY* (ver anexo I). En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan tres zonas claramente diferenciadas. A campos muy bajos aparece el carbono carbénico, en una zona intermedia se encuentran los carbonos aromáticos y a campos altos, aparecen los carbonos de los sustituyentes metílicos. Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ presentan similitud con los obtenidos en la espectroscopia de RMN de ^1H . Conforme se disminuye la temperatura las señales se desdoblan debido a la lenta interconversión de los dos estados conformacionales y al incrementar la temperatura, las señales se definen.

La asignación y la posición de las principales señales tanto de la RMN de ^1H como de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ concuerdan con los datos encontrados en la bibliografía para ligandos *NHC* similares.^{31, 168}

IV.1.3.4. Espectrometría de masas

En la tabla IV.7 se presentan los picos más representativos de los espectros de masas de los ligandos **L5-L6**. A modo de ejemplo, en la figura IV.14 se presenta el espectro de masas del ligando **L5** junto con el resultado de la simulación. Los espectros de masas de los ligandos se encuentran en el anexo I.

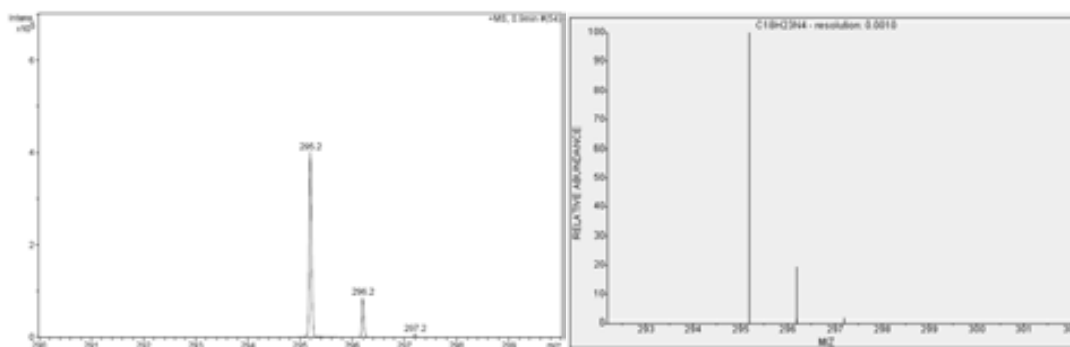


Figura IV.14. Espectro de masas de **L5**. Resultado experimental (izquierda) y espectro simulado (derecha).

¹⁶⁸ R. A. Haque, M. A. Iqbal, S. Budagumpi, M. B. K hadeer Ahmed, A. M. S. Abdul Majid y N. Hasanudin, *Appl. Organometal. Chem.*, 2013, **27**, 214-223.

	m/z	Abundancia relativa	Asignación
L5 $C_{18}H_{23}N_4Cl$ (P.M.: 330.9 g/mol)	295.2	100%	$[L5-Cl]^+$
L6 $C_{36}H_{28}N_4I_2$ (P.M.: 770.4 g/mol)	515.2	100%	$[L6-I-HI]^+$
	643.1	41.9%	$[L6-I]^+$

Tabla IV.7. Datos de la espectrometría de masas de los ligandos **L5-L6**.

IV.1.3.5. Determinación de la estructura cristalina del ligando **L6** por difracción de rayos X de monocristal

Se ha determinado por difracción de rayos X de monocristal la estructura cristalina del ligando **L6**. La determinación de la estructura del ligando **L5** no ha sido posible ya que no se obtuvieron monocristales del compuesto.

La estructura del ligando **L6** consiste en cationes $C_{36}H_{28}N_4^{2+}$, aniones ioduro y dos moléculas de metanol, que es el disolvente de cristalización. La estructura del ligando quiral consiste en un S-binaftilo unido a dos cationes bencimidazolio. Dos iones yoduros contrarrestan las dos cargas positivas de estos grupos. La estructura del ligando **L6**, junto con el esquema de numeración (se ha omitido la numeración de gran parte de los átomos del S-binaftilo para mayor claridad), se presenta en la figura IV.15. La estructura del ligando se conserva en solución (experimentos de RMN a temperatura variable). Datos selectos sobre las longitudes y ángulos de enlace así como los datos cristalográficos de la estructura del ligando **L6** se encuentran en las tablas IV.8 y IV.9. Las distancias C-N (C(1) – N(1), C(1) – N(2), C(29) – N(3), C(29) – N(4)) se encuentran en el rango 1.327(6) Å – 1.339(6) Å y la medida de los dos ángulos internos de los anillos del bencimidazol N-C-N (N(1) – C(1) – N(2), N(3) – C(29) – N(4)) tienen el mismo valor de 110.3(4)°. Estas longitudes y ángulos de enlace son comparables a los datos previamente reportados para otras sales de bencimidazolio.^{168, 169}

¹⁶⁹ (a) R. A. Haque, M. A. Iqbal, S. Budagumpi, M. Hemamalini y H.-K. Fun, *Acta Cryst.*, 2012, **E68**, o573.

(b) H. V. Huynh y Y. X. Chew, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**, 1979-1983.

(c) H. V. Huynh, Y. Han, J. H. H. Ho y G. K. Tan, *Organometallics*, 2006, **25**, 3267-3274.

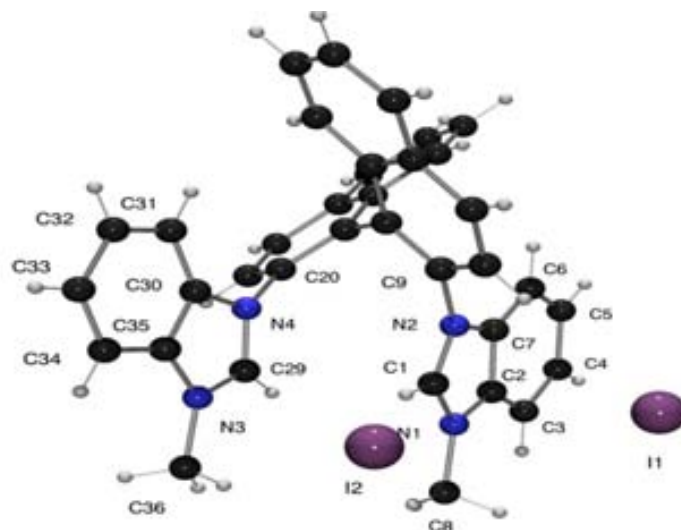


Figura IV.15. Estructura cristalina del ligando **L6**.

L6	
C(8) – N(1)	1.463(7)
C(1) – N(1)	1.327(6)
C(1) – N(2)	1.337(6)
C(9) – N(2)	1.447(5)
C(2) – N(1)	1.400(6)
C(7) – N(2)	1.404(6)
C(2) – C(7)	1.399(6)
C(1) – N(1) – C(8)	124.9(4)
N(1) – C(1) – N(2)	110.3(4)
C(1) – N(2) – C(9)	122.5(4)
C(1) – N(1) – C(2)	108.3(4)
C(7) – C(2) – N(1)	107.0(4)

Tabla IV.8. Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (grados) selectos de la estructura cristalina del ligando **L6**.

L6			
<i>Fórmula Molecular</i>	C ₃₆ H ₂₈ N ₄ I ₂ , 2(CH ₄ O)	<i>D_{calc} (g cm⁻³)</i>	1.558
<i>Peso formula (g/mol)</i>	834.51	<i>μ (mm⁻¹)</i>	1.806
<i>Temperatura (K)</i>	173(2)	<i>F(000)</i>	828
<i>Longitud de onda (Å)</i>	0.71073	<i>Tamaño del cristal (mm³)</i>	0.2x0.08x0.06
<i>Sistema, grupo espacial</i>	Monoclínico, P 1 21 1	<i>Rangos hkl</i>	-12<=h<=12, -17<=k<=17, -16<=l<=16
<i>Dimensiones celda unitaria</i>		<i>Rango 2θ (°)</i>	3.22 a 26.37
<i>a (Å)</i>	10.2280(2)	<i>Reflecciones recogidas/únicas / /[R_{int}]</i>	17240 / 7124 / [R(int)=0.0245]
<i>b (Å)</i>	13.7510(3)	<i>Integridad de θ (θ = 26.37°)</i>	99.8 %
<i>c (Å)</i>	12.9710(4)	<i>Corrección de la absorción</i>	Semi-empírico
<i>α (°)</i>	90	<i>Datos/restricciones / parámetros</i>	7124 / 1 / 421
<i>β (°)</i>	102.843(2)	<i>Bondad del ajuste sobre F²</i>	1.054
<i>γ (°)</i>	90	<i>Índices finales R [I > 2 σ (I)]</i>	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0828
<i>U (Å³)</i>	1778.67(8)	<i>Índices R (todos los datos)</i>	R1 = 0.0395, wR2 = 0.0859
<i>Z</i>	2	<i>Mayor pico de dif. y agujero (e Å⁻³)</i>	1.095 y -0.694

Tabla IV.9. Datos cristalográficos de la estructura del ligando L6.

IV.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE PALADIO ESTABILIZADAS CON LOS LIGANDOS L5, L5' Y L6

IV.2.1. Presentación de las nanopartículas

Se ha estudiado la estabilización de nanopartículas de Pd(0) con los ligandos del tipo *NHC* (**L5**, **L5'** y **L6**). Con la finalidad de evaluar la incidencia del uso de los ligandos desprotonados en la estabilización de las nanopartículas, también se ha utilizado el ligando **L5** desprotonado (**L5'**) en la formación de los coloides. Se ha analizado la influencia del tipo de ligando, la desprotonación del ligando y la relación ligando/metal (de 0.1 a 1.0) sobre la estabilización y el tamaño medio de las partículas.

Las nanopartículas se han preparado, de acuerdo con la aproximación organometálica descrita anteriormente en la introducción general (figura I.23). Las reacciones se han realizado con $[Pd_2(dba)_3]$ (dba = dibencilidenacetona) y las relaciones molares ligando/metal utilizadas tienen valores comprendidos entre 0.1 y 1.0. La diferencia más notable con las reacciones realizadas con los ligandos pirazólicos híbridos **L1-L4** es la utilización de diclorometano como medio de reacción y como solvente de lavado (para eliminar el ligando residual no coordinado con posterioridad a la reacción de formación de las nanopartículas) ya que los ligandos **L5-L6** no son solubles en THF.

IV.2.2. Caracterización de las nanopartículas

Las nanopartículas se han caracterizado por microscopía electrónica de transmisión (*TEM*) y barrido (*SEM*), *dynamic light scattering* (*DLS*), *wide angle X-ray scattering* (*WAXS*), espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia de RMN y se ha determinado la estequiometría de las partículas.

IV.2.2.1. Microscopía electrónica de transmisión (*TEM*)

Todos los ligandos probados (**L5-L6**) son capaces de estabilizar nanopartículas de paladio con relaciones ligando/metal comprendidas entre 0.1 y 1, excepto el ligando protonado (S)-Pz-*NHC* **L5** utilizando una relación ligando/metal de 0.1. En este caso se

obtiene un precipitado negro que correspondería a paladio masivo. Las nanopartículas obtenidas tienen tamaños medios entre 2.1 y 4.7 nm. Con el ligando **L5** y $[\text{L5}]/[\text{Pd}] = 1$ y con el ligando **L5'** y $[\text{L5}']/[\text{Pd}] = 0.5$, se obtienen las nanopartículas de menor tamaño, 2.1(0.9) nm. Con el ligando **L6** y $[\text{L6}]/[\text{Pd}] = 1$ se obtienen las nanopartículas de mayor tamaño en una distribución de tamaño bimodal, 3.5 y 4.7 nm. Asimismo, se han obtenido superestructuras de forma irregular y se ha establecido el rango de su tamaño. No se ha determinado el tamaño medio ya que la longitud característica de cada agregado es diferente debido a las diversas formas adoptadas. En todos los casos se han obtenido superestructuras excepto con el ligando desprotonado (S)-Pz-NHC (**L5'**) para las relaciones $[\text{L5}']/[\text{Pd}]$ comprendidas entre 0.3 y 1, en los que se obtuvieron partículas aisladas.

L	Razón [L]/[Pd]	Nanopartículas d (nm)	Superestructuras (tamaño)
L5	0.1	–	–
L5	0.3	3.0(0.7)	Irregulares 150 - 600 nm
L5	0.5	3.2(0.9)	Irregulares 200 - 600 nm
L5	1.0	2.1(0.9)	Irregulares 250 - 600 nm
L5'	0.1	3.6(0.9)	Irregulares 50 - 250 nm
L5'	0.3	2.4(1.2)	–
L5'	0.5	2.1(0.9)	–
L5'	1.0	2.4(1.2)	–
L6	0.1	3.5(0.9)	Irregulares 150 - 300 nm
L6	0.3	3.7(1.0)	Irregulares 100 - 300 nm
L6	0.5	3.2(1.1)	Irregulares 30 - 300 nm
L6	1.0	3.5 y 4.7	Irregulares 100 - 600 nm

Tabla IV.10. Tamaño medio (desviación estándar) de las nanopartículas estabilizadas con los ligandos quirales del tipo *NHC*.

Las nanopartículas estabilizadas con el ligando **L5** son esféricas y se encuentran mayoritariamente agregadas en superestructuras de forma irregular. Estos agregados presentan diferentes formas y tamaños que oscilan entre 150 y 600 nm. A pesar de que se obtienen agregados de nanopartículas, éstas también están presentes en forma aislada en proporción minoritaria, aunque conforme se incrementa la relación ligando/metal también lo hace el número de partículas individuales. El tamaño medio de las nanopartículas individuales que conforman los agregados decrece para las relaciones mayores. Así, para valores de $[L5]/[Pd]$ de 0.3 a 1.0, el tamaño medio varía de 3.0(0.7) a 2.1(0.9) nm, como se presenta en las imágenes *TEM* de la figura IV.16 y en la tabla IV.10. El hecho que el tamaño medio de las nanopartículas obtenidas con el ligando **L5** dependa significativamente de esta relación e incluso que las nanopartículas no sean estabilizadas para una relación $[L5]/[Pd]$ de 0.1 sugieren una interacción fuerte del ligando con la superficie metálica posiblemente originada por la coordinación del ligando **L5** a través del nitrógeno azina del anillo pirazólico y por la contribución adicional de una posible estabilización electrostática originada por la sal de imidazolio.

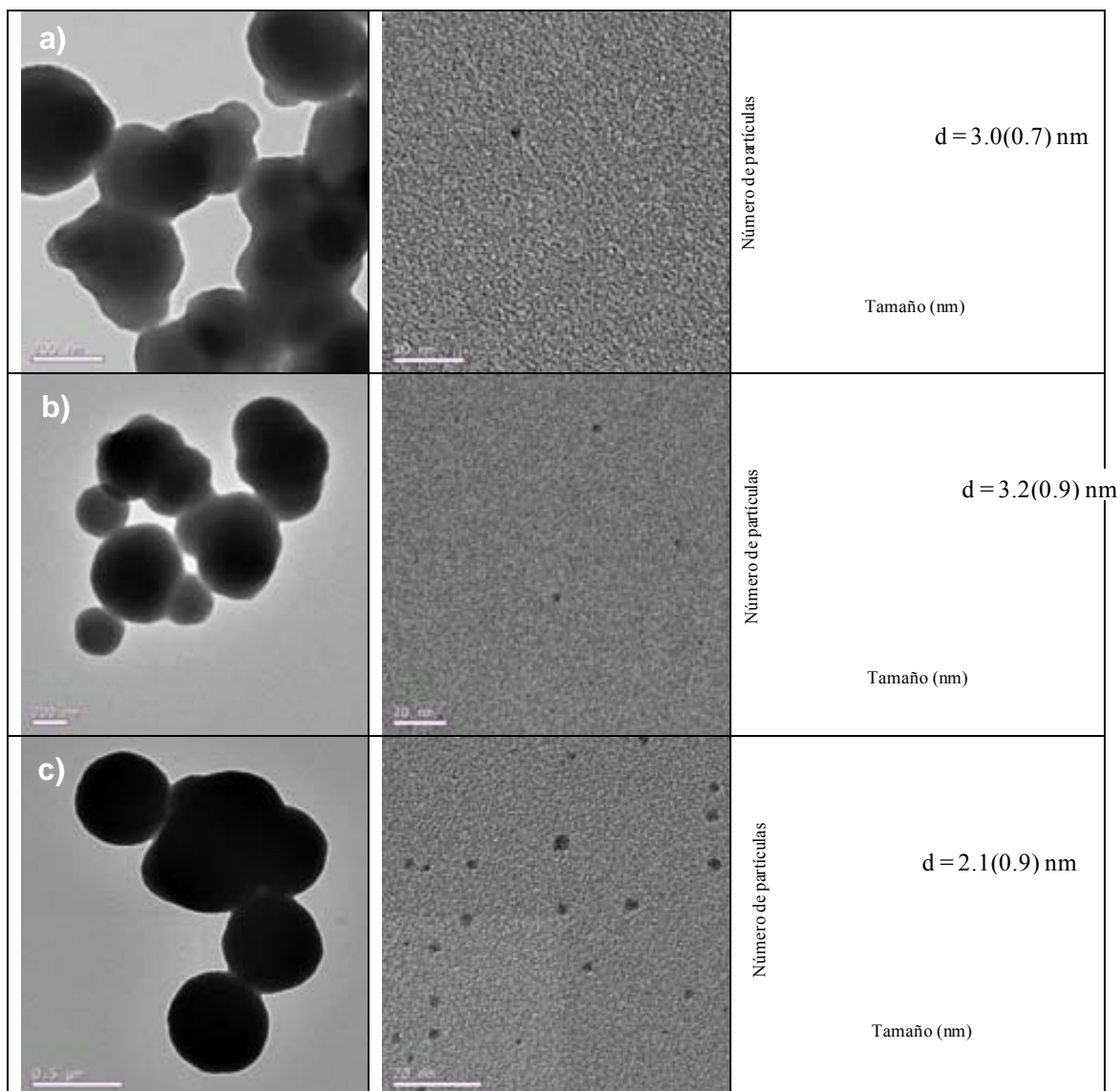


Figura IV.16. Imágenes *TEM* y los correspondientes histogramas de tamaño de las nanopartículas de paladio sintetizadas con el ligando **L5** con las siguientes relaciones ligando/metal: a) $[\text{L5}]/[\text{Pd}] = 0.3$, b) $[\text{L5}]/[\text{Pd}] = 0.5$ y c) $[\text{L5}]/[\text{Pd}] = 1.0$.

Las nanopartículas estabilizadas con el ligando desprotonado (S)-Pz-NHC **L5'** son esféricas, aisladas y no se evidencia la presencia de agregados excepto, cuando se utiliza una relación ligando/metal de 0.1. Bajo estas condiciones, se obtienen superestructuras irregulares cuyos tamaños oscilan entre 50 y 250 nm. En este caso, la cantidad de ligando utilizada no es suficiente para estabilizar las nanopartículas, ocasionando la agregación. Adicionalmente a este efecto, se obtiene el mayor tamaño medio de las relaciones ensayadas, 3.6(0.9) nm. Para las demás relaciones ligando/metal ensayadas ($[L5']/[Pd] = 0.3, 0.5$ y 1.0) el tamaño medio de las nanopartículas (aproximadamente 2.3 nm) es similar, como se presenta en las imágenes *TEM* de la figura IV.17 y en la tabla IV.10. Estas medidas indican que es necesaria una relación ligando/metal mínima de 0.3 para estabilizar las nanopartículas. La adición de una mayor proporción de ligando no tiene efectos significativos sobre la estabilización y el tamaño medio. La obtención de nanopartículas aisladas con este ligando es causada por la previa desprotonación del ligando **L5**, dando lugar al carbeno libre (**L5'**), lo que mejora las propiedades coordinativas sobre las partículas de paladio. Así, se daría la coordinación tanto del nitrógeno azina del anillo pirazólico como del átomo de carbono. En contraste, el ligando protonado **L5**, en el que el carbono carbénico se encuentra bloqueado, sólo consigue estabilizar agregados de partículas. Por tanto, se puede concluir que la utilización del ligando desprotonado **L5'** influye sobre el proceso de crecimiento de las partículas y evita la agregación.

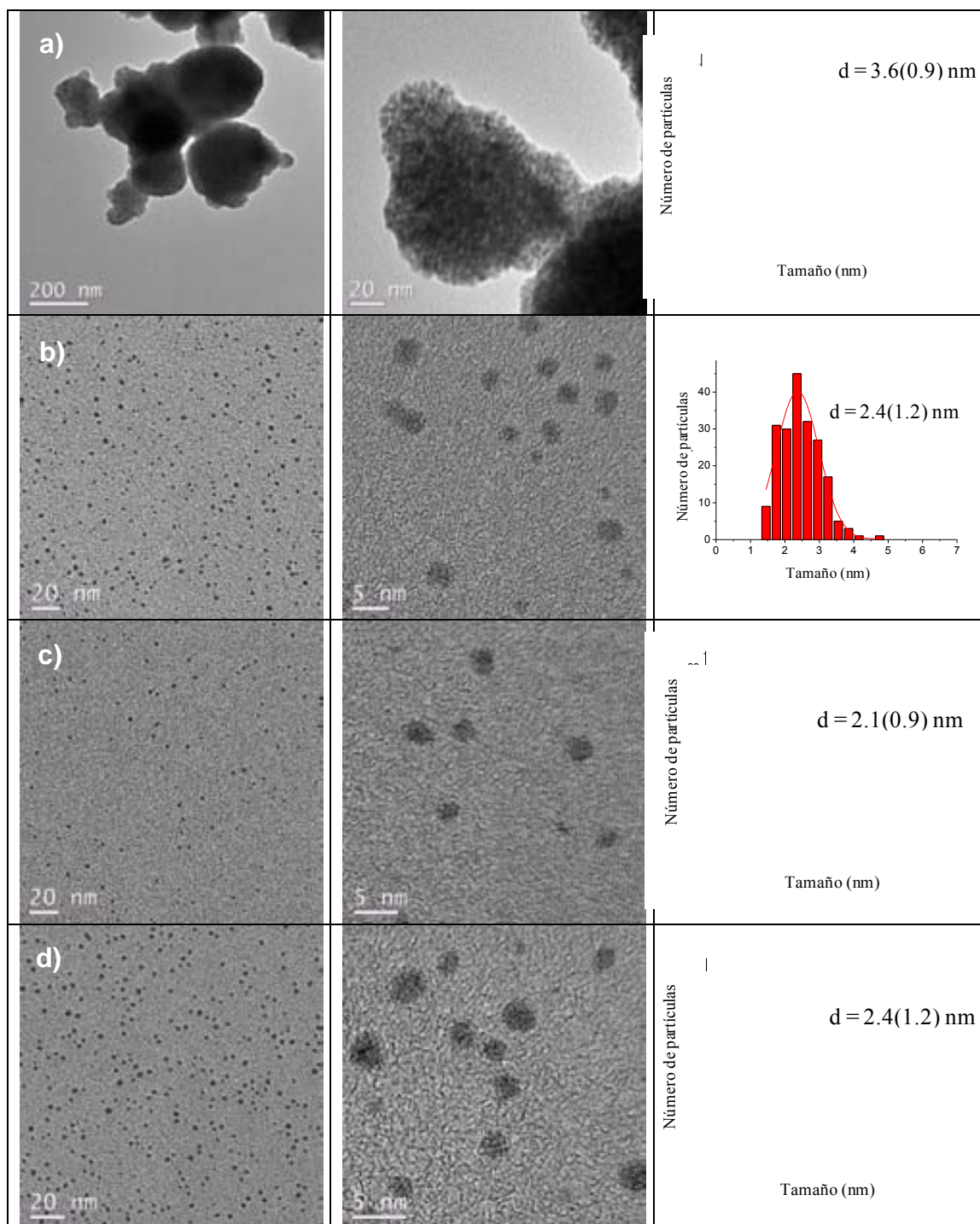


Figura IV.17. Imágenes *TEM* y los correspondientes histogramas de tamaño de las nanopartículas de paladio sintetizadas con el ligando **L5'** con las siguientes relaciones ligando/metal: a) $[L5']/[Pd] = 0.1$, b) $[L5']/[Pd] = 0.3$, c) $[L5']/[Pd] = 0.5$ y d) $[L5']/[Pd] = 1.0$.

Las nanopartículas estabilizadas con el ligando **L6** son esféricas y se encuentran agregadas en superestructuras que no tienen una forma preferencial y cuyo tamaño varía entre 30 y 600 nm. El posible exceso de ligando origina una envolvente orgánica en la cual se encuentran las partículas. El tamaño medio de las nanopartículas individuales que conforman los agregados es similar para todas las relaciones ligando/metal ensayadas, ($[L6]/[Pd]$ toma valores de 0.1 a 1.0) y el tamaño medio varía de 3.2(1.1) nm a unos tamaños medios de 3.5 y 4.7 nm (en una distribución de tamaño bimodal) como se presenta en las imágenes *TEM* de la figura IV.18 y en la tabla IV.10. El hecho que el tamaño medio de las nanopartículas obtenidas con el ligando **L6** no dependa significativamente de la cantidad de ligando, así como su agregación sugiere que la estabilización electrostática originada por la sal de dibencilimidazolio es más débil en comparación con la estabilización que se lograría si el ligando se coordinara a través de los carbonos carbénicos que en este caso se encuentran bloqueados. La síntesis del carbeno libre a partir de **L6** no ha sido posible y por ende no se han obtenido partículas estabilizadas con este ligando desprotonado.

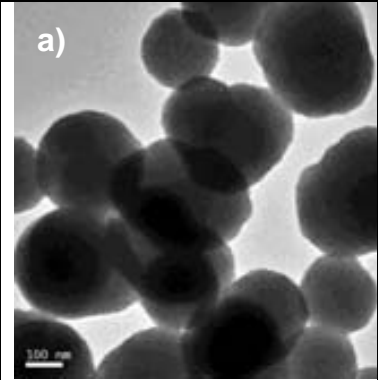
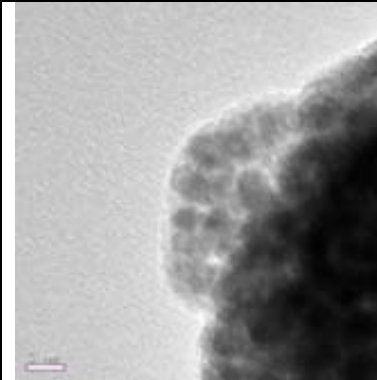
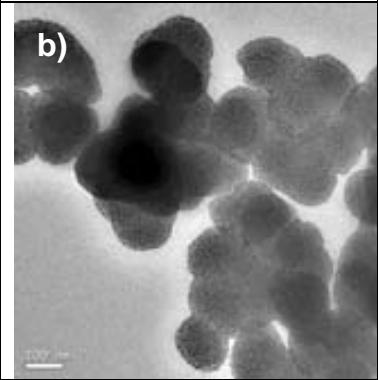
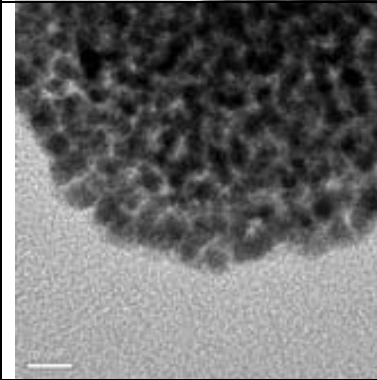
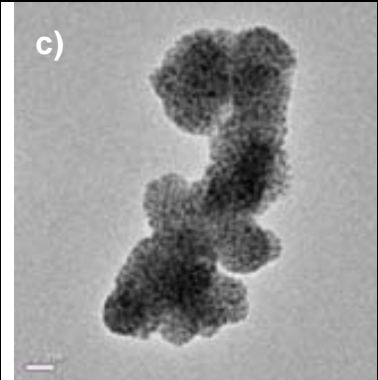
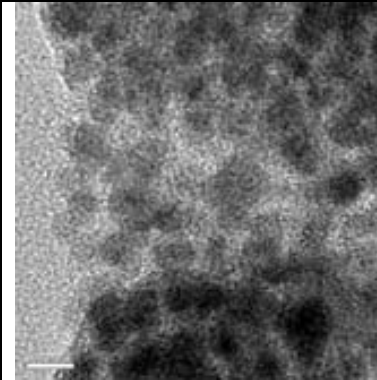
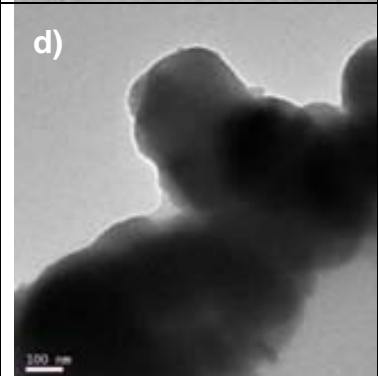
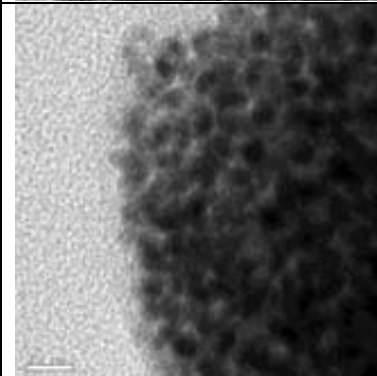
		<p>Número de partículas</p> <p>$d = 3.5(0.9) \text{ nm}$</p> <p>Tamaño (nm)</p>
		<p>Número de partículas</p> <p>$d = 3.7(1.0) \text{ nm}$</p> <p>Tamaño (nm)</p>
		<p>Número de partículas</p> <p>$d = 3.2(1.1) \text{ nm}$</p> <p>Tamaño (nm)</p>
		<p>Número de partículas</p> <p>$d = 3.5 \text{ y } 4.7 \text{ nm}$</p> <p>Tamaño (nm)</p>

Figura IV.18. Imágenes *TEM* y los correspondientes histogramas de tamaño de las nanopartículas de paladio sintetizadas con el ligando **L6** con las siguientes relaciones ligando/metal: a) $[\text{L6}]/[\text{Pd}] = 0.1$, b) $[\text{L6}]/[\text{Pd}] = 0.3$, c) $[\text{L6}]/[\text{Pd}] = 0.5$ y d) $[\text{L6}]/[\text{Pd}] = 1.0$.

Se han obtenido resultados claramente diferenciados al utilizar los ligandos **L5-L6** en la estabilización de nanopartículas. De una parte, se han obtenido partículas pequeñas (en términos comparativos) de forma aislada y de otra, se consiguieron partículas totalmente aglomeradas de mayor tamaño. Las partículas pequeñas y aisladas se han obtenido con el ligando **L5'**, que corresponde al ligando (S)-Pz-NHC (**L5**) desprotonado. La desprotonación elimina las cargas del ligando original impidiendo la estabilización electrostática y libera el carbono carbénico. Con el uso del ligando desprotonado se obtendría la coordinación sobre la superficie de las partículas del nitrógeno azina del anillo pirazólico y del átomo de carbono carbénico sin ninguna contribución de la estabilización electroestérica. En contraste, las partículas grandes y aglomeradas se han obtenido con el ligando **L6**, que corresponde al ligando (S)-bis-NHC (**L6**) protonado. En este compuesto, las cargas de la sal de dibencimidazolio están presentes y los dos carbonos carbénicos están bloqueados impidiendo la adecuada coordinación del ligando sobre la superficie de las partículas. En este caso, la estabilización electrostática es el factor predominante y menos efectiva que la estabilización estérica lograda con el ligando coordinado **L5'**. En un punto intermedio se encuentran los resultados obtenidos con el ligando **L5**, que corresponde al ligando (S)-Pz-NHC (**L5**) protonado. En este compuesto, las cargas de la sal de imidazolio están presentes y el carbono carbénico está bloqueado pero el nitrógeno pirazólico está libre. Con el uso del ligando protonado se obtendría la coordinación sobre la superficie de las partículas solamente del nitrógeno azina del anillo pirazólico con la contribución adicional de la estabilización electroestérica debida a la sal de imidazolio.

A modo de comparación, Roser Pleixats y colaboradores han sintetizado nanopartículas de paladio mediante la aproximación organometálica utilizando $[Pd(dba)_2]$ como precursor de Pd y sales de trisimidazolio como agentes estabilizantes (relación ligando/metal utilizada de 1.0).⁹⁰ Las sales de trisimidazolio usadas se presentan en la figura IV.19 (se ha conservado la numeración de los ligandos del artículo original). Las sales **2a** y **3a** se sintetizaron para estudiar el efecto del contraión en la síntesis de las nanopartículas y sus propiedades. La sal **2b** posee sustituyentes metílicos en el anillo imidazólico y se ha estudiado su efecto sobre la estabilización de las partículas.

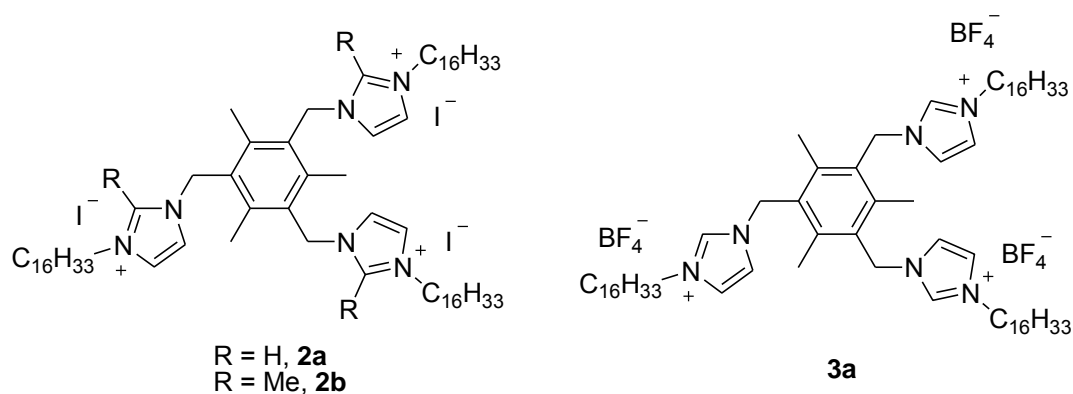


Figura IV.19. Sales de trisimidazolio usadas en la estabilización de nanopartículas de paladio (adaptado de la referencia 90).

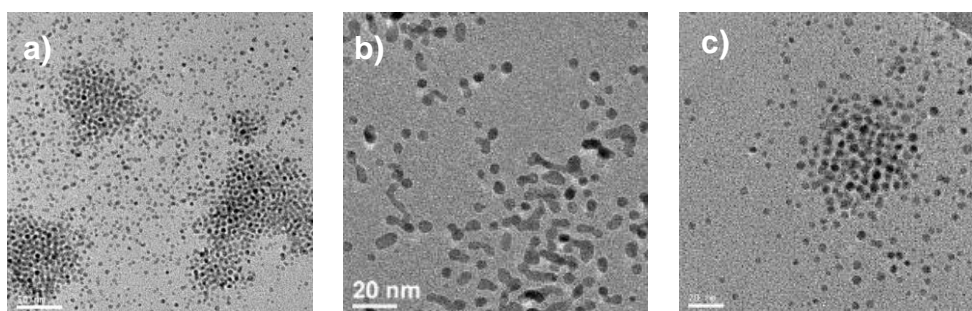


Figura IV.20. Imágenes *TEM* de las nanopartículas de paladio estabilizadas con sales de trisimidazolio. a) **2a-Pd** (4.2 ± 0.5 nm), b) **3a-Pd** (2.9 ± 0.5 nm) y c) **2b-Pd** (4.2 ± 0.9 nm) (adaptado de la referencia 90).

Se obtuvieron nanopartículas de tamaño medio entre 2.9 (**3a-Pd**) y 4.2 nm (**2a-Pd** y **2b-Pd**) (figura IV.20). Así, el uso de sustituyentes metílicos en el anillo imidazólico no afecta considerablemente la estabilización y tamaño de las partículas aisladas obtenidas con los ligandos **2a** y **2b**, 4.2 ± 0.5 nm y 4.2 ± 0.9 nm, respectivamente. Con el ligando **3a**, se obtuvieron nanopartículas aisladas de menor tamaño (2.9 ± 0.5 nm), aunque en ciertos casos coalescen en partículas elongadas. De esta manera, se observa que la naturaleza del contaión afecta el tamaño de las nanopartículas.

Las nanopartículas obtenidas con los ligandos protonados **L5** y **L6** para las relaciones ensayadas aparecen agregadas aunque para el ligando **L5** también se obtienen partículas aisladas conforme se incrementa la relación ligando/metal. Las sales de trisimidazolio de la figura IV.19 parecen ofrecer una mejor estabilización probablemente debido a las

largas cadenas alquílicas utilizadas que los hacen más voluminosos ofreciendo una mejor barrera a la aglomeración.

IV.2.2.2. Microscopía electrónica de barrido (*SEM*)

Se han obtenido imágenes *SEM* para las nanopartículas sintetizadas con los ligandos **L5** y **L6** y para el ligando **L5'** con una relación $[L5'] / [Pd] = 0.1$ (figuras IV.21, IV.22 y IV.23). En estas imágenes se pueden observar más claramente los agregados. Éstos no tienen una forma preferencial y presentan tamaño variable. Los datos derivados de estas imágenes presentan una buena correlación con los rangos de tamaño para las superestructuras obtenidos a partir de las imágenes *TEM* (tabla IV.11).

L	Razón [L]/[Pd]	Superestructuras <i>SEM</i> (tamaño)	Superestructuras <i>TEM</i> (tamaño)
L5	0.3	Irregulares 100 - 600 nm	Irregulares 150 - 600 nm
L5	0.5	Irregulares 150 - 600 nm	Irregulares 200 - 600 nm
L5	1.0	Irregulares 200 - 600 nm	Irregulares 250 - 600 nm
L5'	0.1	Irregulares 50 - 200 nm	Irregulares 50 - 250 nm
L6	0.1	Irregulares 150 - 350 nm	Irregulares 150 - 300 nm
L6	0.3	Irregulares 100 - 300 nm	Irregulares 100 - 300 nm
L6	1.0	Irregulares 100 - 600 nm	Irregulares 100 - 600 nm

Tabla IV.11. Cuadro comparativo de los tamaños de las superestructuras de las nanopartículas estabilizadas con los ligandos quirales del tipo *NHC* obtenidos a partir de las imágenes *SEM* y *TEM*.

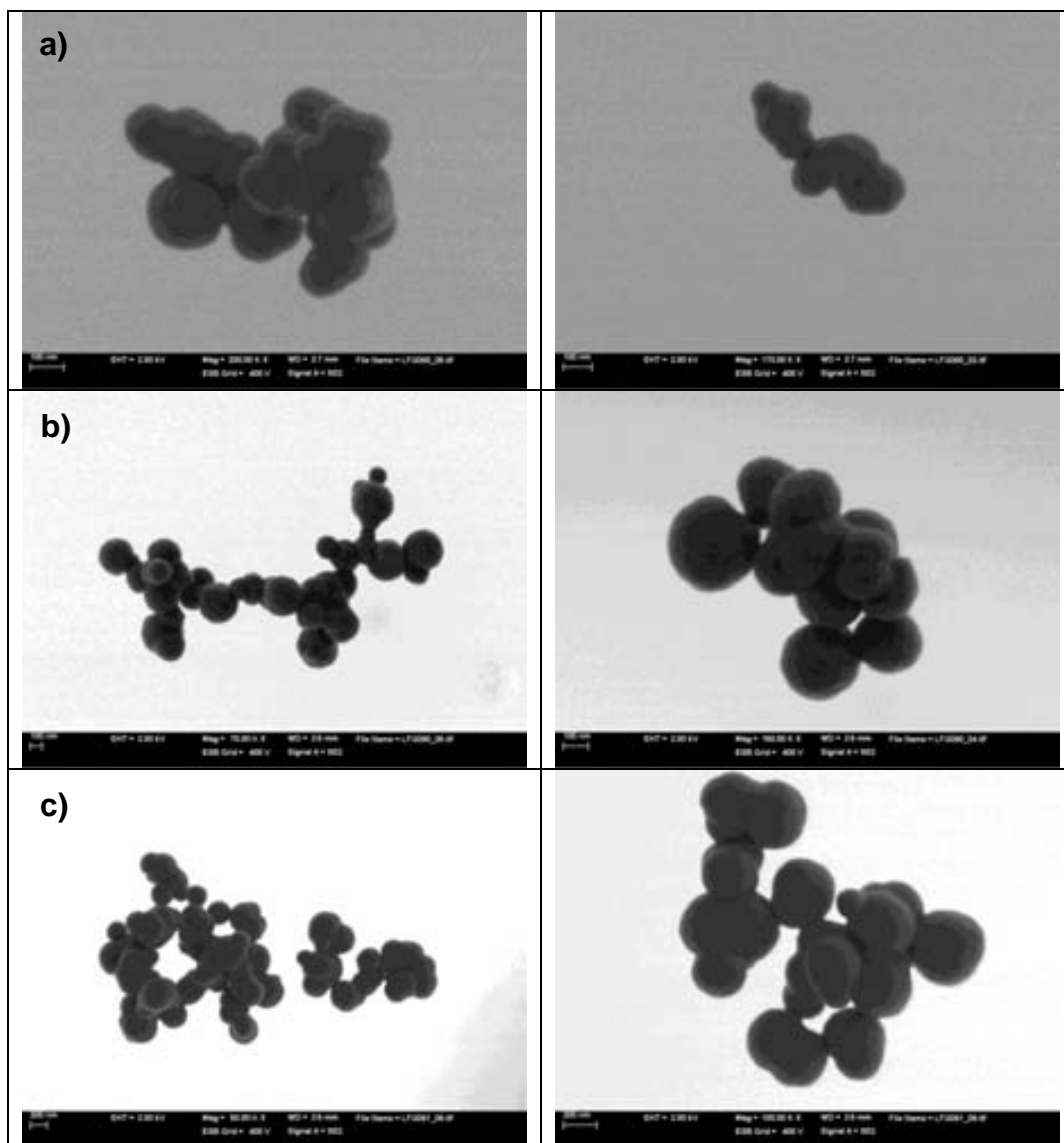


Figura IV.21. Imágenes *SEM* de las superestructuras obtenidas con el ligando **L5** y relaciones ligando/metal: a) $[L5]/[Pd] = 0.3$, b) $[L5]/[Pd] = 0.5$ y c) $[L5]/[Pd] = 1.0$.

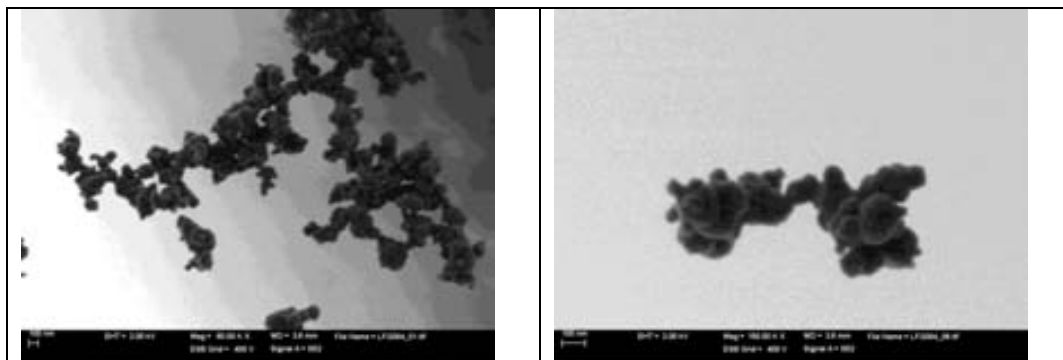


Figura IV.22. Imágenes *SEM* de las superestructuras obtenidas con el ligando **L5'** y la relación ligando/metal: $[\text{L5}']/[\text{Pd}] = 0.1$.

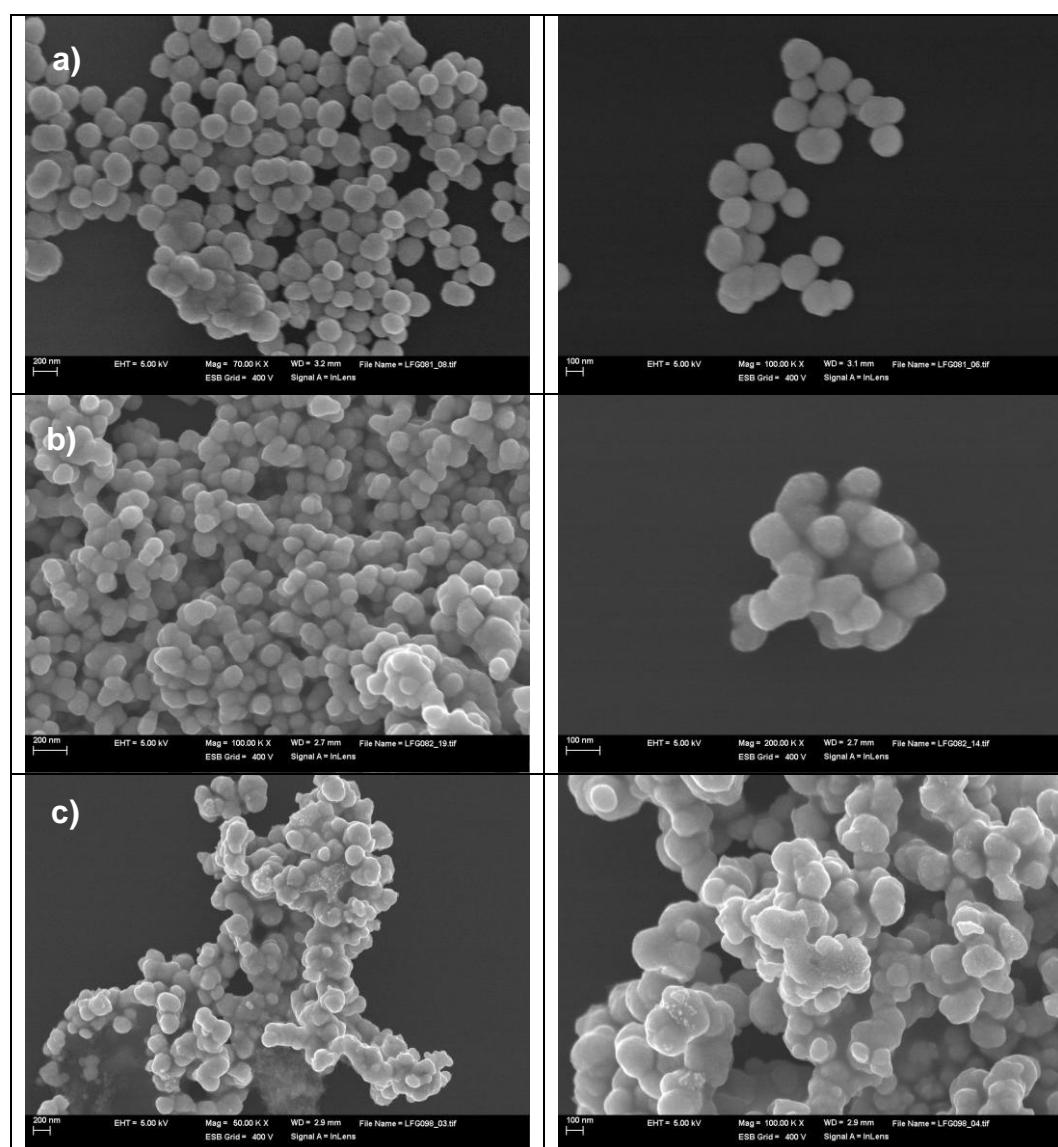
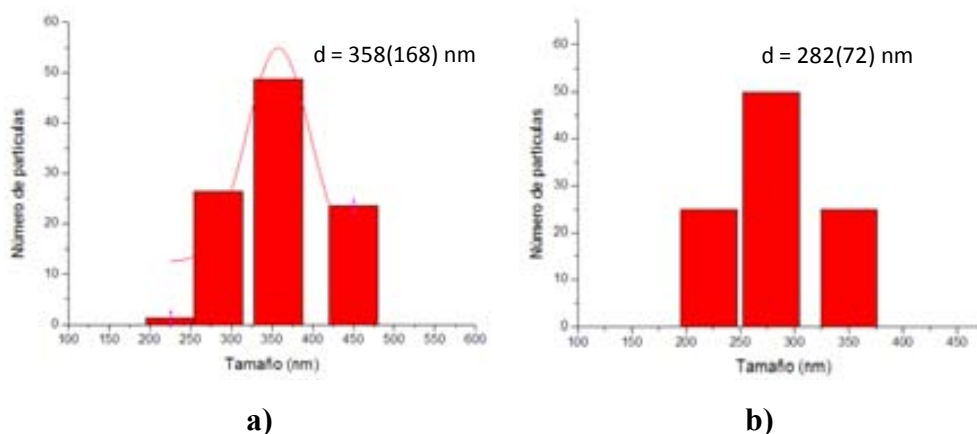
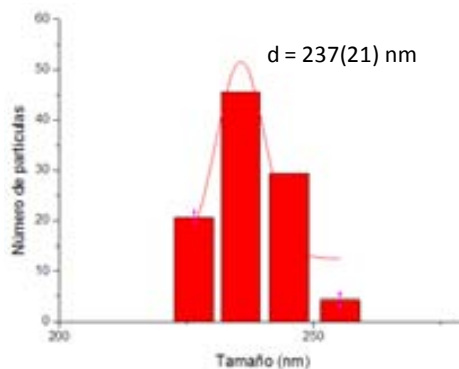


Figura IV.23. Imágenes *SEM* de las superestructuras obtenidas con el ligando **L6** y relaciones ligando/metal: a) $[\text{L6}]/[\text{Pd}] = 0.1$, b) $[\text{L6}]/[\text{Pd}] = 0.3$ y c) $[\text{L6}]/[\text{Pd}] = 1.0$.

IV.2.2.3. Dynamic Light Scattering (DLS)

Se han obtenido mediciones de DLS^{148} del crudo de reacción para determinar el diámetro hidrodinámico de las partículas en solución en muestras selectas. En las situaciones en las cuales se han obtenido medidas de las superestructuras no se observaron partículas individuales. Los resultados son consistentes con los valores obtenidos de las imágenes *TEM* y *SEM*. Al utilizar el ligando **L5** con las relaciones $[L5]/[Pd]$ de 0.5 y 1.0, de las mediciones de *DLS* se han obtenido diámetros medios de las superestructuras de 358(168) nm y 282(72) nm respectivamente. Resultado comprendido en el rango de tamaños de las superestructuras determinado a partir de las imágenes *TEM* y *SEM* (superestructuras irregulares de tamaño entre 150 y 600 nm). Cuando el ligando **L6** con una relación $[L6]/[Pd] = 0.5$ es utilizado, de las mediciones de *DLS* se ha obtenido un diámetro medio de las superestructuras de 237(21) nm. Este resultado está comprendido entre 30 y 300 nm, rango de tamaños de las superestructuras determinado a partir de las imágenes *TEM*. La figura IV.24 presenta las distribuciones de tamaño obtenidas mediante *DLS* de las nanopartículas de paladio sintetizadas con los siguientes ligandos y relaciones ligando/metal: a) $[L5]/[Pd] = 0.5$; b) $[L5]/[Pd] = 1.0$ y c) $[L6]/[Pd] = 0.5$.





c)

Figura IV.24. Distribución de tamaño (*DLS*) de las nanopartículas de paladio sintetizadas con los siguientes ligandos y relaciones ligando/metal: a) $[L5]/[Pd] = 0.5$, b) $[L5]/[Pd] = 1.0$ y c) $[L6]/[Pd] = 0.5$.

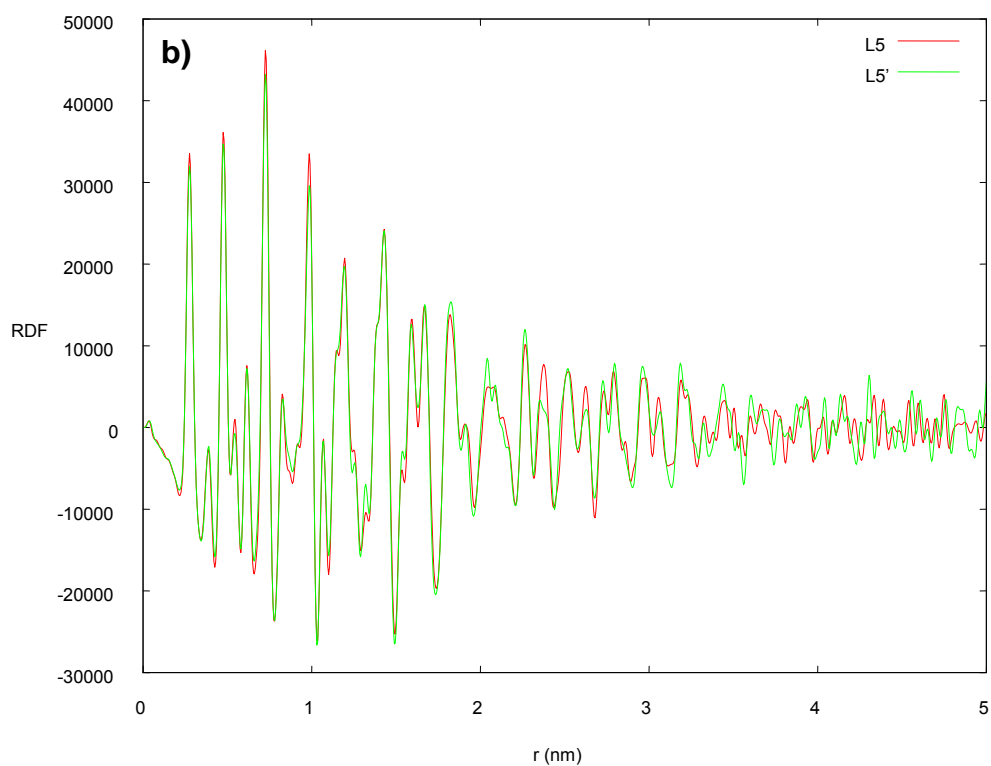
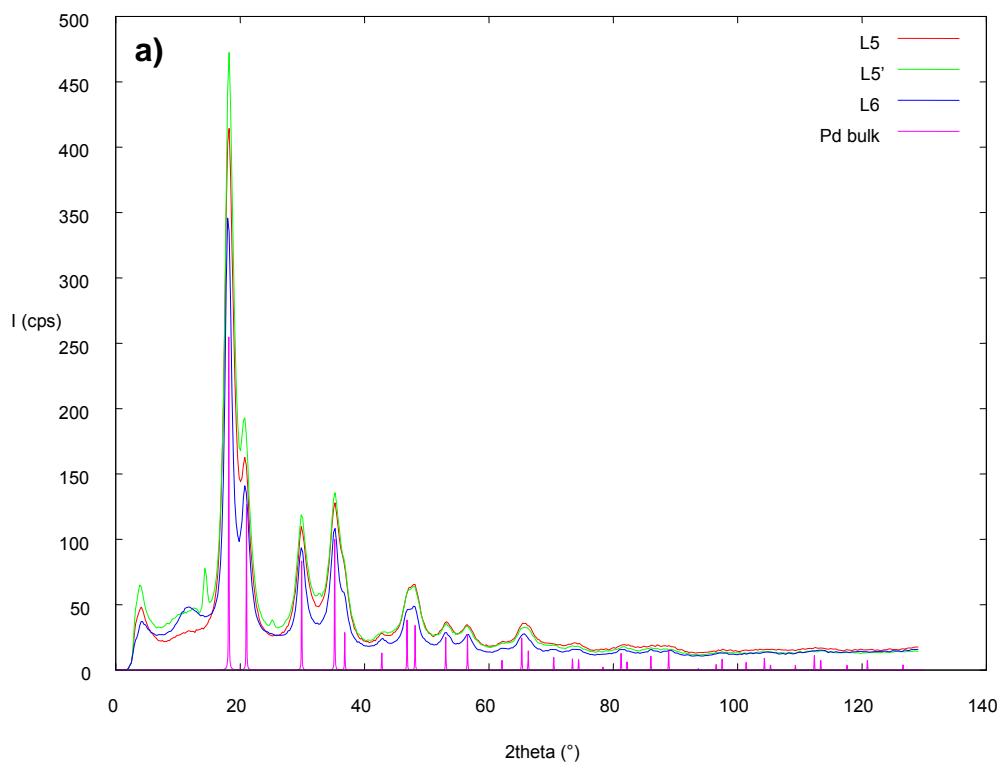
IV.2.2.4. *Wide angle X-ray scattering (WAXS)*

Se han realizado mediciones de *wide angle X-ray scattering* con las nanopartículas estabilizadas con los ligandos **L5**, **L5'** y **L6** para una relación ligando/metal de 0.5 (a partir de ahora, se denominará **N5**, **N5'** y **N6** a las partículas con esta relación $[L]/[M]$, figura IV.25). La comparación de las medidas obtenidas para las nanopartículas **N5**, **N5'** y **N6** indica que su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (*fcc*) como en el paladio masivo. Las partículas han cristalizado correctamente, y los picos que aparecen a 15° y 25° probablemente provienen de los ligandos (literal a de la figura IV.25).

Las funciones de distribución radial (*RDF*) de **N5** y **N5'** son muy similares (literal b de la figura IV.25). Es complicado evaluar el tamaño medio de los dominios cristalinos (longitud de coherencia) debido a que la forma de la envolvente no es la habitual para este tipo de partículas. Esto es causado por la mezcla que incluye una gran cantidad de partículas de cerca de 3 nm de tamaño y algunas otras más grandes, de alrededor de 4-4.5 nm. Esto es consistente con los tamaños medios obtenidos de las imágenes *TEM*, para **L5**, 3.2(0.9) nm, y para **L5'**, 2.1(0.9) nm y la gran dispersión de los tamaños 28% para **L5** y 43% para **L5'**.

La función de distribución radial (*RDF*) de **N6** también es inusual (literal c de la figura IV.25). Esto también es causado por una mezcla de partículas, pero con una proporción

más grande de partículas más grandes. Esto es consistente con el mayor tamaño medio obtenido de las imágenes *TEM* para **L6**, 3.2(1.1) nm, y una gran dispersión de los tamaños, 34%.



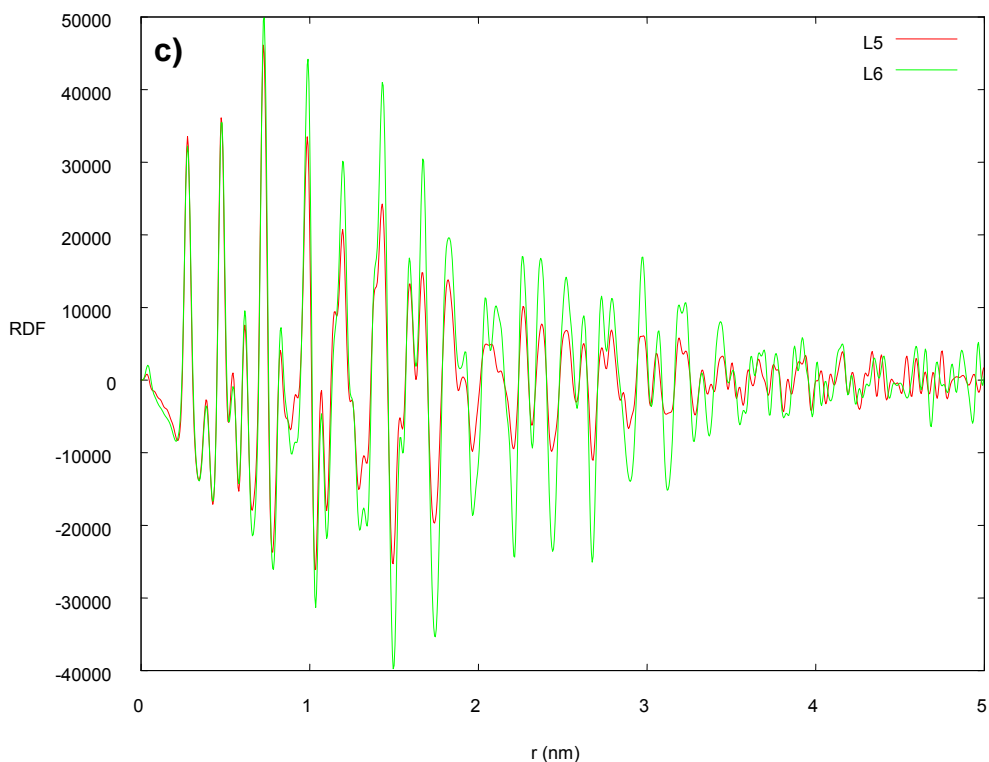


Figura IV.25. Medidas de *wide angle X-ray scattering* (WAXS) de las nanopartículas de paladio N5, N5' y N6 ($[L5, L5'$ y $L6]/[Pd] = 0.5$) (y la comparación con paladio masivo cúbico centrado en las caras) en el espacio recíproco a) y en el espacio real b) y c).

IV.2.2.5. Espectroscopia de infrarrojo

En la tabla IV.12 se presentan las bandas más significativas, el número de onda en que aparecen y la asignación de los espectros de infrarrojo de las nanopartículas sintetizadas con el ligando **L5'** con una relación $[L5']/[Pd] = 0.5$ junto con el ligando asociado (**L5'**).

	Posición (cm ⁻¹) / intensidad	
	N5' [L5']/[Pd]=0.5	L5'
$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	3042/d	3033d
$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$	2905/d	2960/d
$(\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$	1588/d	1552/m
$(\delta(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$	1415/d	1454/m
$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$	1144/d	1015/f
$\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$	718/d	700/f

Tabla IV.12. Bandas más significativas de los espectros de infrarrojo de las nanopartículas sintetizadas con el ligando **L5'** con una relación $[\text{L5}']/[\text{Pd}] = 0.5$ junto con el ligando asociado (**L5'**). f = banda intensa, m = banda de intensidad media, d = banda poco intensa.

Las señales obtenidas en el espectro infrarrojo de las nanopartículas son muy débiles ya que la fracción orgánica es reducida debido al alto contenido de paladio en estas partículas (85%). Adicionalmente, estas partículas son opacas a la técnica, obteniéndose transmitancias muy bajas (en el espectro presentado se ha ajustado la línea base). Se ha comparado el espectro de las partículas con el del ligando libre y, aunque se interpreta con dificultad, el espectro de las nanopartículas cuenta con las bandas características del ligando (figura IV.26).

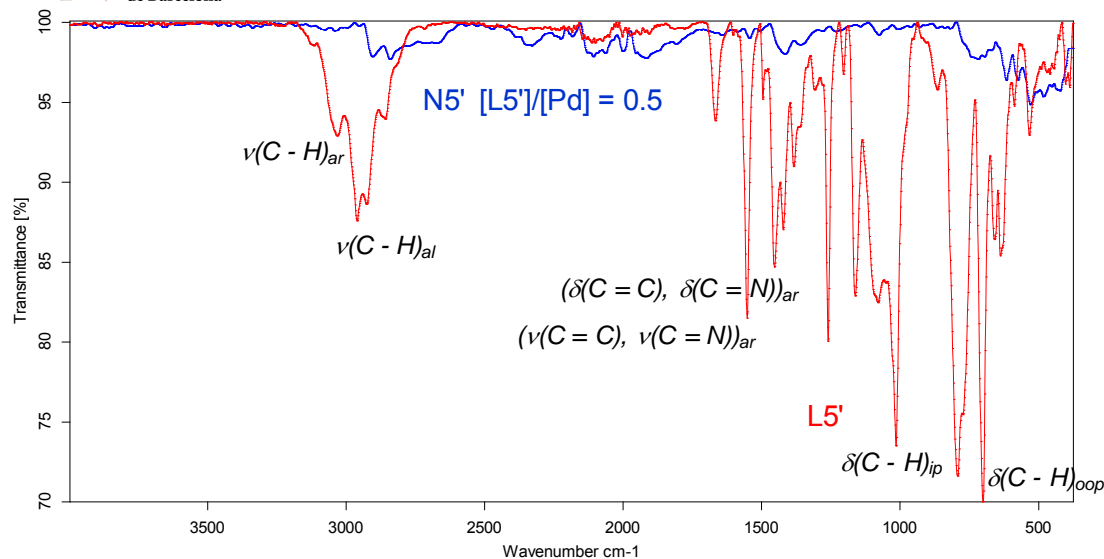


Figura IV.26. Espectros de infrarrojo superpuestos de las nanopartículas sintetizadas con el ligando **L5'** con una relación $[\text{L5}']/[\text{Pd}] = 0.5$ junto con el del ligando asociado **L5'**.

Como conclusión de estos experimentos, el ligando **L5'** no se modifica durante la síntesis de las partículas y está coordinado sobre la superficie.

IV.2.2.6. Espectroscopia de RMN

Se han realizado experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN) en solución y debido a la poca solubilidad de los diferentes tipos de nanopartículas sintetizadas en disolventes deuterados comunes no se han obtenido resultados.

IV.2.2.7. Estequiometría de las nanopartículas Pd/L

Se han realizado los análisis elementales de C, H, N y Pd de las nanopartículas sintetizadas con los ligandos **L5**, **L5'** y **L6** y una relación ligando/metal de 0.5 (**N5**, **N5'** y **N6**). Con los resultados obtenidos, junto con los tamaños medios determinados a partir de las imágenes *TEM*, se han calculado según los números mágicos (descritos anteriormente en la introducción general (tabla I.3)) las estequiometrias de las partículas y la proporción del ligando por paladio superficial. De los tamaños medios se determina el número total de átomos (G_n) y átomos superficiales de las nanopartículas (S_n). De los análisis elementales de C, H, N y Pd se estima la cantidad presente de ligando (L_n). Se

han calculado las siguientes estequiometrías a partir de la información obtenida: $\text{Pd}_{1415}(\text{L5})_{44}(\text{DCM})_x$ (**N5**), $\text{Pd}_{561}(\text{L5}')_{17}(\text{DCM})_x$ (**N5'**) y $\text{Pd}_{1415}(\text{L6})_{27}(\text{DCM})_x$ (**N6**). Considerando que los ligandos están situados solamente en la superficie de las nanopartículas, la proporción del ligando por átomo de paladio superficial (L_n/S_n) es de 8.9% (**N5**), 7.6% (**N5'**) y 5.5% (**N6**). Dependiendo del tipo de ligando utilizado en la síntesis, tanto la cantidad de estabilizante en la superficie de las partículas, como el número de átomos superficiales varía (tabla IV.13). Esto puede explicar las diferencias en las imágenes *TEM* y la cantidad y tipo de ligando necesarios para obtener partículas aisladas.

	Tamaño medio (nm)	G_n	S_n	S_n/G_n (%)	L_n	L_n/S_n (%)	Estequiometría
N5	3.2(0.9)	1415	492	34.8	44	8.9	$\text{Pd}_{1415}(\text{L5})_{44}(\text{DCM})_x$
N5'	2.1(0.9)	561	252	44.9	17	7.6	$\text{Pd}_{561}(\text{L5}')_{17}(\text{DCM})_x$
N6	3.2(1.1)	1415	492	34.8	27	5.5	$\text{Pd}_{1415}(\text{L6})_{27}(\text{DCM})_x$

Tabla IV.13. Estequiometría de las nanopartículas **N5**, **N5'** y **N6** (relación ligando/metal = 0.5).

A continuación, se estudia la química de coordinación de los ligandos **L5-L6** frente a Pd(II) para conocer mejor sus propiedades coordinativas.

IV.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE Pd(II) CON LOS LIGANDOS L5-L6

IV.3.1. Presentación de los complejos

Se ha sintetizado y caracterizado un nuevo complejo molecular de paladio(II) con el ligando protonado (S)-Pz-NHC (L5) (**C5_{zw}**). Además, el ligando (S)-Pz-NHC L5 se ha desprotonado mediante el uso de óxido de plata(I) obteniendo el carbeno N-heterocíclico de plata **C5_{Ag}** (figura IV.27). El carbeno de plata **C5_{Ag}** ha sido utilizado en la reacción de transmetalación en la síntesis de un complejo de paladio(II) (**C5_{qu}**). El complejo de paladio(II) obtenido con el enantiómero (S)-bis-NHC (L6) a partir de [Pd(OAc)₂] (**C6**) había sido previamente reportado en la literatura.¹¹⁸ Al igual que con los ligandos pirazólicos previamente descritos, las estructuras de estos complejos, con sus modos preferenciales de coordinación, darán indicios sobre la influencia de los ligandos en la estabilización y control de tamaño así como en la reactividad de las nanopartículas de paladio.

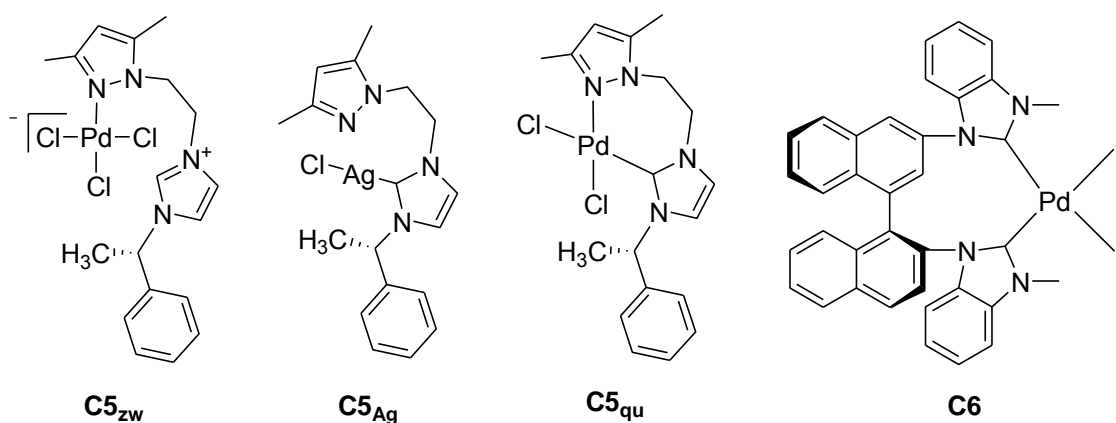


Figura IV.27. Carbeno de plata (**C5_{Ag}**) y complejos de Pd(II) sintetizados con los ligandos (S)-Pz-NHC (**C5_{zw}** y **C5_{qu}**) y (S)-bis-NHC (**C6**).

IV.3.2. Síntesis de los complejos

La síntesis del complejo zwitterión de Pd(II) (**C5_{zw}**) consiste en la reacción en acetonitrilo del cloruro de paladio(II) con 1-[2-(-3,5-dimetilpirazol-1-il)etil]-3-((S)-1-

feniletil)-3H-imidazol-1-ilo (**L5**) en proporción 1:1 durante 24 horas bajo agitación a temperatura ambiente (figura IV.28).

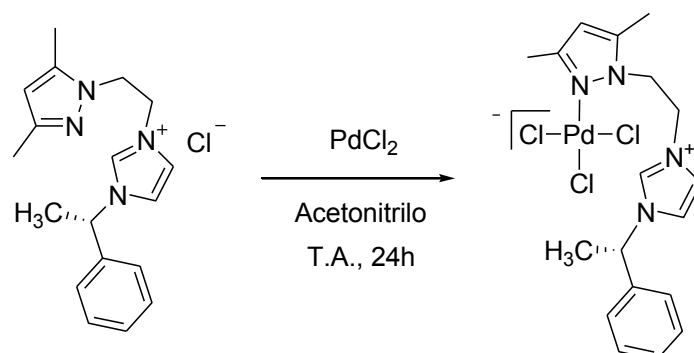


Figura IV.28. Esquema sintético para la obtención del complejo zwitterión de Pd(II) **C5_{zw}**.

La síntesis del carbeno N-heterocíclico de plata (**C5_{Ag}**) se presenta en la figura IV.29. La síntesis consiste en la reacción en diclorometano de cloruro de 1-[2-(3,5-dimetilpirazol-1-il)etil]-3-((S)-1-feniletil)-3H-imidazol-1-ilo (**L5**) con óxido de plata(I) durante 24 horas a temperatura ambiente con agitación vigorosa en la oscuridad.

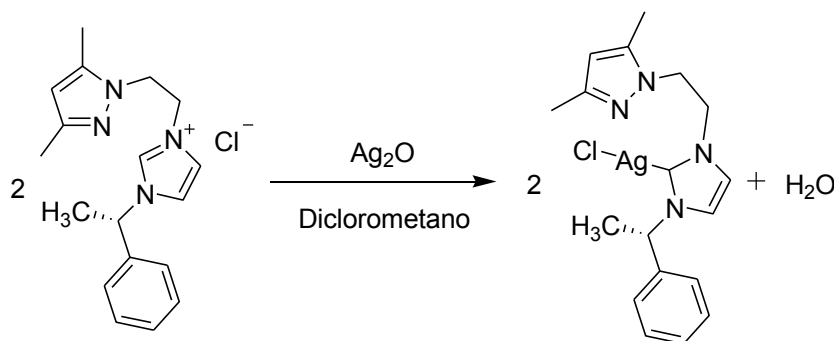


Figura IV.29. Esquema sintético para la obtención del carbeno N-heterocíclico de plata **C5_{Ag}**.

La reacción de transferencia del carbeno con el complejo de plata es un procedimiento general para la preparación de complejos paladio-carbeno.^{36, 170} La síntesis del complejo

¹⁷⁰ (a) G. Villaverde, A. Corma, M. Iglesias y F. Sánchez, *ChemCatChem*, 2011, **3**, 1320-1328.

(b) Y. Nagai, T. Kochi y K. Nozaki, *Organometallics*, 2009, **28**, 6131-6134.

(c) A. Ros, D. Monge, M. Alcarazo, E. Álvarez, J. M. Lassaletta y R. Fernández, *Organometallics*, 2006, **25**, 6039-6046.

quelato de Pd(II) (**C5_{qu}**) consiste en la reacción en diclorometano del dicloro-(1,5-ciclooctadieno)paladio(II) con [AgCl(**L5'**)] (**C5_{Ag}**) en proporción 1:1 durante 24 horas bajo agitación a temperatura ambiente en la oscuridad (figura IV.30).

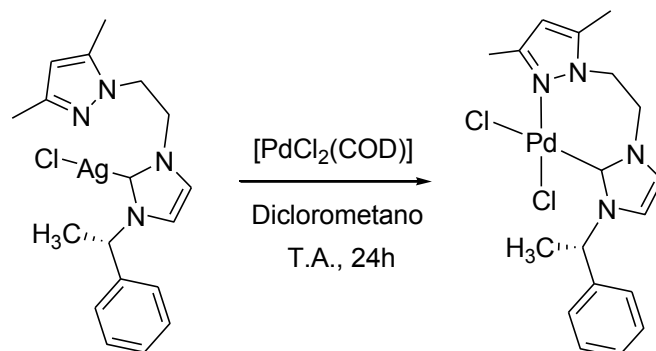


Figura IV.30. Esquema sintético para la obtención del complejo quelato de Pd(II) **C5_{qu}**. (COD = 1,5-ciclooctadieno).

La síntesis del complejo quelato de Pd(II) (**C6**) consiste en la reacción en THF seco del acetato de paladio(II) con diyoduro de (S)-1,1'-1,1'-binaftil)-3,3'-dimetildibencimidazolío (**L6**) en proporción 1:1 durante 17 horas bajo reflujo (figura IV.31). Este complejo ha sido publicado anteriormente.¹¹⁸

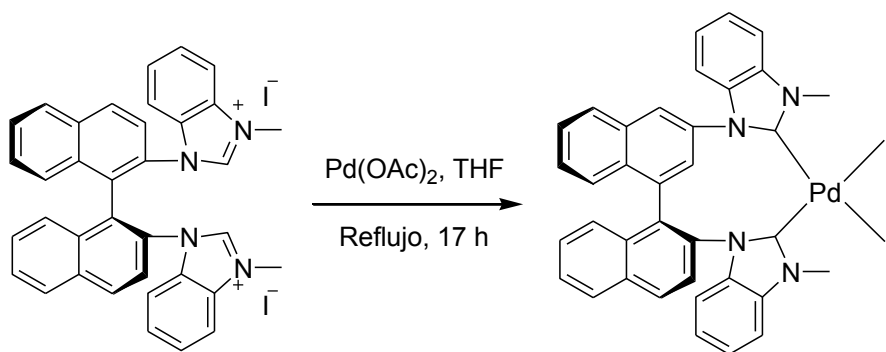


Figura IV.31. Esquema sintético para la obtención del complejo de Pd(II) **C6**.

IV.3.3. Caracterización de los complejos

Los complejos se han caracterizado por técnicas de análisis elemental, conductividad, espectroscopia infrarroja, espectroscopia de resonancia magnética nuclear,

(d) S. Anezaki, Y. Yamaguchi y M. Asami, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 2399-2405.

espectrometría de masas y resolución de la estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal cuando ha sido posible.

IV.3.3.1. Análisis elemental

En la tabla IV.14 se presentan los análisis elementales de los complejos junto con los porcentajes teóricos.

		%C	%H	%N
C5_{zw}	<i>Teórico</i>	42.54	4.56	11.03
[Pd(C₁₈H₂₃N₄)Cl₃]	<i>Experimental</i>	42.03	4.62	10.76
C5_{Ag}	<i>Teórico</i>	50.02	5.41	12.28
C₁₈H₂₂AgClN₄·0.25C₄H₁₀O	<i>Experimental</i>	50.19	5.48	12.49
C5_{qu}	<i>Teórico</i>	45.00	4.60	11.41
[Pd(C₁₈H₂₂N₄)Cl₂]·0.2CH₂Cl₂	<i>Experimental</i>	45.47	4.51	11.00

Tabla IV.14. Análisis elementales de los complejos de la familia C5.

Los análisis elementales de los complejos concuerdan con la fórmula empírica propuesta para todos ellos.

IV.3.3.2. Medidas de conductividad

En la tabla IV.15 se presentan las medidas de conductividad de soluciones 10⁻³ M de los complejos en acetonitrilo. No se han obtenido medidas de conductividad de los complejos de la familia C5 en metanol debido a su baja solubilidad en este disolvente.

Acetonitrilo		
	Concentración (M)	Λ_M ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)
C5_{zw}	1.0x10 ⁻³	16.8
C5_{qu}	1.0x10 ⁻³	17.2

Tabla IV.15. Datos de conductividad de soluciones 10⁻³ M de los complejos de la familia C5 en acetonitrilo.

Al comparar los resultados con los reportados en la literatura (tabla III.12),¹⁴⁹ los valores obtenidos corresponden a complejos no electrolíticos, indicando la coordinación de los iones cloruro al Pd(II).

IV.3.3.3. Espectroscopia de infrarrojo

En la tabla IV.16 se presentan las bandas más significativas, el número de onda en que aparecen y la asignación de los espectros de los complejos de la familia **C5**. A modo de ejemplo, en la figura IV.32 se presentan los espectros de infrarrojo apilados del ligando **L5'** y el complejo asociado **C5_{qu}**. Los espectros infrarrojos de los complejos se encuentran en el anexo II.

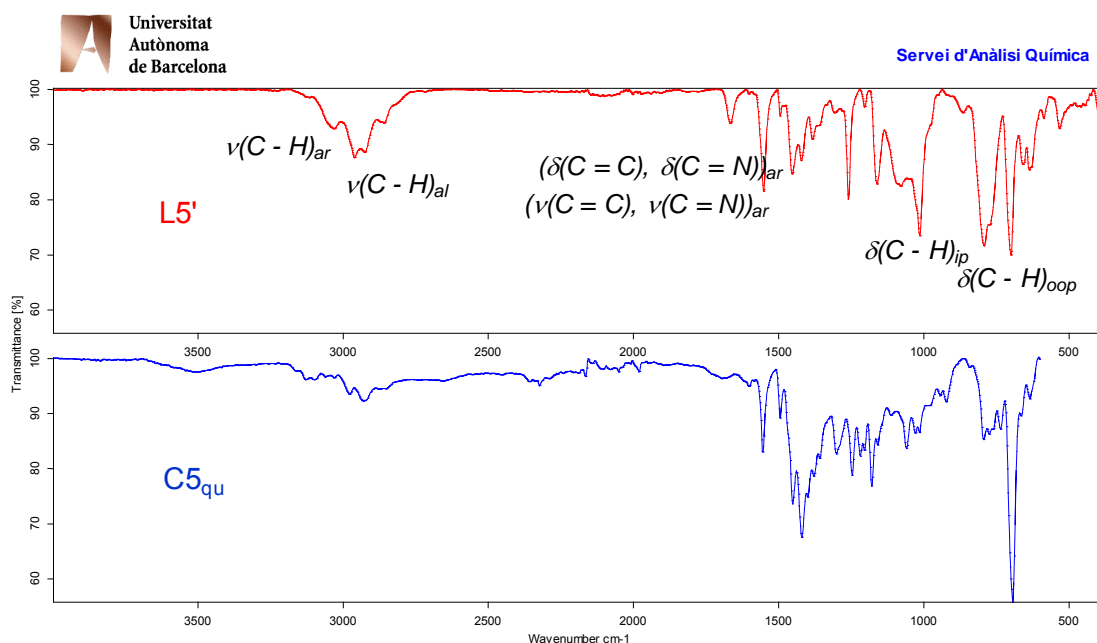


Figura IV.32. Espectros de infrarrojo apilados del ligando **L5'** y el complejo asociado

Pz NHC quelato ; D:\USUARIS_IR\Fernando_G\Pz NHC quelato.0 ; 09/04/2013 ; Golden Gate

Las bandas más significativas en los espectros corresponden al anillo pirazólico e imidazólico; las vibraciones de tensión ($\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$) aparecen entre 1551 cm^{-1} y 1555 cm^{-1} y las de deformación ($\delta(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$) aparecen entre 1448 cm^{-1} y 1453 cm^{-1} . En términos generales, las bandas no presentan desplazamientos significativos respecto a las del ligando **L5**. Esto indica que el ligando no ha modificado su estructura química en el carbeno de plata **C5_{Ag}** ni una vez coordinado a Pd(II) (**C5_{zw}** y **C5_{qu}**). La asignación y la posición de las principales bandas concuerdan con los datos encontrados en la bibliografía.¹⁴⁴

	Posición (cm ⁻¹) / intensidad		
	C5 _{zw}	C5 _{Ag}	C5 _{qu}
$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	3091/d	3087/d	3097/d
$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$	2984/d	2977/d	2978/d
$(\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$	1555/m	1551/m	1555/m
$(\delta(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$	1453/m	1448/m	1452/m
$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$	1152/f	1219/m	1180/m
$\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$	704/f	700/f	694/f

Tabla IV.16. Bandas más significativas de los espectros infrarrojos de los complejos de la familia C5. f = banda intensa, m = banda de intensidad media, d = banda poco intensa.

IV.3.3.4. Espectroscopia de RMN

Los espectros de RMN del carbono de plata C5_{Ag} y del complejo C5_{qu} han sido registrados en CDCl₃. Los espectros del complejo C5_{zw} han sido registrados en DMSO-d₆ debido a su baja solubilidad en CDCl₃. Estos espectros se encuentran en el anexo II. Las señales se han asignado según la numeración de la figura IV.33.

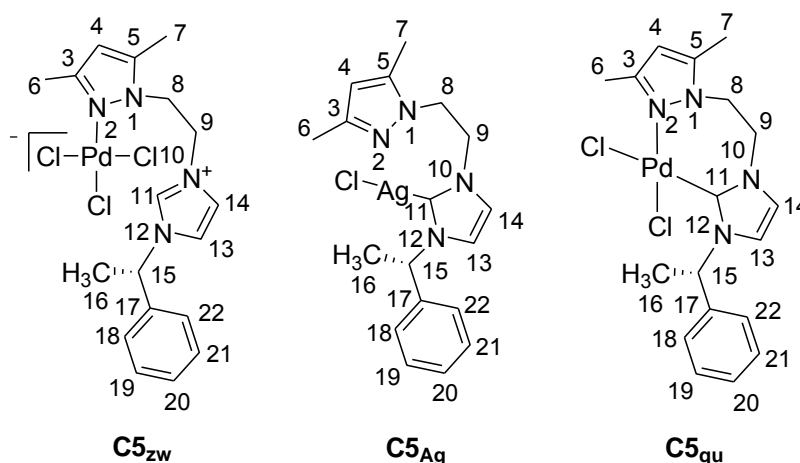


Figura IV.33. Numeración en la asignación de señales en la espectroscopia de RMN de los complejos de la familia C5.

IV.3.3.4.1. Espectroscopia de RMN de ^1H

En la tabla IV.17 se presenta la asignación de las señales de los espectros de RMN de ^1H de los complejos de la familia **C5** junto con la integración y las correspondientes constantes de acoplamiento.

$H_{\text{Núm}}$	δ (ppm) / integral / J (Hz)		
	C5_{zw} (DMSO- d_6 /360MHz/298K)	C5_{Ag} (CDCl ₃ /360MHz/298K)	C5_{qu} (CDCl ₃ /400MHz/298K)
H₄	5.75s/1H	5.68s/1H	5.71s/1H
H₆, H₇	1.98s/3H 2.01s/3H	1.77s/3H 2.18s/3H	1.61s/3H 2.70s/3H
H₈	4.54t/2H/ $^3J_{9-8} = 5.0\text{Hz}$	4.54ba/2H	6.27 ba/2H
H₉	4.38t/2H/ $^3J_{8-9} = 5.0\text{Hz}$	4.29ba/2H	5.87 ba/2H
H₁₁	9.03s/1H	—————	—————
H₁₃, H₁₄	7.64ba/1H 7.83ba/1H	6.43ba/1H 6.80ba/1H	6.08ba/1H 6.55ba/1H
H₁₅	5.79ba/1H	5.76ba/1H	6.89ba/1H
H₁₆	1.80d/3H/ $^3J_{15-16} = 7.0\text{Hz}$	1.81ba/3H	2.02 ba/3H
H₁₈-H₂₂	7.32, 7.40 2m/5H	7.23, 7.32 2ba/5H	7.39, 7.62 2ba/5H

Tabla IV.17. Asignación de las señales del espectro de RMN de ^1H de los complejos de la familia **C5**.

En el espectro de RMN de ^1H del complejo zwitterión **C5_{zw}**, la señal del hidrógeno carbénico H₁₁ (singulete) sí que aparece y se desplaza a campos más altos, probablemente debido a la interacción con el grupo [PdCl₃]⁻ cercano. La señal del hidrógeno carbénico H₁₁ pasa de 9.39 ppm en el ligando libre **L5** a 9.03 ppm en el complejo **C5_{zw}**. Los otros hidrógenos imidazólicos H₁₃ y H₁₄ también sufren este desplazamiento pero en menor medida. Las señales de estos hidrógenos pasan de 7.72 y 7.92 ppm en el ligando a 7.64 y 7.83 ppm, respectivamente, en el complejo. Las demás señales no sufren un desplazamiento significativo respecto a las señales correspondientes del ligando libre. En la figura IV.34 se han apilado los espectros de RMN de ^1H del complejo **C5_{zw}** con el correspondiente ligando libre **L5** en DMSO- d_6 .

Se han resaltado los desplazamientos de la señal del hidrógeno carbénico y las señales de los otros hidrógenos imidazólicos a campos más altos en el complejo $C5_{zw}$.

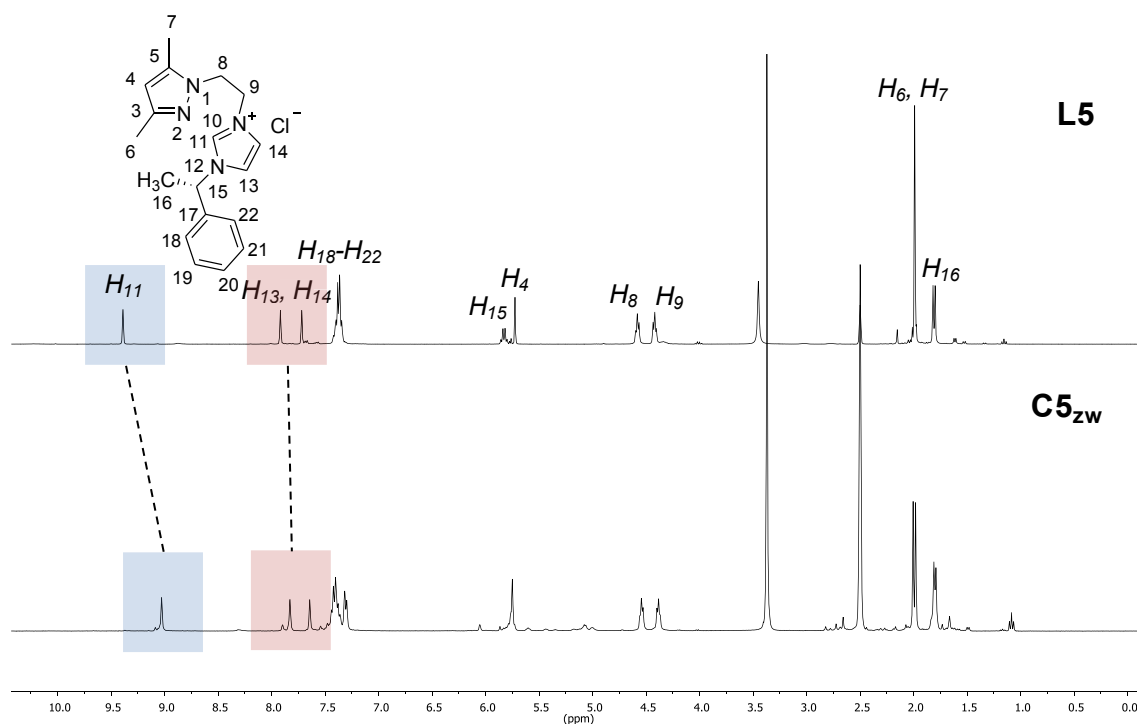


Figura IV.34. Espectros apilados de RMN de ^1H del ligando libre $L5$ y el complejo zwitterión $C5_{zw}$ (DMSO-d_6 , 360 MHz, 298K).

La señal del hidrógeno carbénico H_{11} (singulete) no aparece en el espectro de RMN de ^1H del carbeno de plata, debido a la desprotonación del grupo imidazolío al formarse el complejo $[\text{AgCl}(L5')] (C5_{Ag})$. Las señales de los hidrógenos imidazólicos H_{13} y H_{14} se desplazan a campos más altos debido al aumento de la densidad de carga en el anillo imidazólico ocasionada por la desprotonación, que no se ve contrarrestada por la coordinación al centro metálico. El desplazamiento de los dos protones de cada CH_2 (H_8, H_9) de la cadena $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ y de los hidrógenos de los sustituyentes metílicos del pirazol (H_6 o H_7) también indican la coordinación del ligando. En la figura IV.35 se han apilado los espectros de RMN de ^1H del carbeno de plata $C5_{Ag}$ con los correspondientes ligandos libres $L5$ y $L5'$ en CDCl_3 . Se ha resaltado la presencia de la señal del hidrógeno carbénico en el ligando $L5$ y su ausencia en el carbeno de plata $C5_{Ag}$ y en el carbeno desprotonado $L5'$ así como los desplazamientos más significativos de las señales.

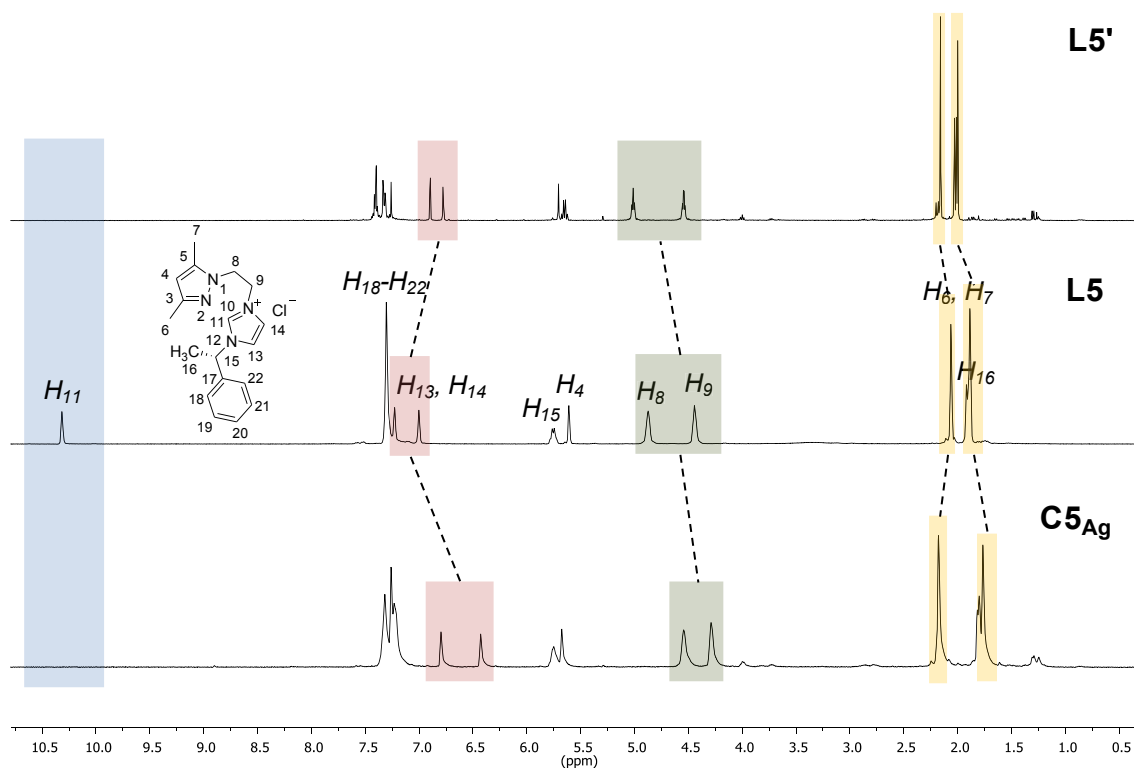


Figura IV.35. Espectros apilados de RMN de ^1H de los ligandos libres **L5** y **L5'** y del carbeno de plata **C5_{Ag}** (CDCl_3 , 360 MHz (**L5** y **C5_{Ag}**), 400 MHz (**L5'**), 298K).

En el espectro de RMN de ^1H del complejo quelato **C5_{qu}**, la ausencia de la señal del hidrógeno carbénico H_{11} indica la formación del enlace paladio-carbono carbénico. Asimismo, las señales obtenidas en el espectro también confirman la quelatación del ligando al centro metálico a través del carbono carbénico y el nitrógeno azina del anillo pirazólico. La rigidez impuesta por este modo de coordinación provoca que los dos protones de cada C H_2 (H_8 , H_9) de la cadena $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ se conviertan en diastereotópicos y anisocronos. Esto significa que se obtienen cuatro grupos de señales, que en algunos casos aparecen como bandas poco definidas, asociadas cada una de ellas a un hidrógeno. Los hidrógenos imidazólicos (H_{13} y H_{14}) se desplazan a campos más altos. La señal del hidrógeno H_{15} se desplaza a campos más bajos. Esta situación es similar a la presentada en el complejo de plata (figura IV.35), lo que confirmaría la coordinación del ligando. En la figura IV.36 se han apilado los espectros de RMN de ^1H del complejo **C5_{qu}** con los correspondientes ligandos libres **L5** y **L5'** en CDCl_3 . Se ha resaltado la ausencia de la señal del hidrógeno carbénico H_{11} y los desplazamientos más significativos de las señales en el complejo.

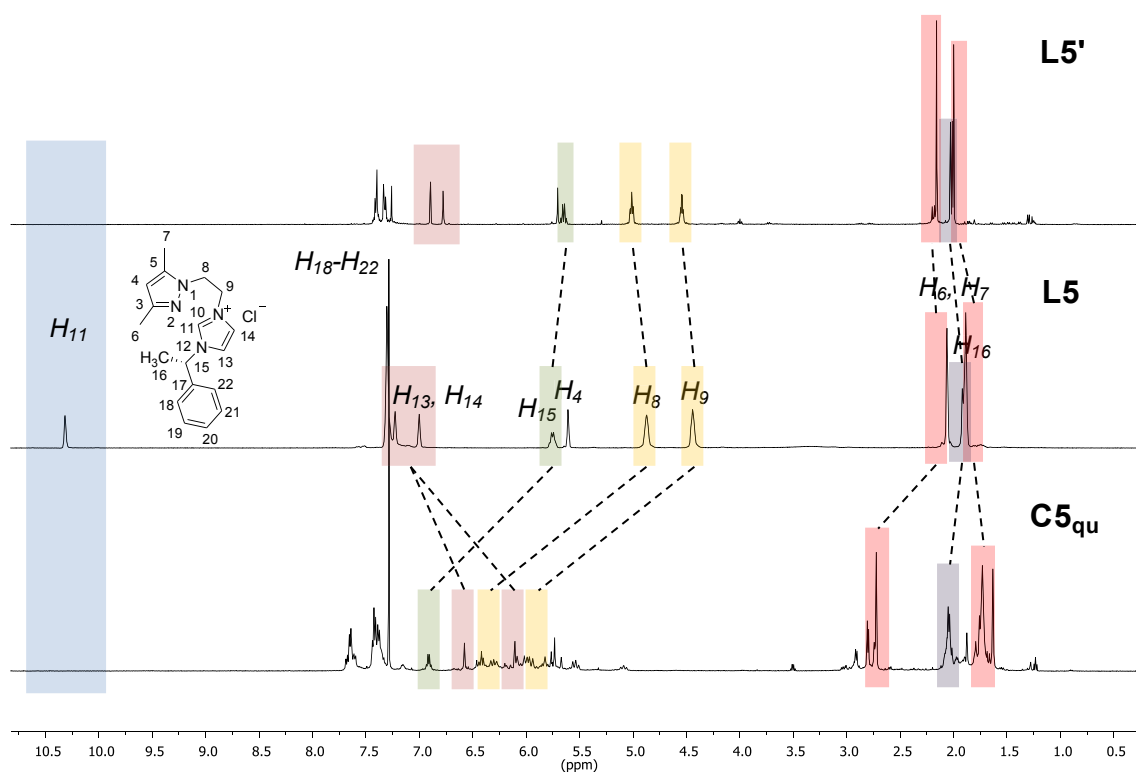


Figura IV.36. Espectros apilados de RMN de ^1H de los ligandos libres **L5** y **L5'** y del complejo quelato **C5_{qu}** (CDCl_3 , 360 MHz (**L5**), 400 MHz (**C5_{qu}** y **L5'**), 298K).

IV.3.3.4.2. Espectroscopia de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, HSQC y COSY

En la tabla IV.18 se presenta la asignación de las señales de los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos de la familia **C5**. A modo de ejemplo, en la figura IV.37 se presenta el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **C5_{zw}** y los espectros bidimensionales *HSQC* y *COSY* utilizados en la asignación de las señales (figuras IV.38 y IV.39).

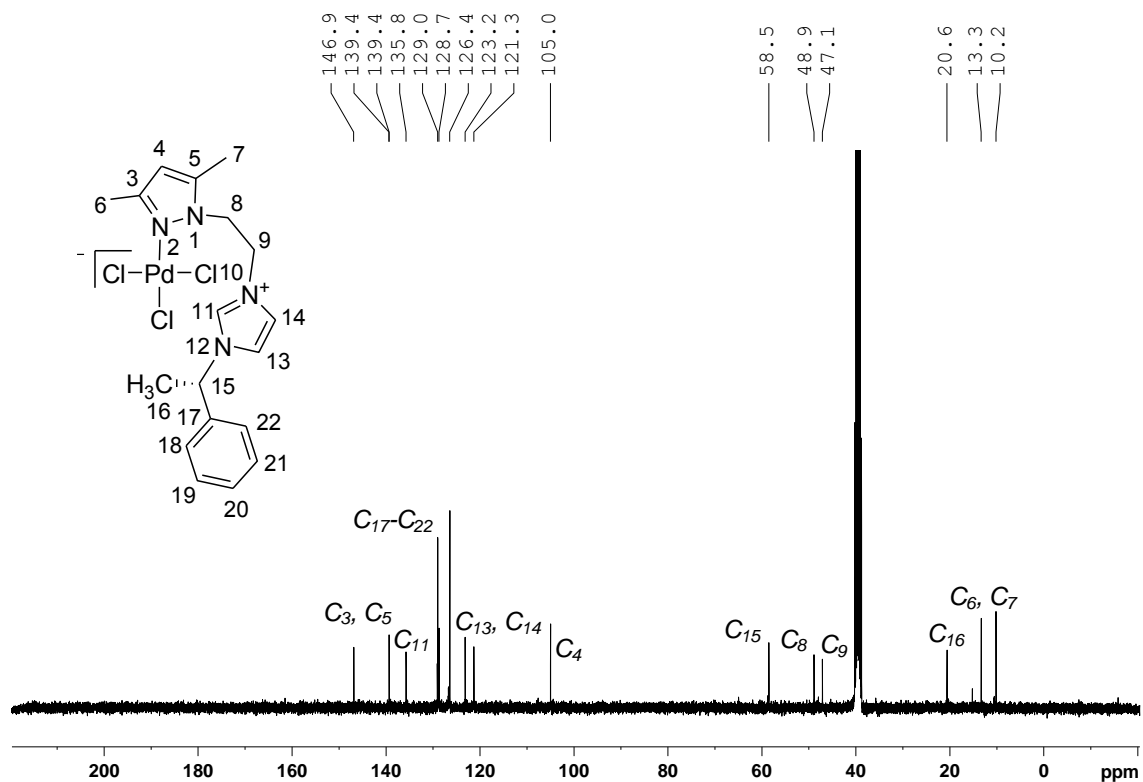


Figura IV.37. Espectro $^{13}C\{^1H\}$ -RMN de $C5_{zw}$ (DMSO- d_6 , 91 MHz, 298K).

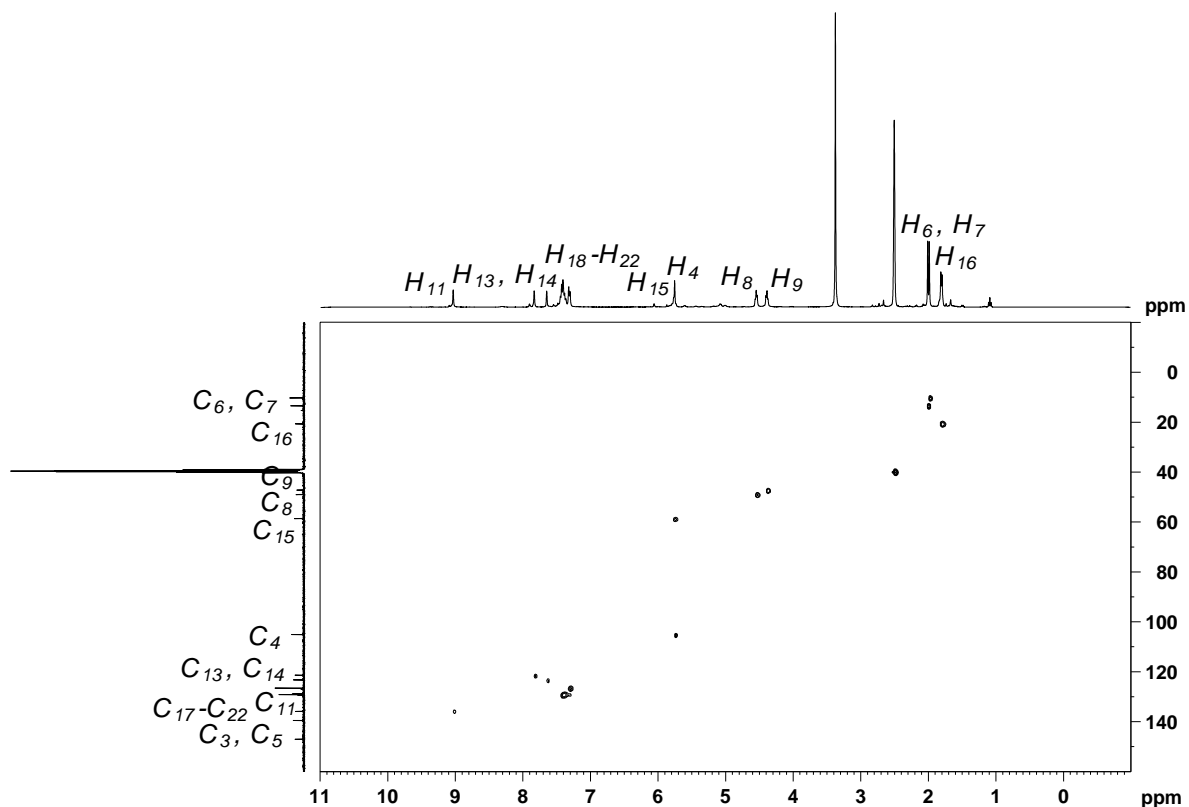


Figura IV.38. Espectro $HSQC$ de $C5_{zw}$ (DMSO- d_6 , 360 MHz, 298K).

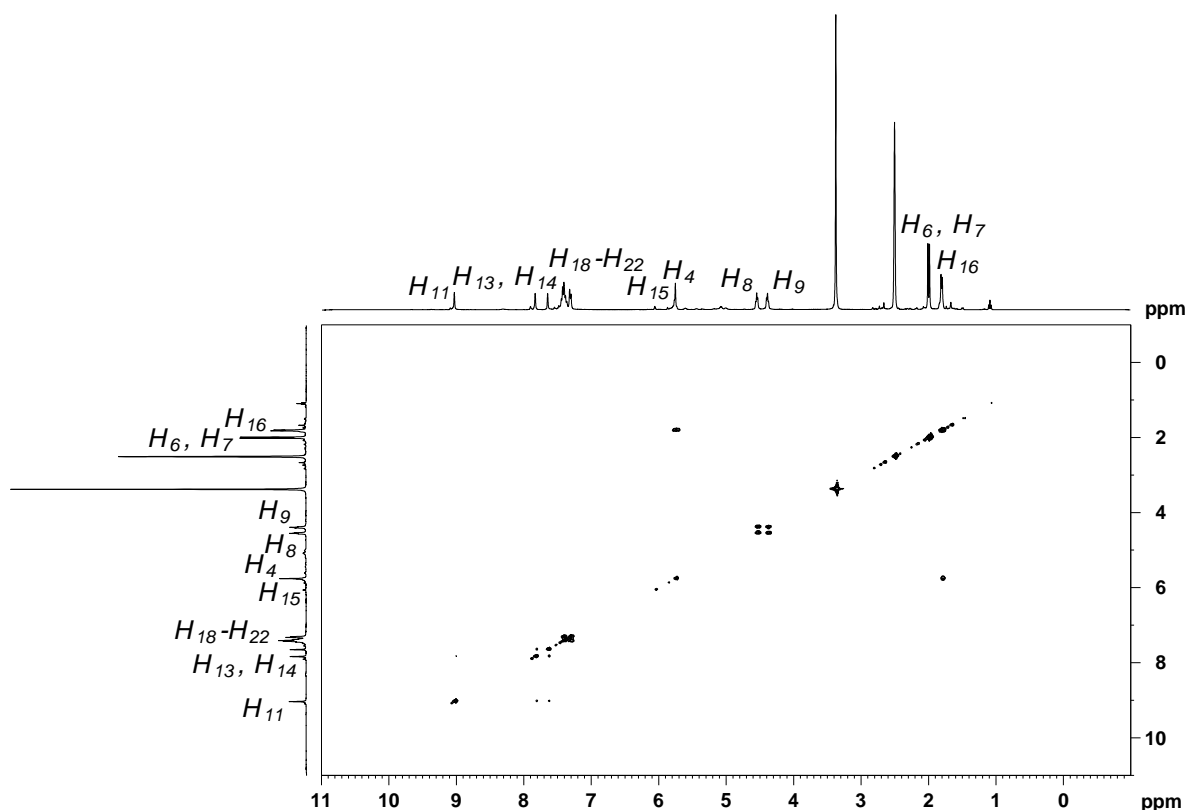


Figura IV.39. Espectro COSY de $C5_{zw}$ (DMSO- d_6 , 360 MHz, 298K).

En la asignación de las señales se utilizaron los espectros bidimensionales *HSQC* y *COSY* (ver anexo II). Existen variaciones en la posición de las señales en los espectros de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ de los complejos de la familia **C5** respecto a las de los ligandos libres **L5** y **L5'**. La señal del carbono carbénico C_{11} se desplaza de $\delta = 136.6$ ppm en el ligando **L5** a 135.8 ppm en el complejo zwitterión **C5_{zw}**. Esta señal de poca intensidad que aparece a campos bajos no es observada para el complejo quelato **C5_{qu}** ni para el carbeno de plata **C5_{Ag}**. Para compuestos similares al quelato esta señal aparece próxima a 155-180 ppm.^{170(b), 171} Para compuestos similares al carbeno de plata esta señal aparece próxima a 180 ppm.³¹ Las señales de los carbonos C_8 y C_9 de la cadena NCH_2CH_2N del complejo quelato **C5_{qu}** y del carbeno de plata **C5_{Ag}** modifican su desplazamiento químico apreciablemente respecto a los ligandos libres **L5** y **L5'**. En los ligandos estas señales aparecen a $\delta = 47.9$ - 49.2 ppm y en estos complejos se desplazan a $\delta = 49.3$ - 51.9 ppm, confirmando la coordinación del ligando al centro metálico. Este desplazamiento no es notorio en el complejo zwitterión **C5_{zw}**. Asimismo, las señales de

¹⁷¹ Q.-X. Liu, L.-X. Zhao, X.-J. Zhao, Z.-X. Zhao, Z.-Q. Wang, A.-H. Chen y X.-G. Wang, *J. Organomet. Chem.*, 2013, **731**, 35-48.

los otros carbonos imidazólicos (C_{13} y C_{14}) sufren desplazamientos a campos más altos respecto al ligando **L5**. Las señales restantes no se modifican apreciablemente.

La asignación y la posición de las principales señales tanto de la RMN de ^1H como de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ son compatibles con los datos encontrados en la bibliografía para complejos de ligandos del tipo *NHC* similares.^{31, 170}

$C_{\text{Núm}}$	δ (ppm)		
	$C5_{\text{zw}}$ (DMSO- d_6 /91MHz/298K)	$C5_{\text{Ag}}$ (CDCl ₃ /91MHz/298K)	$C5_{\text{qu}}$ (CDCl ₃ /101MHz/298K)
C_3, C_5	139.4, 146.9	140.2, 148.9	139.6, 144.1
C_4	105.0	105.5	106.4
C_6, C_7	10.2, 13.3	10.6, 13.7	10.9, 14.5
C_8	48.9	51.9	51.1
C_9	47.1	49.3	50.1
C_{11}	135.8	No observada	No observada
C_{13}, C_{14}	121.3, 123.2	118.5, 122.2	118.5, 123.4
C_{15}	58.5	60.9	59.2
C_{16}	20.6	21.4	19.5
$C_{17}-C_{22}$	126.4, 128.7, 129.0, 139.4	126.6, 128.7, 129.2, 139.7	127.4, 128.5, 128.8

Tabla IV.18. Asignación de las señales de los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos de la familia **C5**.

IV.3.3.5. Espectrometría de masas

En la tabla IV.19 se presentan los picos más representativos de los espectros de masas de los complejos de la familia **C5**. A modo de ejemplo, en la figura IV.40 se presenta el espectro de masas del complejo $C5_{\text{Ag}}$ junto con el resultado de la simulación. Los espectros de masas de los complejos se encuentran en el anexo II.

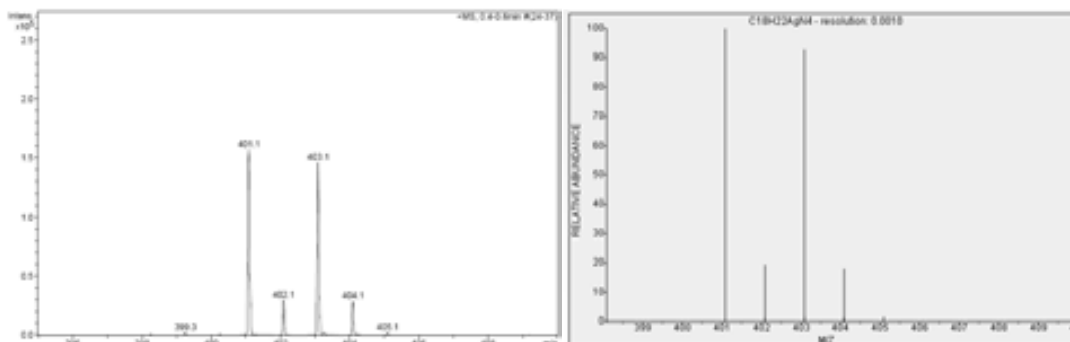


Figura IV.40. Espectro de masas de $C5_{Ag}$. Resultado experimental (izquierda) y espectro simulado (derecha).

	m/z	Abundancia relativa	Asignación
$C5_{zw} [Pd(C_{18}H_{23}N_4)Cl_3]$ (<i>M.W.</i> : 508.2 g/mol)	399.1	100%	$[C5_{zw}-Cl^- - 2HCl]^+$
	437.1	26.5%	$[C5_{zw}-Cl^- - HCl]^+$
	473.0	25.7%	$[C5_{zw}-Cl^-]^+$
$C5_{Ag} C_{18}H_{22}AgClN_4$ (<i>P.M.</i> : 437.7 g/mol)	401.1	100%	$[C5_{Ag}-Cl^-]^+$
$C5_{qu} [Pd(C_{18}H_{22}N_4)Cl_2]$ (<i>M.W.</i> : 445.8 g/mol)	399.0808	HR-MS	$[C5_{qu}-Cl^- - HCl]^+$

Tabla IV.19. Datos de la espectrometría de masas de los complejos de la familia $C5$.

IV.3.3.6. De terminación de la estructura cristalina del complejo $C5_{zw}$ por difracción de rayos X de monocristal

Se ha determinado por difracción de rayos X de monocristal la estructura cristalina del complejo $C5_{zw}$. Aunque se obtuvieron cristales del complejo $C5_{qu}$, la determinación de su estructura no ha sido posible.

La estructura del complejo consiste en moléculas discretas de $[PdCl_3(HL5')]$, unidas por fuerzas de Van der Waals (figura IV.41). El átomo de paladio está coordinado a tres iones cloruro terminales y un nitrógeno pirazólico del $HL5'$ en una geometría plano cuadrada ligeramente distorsionada. La carga positiva generada por el catión imidazolío es cancelada por la carga negativa del tercer ión cloruro coordinado al Pd(II), dando lugar a la estructura del complejo zwitterión ($C5_{zw}$). El carbono carbénico no interacciona con el centro metálico permaneciendo descoordinado y está bloqueado por el hidrógeno carbénico. La estructura obtenida en estado sólido se

conserva en solución (información de los experimentos de RMN). La estructura del complejo $C5_{zw}$ junto con el esquema de numeración se presenta en la figura IV.41. Datos se lectos sobre las longitudes y ángulos de enlace así como los datos cristalográficos de la estructura del complejo $C5_{zw}$ se encuentran en las tablas IV.20 y IV.21.

Existen tres complejos en la literatura con el centro $PdCl_3N$ (cloruro terminal y nitrógeno pirazólico). Las longitudes de enlace correspondientes a $Pd-N$ y $Pd-Cl$ son comparables a los valores descritos.^{8(a), 31, 172} Los ángulos de enlace correspondientes a $N-Pd-Cl$ y $Cl-Pd-Cl$ se desvían ligeramente de los ángulos de la geometría plana cuadrada.

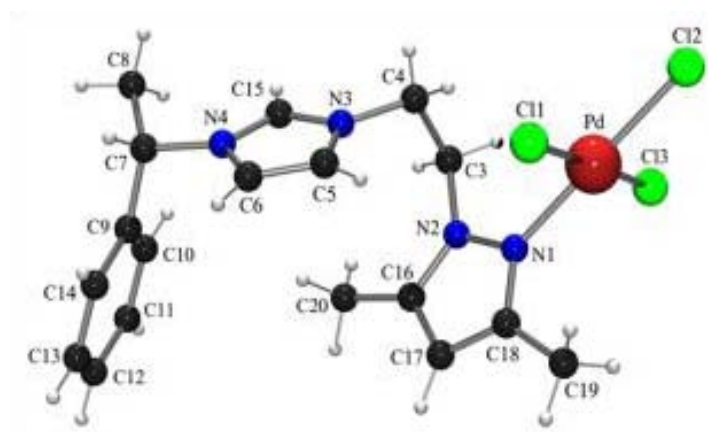


Figura IV.41. Estructura cristalina del complejo $C5_{zw}$.

¹⁷² Z A. V. Larionov, L. A. Glinskaya, A. Popov, R. F. Klevtsova, A. V. Tkachev y S. V. Larionov, *Russ. J. Coord. Chem.*, 2009, **35**, 668-673.

C5 _{zw}	
Pd – N(1)	2.0293(14)
Pd – Cl(1)	2.3102(6)
Pd – Cl(2)	2.2969(5)
Pd – Cl(3)	2.2991(5)
N(1) – Pd – Cl(1)	88.15(5)
N(1) – Pd – Cl(2)	179.24(6)
N(1) – Pd – Cl(3)	90.44(4)
Cl(1) – Pd – Cl(2)	91.816(19)
Cl(1) – Pd – Cl(3)	178.46(2)
Cl(2) – Pd – Cl(3)	89.587(19)

Tabla IV.20. Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (grados) selectos de la estructura cristalina del complejo C5_{zw}.

C5 _{zw}			
<i>Fórmula Molecular</i>	C ₁₈ H ₂₃ Cl ₃ N ₄ Pd	<i>D_{calc} (g cm⁻³)</i>	1.646
<i>Peso fórmula (g/mol)</i>	508.15	<i>μ (mm⁻¹)</i>	1.305
<i>Temperatura (K)</i>	180(2)	<i>F(000)</i>	1024
<i>Longitud de onda (Å)</i>	0.71073	<i>Tamaño del cristal (mm³)</i>	0.18x0.08x0.02
<i>Sistema, grupo espacial</i>	Ortorrómbico, P 21 21 21	<i>Rangos hkl</i>	-16<=h<=14, -17<=k<=16, -17<=l<=16
<i>Dimensiones celda unitaria</i>		<i>Rango 2θ (°)</i>	3.35 a 25.35
<i>a (Å)</i>	11.9601(3)	<i>Reflecciones recogidas/únicas /<i>[R_{int}]</i></i>	31319 / 5805 / [R(int)=0.0302]
<i>b (Å)</i>	12.4291(3)	<i>Integridad de θ (θ = 30.10°)</i>	97.5 %
<i>c (Å)</i>	13.7982(3)	<i>Corrección de la absorción</i>	Semi-empírico
<i>α (°)</i>	90	<i>Datos/restricciones /parámetros</i>	5805 / 0 / 238
<i>β (°)</i>	90	<i>Bondad del ajuste sobre F²</i>	1.016
<i>γ (°)</i>	90	<i>Índices finales R [<i>I</i>>2 σ (<i>I</i>)]</i>	R1 = 0.0239, wR2 = 0.0467
<i>U (Å³)</i>	2051.15(8)	<i>Índices R (todos los datos)</i>	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0492
<i>Z</i>	4	<i>Mayor pico de dif. y agujero (e Å⁻³)</i>	0.887 y -0.303

Tabla IV.21. Datos cristalográficos de la estructura del complejo C5_{zw}.

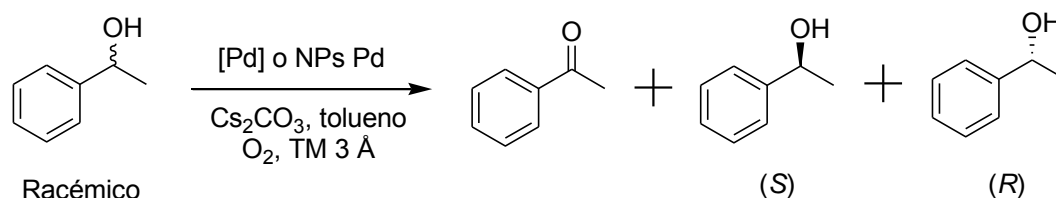
IV.4. EXPERIMENTOS CATALÍTICOS DE LOS COMPLEJOS (C5-C6) Y NANOPARTÍCULAS (N5, N5' Y N6) DE PALADIO EN LA OXIDACIÓN CINÉTICA RESOLUTIVA DE ALCOHOLES SECUNDARIOS

Se han estudiado como catalizadores para la oxidación cinética resolutive del 1-feniletanol (racémico) los complejos y nanopartículas de paladio sintetizados con los ligandos (S)-**L5-L6** (figura IV.1). Se han utilizado los catalizadores preformados **C5-C6** (previamente descritos) y los complejos formados *in situ* del complejo con el cual se ha obtenido el mejor resultado (**C6**). Para este propósito se ha utilizado el precursor $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ en presencia de uno o dos equivalentes molares del ligando **L6**. Asimismo, se han utilizado en este tipo de reacción las nanopartículas **N5**, **N5'** y **N6**, sintetizadas con una relación ligando/paladio metálico igual a 0.5 (ligandos **L5**, **L5'** y **L6**, respectivamente). Estos resultados han sido confrontados con los obtenidos con Pd/C (10% de Pd).

Las condiciones optimizadas para la oxidación de 1-feniletanol se han tomado directamente de la literatura.^{133(b), 173} En estos estudios se han seleccionado las siguientes condiciones para la resolución cinética. Solvente: tolueno; base: Cs_2CO_3 (las bases orgánicas bajo las mismas condiciones se muestran ineficaces); proporción del catalizador: 10%; temperatura: 80°C (se ha probado la resolución a temperatura más baja obteniéndose bajas conversiones, al elevar la temperatura a 100°C la conversión se mantuvo constante pero la enantioselectividad tuvo una ligera disminución); tamiz molecular en polvo: 3 Å (se ha probado la catálisis en presencia de diversos tamices moleculares de 3 Å, 4 Å o 5 Å; no existe una influencia muy clara sobre los resultados).

En la tabla IV.22 se presenta el conjunto completo de los experimentos realizados.

¹⁷³ X. Sala, E. J. García Suárez, Z. Freixa, J. Benet-Buchholz y Piet W. N. M. Van Leeuwen, *Eur. J. Org. Chem.*, 2008, **36**, 6197-6205.



Catalizador	L ([L]/[Pd]) ^b	Ent.	Conv. ^c (%)	e.e. ^d (%)
C5_{zw}	-	1	12	<1
C5_{qu}	-	2	23	4
C6	-	3	63	71
[Pd(OAc)₂]	L6 (1/1)	4	33	27
[Pd(OAc)₂]	L6 (2/1)	5	22	18
Pd/C	-	6	10	-
N5	-	7	2	<1
N5'	-	8	11	2
N6	-	9	5	1
N5^e	-	10	10	<1
N5'^e	-	11	23	4
N6^e	-	12	12	6

^a Condiciones de reacción: 0.02 mmol de Pd, 0.2 mmol de 1-feniletanol (racémico), 0.1 mmol de Cs₂CO₃, 100 mg de tamiz molecular en polvo (3 Å) en 2 mL de tolueno. Temperatura 80°C. 0.1 mmol de naftaleno como patrón interno. Oxígeno (globo).

^b Ligando y equivalentes de ligando adicionado.

^c Conversión después de 48 h de reacción.

^d Exceso enantiomérico de R.

^e 0.2 mmol de átomos de paladio.

Tabla IV.22. Oxidación cinética resolutive del 1-feniletanol (racémico) con los complejos moleculares **C5-C6** y las nanopartículas de paladio **N5, N5'** y **N6**.^a

Solamente con el catalizador **C6** se obtiene una buena conversión (63%) y una moderada enantioselectividad (71%) del correspondiente (R)-(+)-1-feniletanol (tabla IV.22, entrada 3). La actividad catalítica de este catalizador pero con una configuración R ha sido reportada anteriormente bajo condiciones similares, obteniéndose una conversión del 60% y un exceso enantiomérico de 84% (S).^{133(b)} Se ha ensayado la reacción con el precursor [Pd(OAc)₂] en presencia de uno o dos equivalentes molares del ligando **L6**. Al incrementar la relación ligando/precursor (**L6**/[Pd(OAc)₂]) tanto el rendimiento como la enantioselectividad decrecen significativamente (tabla IV.22,

entradas 4 y 5). Con los complejos sintetizados con el ligando **L5** (**C5_{zw}** y **C5_{qu}**), se obtienen bajos rendimientos (no superan el 25%) y enantioselectividades (no superan el 5%) (tabla IV.22, entradas 1 y 2). Aún así con el complejo **C5_{qu}** se obtienen mejores resultados respecto a **C5_{zw}** debido a la coordinación del carbono carbénico que hace que el centro quiral esté más próximo al metal.

Al utilizar Pd/C (10% de Pd) en esta reacción no se espera ninguna enantioselectividad (resultado confirmado experimentalmente) aunque se esperaba cierta oxidación del sustrato. La conversión que se ha obtenido en la oxidación con Pd/C es baja (10%) (tabla IV.22, entrada 6). Con este resultado de referencia, se probaron las nanopartículas **N5**, **N5'** y **N6** obteniéndose bajas conversiones (no superan el 11%) y enantioselectividades (no superan el 2%) (tabla IV.22, entradas 7 a 9). Se realizaron nuevamente las reacciones pero en esta oportunidad se utilizaron 10 veces más de catalizador (reacción estequiométrica) y los resultados no mejoraron considerablemente, obteniéndose nuevamente bajas conversiones (no superan el 23%) y enantioselectividades (no superan el 6%) (tabla IV.22, entradas 10 a 12).

Interesantemente, cuando se ha utilizado el ligando desprotonado **L5'** en la estabilización de las nanopartículas se obtienen mejores resultados respecto a las partículas estabilizadas con el ligando protonado **L5**. Esto es debido a la mejor estabilización de las partículas con el ligando **L5'** que permite obtener nanopartículas aisladas en contraste con las partículas obtenidas con el ligando **L5**. Asimismo, llama la atención la similitud en los resultados obtenidos con el complejo **C5_{qu}** y las nanopartículas **N5'** (tabla IV.22, entradas 2 y 11) y los obtenidos con el complejo **C5_{zw}** y las nanopartículas **N5** (tabla IV.22, entradas 1 y 10). En la primera situación, se daría una coordinación N (nitrógeno azina del anillo pirazólico), C (carbono carbénico) sobre la superficie de las nanopartículas y en la segunda se daría una coordinación solamente a través del N (nitrógeno azina del anillo pirazólico) consistentes con el tipo de coordinación en los complejos moleculares **C5_{qu}** y **C5_{zw}**.

En resumen, de los catalizadores probados, solamente el complejo **C6** y los complejos generados *in situ* a partir del ligando **L6** utilizando el precursor [Pd(OAc)₂] presentan actividad y enantioselectividad en la oxidación cinética resolutive del 1-feniletanol,

presumiblemente por su mayor impedimento estérico (es el ligando más voluminoso de los ensayados).

IV.5. CONCLUSIONES

Se ha sintetizado un nuevo carbeno N-heterocíclico quiral. El ligando es un derivado del pirazol, sustituido en las posiciones 3 y 5 por grupos metilo, y en la posición N1, se encuentra sustituido con una cadena alquílica que posee una sal de imidazolio, cloruro de 1-[2-(-3,5-dimetilpirazol-1-il)etil]-3-((S)-1-feniletil)-3H-imidazol-1-io (**L5**).

Además, se ha sintetizado un ligando que no posee el anillo pirazólico y corresponde a una sal quiral de bisdibencimidazolio con dos unidades *NHC* previamente descrito en la literatura (**L6**). En uno de los pasos de la ruta sintética se ha utilizado un procedimiento diferente al encontrado en la bibliografía.

Los ligandos obtenidos se han caracterizado por técnicas de análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia de resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas. Ha sido necesario caracterizar completamente el ligando reportado en la literatura **L6** ya que solo se presentaban los resultados de la espectrometría de masas e incluso ha sido posible determinar su estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal.

El ligando **L5** ha sido desprotonado, para dar lugar al carbeno libre (**L5'**) y se ha caracterizado. La desprotonación del ligando **L6** no ha sido posible ya que se descompone en el transcurso de la reacción.

Los ligandos **L5**, **L5'** y **L6** estabilizan nanopartículas de paladio(0) mediante la aproximación organometálica utilizando como precursor $[Pd_2(dba)_3]$ en DCM. Las nanopartículas obtenidas se han caracterizado por técnicas de microscopía electrónica de transmisión y barrido (*TEM* y *SEM*), *dynamic light scattering (DLS)*, *wide angle X-ray scattering (WAXS)*, espectroscopia de infrarrojo y se ha determinado la estequiometría de las nanopartículas Pd/L.

Se han obtenido partículas de tamaños medios entre 2.1 y 4.7 nm. Con el ligando **L5'** se obtienen partículas aisladas excepto cuando se utiliza una relación molar ligando/metal de 0.1. En este caso, la cantidad de ligando utilizada no es suficiente para estabilizar las

nanopartículas, ocasionando la agregación. Con los ligandos **L5** y **L6** se obtienen agregados de partículas aunque con **L5** se obtiene una pequeña proporción de partículas aisladas que se incrementa conforme aumenta la relación ligando/metal.

La obtención de partículas aisladas para **L5'** posiblemente es originada por la coordinación sobre la superficie de las partículas del nitrógeno azina del anillo pirazólico y del átomo de carbono carbénico sin ninguna contribución de la estabilización electroestérica. Con el ligando **L6** se obtienen partículas aglomeradas. En este caso, la estabilización es de tipo electrostática y se debe a las cargas de la sal de dibencimidazolio, ya que los dos carbonos carbénicos están bloqueados impidiendo la adecuada coordinación del ligando sobre la superficie de las partículas. Para las nanopartículas preparadas con el ligando **L5**, también encontramos la estabilización electrostática debida a las cargas de la sal de imidazolio. Sin embargo, aunque en este caso el carbono carbénico también se encuentra bloqueado, el nitrógeno pirazólico está libre y se puede coordinar a la superficie de las nanopartículas, aumentando su estabilización.

Los estudios de *HR-TEM* y *WAXS* demuestran que la estructura cristalina de las nanopartículas **N5**, **N5'** y **N6** es cúbica centrada en las caras (*fcc*) como en el paladio masivo. Las bandas más significativas de los espectros de infrarrojo de las nanopartículas son muy similares a las del ligando libre, lo que demuestra que los ligandos no se han modificado al estabilizar las partículas. La síntesis de las nanopartículas es reproducible.

Se ha estudiado la reactividad de los ligandos **L5-L6** con Pd(II). Con el ligando **L5** se ha obtenido el complejo zwitterión, **C5_{zw}**, donde el ligando se coordina al centro metálico a través del anillo pirazólico. La carga positiva del anillo de imidazolio se ve contrarrestada por un tercer cloruro coordinado al centro metálico. También se ha obtenido un complejo donde el ligando se quelata al centro metálico a través del anillo pirazólico y el grupo carbeno desprotonado, **C5_{qu}**. En ambos casos, la geometría del centro metálico es plano cuadrada. El complejo **C6** ha sido descrito previamente en la literatura.

Síntesis de complejos y estabilización de nanopartículas de paladio con carbenos N-heterocíclicos y su aplicación en la oxidación cinética resolutive de alcoholes secundarios

Los complejos obtenidos se han caracterizado por técnicas de análisis elemental, conductividad, espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia de resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas y se ha determinado la estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal cuando ha sido posible.

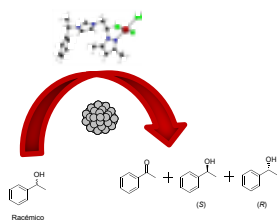
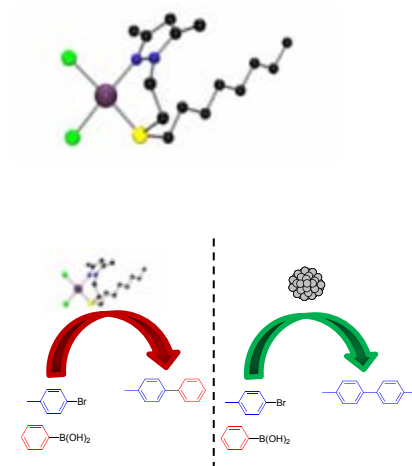
Los complejos moleculares y las nanopartículas preparadas con los ligandos **L5-L6** se han utilizado como catalizadores en la reacción de oxidación cinética resolutive del 1-feniletanol.

Desafortunadamente, solamente el complejo **C6** y los complejos generados *in situ* a partir del ligando **L6** utilizando el precursor $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ presentan actividad y enantioselectividad en esta reacción.

CONCLUSIONES

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS



De acuerdo a los objetivos planteados y una vez realizada la discusión de los resultados obtenidos, a continuación se presentan las conclusiones que se derivan del presente trabajo de investigación.

Se han sintetizado seis ligandos, cuatro ligandos pirazólicos híbridos, un ligando pirazólico híbrido/*NHC* y un ligando del tipo *NHC*.

Los cuatro ligandos pirazólicos híbridos 1,3,5-sustituídos son: 3,5-dimetil-1-[2-(octiloxi)etil]-1H-pirazol (**L1**), 3,5-dimetil-1-[2-(octiltio)etil]-1H-pirazol (**L2**), 3,5-dimetil-1-[2-(octilamino)etil]-1H-pirazol (**L3**) y 3,5-dimetil-1-[2-(dioctilamino)etil]-1H-pirazol (**L4**). Estos ligandos contienen grupos dadores adicionales al nitrógeno azina del anillo pirazólico, O-éter (**L1**), S-tioéter (**L2**) y N-amina (**L3** y **L4**). El ligando **L4** ha sido descrito previamente en la literatura.

El ligando que es a la vez pirazólico híbrido y *NHC* es el cloruro de 1-[2-(-3,5-dimetilpirazol-1-il)etil]-3-((S)-1-feniletíl)-3H-imidazol-1-ilo (**L5**).

Por último, se ha sintetizado el ligando *NHC* descrito previamente en la literatura, diyoduro de (S)-1,1'-1,1'-binaftil)-3,3'-dimetildibencimidazolío (**L6**). Uno de los pasos de la ruta sintética se ha realizado mediante un procedimiento alternativo.

Los ligandos obtenidos se han caracterizado por técnicas de análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia de resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas. Ha sido necesario caracterizar completamente el ligando previamente reportado en la literatura (**L6**) ya que solo se presentaban los resultados de la espectrometría de masas e incluso ha sido posible determinar su estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal.

El ligando **L5** ha sido desprotonado para dar lugar al carbeno libre (**L5'**) y se ha caracterizado. La desprotonación del ligando **L6** no ha sido posible ya que se descompone en el transcurso de la reacción.

Los ligandos **L1-L6** y **L5'** estabilizan nanopartículas de paladio(0) mediante la aproximación organometálica utilizando como precursor $[Pd_2(dba)_3]$ en THF (**L1-L4**) o

CAPÍTULO V

DCM (**L5**, **L5'** y **L6**). Las nanopartículas obtenidas se han caracterizado por técnicas de microscopía electrónica de transmisión y barrido (*TEM* y *SEM*), *dynamic light scattering* (*DLS*), *wide angle X-ray scattering* (*WAXS*), espectroscopia de infrarrojo y se ha determinado la estequiometría de las nanopartículas.

Se han obtenido partículas de tamaños medios entre 2.1 nm y 5.7 nm cuando se han utilizado los ligandos **L1-L6** y **L5'** como agentes estabilizantes.

Con los ligandos **L2**, **L3** y **L5'** se obtienen partículas aisladas. La obtención de partículas aisladas posiblemente es debida a la coordinación tanto del nitrógeno azina del anillo pirazólico como del átomo de azufre (grupo tioéter, **L2**), del átomo de nitrógeno (grupo amina, **L3**) o del átomo de carbono (carbeno libre, **L5'**). Como demuestran los estudios de coordinación, estos ligandos presentan las mejores propiedades coordinativas hacia el paladio.

Con los ligandos **L1** y **L4-L6** se obtienen agregados de partículas. De todas maneras, cabe destacar que con **L4** se obtienen partículas aisladas cuando se utiliza una relación ligando/metal de 2.0 y con **L5** se obtiene una pequeña proporción de partículas aisladas que se incrementa conforme aumenta la relación ligando/metal. Para las partículas estabilizadas con los ligandos **L1** y **L5** posiblemente sólo se da la coordinación a través del nitrógeno azina del anillo pirazólico. El átomo de oxígeno permanecería descoordinado en el ligando **L1** y el carbono carbénico se encontraría bloqueado en el ligando protonado **L5**. La cadena octilo adicional en **L4** presentaría un impedimento estérico a la coordinación del átomo de nitrógeno sobre la superficie de las partículas. La estabilización electrostática con el ligando **L6** debida a las cargas de la sal de dibencimidazolio es menos efectiva que la estabilización estérica lograda con los ligandos coordinados.

Los estudios de *HR-TEM* y *WAXS* demuestran que la estructura cristalina de las nanopartículas **N1-N6** y **N5'** es cúbica centrada en las caras (*fcc*) como en el paladio masivo. Las bandas más significativas de los espectros de infrarrojo de las nanopartículas son muy similares a las del ligando libre, lo que demuestra que los ligandos no se han modificado al estabilizar las partículas. La síntesis de las nanopartículas es totalmente reproducible.

El bajo rendimiento en la recuperación de las nanopartículas y la poca solubilidad de los diferentes tipos de nanopartículas sintetizados en disolventes deuterados comunes hacen difícil la realización de estudios de resonancia magnética nuclear en solución. Una opción prometedora es la realización de estos estudios en fase sólida.

Se ha estudiado la reactividad de los ligandos **L1-L3** con Pd(II) utilizando como reactivo de partida $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$. Se han obtenido los complejos $[\text{PdCl}_2(\text{L1})_2]$ y $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{L2-L3}$). Se ha estudiado la reactividad del ligando **L5** con Pd(II) y se han obtenido los complejos **C5_{zw}** y **C5_{qu}**. Los complejos **C4** y **C6** habían sido descritos previamente en la literatura. Los complejos obtenidos se han caracterizado por técnicas de análisis elemental, conductividad, espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia de resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas y se han determinado las estructuras cristalinas por difracción de rayos X de monocristal cuando ha sido posible.

El complejo **C1** presenta dos isómeros en solución: los conformeros *syn* y *anti* del complejo *trans*- $[\text{Pd}(\text{L1})_2\text{Cl}_2]$, donde dos ligandos **L1** se coordinan al centro metálico a través de uno de los nitrógenos del anillo pirazólico. Los grupos éter de ambos ligandos se encuentran descoordinados.

En el complejo **C2**, el ligando se encuentra quelatado al centro metálico a través de un nitrógeno pirazólico y un grupo tioéter. Se han observado procesos fluxionales en solución para este complejo, que pueden ser debidos a la rotación del enlace Pd-S que provocaría el *flipping* de la cadena $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ o a la inversión de configuración del átomo de azufre.

El ligando **L3** también se encuentra quelatado al centro metálico, en este caso a través de un nitrógeno pirazólico y el nitrógeno amínico.

A bajas temperaturas para el ligando **L2** y a temperatura ambiente para los ligandos **L3** y **L5'** la quelatación de los ligandos al centro metálico imponen una rigidez que provoca que aparezcan señales en los espectros de RMN de ^1H (cuatro grupos de señales, que en algunos casos aparecen como bandas poco definidas) asociadas cada una de ellas a un hidrógeno de la cadena $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}$, **C2**; $\text{X} = \text{N}$, **C3** y **C5_{qu}**).

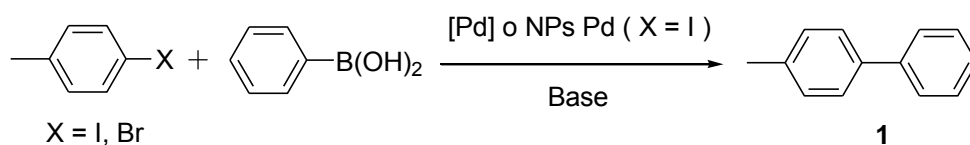
En el complejo zwitterión **C5_{zw}** el ligando se coordina al centro metálico solamente a través del anillo pirazólico. La carga positiva del anillo de imidazolio se ve contrarrestada por un tercer cloruro coordinado al centro metálico.

Se han estudiado las propiedades catalíticas de los complejos moleculares y las nanopartículas sintetizados en este trabajo de investigación.

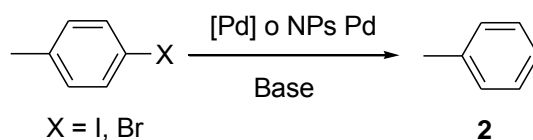
Los catalizadores sintetizados con los ligandos pirazólicos híbridos se han aplicado en reacciones de acoplamiento C-C.

La reacción de Suzuki-Miyaura se lleva a cabo con los complejos moleculares de paladio que contienen los ligandos **L1-L4** y con las nanopartículas de paladio estabilizadas con estos ligandos, pero solo cuando se utiliza 4-yodotolueno como sustrato (literal a, figura V.1). Una reacción secundaria, la deshalogenación del sustrato, se observa en todos los casos (literal b, figura V.1). Por último, el homoacoplamiento C-C entre dos moléculas de bromoarenos se observa con los catalizadores coloidales **N1-N4** (literal c, figura V.1).

a) Reacción Suzuki-Miyaura



b) Reacción de deshalogenación



c) Reacción de homoacoplamiento

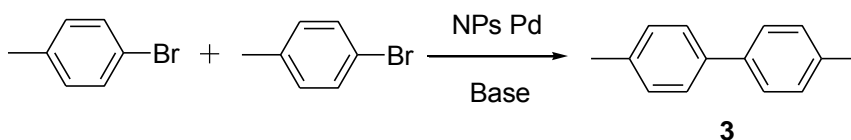


Figura V.I. Reacciones observadas con los sistemas catalíticos ensayados.

Los catalizadores sintetizados con los ligandos del tipo *NHC* se han aplicado en la oxidación cinética resolutive del 1-feniletanol.

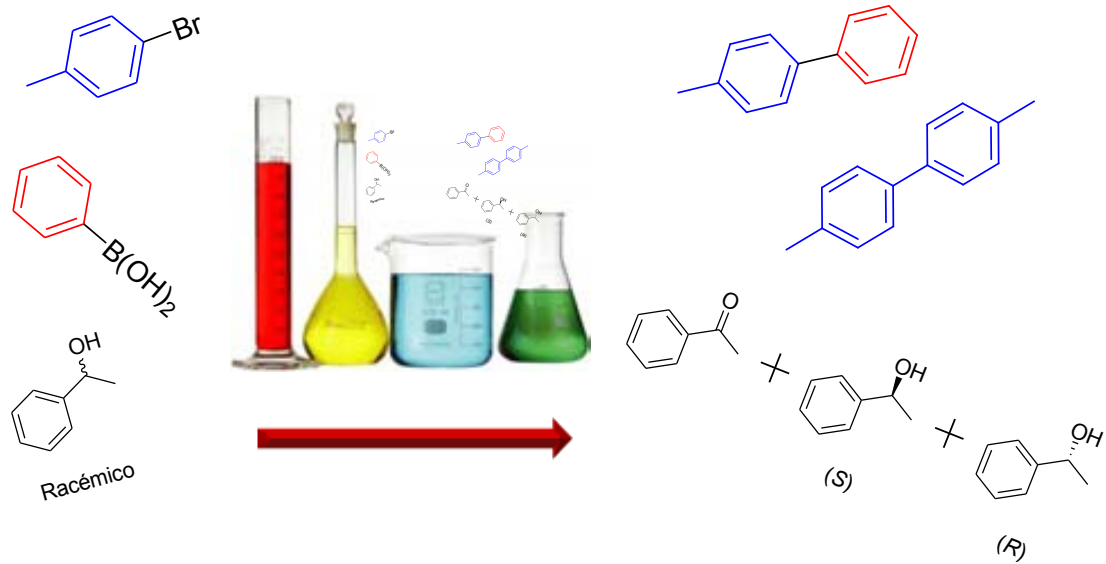
Desafortunadamente, solamente el complejo **C6** y los complejos generados *in situ* a partir del ligando **L6** utilizando el precursor [Pd(OAc)₂] presentan actividad y enantioselectividad en esta reacción.

Como perspectiva futura, la desprotonación del ligando **L6** ofrecería un ligando con propiedades estabilizantes potencialmente buenas en la preparación de nanopartículas. Es de esperar que estas nanopartículas presenten un mejor desempeño catalítico respecto al obtenido con las partículas estabilizadas por el ligando protonado. Por tanto, la obtención del ligando desprotonado a partir del ligando **L6** en un proceso que no afecte la integridad del mismo contribuiría a la investigación de la oxidación cinética resolutive de alcoholes secundarios. A la fecha no existen reportes sobre la realización de esta reacción catalizada por nanopartículas y con el ligando **L6** se han obtenido resultados prometedores.

PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO VI

PARTE EXPERIMENTAL



VI.1. PROCEDIMIENTO GENERAL Y REACTIVOS

Todas las manipulaciones se han realizado bajo atmósfera de argón utilizando técnicas Schlenk o el reactor Fischer-Porter y técnicas de línea de vacío o caja de guantes. El $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ se ha adquirido de Strem Chemicals y el paladio sobre carbón activado (Pd/C), 10% de Pd, se ha adquirido de Sigma-Aldrich. Los disolventes se han adquirido de SDS y se han secado en una máquina de purificación (MBraun MB SPS-800) o se han destilado antes de su uso: THF, dietil éter y n-hexano sobre sodio/benzofenona, y pentano y diclorometano sobre hidruro de calcio.

VI.2. INSTRUMENTACIÓN UTILIZADA Y MEDICIONES

VI.2.1. Análisis elemental (C, H, N)

Los análisis elementales (C, H y N) se han realizado por el personal del Servicio de Análisis Químico de la Universidad Autónoma de Barcelona, con un analizador elemental Eurovector 3010.

VI.2.2. Análisis del contenido de Pd

Los análisis del contenido de Pd se han realizado por el personal de la empresa Antellis (Toulouse, Francia) mediante *ICP-MS* (*ICP-MS*, de sus siglas en inglés, *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*), con un espectrómetro de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo 7500 ce de Agilent technologies.

VI.2.3. Espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo se han registrado en el Servicio de Análisis Químico de la Universidad Autónoma de Barcelona, con un espectrofotómetro modelo Tensor 27 (Bruker) equipado con un accesorio de reflexión total atenuada (ATR) Specac Golden Gate (ATR de diamante de una sola reflexión), rango de medición: 600-4000 cm^{-1} .

VI.2.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear ^1H RMN, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, *HSQC* y *COSY* se han registrado en el Servicio de Resonancia Magnética Nuclear de la Universidad Autónoma de Barcelona, con un espectrómetro Bruker AVANCE360 o en un AC400 en soluciones de CDCl_3 o DMSO-d_6 a temperatura ambiente o temperatura variable. Los desplazamientos químicos δ se presentan en ppm.

VI.2.5. Espectrometría de masas

Los espectros de masas de *electrospray* se han realizado por el personal del Servicio de Análisis Químico de la Universidad Autónoma de Barcelona, con un espectrómetro de masas de trampa de iones Esquire 3000 de Bruker Daltonics.

VI.2.6. Conductividad

Las medidas de conductividad se han registrado en la unidad de Química Inorgánica de la Universidad Autónoma de Barcelona, utilizando un conductímetro CyberScan CON 500 de Eutech Instruments a temperatura ambiente, con soluciones 10^{-3} M de los complejos en acetonitrilo o metanol.

VI.2.7. Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X

Los datos de los complejos **C2-C4** y **C5_{zw}** se han acumulado a baja temperatura (180 K) en un difractómetro Bruker Kappa Apex II utilizando radiación Mo-K α $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ monocromatizada con grafito y equipado con un dispositivo enfriador Cryostream de Oxford Cryosystems. Los datos del ligando **L6** y del complejo **C1** se han acumulado a baja temperatura (180 K) en un difractómetro Gemini Agilent utilizando radiación Mo-K α $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ monocromatizada con grafito y equipado con un dispositivo enfriador de Oxford Instruments. Las estructuras han sido resueltas por métodos directos utilizando SIR92¹⁷⁴, y refinadas por medio de procedimientos de mínimos cuadrados en una F² con la ayuda del programa SHELXL97¹⁷⁵ incluido en el paquete de software WinGX versión 1.63¹⁷⁶. Los factores de dispersión atómicos fueron tomados de tablas internacionales para cristalografía de rayos X¹⁷⁷. Todos los átomos de

¹⁷⁴ A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo y A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.*, 1993, **26**, 343-350.

¹⁷⁵ G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, 2008, **A64**, 112-122.

¹⁷⁶ L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 837-838.

¹⁷⁷ (a) T. Hahn, *International Tables for Crystallography, Volume A*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995.

CAPÍTULO VI

hidrógeno se colocaron geoméricamente, y se refinaron mediante el uso del *riding model*. Todos los átomos distintos de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente, y en los últimos ciclos de refinamiento se utilizó un esquema de ponderación, donde las ponderaciones se calculan a partir de la siguiente fórmula:

$$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(aP)^2+bP] \text{ donde } P=(F_o^2+2F_c^2)/3.$$

Algunos datos cristalográficos se han depositado en el Centro de Datos Cristalográficos Cambridge, *CCDC*, referencias número: 836431 (C1), 836430 (C2), 836429 (C3) y 836432 (C4).

VI.2.8. Microscopía electrónica de transmisión (*TEM*) y barrido (*SEM*)

Las muestras para *TEM/HR-TEM* y análisis *SEM-FEG* se han preparado mediante evaporación lenta de una gota del crudo de la solución coloidal depositada bajo atmósfera de argón sobre rejillas de cobre recubiertas de carbono. Los análisis de *TEM/HR-TEM* se han realizado en el Servicio de Microscopía de la Universidad Autónoma de Barcelona, con un microscopio electrónico JEOL JEM 2010 trabajando a 200 kV con un punto de resolución de 2.5 Å. Los análisis *SEM-FEG* se han realizado en el Servicio Común de Microscopía Electrónica de la Universidad Paul Sabatier con un microscopio MEB JSM6700F. Las distribuciones de tamaño se han determinado mediante análisis manual de micrografías ampliadas con la medición de aproximadamente 200 partículas sobre una rejilla dada para obtener la distribución estadística de tamaño y el diámetro medio.

VI.2.9. *Dynamic light scattering (DLS)*

Las mediciones de *dynamic light scattering* de las nanopartículas se han registrado en la sala blanca del laboratorio de química de coordinación *LCC-CNRS* (Toulouse, Francia). Se ha utilizado una solución (THF como disolvente) en una cubeta de cuarzo en un instrumento Zetasizer 1000 HS de Malvern Instruments, operando con una fuente de luz

(b) A. J. C. Wilson, *International Tables for Crystallography, Volume C*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995.

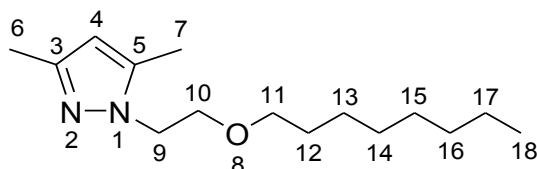
de longitud de onda de 532 nm. Se han introducido en el programa los parámetros específicos de índice de refracción y viscosidad del disolvente.

VI.2.10. *Wide angle X-ray scattering (WAXS)*

La acumulación de datos para *WAXS* se ha realizado en el centro de elaboración de materiales y estudios estructurales *CEMES-CNRS* (Toulouse) con pequeñas cantidades de nanopartículas. Todas las muestras se han sellado en capilares de vidrio Lindemann de 1 mm de diámetro. Las mediciones de la intensidad de los rayos X dispersados por las muestras irradiadas con la radiación Mo-K α (0.071069 nm) en un difractor de grafito se han realizado utilizando un difractómetro de dos ejes. El tiempo de medición es de 15 horas para cada muestra. Los datos de dispersión se han corregido por los efectos de polarización y absorción; a continuación, se han normalizado a un átomo de Pd y se ha aplicado la transformada de Fourier para obtener las funciones de distribución radial (*RDF*). Para hacer comparaciones con la estructura cristalina en el espacio real, un modelo ha sido generado a partir de los parámetros del paladio masivo. La función clásica de Debye se ha utilizado para calcular los valores de intensidad y posteriormente se ha aplicado la transformada de Fourier con las mismas condiciones respecto a las experimentales.

VI.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES Y LIGANDOS

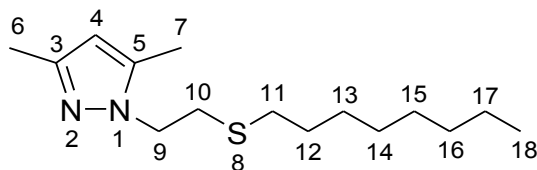
VI.3.1. 3,5-dimetil-1-[2-(octiloxi)etil]-1H-pirazol (L1)



En un balón de reacción, se adiciona 1-bromooctano (98%, 2.5 mL, 14.1 mmol) a una solución de 3,5-dimetil-1-(2-hidroxi)etil-1H-pirazol¹⁴² (2 g, 14.3 mmol) en 25 mL de THF seco. A continuación, se añade hidruro sódico (60%, 1.08 g, 27.0 mmol) y se observa efervescencia. Se refluje la mezcla durante 12 horas bajo agitación continua. La mezcla se enfría a temperatura ambiente y se adiciona agua destilada lentamente (gota a gota) para eliminar el hidruro residual del crudo de reacción. La mezcla se lleva a pH neutro mediante la adición de una solución diluida de ácido clorhídrico. Posteriormente, el disolvente se evapora a sequedad y se agregan 50 mL de diclorometano seco. La mezcla resultante se filtra para eliminar el NaBr sólido y el solvente se evapora al vacío. El ligando se purifica por cromatografía de columna (sílica gel 60 Å) utilizando acetato de etilo como eluyente. El producto se obtiene como un aceite de color amarillo claro.

Rendimiento: 1.3 g, 37 %. **Análisis elemental:** Valores teóricos para $C_{15}H_{28}N_2O$ (P.M.: 252.4 g/mol): 71.38% C, 11.18% H, 11.10% N. Valores experimentales: 71.50% C, 11.56% H, 11.09% N. **¹H-RMN:** ($CDCl_3$, 360 MHz, 298K) δ : 5.76 [s, 1H, H_4], 4.12 [t, 2H, $^3J = 5.8$ Hz, H_9], 3.72 [t, 2H, $^3J = 5.8$ Hz, H_{10}], 3.34 [t, 2H, $^3J = 6.6$ Hz, H_{11}], 2.24, 2.21 [2 s, 3H cada uno, H_6 , H_7], 1.48 [ba, 2H, H_{12}], 1.24 [ba, 10H, H_{13} - H_{17}], 0.87 [t, 3H, $^3J = 7.2$ Hz, H_{18}] ppm. **¹³C{¹H}-RMN:** ($CDCl_3$, 91 MHz, 298K) δ : 147.6, 140.1 [C_3 , C_5], 104.9 [C_4], 71.6 [C_{11}], 70.0 [C_{10}], 48.8 [C_9], 31.9-22.8 [C_{12} - C_{17}], 14.2 [C_{18}], 13.6, 11.3 [C_6 , C_7] ppm. **IR (ATR) cm^{-1} :** 2924, 2855 $\nu(C-H)_{ab}$, 1554 ($\nu(C=C)$, $\nu(C=N)_{ar}$), 1461 ($\delta(C=C)$, $\delta(C=N)_{ar}$), 1115 $\delta(C-H)_{ip}$, 773 $\delta(C-H)_{oop}$. **MS (ESI):** m/z (%) 275.1 (100%) [$L1+Na^+$]⁺.

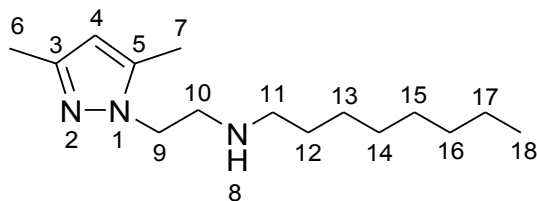
VI.3.2. 3,5-dimetil-1-[2-(octiltio)etil]-1H-pirazol (L2)



Se adiciona 1-octanotiol (98.5%, 2.8 mL, 15.9 mmol) a una mezcla de 2-(3,5-dimetil-1H-pirazol-1-il)etil-4-metilbencenosulfonato¹⁴³ (5.18 g, 17.6 mmol) e hidróxido de sodio (97%, 0,79 g, 19.2 mmol) en 25 mL de agua destilada. Se refluje la mezcla durante 8 horas bajo agitación continua y a continuación se deja enfriar a temperatura ambiente. Se extrae el producto de la fase acuosa con diclorometano (3 x 25 mL). Posteriormente, se reúnen las fracciones orgánicas, y se limpian tres veces con 15 mL de una solución acuosa de hidróxido de sodio 0.1 M. La fase orgánica se seca con sulfato de sodio anhidro. La mezcla resultante se filtra, para eliminar el sólido, y el solvente se evapora al vacío, dando lugar al producto final. Éste se purifica por cromatografía de columna (sílica gel 60 Å) utilizando acetato de etilo como eluyente. El producto se obtiene como un aceite de color amarillo claro.

Rendimiento: 2.1 g, 49 %. **Análisis elemental:** Valores teóricos para $C_{15}H_{28}N_2S$ (P.M.: 268.5 g/mol): 67.11% C, 10.51% H, 10.43% N. Valores experimentales: 66.82% C, 10.93% H, 10.34% N. **¹H-RMN:** ($CDCl_3$, 360 MHz, 298K) δ : 5.78 [s, 1H, H_4], 4.13 [t, 2H, $^3J = 7.2$ Hz, H_9], 2.90 [t, 2H, $^3J = 7.2$ Hz, H_{10}], 2.40 [t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz, H_{11}], 2.26, 2.21 [2 s, 3H cada uno, H_6 , H_7], 1.53 [q, 2H, $^3J = 7.5$, H_{12}], 1.25 [ba, 10H, H_{13} - H_{17}], 0.87 [t, 3H, $^3J = 7.1$ Hz, H_{18}] ppm. **¹³C{¹H}-RMN:** ($CDCl_3$, 91 MHz, 298K) δ : 147.7, 139.4 [C_3, C_5], 105.2 [C_4], 48.9 [C_9], 32.5 [C_{11}], 32.3 [C_{10}], 31.9-22.8 [C_{12} - C_{17}], 14.2 [C_{18}], 13.5, 11.3 [C_6, C_7] ppm. **IR (ATR) cm^{-1} :** 2924, 2855 $\nu(C-H)_{ab}$, 1555 ($\nu(C=C), \nu(C=N)_{ar}$), 1462 ($\delta(C=C), \delta(C=N)_{ar}$), 1030 $\delta(C-H)_{ip}$, 775 $\delta(C-H)_{oop}$. **MS (ESI):** m/z (%) 291.1 (100%) [$L2+Na^+$]⁺.

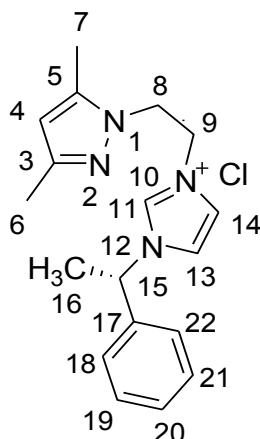
VI.3.3. 3,5-dimetil-1-[2-(octilamino)etil]-1H-pirazol (L3)



El ligando se obtiene por la reacción de 2-(3,5-dimetil-1H-pirazol-1-il)etil-4-metilbencenosulfonato¹⁴³ (2 g, 6.8 mmol), octilamina (99%, 7.4 mL, 44.3 mmol) e hidróxido de sodio (97%, 1.62 g, 39.3 mmol). La reacción se realiza en 80 mL de una solución de agua destilada:THF (1:1) bajo reflujo durante 24 horas y con agitación continua. Una vez acabado el reflujo, la mezcla se enfría a temperatura ambiente y se reduce el volumen de la solución a 25 mL aproximadamente mediante la evaporación al vacío del solvente. Posteriormente, se realizan extracciones con diclorometano (3 x 25 mL). La fase orgánica se recoge y se seca con sulfato de sodio anhidro. La mezcla resultante se filtra y el solvente se evapora al vacío. El ligando se purifica por cromatografía de columna (sílica gel 60 Å) utilizando acetato de etilo:etanol (4:1) como eluyente. El producto se obtiene como un aceite de color amarillo claro.

Rendimiento: 0.7 g, 41 %. **Análisis elemental:** Valores teóricos para $C_{15}H_{29}N_3$ (P.M.: 251.4 g/mol): 71.65% C, 11.63% H, 16.72% N. Valores experimentales: 71.44% C, 11.58% H, 16.26% N. **¹H-RMN:** ($CDCl_3$, 360 MHz, 298K) δ : 5.77 [s, 1H, H_4], 4.06 [t, 2H, $^3J = 6.3$ Hz, H_9], 3.01 [t, 2H, $^3J = 6.3$ Hz, H_{10}], 2.60 [t, 2H, $^3J = 7.4$ Hz, H_{11}], 2.23, 2.20 [2 s, 3H cada uno, H_6 , H_7], 1.46 [ba, 2H, H_{12}], 1.25 [ba, 10H, H_{13} - H_{17}], 0.87 [t, 3H, $^3J = 7.0$ Hz, H_{18}] ppm. **¹³C{¹H}-RMN:** ($CDCl_3$, 91 MHz, 298K) δ : 147.7, 139.3 [C_3, C_5], 105.0 [C_4], 49.8 [C_{11}], 49.5 [C_{10}], 48.3 [C_9], 32.0-22.8 [C_{12} - C_{17}], 14.2 [C_{18}], 13.6, 11.2 [C_6, C_7] ppm. **IR (ATR) cm^{-1} :** 3303 $\nu(N-H)$, 2923, 2853 $\nu(C-H)_{ab}$, 1552 ($\nu(C=C), \nu(C=N)_{ar}$), 1460 ($\delta(C=C), \delta(C=N)_{ar}$), 1126 $\delta(C-H)_{ip}$, 773 $\delta(C-H)_{oop}$. **MS (ESI):** m/z (%) 252.1 (100%) [$L3+H^+$]⁺.

VI.3.4. Cloruro de 1-[2-((-3,5-dimetilpirazol-1-il)etil)-3-((S)-1-feniletil)-3H-imidazol-1-io (L5)

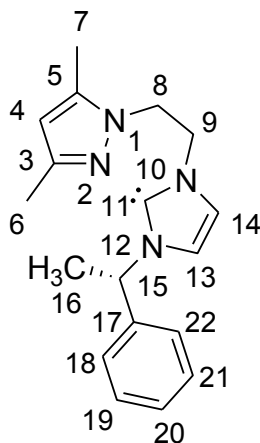


Una mezcla de 1-(2-cloroetil)-3,5-dimetil-1H-pirazol³¹ (0.942 g, 5.94 mmol) y 1-(S)-(feniletil)imidazol¹⁶⁶ (1.023 g, 5.94 mmol) se calienta a 120 ° C durante 64 horas bajo agitación. La mezcla se enfría a temperatura ambiente. El producto se disuelve en 5 mL de diclorometano y se precipita con 50 mL de éter etílico. Para conseguir la precipitación completa, el sistema se almacena a -31 ° C durante la noche. El sólido se lava con éter etílico (3 x 30 mL) y se seca al vacío. El producto se obtiene como un sólido pegajoso de color naranja.

Rendimiento: 1.79 g (91%). **Análisis elemental:** Valores teóricos para $C_{18}H_{23}N_4Cl \cdot H_2O$ (P.M.: 348.9 g/mol): 61.97% C, 7.22% H, 16.06% N. Valores experimentales: 61.80% C, 7.49% H, 15.94% N. **¹H-NMR:** (CDCl₃, 360 MHz, 298K) δ : 10.32 [s, 1H, H₁₁] , 7.30 [ba, 5H, H₁₈-H₂₂] , 7.00, 7.23 [2ba, 1H cada una, H₁₃, H₁₄], 5.76 [c, 1H, ³J = 7.0 Hz, H₁₅], 5.61 [s, 1H, H₄], 4.87 [ba, 2H, H₈], 4.44 [ba, 2H, H₉], 2.06 [s, 3H, H₆ o H₇], 1.92 [ba, 3H, H₁₆], 1.89 [s, 3H, H₆ o H₇]. (DMSO-d₆, 360 MHz, 298K) δ : 9.39 [s, 1H, H₁₁], 7.92, 7.72 [2ba, 1H cada una, H₁₃, H₁₄], 7.36 [ba, 5H, H₁₈-H₂₂], 5.83 [c, 1H, ³J = 7.0 Hz, H₁₅], 5.73 [s, 1H, H₄], 4.58 [t, 2H, ³J = 5.0 Hz, H₈], 4.42 [t, 2H, ³J = 5.0 Hz, H₉], 1.99 [s, 6H, H₆ y H₇], 1.81 [d, 3H, ³J = 7.0 Hz, H₁₆] ppm. **¹³C{¹H}-NMR:** (CDCl₃, 91 MHz, 298K) δ : 148.7, 140.5 [C₃, C₅], 136.6 [C₁₁], 137.8, 129.4, 126.8 [C₁₇-C₂₂], 123.0, 120.4 [C₁₃, C₁₄], 105.5 [C₄], 59.9 [C₁₅], 49.2 [C₈], 47.9 [C₉], 21.1 [C₁₆], 13.4, 10.7 [C₆, C₇]. (DMSO-d₆, 91 MHz, 298K) δ : 146.8, 139.4 [C₃, C₅], 136.0 [C₁₁], 129.0, 128.7, 126.5 [C₁₇-C₂₂], 123.2, 121.3 [C₁₃, C₁₄], 105.0 [C₄],

58.5 [C₁₅], 48.8 [C₈], 47.2 [C₉], 20.6 [C₁₆], 13.3, 10.2 [C₆, C₇] ppm. **IR** (ATR) cm⁻¹: 3040 $\nu(\text{C-H})_{ar}$, 2978 $\nu(\text{C-H})_{ab}$, 1552 ($\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})_{ar}$), 1455 ($\delta(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N})_{ar}$), 1160 $\delta(\text{C-H})_{ip}$, 703 $\delta(\text{C-H})_{oop}$. **MS (ESI)**: *m/z* (%) 295.2 (100%) [L5-Cl]⁺.

VI.3.5. 1-[2-(-3,5-Dimetilpirazol-1-il)etil]-3-((S)-1-feniletil)-3H-imidazol-2-ilideno (L5')

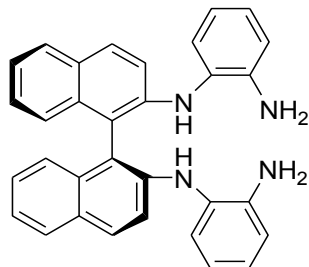


Bajo atmósfera de argón, hidruro de sodio (dispersión al 60% en aceite mineral, 124.1 mg, 3.10 mmol) se lava dos veces con pentano seco (2 x 15 mL) y el solvente residual se evapora a presión reducida. A continuación, una cantidad catalítica de ter-butóxido de potasio (95%, 10 mg, 0.08 mmol) y 5 mL de diclorometano seco son adicionados. Una solución de cloruro de 1-[2-(-3,5-dimetilpirazol-1-il)etil]-3-((S)-1-feniletil)-3H-imidazol-1-ilo (513.2 mg, 1.55 mmol) en 20 mL de diclorometano seco se añade a la dispersión de NaH/^tBuOK. La mezcla resultante se agita durante la noche a temperatura ambiente. A continuación, el crudo de reacción se filtra a través de una pequeña cantidad de celita y el solvente se evapora al vacío. El producto se obtiene como un sólido pegajoso de color naranja oscuro.

Rendimiento: 333 mg (73%). **¹H-NMR:** (CDCl₃, 400 MHz, 298K) δ : 7.42-7.31 [2m, 5H, H₁₈-H₂₂], 6.90, 6.77 [2d, 1H cada una, ³J = 2.0 Hz, H₁₃, H₁₄], 5.71 [s, 1H, H₄], 5.65 [c, 1H, ³J = 7.0 Hz, H₁₅], 5.01 [t, 2H, ³J = 5.0 Hz, H₈], 4.55 [t, 2H, ³J = 5.0 Hz, H₉], 2.16 [s, 3H, H₆ o H₇], 2.02 [d, 3H, ³J = 7.0 Hz, H₁₆], 2.00 [s, 3H, H₆ o H₇] ppm. **¹³C{¹H}-NMR:** (CDCl₃, 101 MHz, 298K) δ : la señal de [C₁₁] no ha sido observada, 148.8, 140.5 [C₃, C₅], 137.8, 129.5, 126.8 [C₁₇-C₂₂], 123.0, 120.4 [C₁₃, C₁₄], 105.6

[C₄], 60.2 [C₁₅], 49.2 [C₈], 48.0 [C₉], 21.2 [C₁₆], 13.5, 10.7 [C₆, C₇] ppm. **IR** (ATR) cm^{-1} : 3033 $\nu(C-H)_{ar}$, 2960 $\nu(C-H)_{al}$, 1552 ($\nu(C=C), \nu(C=N)_{ar}$), 1454 ($\delta(C=C), \delta(C=N)_{ar}$), 1015 $\delta(C-H)_{ip}$, 700 $\delta(C-H)_{oop}$.

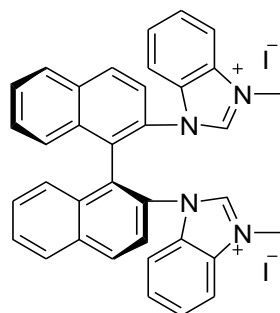
VI.3.6. (S)-(-)-N², N^{2'}-bis(2-aminofenil)-1,1'-binaftalenilo-2,2'-diamina (3)



El procedimiento previamente publicado ha sido modificado.¹⁶⁴ 3.5 mL de HCl (35% w/w) se adiciona a una solución de (S)-(+)-N², N^{2'}-bis(2-nitrofenil)-1,1'-binaftalenilo-2,2'-diamina (503 mg, 0.96 mmol) en EtOH/EtOAc (70 mL, EtOH/EtOAc 3/4). Estaño en polvo (99%, 913 mg, 7.61 mmol) se adiciona lentamente, y la mezcla se calienta a reflujo y es agitada a 100 ° C durante aproximadamente 1 hora. El color del crudo de reacción cambia de rojo a amarillo. La reacción se vierte sobre hielo (100 g). A continuación, a temperatura ambiente, el crudo se filtra para eliminar el estaño residual. La mezcla se extrae con EtOAc (3 x 30 mL), las capas orgánicas recolectadas se lavan con una solución saturada de carbonato de sodio (3 x 30 mL) y se secan con sulfato de sodio anhidro. La mezcla se filtra y el disolvente se evapora al vacío. El residuo se purifica por cromatografía en columna ultrarrápida (gel de sílice 60 Å) utilizando hexano/acetato de etilo = 2/1, y luego hexano/acetato de etilo = 1/1 como eluyentes. El producto se obtiene como un sólido de color blanco.

Rendimiento: 362 mg (81%). **¹H-NMR:** (CDCl₃, 360 MHz, 298K) δ : 7.81-7.83 [m, 4H, ArH], 7.21-7.29 [m, 6H, ArH], 7.15 [d, 2H, ³J = 8.9 Hz, ArH], 6.98-7.08 [m, 4H, ArH], 6.74-6.81 [m, 4H, ArH], 5.23 [br, 2H, NH], 3.94 [br, 4H, NH₂] ppm. **¹³C{¹H}-NMR:** (CDCl₃, 91 MHz, 298K) δ : 142.9, 141.2, 134.0, 129.9, 129.0, 128.6, 127.2, 127.2, 126.7, 123.9, 123.1, 120.5, 117.1, 116.5, 113.8 ppm. **MS (ESI):** m/z (%) 467.2 (100.0%) [3+H⁺]⁺, 489.2 (68.0%) [3+Na⁺]⁺.

VI.3.7. Diyoduro de (S)-1,1'-(1,1'-binaftil)-3,3'-dimetildibencimidazolio (L6)

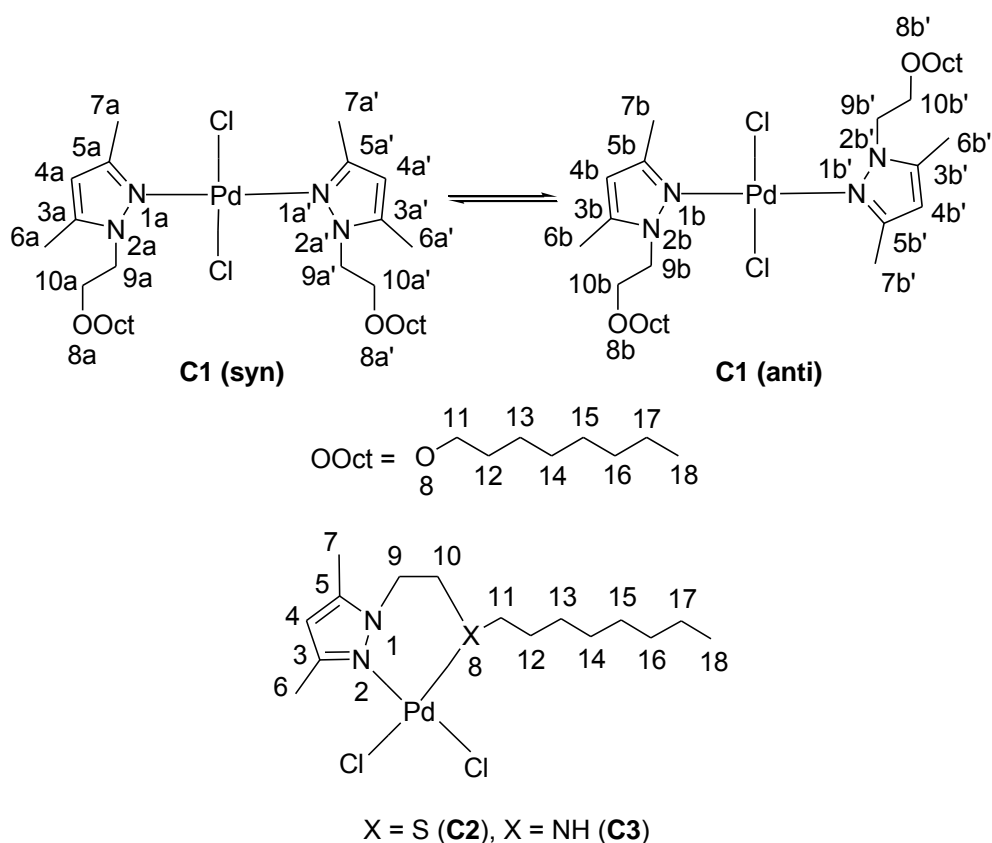


Aunque este compuesto fue previamente publicado no ha sido caracterizado apropiadamente en la literatura.¹⁶⁴ Una mezcla de (S)-(-)-1,1'-1,1'-binaftalenil)dibencimidazol (248 mg, 0.51 mmol) y CH₃I (99%, 0.61 ml, 9.70 mmol) en CH₃CN (10 mL) se calienta a reflujo y se agita a 90°C durante 5 horas. La mezcla se enfría a temperatura ambiente y los volátiles se eliminan al vacío. El producto se obtiene como un sólido de color amarillo pálido y se usa para las siguientes reacciones sin un proceso de purificación adicional. Los monocristales para la difracción de rayos X se obtienen por difusión lenta de éter etílico en una solución concentrada de metanol del producto a temperatura ambiente hasta que los cristales aparecen.

Rendimiento: 371 mg (95%). **Análisis elemental:** Valores teóricos para C₃₆H₂₈N₄I₂·H₂O (P.M.: 788.5 g/mol): 54.84% C, 3.84% H, 7.11% N. Valores experimentales: 54.91% C, 3.76% H, 6.95% N. **¹H-NMR:** (CDCl₃, 400 MHz, 238K) δ: 10.27 [s, 2H, NCHN, isom. 1 / isom. 2, (65% / 35%), isom. 1], 8.53, 8.71 [2s, NCHN, isom. 1 / isom. 2, (65% / 35%), isom. 2], 8.32-8.25 [m] 8.18-8.10 [m], 8.05-8.01 [m], 7.97-7.95 [m], 7.86-7.70 [m], 7.67-7.56 [m], 7.48-7.37 [m], 7.25-7.23 [m], 6.99-6.95 [m], 6.90-6.88 [m], 6.68-6.62 [m], 6.23-6.21 [m] [20H, ArH, isom. 1 / isom. 2, (65% / 35%), isom. 1 e isom. 2], 4.06 [ba, 6H, CH₃, isom. 1 / isom. 2, (65% / 35%), isom. 1], 3.93, 3.69 [2s, CH₃, isom. 1 / isom. 2, (65% / 35%), isom. 2]. (DMSO-*d*₆, 360 MHz, 373K) δ: 8.96 [s, 2H, NCHN], 8.44 [ba, 2H, ArH], 8.28 [ba, 2H, ArH], 7.89 [ba, 2H, ArH], 7.83-7.77 [m, 4H, ArH], 7.63-7.55 [m, 4H, ArH], 7.36 [ba, 2H, ArH], 7.24 [ba, 2H, ArH], 6.92 [ba, 2H, ArH], 3.87 [s, 6H, CH₃] ppm. **¹³C{¹H}-NMR:** (CDCl₃, 101 MHz, 238K) δ: 141.4, 140.6, 140.1 [NCHN, isom. 1 e isom. 2], 133.6, 133.4, 133.2,

132.8, 132.2, 131.8, 131.6, 131.4, 131.2, 130.9, 130.7, 130.5, 130.4, 129.4, 129.3, 129.2, 129.0, 128.8, 128.5, 128.0, 127.8, 127.3, 127.1, 126.7, 126.5, 125.3, 123.6, 123.3, 116.9, 113.7, 113.0, 112.8, 111.0, 110.6 [ArC, isom. 1 e isom. 2], 36.2, 35.7, 34.4 [CH₃, isom. 1 e isom. 2]. (DMSO-*d*₆, 91 MHz, 373K) δ : 141.3 [NCHN], 133.0, 132.4, 131.8, 130.8, 129.1, 128.5, 128.1, 127.0, 126.6, 126.0, 123.8, 113.5, 111.8 [ArC], 33.0 [CH₃] ppm. **IR** (ATR) cm^{-1} : 2894 $\nu(\text{C-H})_{ab}$, 1562 ($\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})$)_{ar}, 1456 ($\delta(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N})$)_{ar}, 1109 $\delta(\text{C-H})_{ip}$, 749 $\delta(\text{C-H})_{oop}$. **MS (ESI)**: *m/z* (%) 515.2 (100.0%) [L6-I-HI]⁺, 643.1 (41.9%) [L6-I]⁺.

VI.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS

VI.4.1. Complejos $[\text{PdCl}_2(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{L1 (C1)}$) y $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{L2 (C2)}$; $\text{L} = \text{L3 (C3)}$)

Una solución del ligando correspondiente en 10 mL de diclorometano seco (0.096 g, 0.38 mmol para **L1**; 0.051 g, 0.19 mmol para **L2**; 0.048 g, 0.19 mmol para **L3**) se adiciona a una solución de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ¹⁷⁸ (0.050g, 0.19 mmol) en 10 mL de diclorometano seco. La solución se agita vigorosamente durante 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, el volumen de la solución se reduce a 5 mL mediante evaporación al vacío y se adiciona hexano frío gota a gota para inducir la precipitación. El precipitado se filtra y se lava con hexano frío (2 x 5 mL). Los complejos se obtienen como sólidos de tonalidades amarillo-naranja. Se han obtenido cristales adecuados para la determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X mediante la evaporación lenta de soluciones concentradas de diclorometano de los complejos **C2-**

¹⁷⁸ S. Komiya, *Synthesis of Organometallic Compounds: A Practice Guide*, Board, Nueva York, 1997.

C4 y de una solución concentrada de metanol del complejo **C1** a temperatura ambiente hasta que aparecen los cristales.

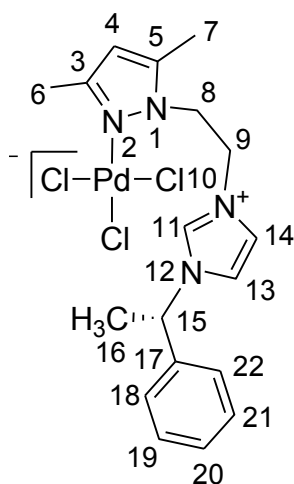
C1. Rendimiento: 0.121 g, 93 %. **Análisis elemental:** Valores teóricos para $C_{30}H_{56}Cl_2N_4O_2Pd$ (P.M.: 682.1 g/mol): 52.82% C, 8.27% H, 8.21% N. Valores experimentales: 52.58% C, 8.15% H, 8.01% N. **1H -RMN:** ($CDCl_3$, 360 MHz, 298K) δ : 5.86 [s, 2H, H_4], 4.99 [t, 2.4H, $^3J = 5.5$ Hz, H_9 , syn / anti], 4.92 [t, 1.6H, $^3J = 5.5$ Hz, H_9 , syn / anti], 4.38 [t, 2.4H, $^3J = 5.5$ Hz, H_{10} , syn / anti], 4.29 [t, 1.6H, $^3J = 5.5$ Hz, H_{10} , syn / anti], 3.41 [t, 4H, $^3J = 6.6$ Hz, H_{11}], 2.86, 2.78, 2.31 [3s, 12H, H_6 , H_7 , syn / anti], 1.49 [ba, 4H, H_{12}], 1.24 [ba, 20H, H_{13} - H_{17}], 0.87 [t, 6H, $^3J = 7.1$ Hz, H_{18}] ppm. **$^{13}C\{^1H\}$ -RMN:** ($CDCl_3$, 91 MHz, 298K) δ : 150.2, 149.7, 144.7, 144.5 [C_3, C_5], 107.6, 107.5 [C_4], 71.8, 71.8 [C_{11}], 69.4, 69.3 [C_{10}], 50.3, 50.1 [C_9], 32.0-22.8 [C_{12} - C_{17}], 14.3 [C_{18}], 15.1, 15.0, 12.2, 12.2 [C_6, C_7] ppm. **IR (ATR) cm^{-1} :** 2917, 2854 $\nu(C-H)_{ab}$, 1556 ($\nu(C=C), \nu(C=N)_{ar}$), 1469 ($\delta(C=C), \delta(C=N)_{ar}$), 1124 $\delta(C-H)_{ip}$, 811 $\delta(C-H)_{oop}$. **MS (ESI):** m/z (%) 647.3 (100%) [$C1-Cl$] $^+$.

C2. Rendimiento: 0.076 g, 90 %. **Análisis elemental:** Valores teóricos para $C_{15}H_{28}Cl_2N_2PdS$ (P.M.: 445.8 g/mol): 40.41% C, 6.33% H, 6.28% N. Valores experimentales: 39.98% C, 6.20% H, 6.16% N. **1H -RMN:** ($CDCl_3$, 360 MHz, 223K) δ : 6.01 [s, 1H, H_4], 5.20, 4.71 [2ba, 1H cada una, H_9], 3.48, 3.13 [2ba, 1H cada una, H_{10}], 2.62, 2.36 [2s, 3H cada uno, H_6, H_7], 2.49, 2.13 [2ba, 1H cada una, H_{11}], 1.85 [ba, 2H, H_{12}], 1.21 [ba, 10H, H_{13} - H_{17}], 0.84 [ba, 3H, H_{18}] ppm. **$^{13}C\{^1H\}$ -RMN:** ($CDCl_3$, 91 MHz, 283K) δ : 152.9, 143.1 [C_3, C_5], 108.9 [C_4], 49.9 [C_9], 40.1 [C_{11}], 34.8 [C_{10}], 31.8-22.7 [C_{12} - C_{17}], 14.2 [C_{18}], 15.4, 12.4 [C_6, C_7] ppm. **IR (ATR) cm^{-1} :** 2924, 2853 $\nu(C-H)_{ab}$, 1554 ($\nu(C=C), \nu(C=N)_{ar}$), 1466 ($\delta(C=C), \delta(C=N)_{ar}$), 1038 $\delta(C-H)_{ip}$, 790 $\delta(C-H)_{oop}$. **MS (ESI):** m/z (%) 373.1 (100.0%) [$C2-HCl-Cl$] $^+$.

C3. Rendimiento: 0.074 g, 91 %. **Análisis elemental:** Valores teóricos para $C_{15}H_{29}Cl_2N_3Pd \cdot 0.5H_2O$ (P.M.: 437.7 g/mol): 41.16% C, 6.91% H, 9.60% N. Valores experimentales: 40.94% C, 6.73% H, 9.40% N. **1H -RMN:** ($CDCl_3$, 360 MHz, 298K) δ : 5.92 [s, 1H, H_4], 5.70, 4.32 [2ba, 1H cada una, H_9], 3.51, 2.76 [2ba, 1H cada una, H_{10}], 2.61, 2.28 [2s, 3H cada uno, H_6, H_7], 1.96 [ba, 2H, H_{11}], 1.47 [ba, 2H, H_{12}], 1.25 [ba, 10H, H_{13} - H_{17}], 0.87 [t, 3H, $^3J = 7.1$ Hz, H_{18}] ppm. **$^{13}C\{^1H\}$ -RMN:** ($CDCl_3$, 91

MHz, 298K) δ : 152.8, 142.0 [C_3, C_5], 108.2 [C_4], 55.3 [C_{10}], 50.1 [C_9], 49.3 [C_{11}], 31.9-22.7 [$C_{12}-C_{17}$], 14.2 [C_{18}], 15.1, 11.9 [C_6, C_7] ppm. **IR** (ATR) cm^{-1} : 3157 $\nu(N-H)$, 2926, 2855 $\nu(C-H)_{ab}$, 1555 ($\nu(C=C), \nu(C=N)_{ar}$), 1469 ($\delta(C=C), \delta(C=N)_{ar}$), 1149 $\delta(C-H)_{ip}$, 786 $\delta(C-H)_{oop}$. **MS (ESI)**: m/z (%) 426.1 (100%) [$C_3-Cl+CH_3OH$] $^+$, 356.2 (29.8%) [$C_3-HCl-Cl$] $^+$.

VI.4.2. Complejo zwitterión [PdCl₃(L5'H)] (C5_{zw})

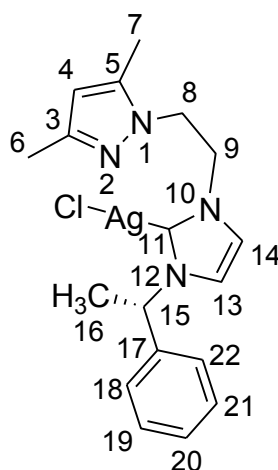


Una mezcla de cloruro de 1-[2-(-3,5-dimetilpirazol-1-il)etil]-3-((S)-1-feniletíl)-3H-imidazol-1-io (205 mg, 0.62 mmol) y cloruro de paladio(II) (99.9%, 110 mg, 0.62 mmol) en acetonitrilo (20 mL) se agita vigorosamente durante 24 horas a temperatura ambiente. A continuación, la solución se filtra a través de celita. El volumen de solvente se reduce a aproximadamente 2 mL y se añaden 30 mL de éter etílico para inducir la precipitación. El polvo de color naranja se filtra y lava con éter etílico (3 x 30 mL) y se seca al vacío. El producto se obtiene como un polvo naranja. Los monocristales para la difracción de rayos X se obtienen por evaporación lenta de una solución concentrada del complejo en acetonitrilo a temperatura ambiente hasta que los cristales aparecen.

Rendimiento: 222 mg (70%). **Análisis elemental:** Valores teóricos para $C_{18}H_{23}N_4Cl_3Pd$ (P.M.: 508.2 g/mol): 42.54% C, 4.56% H, 11.03% N. Valores experimentales: 42.03% C, 4.62% H, 10.76% N. **^1H-NMR :** (DMSO- d_6 , 360 MHz, 298K) δ : 9.03 [s, 1H, H_{11}], 7.83, 7.64 [2ba, 1H cada una, H_{13}, H_{14}], 7.40, 7.32 [2m, 5H, $H_{18}-H_{22}$], 5.79 [ba, 1H, H_{15}], 5.75 [s, 1H, H_4], 4.54 [t, 2H, $^3J = 5.0$ Hz, H_8], 4.38 [t, 2H, $^3J = 5.0$ Hz, H_9], 2.01

[s, 3H, H_6 o H_7], 1.98 [s, 3H, H_6 o H_7], 1.80 [d, 3H, $^3J = 7.0$ Hz, H_{16}] ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (DMSO- d_6 , 91 MHz, 298K) δ : 146.9, 139.4 [C_3, C_5], 135.8 [C_{11}], 139.4, 129.0, 128.7, 126.4 [C_{17} - C_{22}], 123.2, 121.3 [C_{13}, C_{14}], 105.0 [C_4], 58.5 [C_{15}], 48.9 [C_8], 47.1 [C_9], 20.6 [C_{16}], 13.3, 10.2 [C_6, C_7] ppm. IR (ATR) cm^{-1} : 3091 $\nu(\text{C-H})_{ar}$, 2984 $\nu(\text{C-H})_{al}$, 1555 ($\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})_{ar}$), 1453 ($\delta(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N})_{ar}$), 1152 $\delta(\text{C-H})_{ip}$, 704 $\delta(\text{C-H})_{oop}$. MS (ESI): m/z (%) 399.1 (100.0%) [$\text{C}_{5zw}\text{-Cl-2HCl}$] $^+$, 437.1 (26.5%) [$\text{C}_{5zw}\text{-Cl-HCl}$] $^+$, 473.0 (25.7%) [$\text{C}_{5zw}\text{-Cl}$] $^+$.

VI.4.3. Complejo [AgCl(L5')] ($\text{C}_{5\text{Ag}}$)

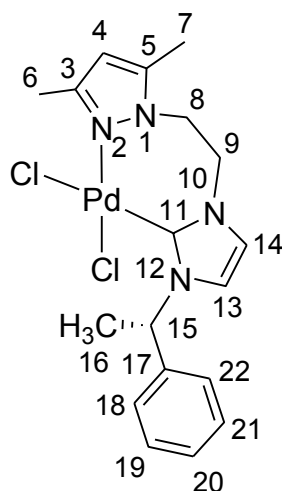


Una mezcla de cloruro de 1-[2-((-3,5-dimetilpirazol-1-il)etil)-3-((S)-1-feniletil)-3H-imidazol-1-io (342 mg, 1.03 mmol) y óxido de plata(I) (99%, 240 mg, 1.03 mmol) en 25 mL de diclorometano se agita a temperatura ambiente durante 24 horas en la oscuridad. A continuación, el crudo de reacción se filtra a través de celita. El solvente del filtrado se evapora y el producto se seca al vacío. El producto se obtiene como un sólido pegajoso de color gris-marrón.

Rendimiento: 361 mg (80%). **Análisis elemental:** Valores teóricos para $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{ClAg} \cdot 0.25\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (P.M.: 452.6 g/mol): 50.02% C, 5.41% H, 12.28% N. Valores experimentales: 50.19% C, 5.48% H, 12.49% N. $^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 360 MHz, 298K) δ : 7.32, 7.23, [2ba, 5H, H_{18} - H_{22}], 6.80, 6.43 [2ba, 1H cada una, H_{13}, H_{14}], 5.76 [ba, 1H, H_{15}], 5.68 [s, 1H, H_4], 4.54 [ba, 2H, H_8], 4.29 [ba, 2H, H_9], 2.18 [s, 3H, H_6 o H_7], 1.81 [ba, 3H, H_{16}], 1.77 [s, 3H, H_6 o H_7] ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (CDCl_3 , 91 MHz, 298K)

δ : la señal de $[C_{11}]$ no ha sido observada, 148.9, 140.2 $[C_3, C_5]$, 139.7, 129.2, 128.7, 126.6 $[C_{17}-C_{22}]$, 122.2, 118.5 $[C_{13}, C_{14}]$, 105.5 $[C_4]$, 60.9 $[C_{15}]$, 51.9 $[C_8]$, 49.3 $[C_9]$, 21.4 $[C_{16}]$, 13.7, 10.6 $[C_6, C_7]$ ppm. **IR** (ATR) cm^{-1} : 3087 $\nu(C-H)_{ar}$, 2977 $\nu(C-H)_{ab}$, 1551 $(\nu(C=C), \nu(C=N))_{ar}$, 1448 $(\delta(C=C), \delta(C=N))_{ar}$, 1219 $\delta(C-H)_{ip}$, 700 $\delta(C-H)_{oop}$. **MS** (ESI): m/z (%) 401.1 (100.0%) $[C5_{Ag}-Cl]^+$.

VI.4.4. Complejo quelato $[PdCl_2(L5')]$ ($C5_{qu}$)



Una mezcla de $[AgCl L5']$ (242 mg, 0.55 mmol) y (1,5-ciclooctadieno)dicloro paladio(II)¹⁷⁹ (158 mg, 0.55 mmol) en diclorometano (30 mL) se mantiene bajo agitación vigorosa durante 24 horas a temperatura ambiente en la oscuridad. El crudo de reacción se filtra a través de celita. A continuación, el solvente del filtrado se evapora al vacío y el sólido resultante se lava con 30 mL de hexano. El residuo se purifica por cromatografía en columna ultrarrápida (gel de sílice 60 Å) utilizando acetato de etilo/éter etílico = 4/1 como eluyente. El producto se obtiene como un polvo de color amarillo pálido.

Rendimiento: 133 mg (51%). **Análisis elemental:** Valores teóricos para $C_{18}H_{22}N_4Cl_2Pd \cdot 0.2CH_2Cl_2$ (P.M.: 491.1 g/mol): 45.00% C, 4.60% H, 11.41% N. Valores experimentales: 45.47% C, 4.51% H, 11.00% N. **¹H-NMR:** ($CDCl_3$, 400 MHz, 298K) δ : 7.62, 7.39 [2ba, 5H, $H_{18}-H_{22}$], 6.89 [ba, H_{15}], 6.55, 6.08 [2ba, 1H cada una,

¹⁷⁹ D. Drew y J. R. Doyle, *Inorg. Synth.*, 1990, **28**, 346-349.

H_{13}, H_{14}], 6.27 [ba, 2H, H_8], 5.87 [ba, 2H, H_9], 5.71 [s, 1H, H_4], 2.70 [s, 3H, H_6 o H_7], 2.02 [ba, 3H, H_{16}], 1.61 [s, 3H, H_6 o H_7] ppm. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR: (CDCl_3 , 101 MHz, 298K) δ : la señal de [C_{11}] no ha sido observada, 144.1, 139.6 [C_3, C_5], 128.8, 128.5, 127.4 [C_{17} - C_{22}], 123.4, 118.5 [C_{13}, C_{14}], 106.4 [C_4], 59.2 [C_{15}], 51.1 [C_8], 50.1 [C_9], 19.5 [C_{16}], 14.5, 10.9 [C_6, C_7] ppm. **IR** (ATR) cm^{-1} : 3097 $\nu(\text{C-H})_{ar}$, 2978 $\nu(\text{C-H})_{al}$, 1555 ($\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})_{ar}$, 1452 ($\delta(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N})_{ar}$, 1180 $\delta(\text{C-H})_{ip}$, 694 $\delta(\text{C-H})_{oop}$. **HRMS (ESI)**: m/z 399.0808 [$\text{C}_{5qu}\text{-Cl-HCl}$] $^+$.

VI.5. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS Pd/L (L = L1-L4) Y (L = L5, L5', L6)

El procedimiento para la preparación de nanopartículas de paladio se ilustra para el caso de $[L1]/[Pd]=1.0$. El procedimiento es similar para todas las otras muestras. 200 mg de $[Pd_2(dba)_3]$ (0.22 mmol) y la cantidad correspondiente de **L1** (110 mg para $[L1]/[Pd]=1.0$) se disuelven en un reactor Fischer-Porter en THF (200 mL) (**L1-L4**) o en DCM (200 mL) (**L5, L5', L6**) en atmósfera de argón y agitación vigorosa a 196 K. La mezcla se presuriza bajo 3 bares de dihidrógeno y se deja a temperatura ambiente. El color de la solución cambia después de 1 hora de púrpura a negro. La presión de hidrógeno y la temperatura se mantienen durante 18 horas. Después de este período de tiempo, la solución coloidal es negra y homogénea. El hidrógeno se evacúa y una gota del crudo de la solución coloidal se deposita bajo argón en una rejilla de cobre cubierta de carbono usando un papel de filtro debajo de la rejilla, para análisis *TEM* y *SEM*. Para **L1-L4**; posteriormente, la solución coloidal se concentra hasta aproximadamente 2 mL. La mezcla se coloca en un tubo de centrifuga, la adición de pentano y la centrifugación a 4°C durante 5 minutos permite la precipitación de las partículas como un sólido negro. Se elimina el sobrenadante, y las nanopartículas se redispersan en pentano. La centrifugación, la remoción del sobrenadante y la redispersión se repiten dos veces más. Para **L5, L5', L6**; posteriormente, la solución coloidal se concentra hasta aproximadamente 2 mL (para **L5** y **L5'**) o las nanopartículas se decantan y el sobrenadante es retirado hasta dejar aproximadamente 2 mL (para **L6**). La mezcla se coloca en un tubo de centrifuga, la adición de diclorometano y la centrifugación a 4°C durante 5 minutos permite la precipitación de las partículas como un sólido negro. Se elimina el sobrenadante, y las nanopartículas se redispersan en diclorometano. La centrifugación, la remoción del sobrenadante y la redispersión se repiten dos veces más, la primera vez con diclorometano y la última con pentano. Las nanopartículas se secan bajo presión reducida.

VI.6. EXPERIMENTOS CATALÍTICOS CON LOS COMPLEJOS C1-C4 Y LAS NANOPARTÍCULAS N1-N4

La cuantificación de las reacciones catalíticas se ha realizado en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard HP5890 equipado con un detector de ionización de llama *FID* y una columna HP-5 (5% de difenilpolisiloxano y 95% de dimetilpolisiloxano).

Los productos obtenidos en las reacciones catalíticas se identificaron utilizando un cromatógrafo de gases Hewlett Packard G1800A con un detector de ionización por impacto electrónico y una columna HP-5 (5% de difenilpolisiloxano y 95% de dimetilpolisiloxano). Los espectros de masas de los productos catalíticos coinciden con los publicados en la literatura¹⁸⁰.

VI.6.1. Reacciones de Suzuki-Miyaura

En un balón de dos bocas de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo y un séptum, 4-halogenotolueno (2.5 mmol), ácido fenilborónico (3.125 mmol), ^tBuOK (5.0 mmol) y naftaleno (0.5 mmol) como patrón interno, se disuelven en DMF/H₂O (10 mL, DMF/H₂O 8/2). A continuación, el complejo de paladio (1 x 10⁻³ mmol) con la correspondiente cantidad de ligando **L1-L4** o nanopartículas de paladio (1 x 10⁻² mmol, átomos de Pd) se adicionan. La solución se agita vigorosamente y se calienta a 100°C durante 6 horas en atmósfera de nitrógeno. Luego, el crudo de reacción se enfría a temperatura ambiente y los productos se extraen con una mezcla de dietil éter/agua (20 mL, 1/1). La fase orgánica se analiza por *GC* y *GC-MS*.

¹⁸⁰ (a) X. Xu, D. Cheng y W. Pei, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 6637-6639.

(b) E. F. Santos-Filho, J. C. Sousa, N. M. M. Bezerra, P. H. Menezes y R. A. Oliveira, *Tetrahedron Lett.*, 2011, **52**, 5288-5291.

(c) Y. Mogli, E. Mascaró, F. Nador, C. Vitale y G. Radivoy, *Synth. Commun.*, 2008, **38**, 3861-3874.

(d) I. J. S. Fairlamb, A. R. Kapdi y A. F. Lee, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 4435-4438.

VI.6.2. Reacciones de homoacoplamiento y acoplamiento cruzado

En un balón de dos bocas de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo y un séptum, 4-halogenotolueno (2.5 mmol) (para algunas reacciones: 4-bromotolueno (1.25 mmol) y bromobenceno (1.25 mmol)), ^tBuOK (5.0 mmol) y naftaleno (0.5 mmol) como patrón interno, se disuelven en DMF/H₂O (10 mL, DMF/H₂O 8/2). A continuación, las nanopartículas de paladio (1×10^{-2} mmol, átomos de Pd) se adicionan. La solución se agita vigorosamente y se calienta a 100 ° C durante 6 horas en atmósfera de nitrógeno. Luego, el crudo de reacción se enfría a temperatura ambiente y los productos se extraen con una mezcla de dietil éter/agua (20 mL, 1/1). La fase orgánica se analiza por GC y GC-MS.

VI.7. EXPERIMENTOS CATALÍTICOS CON LOS COMPLEJOS C5-C6 Y LAS NANOPARTÍCULAS N5-N6

La cuantificación de las reacciones catalíticas se ha realizado en un cromatógrafo de gases KONIK HRGC 3000 serie C equipado con un detector de ionización de llama *FID* y una columna capilar SUPELCO β -DEX 120 (20% β -ciclodextrina permetilada en SPB-35 (35% difenil y 65% dimetilsiloxano)).

VI.7.1. Resolución cinética oxidativa de alcoholes secundarios

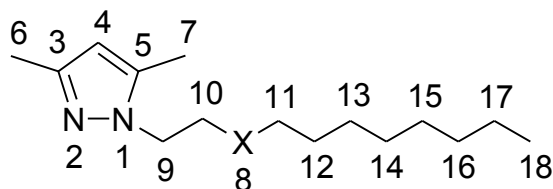
Un matraz Schlenk de 10 mL es cargado con tamiz molecular en polvo (3 Å, 100 mg) y el sistema es secado con una pistola de calor a presión reducida. Después de que el matraz se enfríe bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente, Cs_2CO_3 (32.9 mg, 0.1 mmol, 0.5 equiv.) y una barra de agitación magnética son adicionados. El matraz se evacúa y llena con N_2 y el ciclo de evacuación y llenado con N_2 se repite dos veces más. El matraz se mantiene bajo vacío a 80°C durante 0.5 horas. A continuación, se adicionan el complejo quirral de Pd(II) (0.02 mmoles de Pd, 0.1 equiv. Pd) o nanopartículas de paladio (0.02 mmol de átomos de Pd, 0.1 equiv. Pd) y tolueno (2.0 mL). El matraz se purga con oxígeno y el alcohol (0.2 mmol, 1 equiv.) es introducido. La mezcla de reacción se agita a 80°C durante 48 horas con un globo lleno de O_2 . Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se hace pasar a través de una pequeña cantidad de gel de sílice (eluyente: acetato de etilo), y naftaleno (12.9 mg, 0.1 mmol, 0.5 equiv.) es añadido como estándar interno. La conversión y el exceso enantiomérico (ee) se determina por cromatografía de gases quirral.

ANEXOS

ANEXO I

ESPECTROS DE LOS PRECURSORES Y LIGANDOS

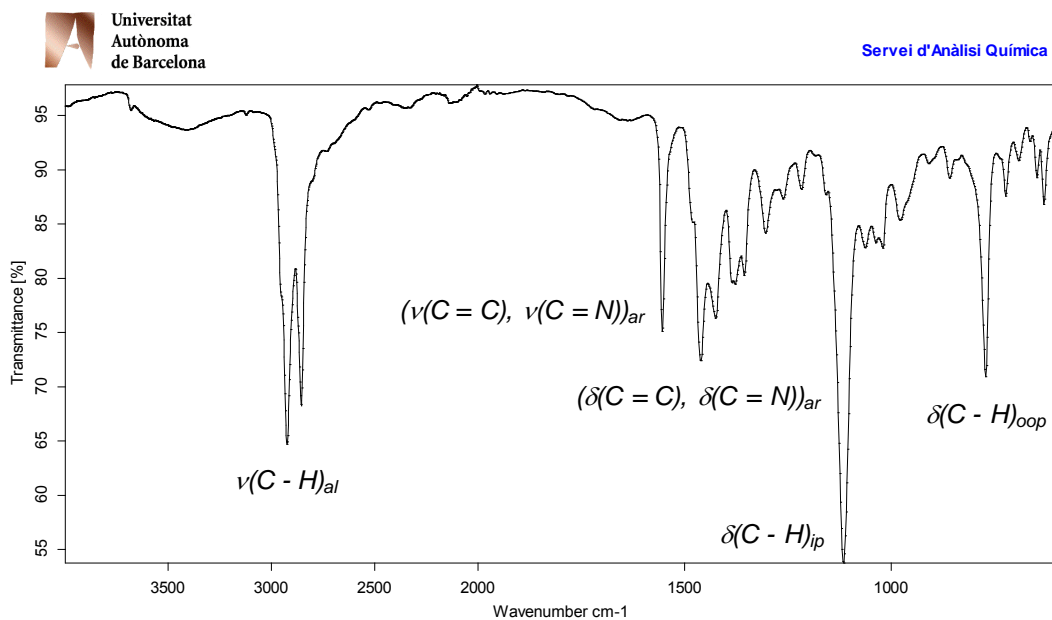
Espectros de los ligandos L1, L2 y L3



X = O (L1), X = S (L2), X = NH (L3)

Figura AI.1. Numeración seguida en la asignación de señales en la espectroscopia de RMN de los ligandos L1-L3.

3,5-dimetil-1-[2-(octiloxi)etil]-1H-pirazol (L1)



L(O)

Figura AI.2. Espectro infrarrojo de L1.

D:\USUARIS_IR\Fernando_GIL(O).0

Fernando Gomez

18/06/2010

MKII Golden Gate

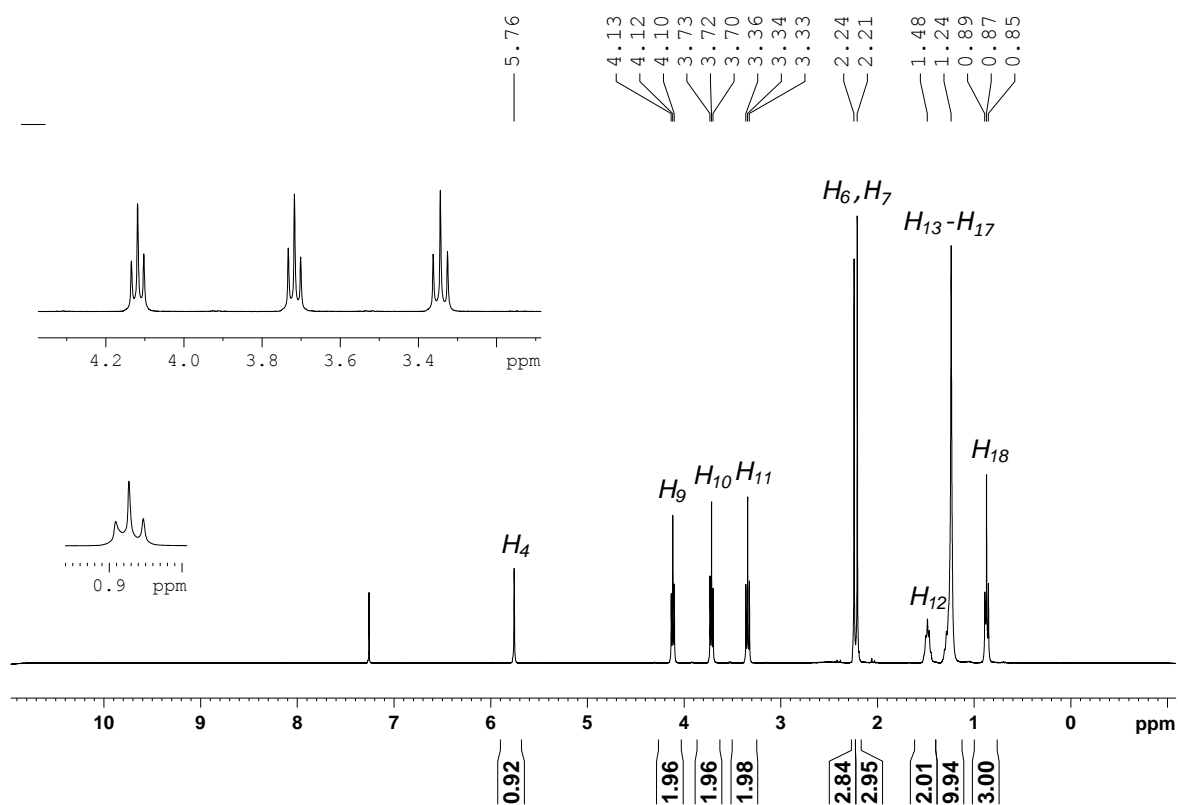


Figura AI.3. Espectro ^1H -RMN de L1 (CDCl_3 , 360 MHz, 298K).

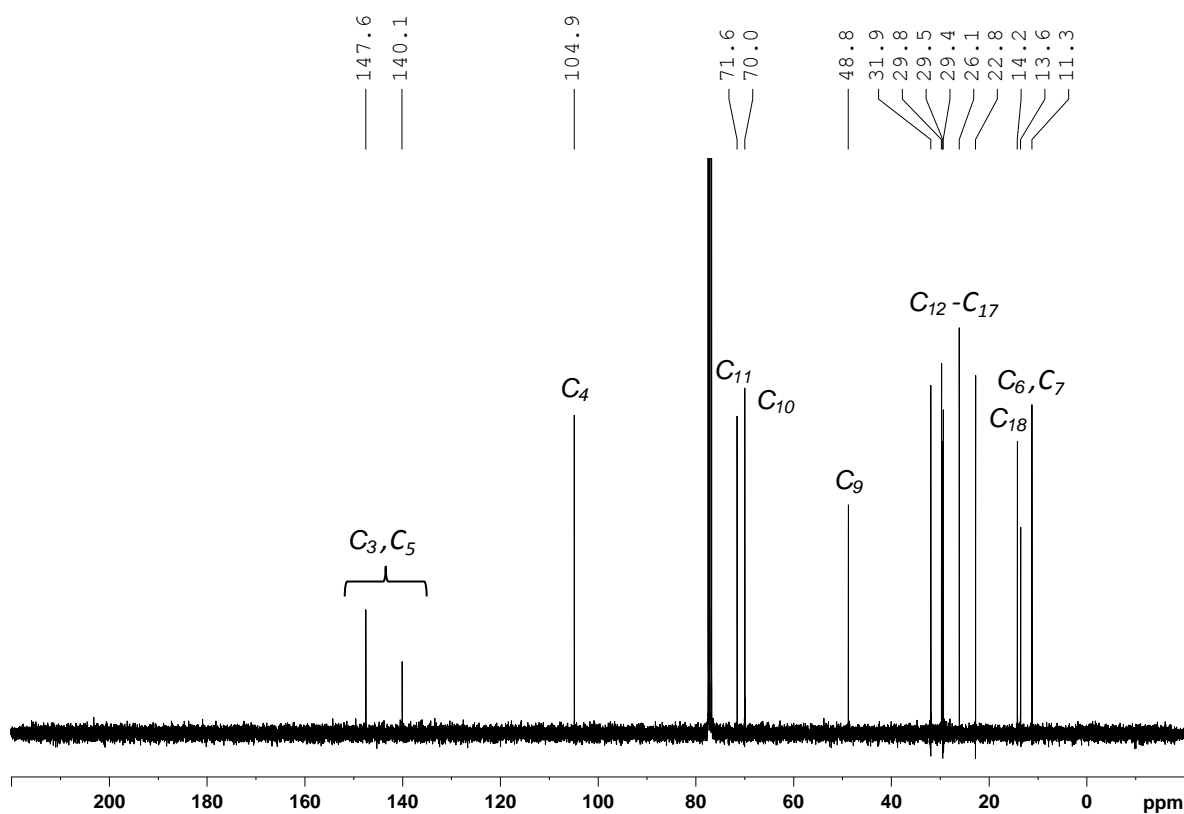


Figura AI.4. Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de L1 (CDCl_3 , 91 MHz, 298K).

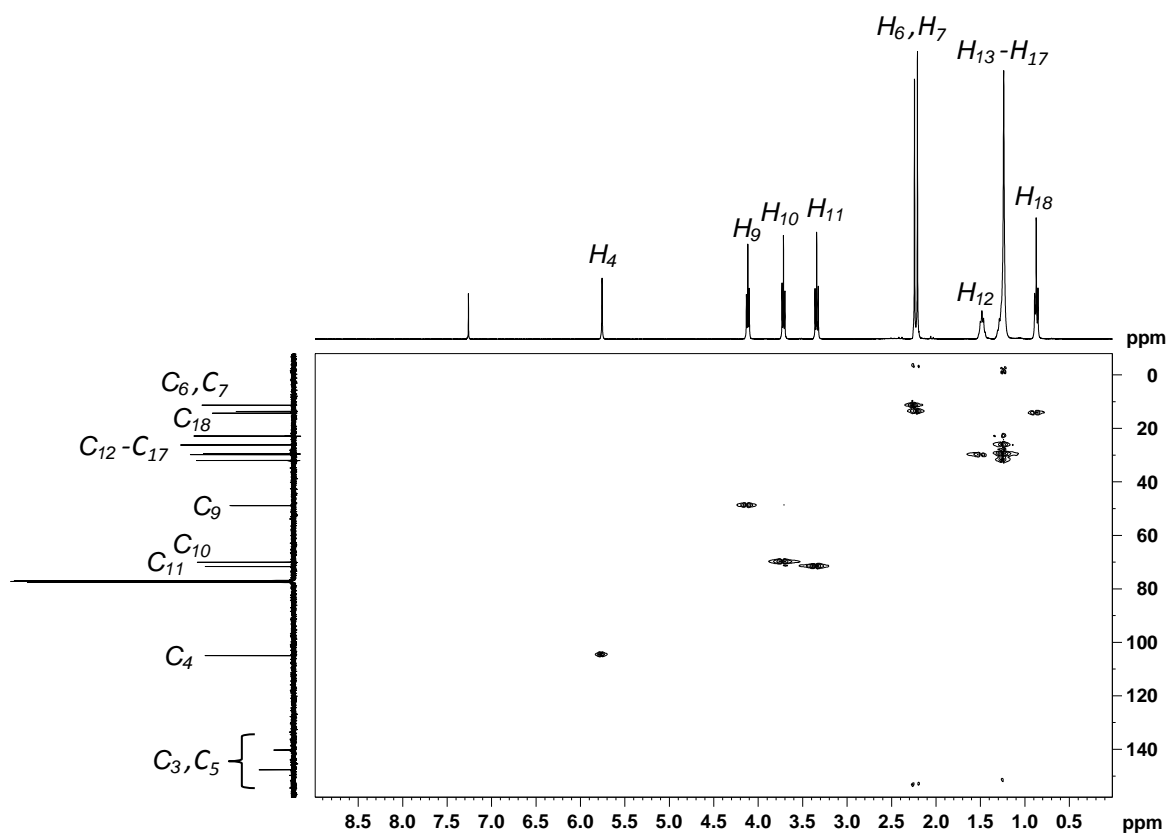


Figura AI.5. Espectro *HSQC* de L1 (CDCl₃, 360 MHz, 298K).

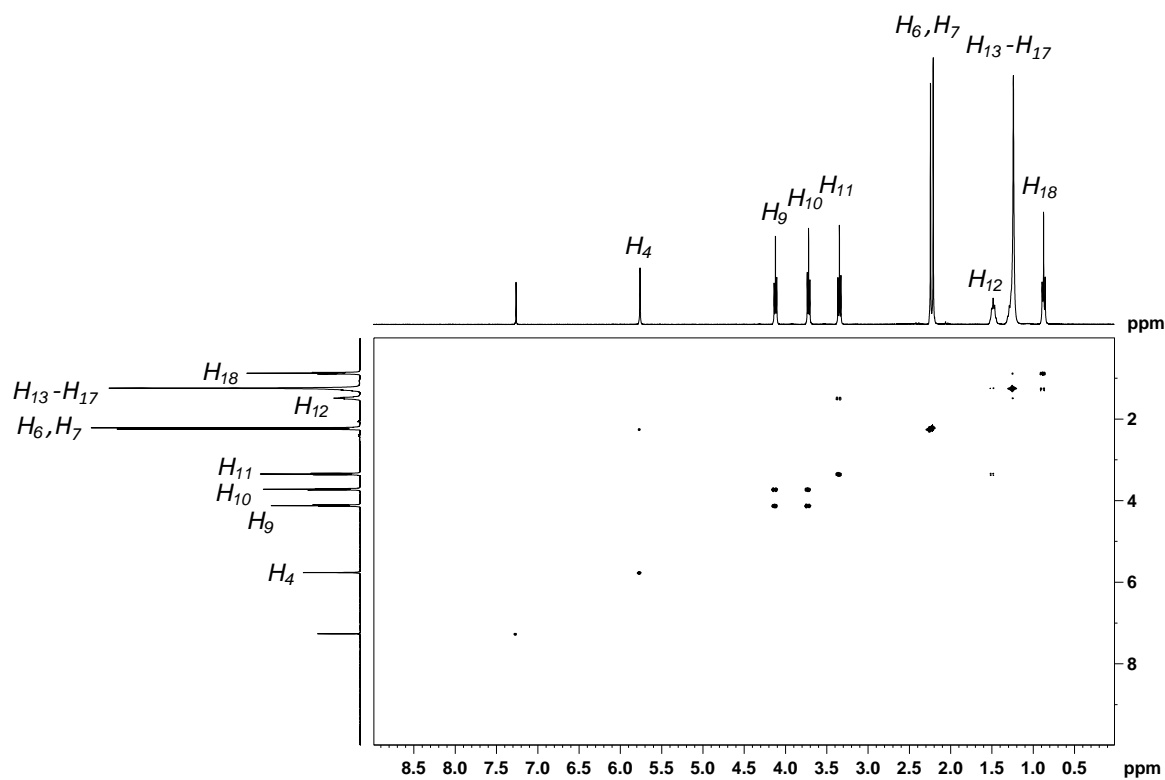


Figura AI.6. Espectro *COSY* de L1 (CDCl₃, 360 MHz, 298K).

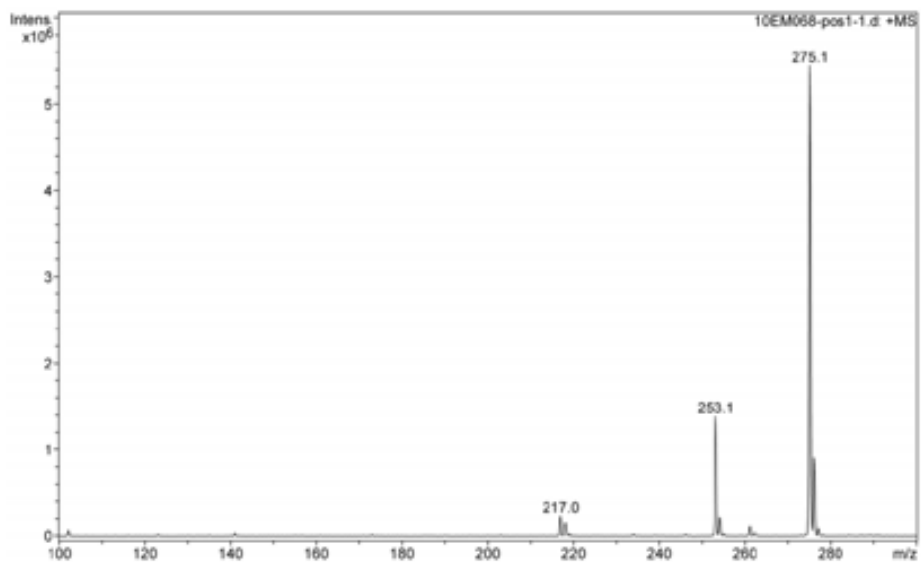


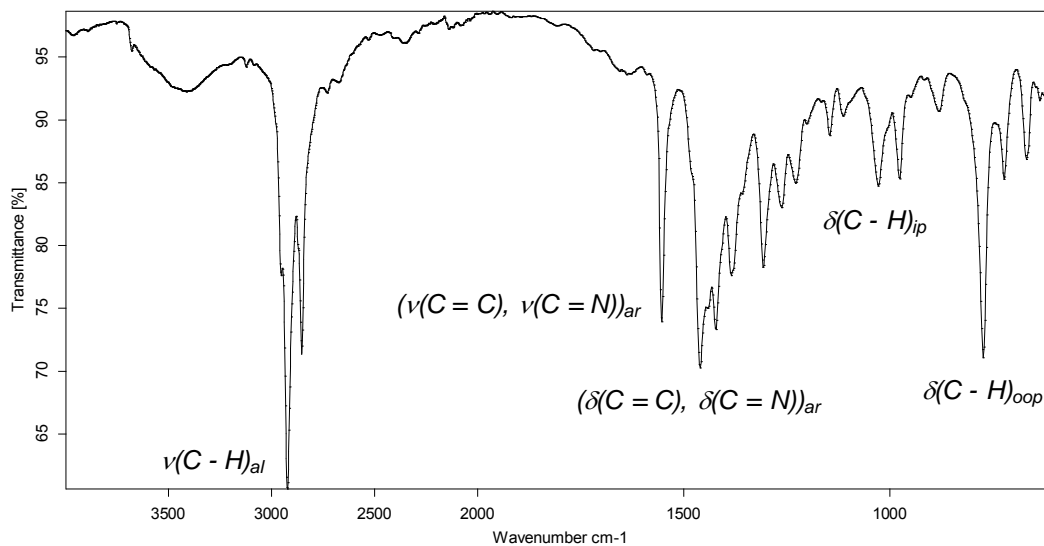
Figura A1.7. Espectro de masas de L1.

3,5-dimetil-1-[2-(octilio)etil]-1H-pirazol (L2)



Universitat
Autònoma
de Barcelona

Servei d'Anàlisi Química



L(S)

D:\USUARIS_IR\Fernando_G(L(S).0

Figura A1.8. Espectro infrarrojo de L2

Fernando Gomez

18/06/2010

MKII Golden Gate

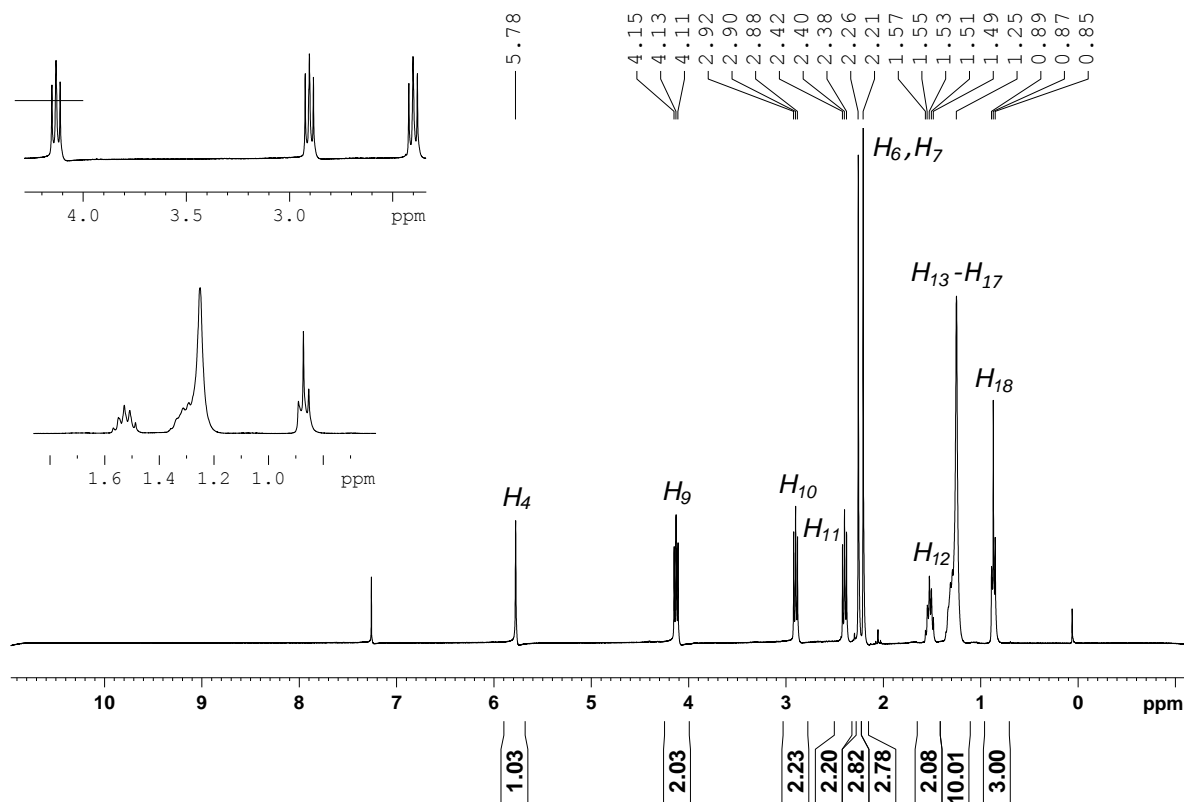


Figura AI.9. Espectro ^1H -RMN de L2 (CDCl_3 , 360 MHz, 298K).

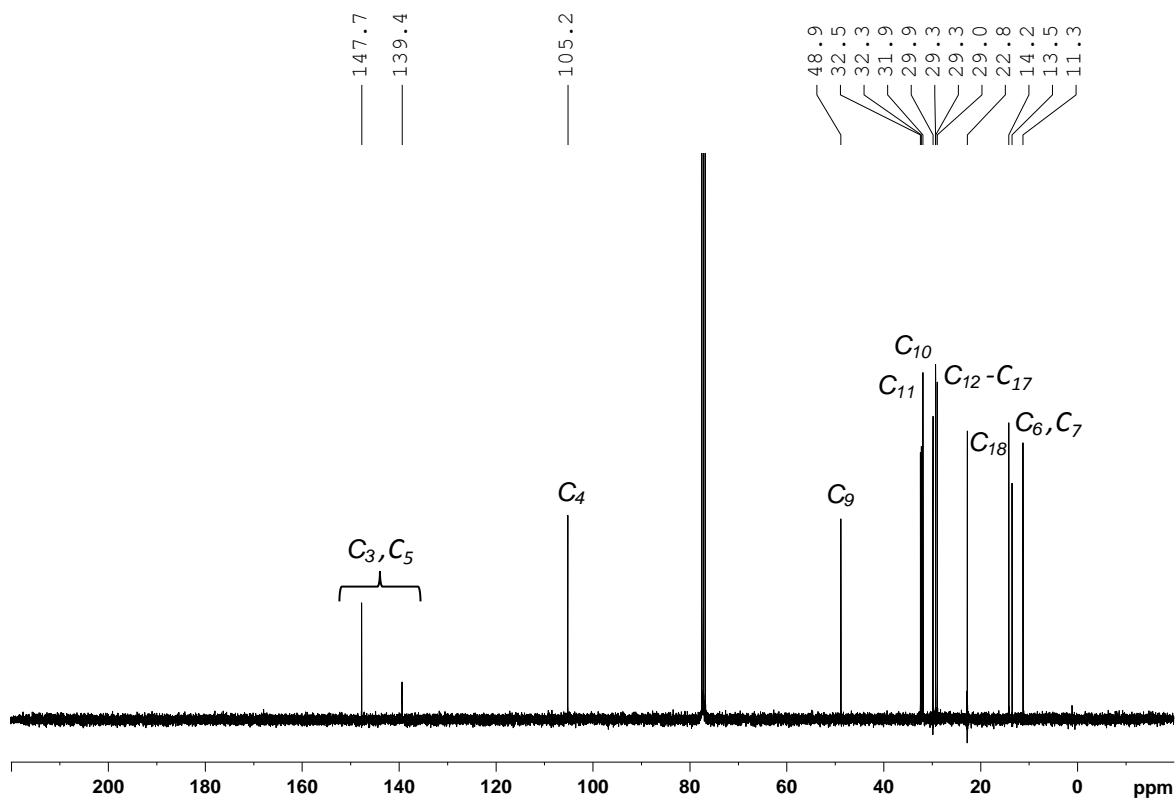


Figura AI.10. Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de L2 (CDCl_3 , 91 MHz, 298K).

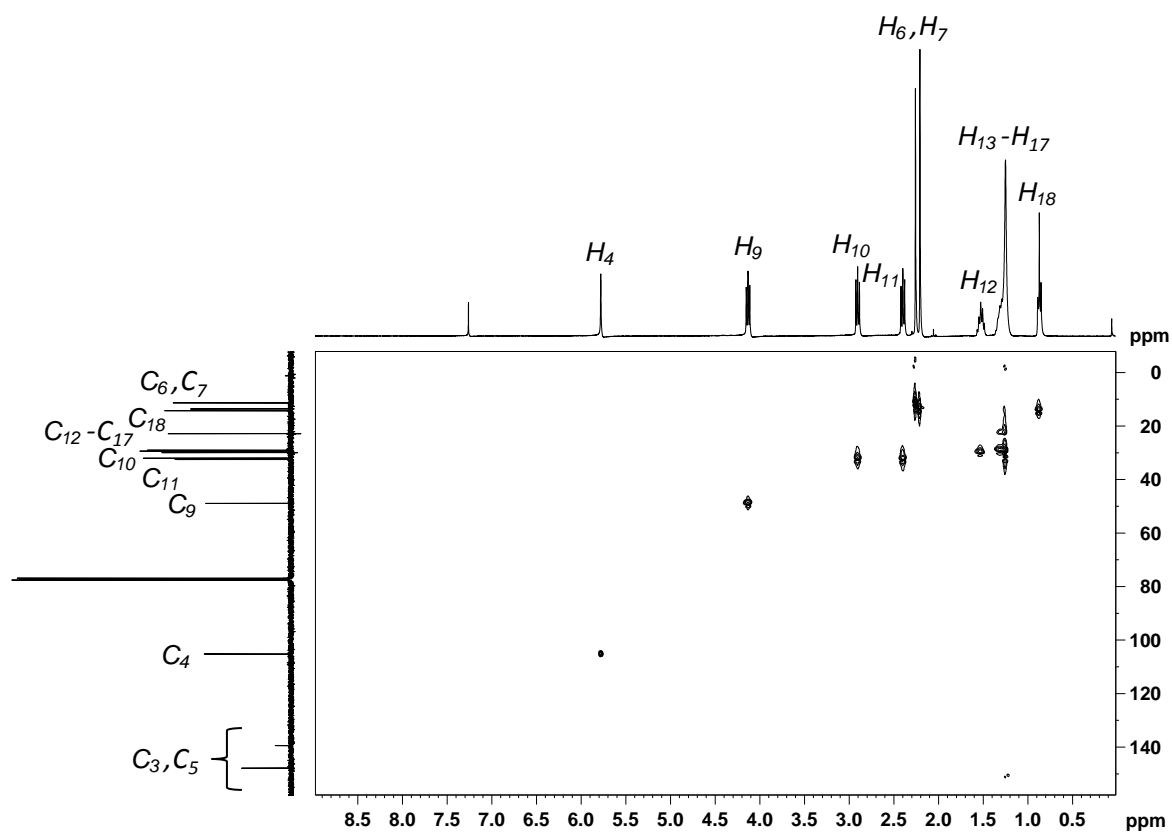


Figura AI.11. Espectro *HSQC* de L2 (CDCl₃, 360 MHz, 298K).

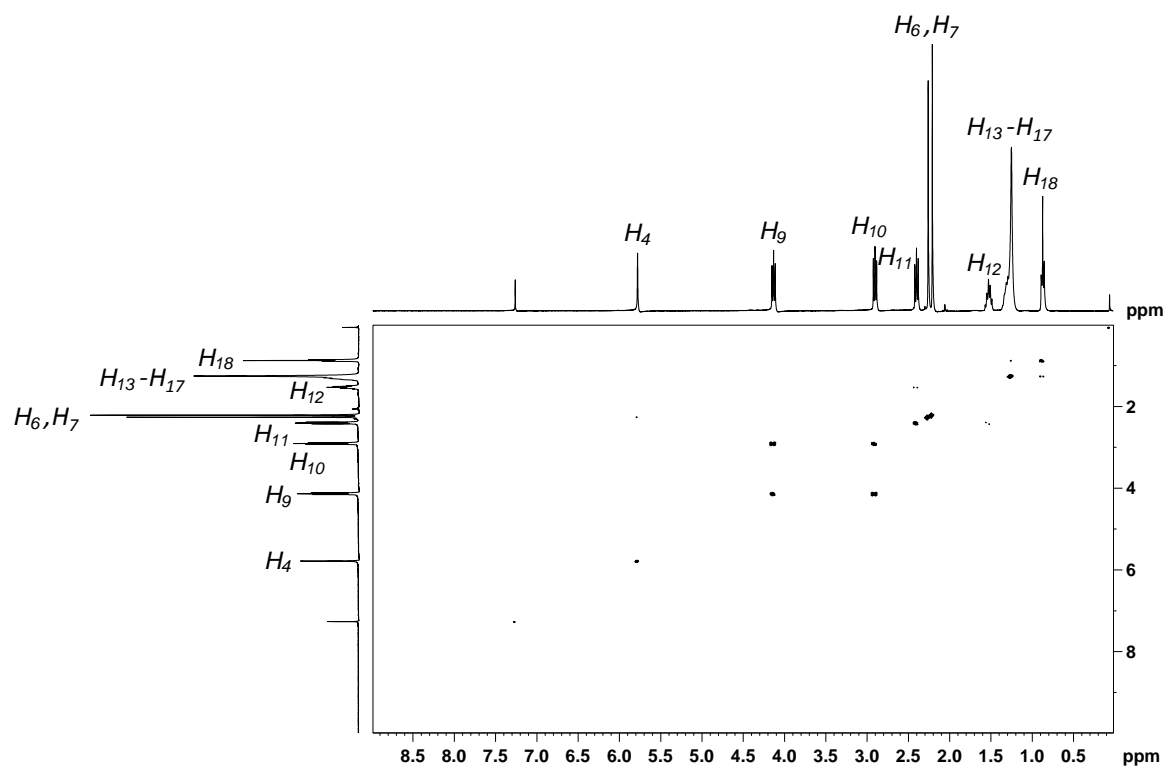


Figura AI.12. Espectro *COSY* de L2 (CDCl₃, 360 MHz, 298K).

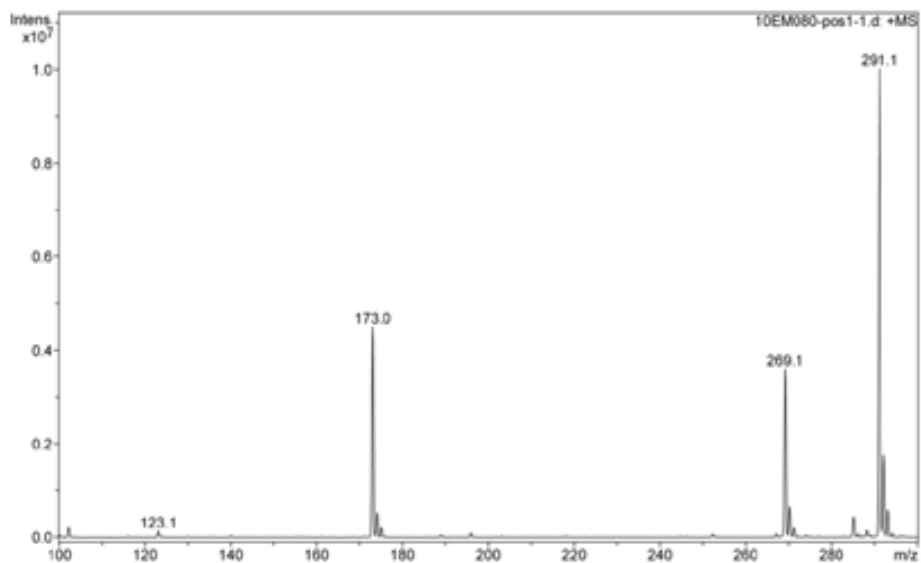


Figura AI.13. Espectro de masas de L2.

3,5-dimetil-1-[2-(octilamino)etil]-1H-pirazol (L3)

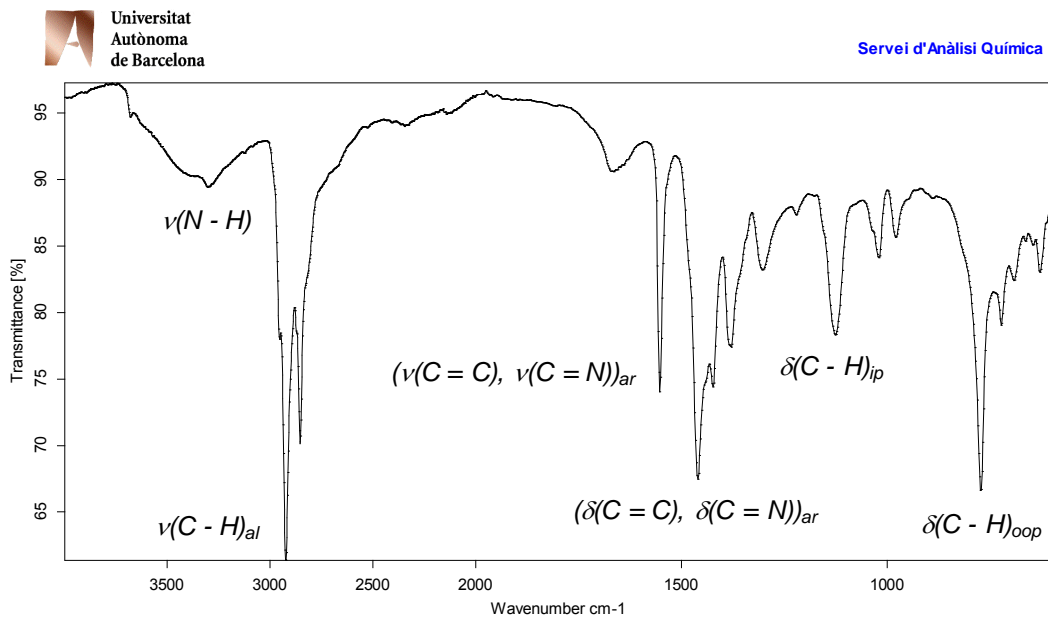


Figura AI.14. Espectro infrarrojo de L3

L(N)octilo

D:\USUARIS_IR\Fernando_GL(L)N)octilo.0

Fernando Gomez

18/06/2010

MKII Golden Gate

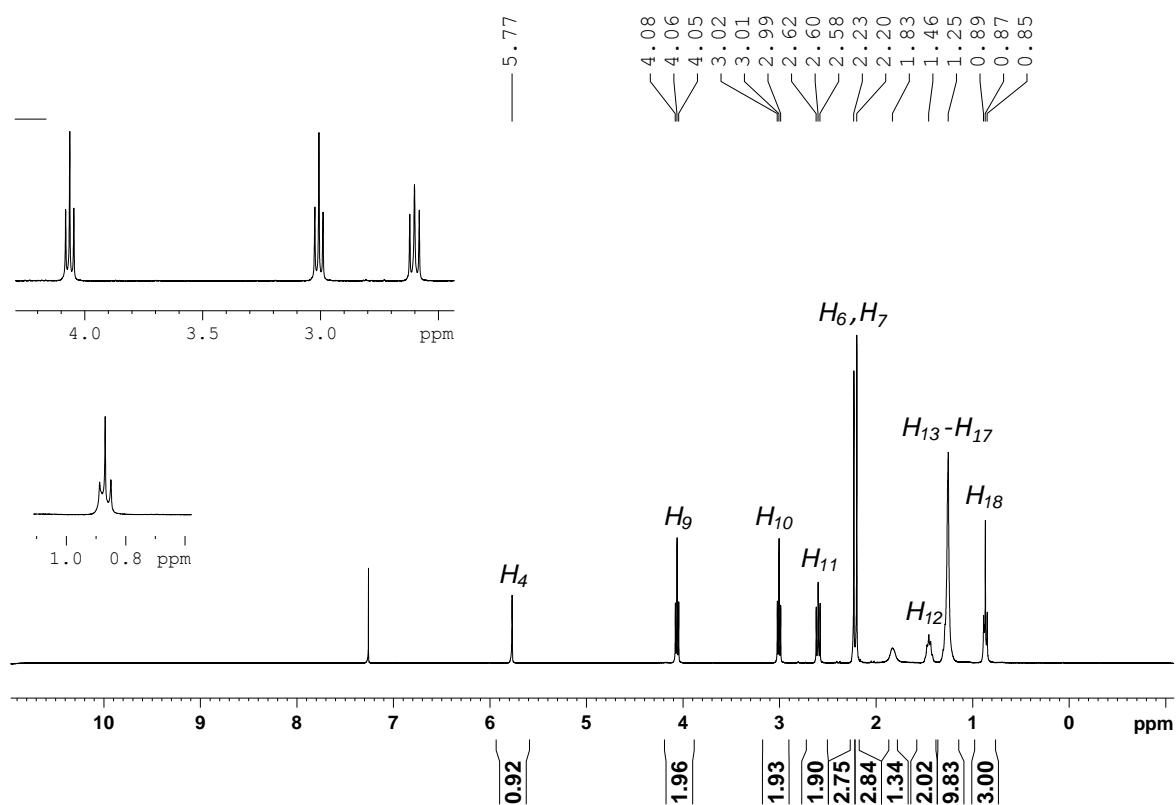


Figura AI.15. Espectro ^1H -RMN de L3 (CDCl_3 , 360 MHz, 298K).

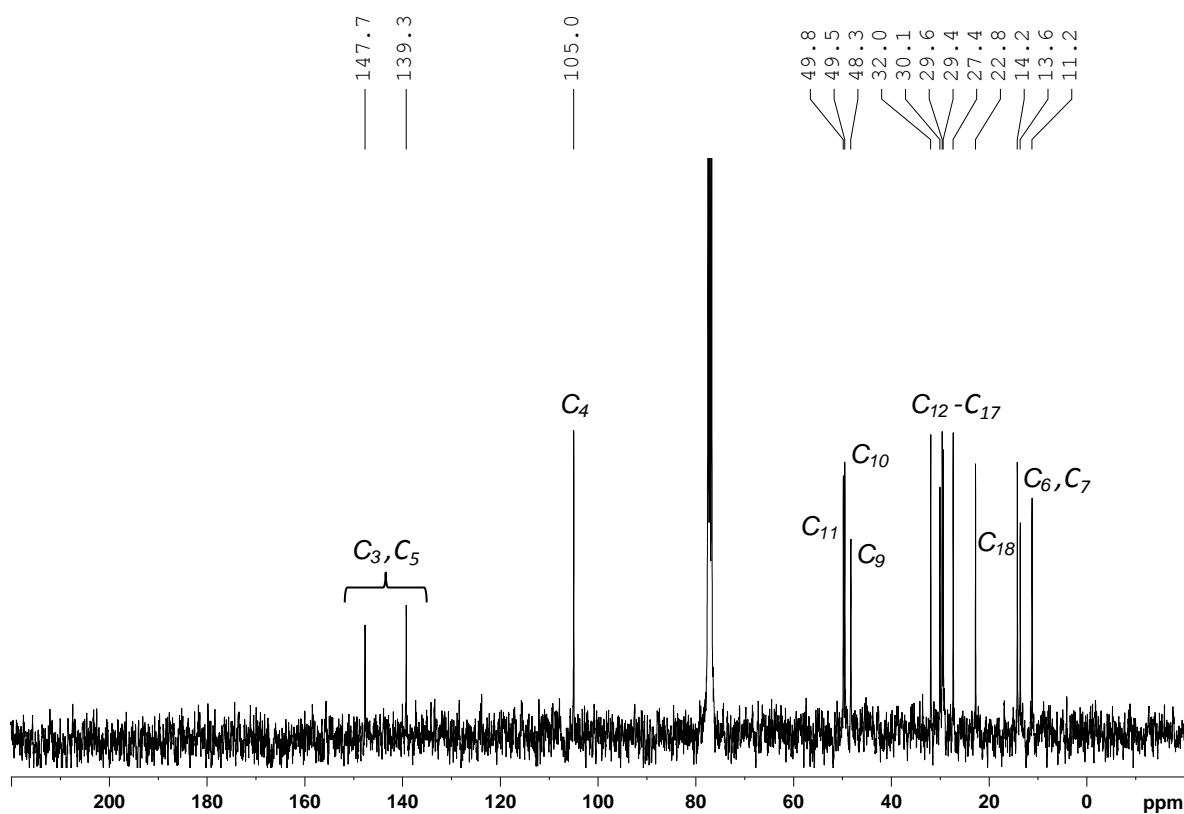


Figura AI.16. Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de L3 (CDCl_3 , 91 MHz, 298K).

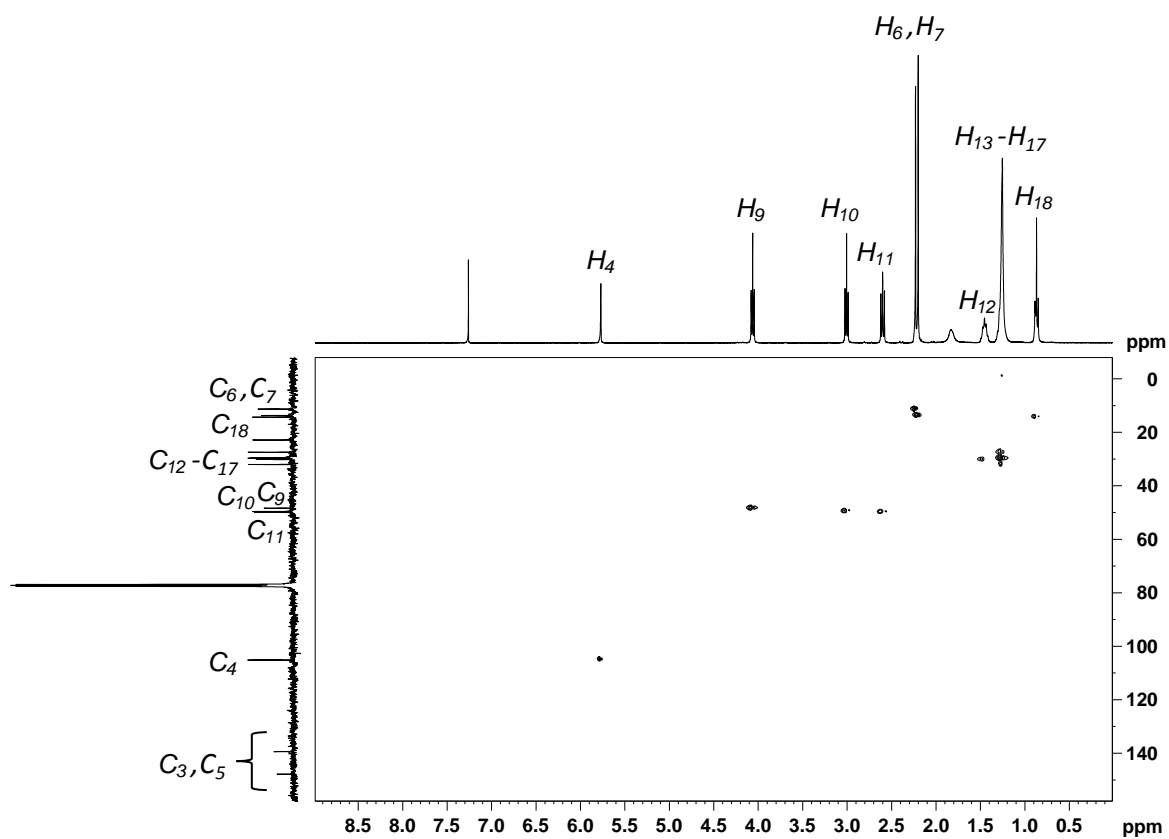


Figura AI.17. Espectro $HSQC$ de L3 ($CDCl_3$, 360 MHz, 298K).

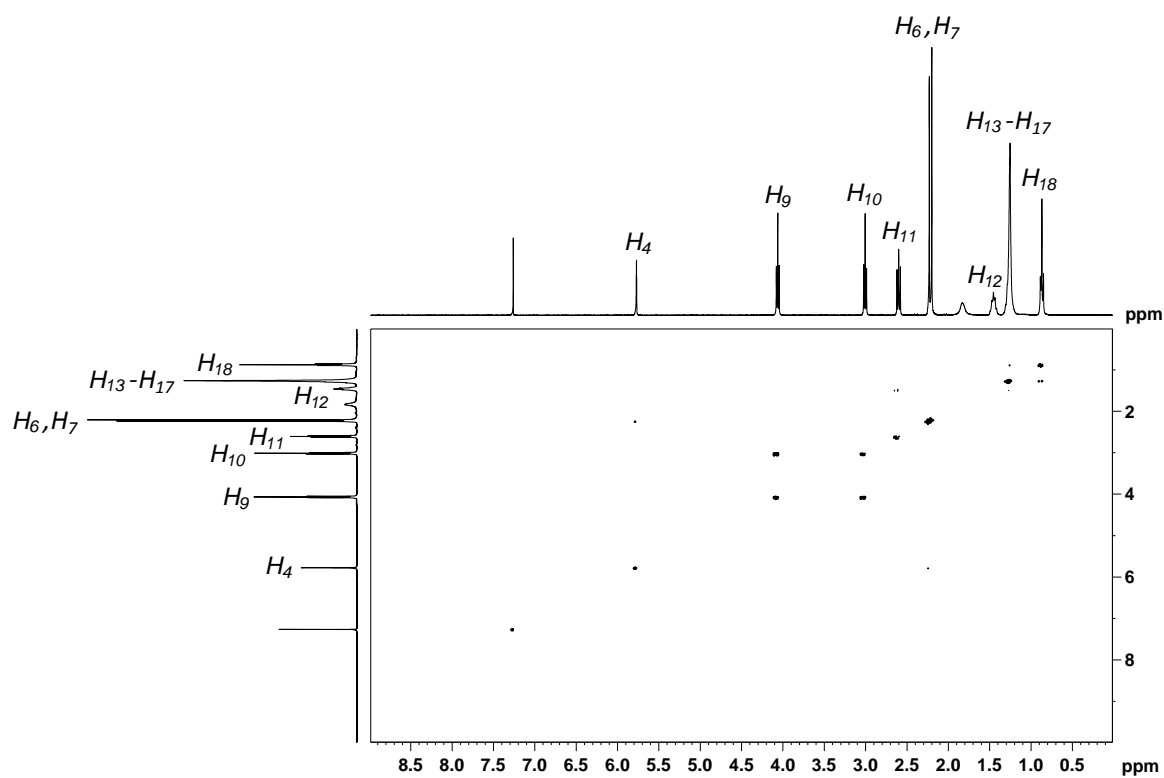


Figura AI.18. Espectro $COSY$ de L3 ($CDCl_3$, 360 MHz, 298K).

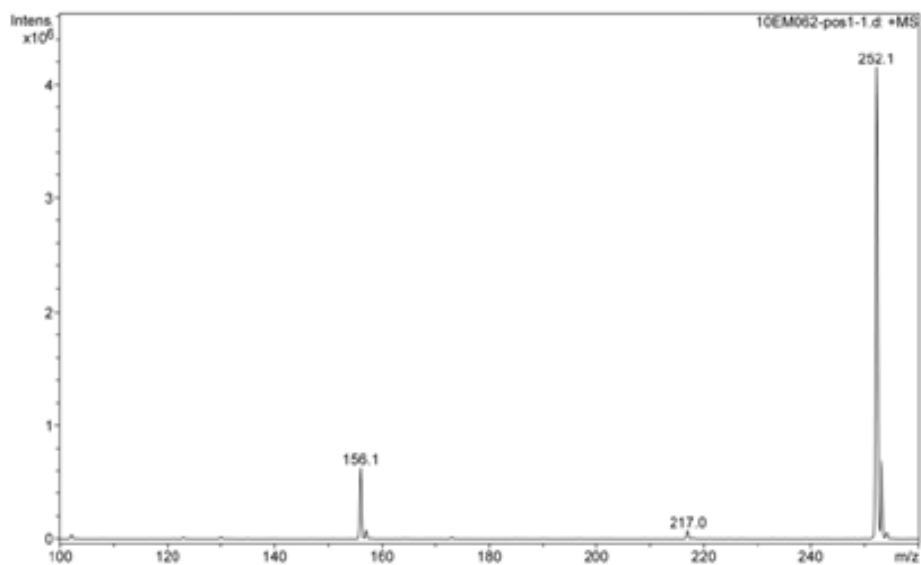


Figura AI.19. Espectro de masas de L3.

Espectros de los ligandos L5 y L5'

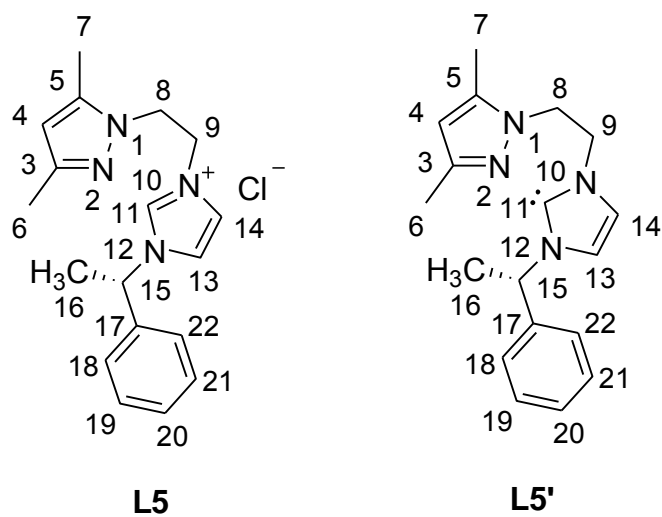


Figura AI.20. Numeración seguida en la asignación de señales en la espectroscopia de RMN de los ligandos L5 y L5'.

Cloruro de 1-[2-(-3,5-dimetilpirazol-1-il)etil]-3-((S)-1-feniletil)-3H-imidazol-1-io (L5)

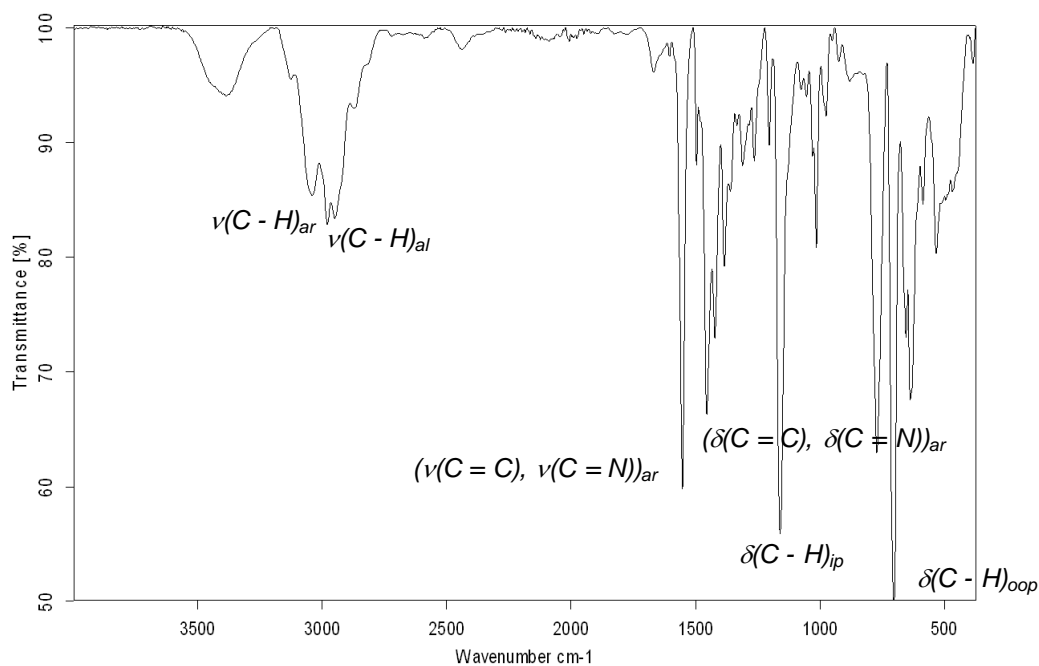


Figura AI.21. Espectro infrarrojo de L5.

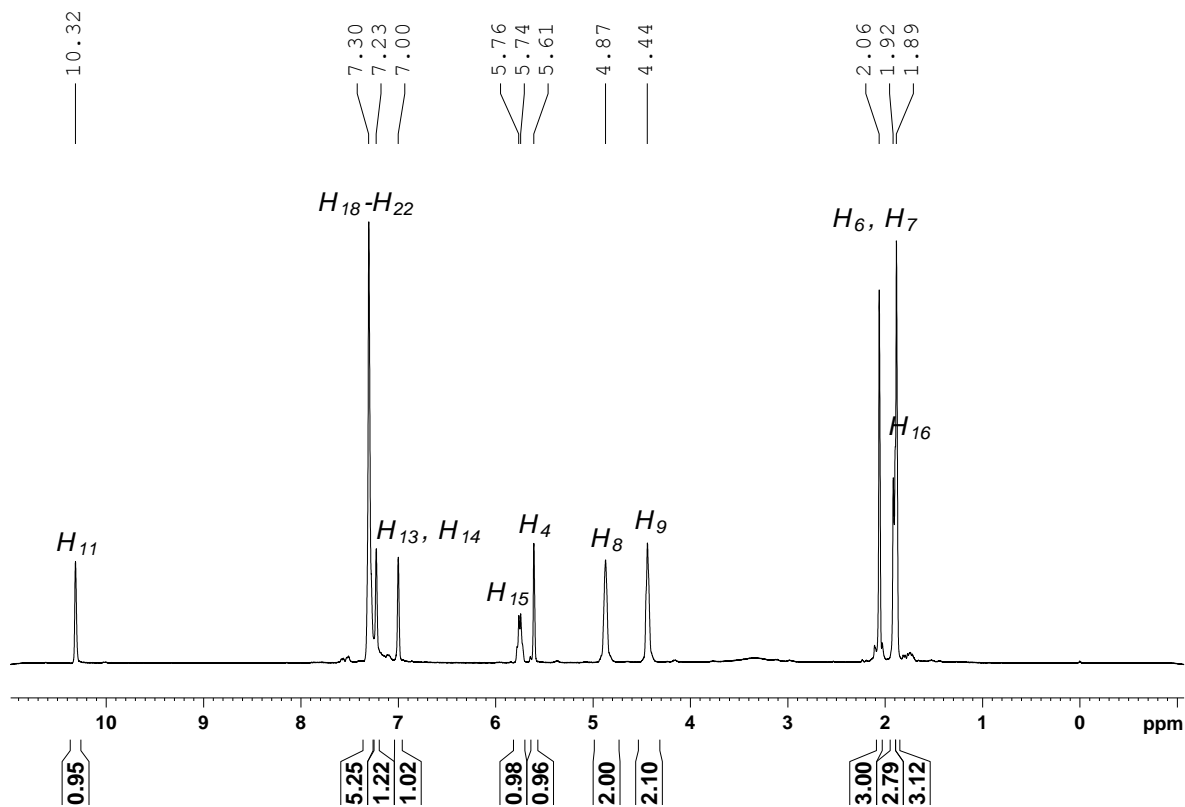


Figura AI.22. Espectro ¹H-RMN de L5 (CDCl₃, 360 MHz, 298K).

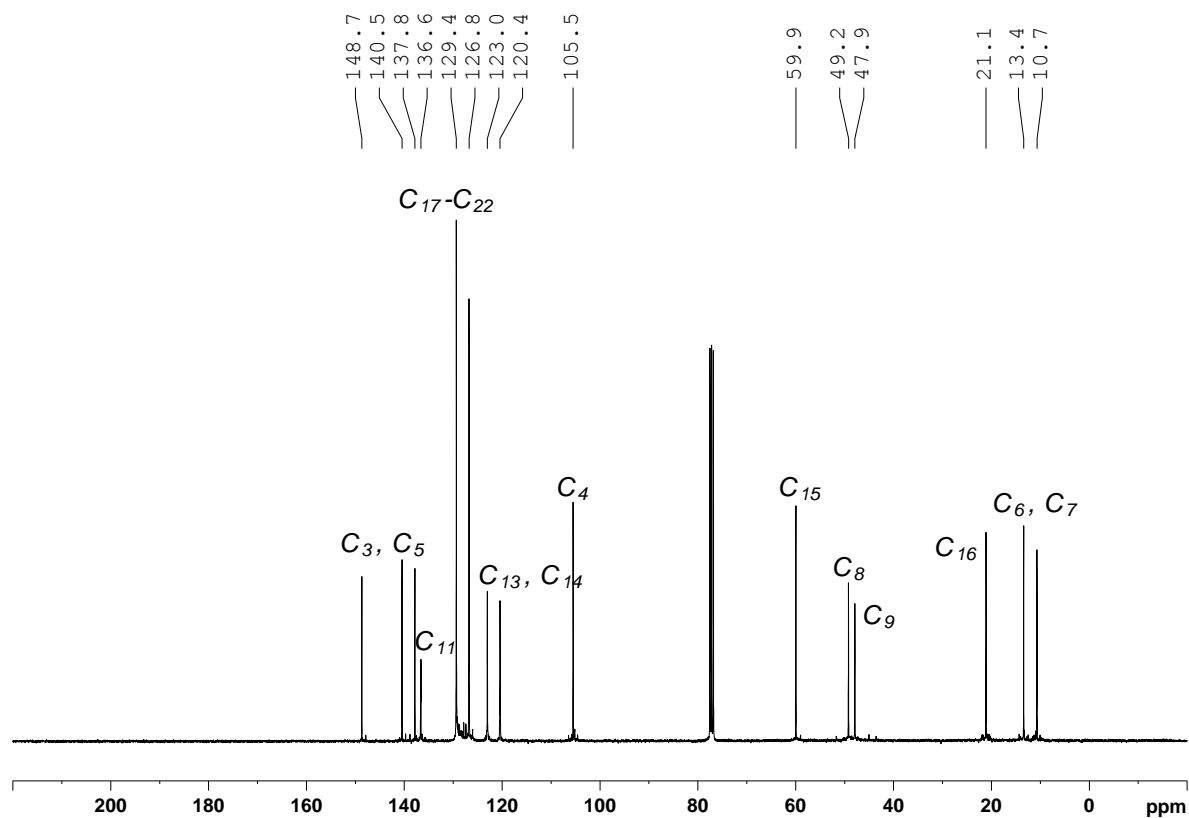


Figura AI.23. Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de L5 (CDCl_3 , 91 MHz, 298K).

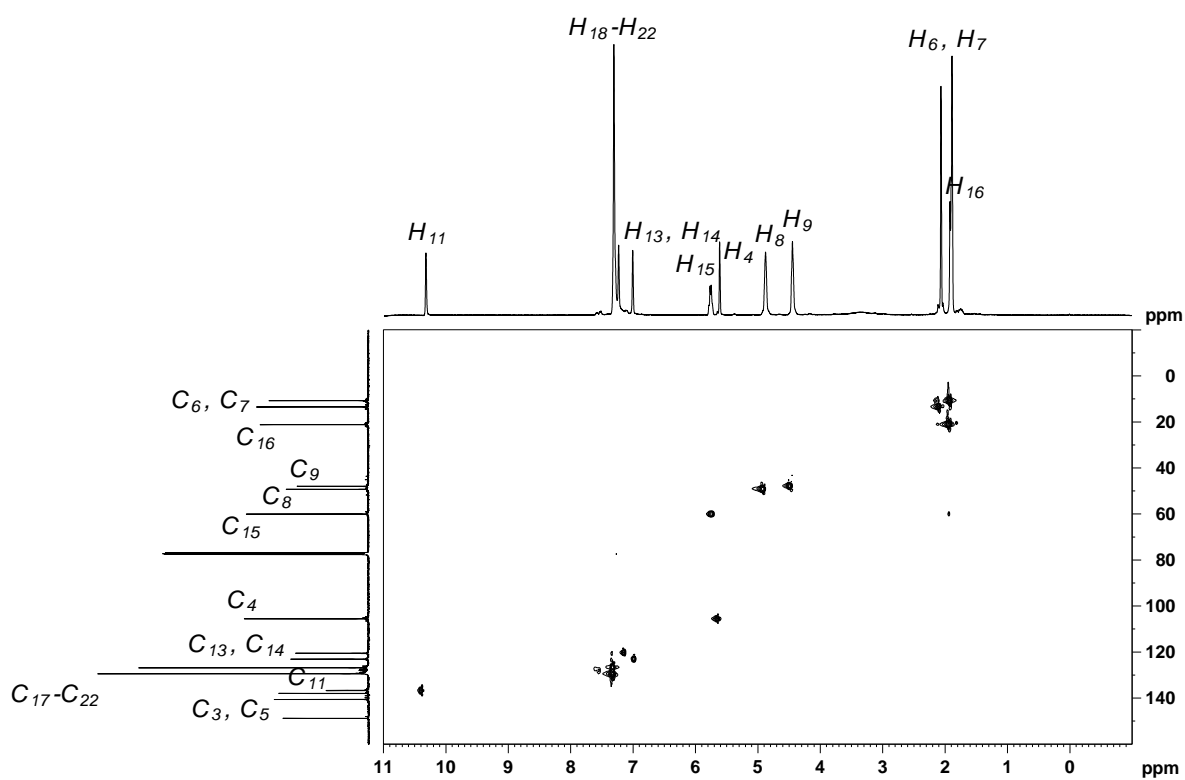


Figura AI.24. Espectro *HSQC* de L5 (CDCl_3 , 360 MHz, 298K).

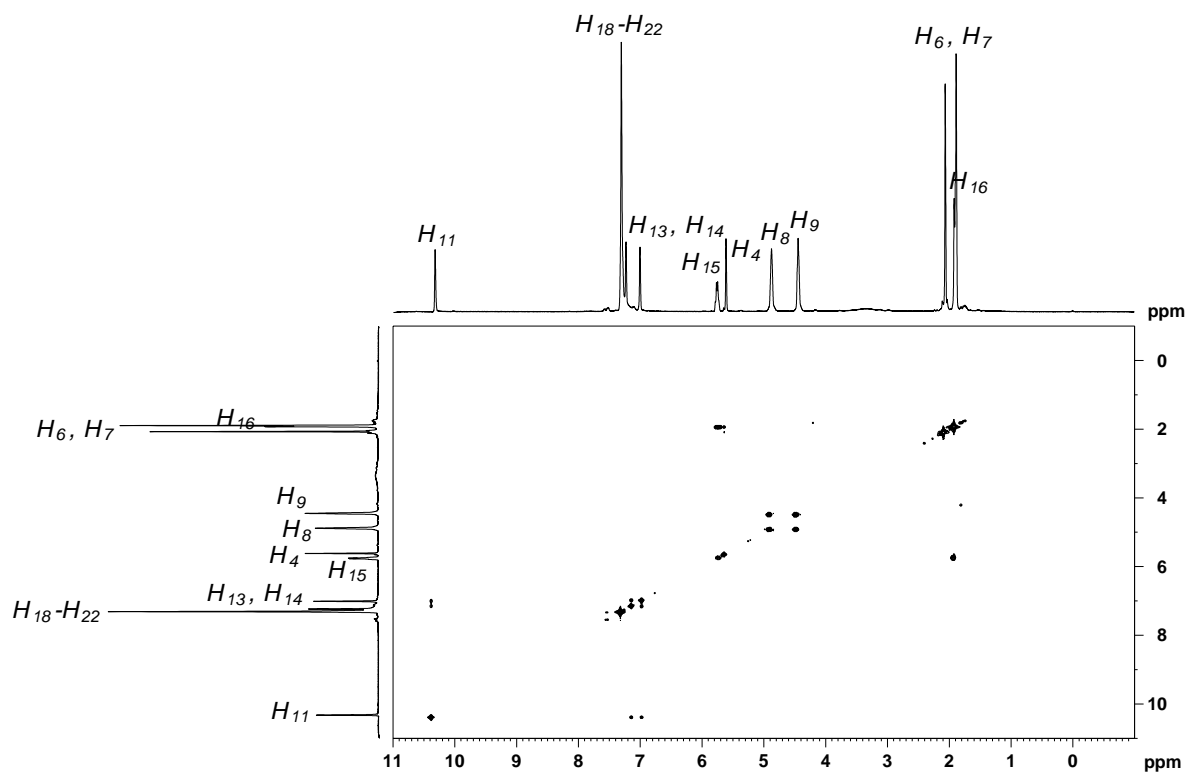


Figura AI.25. Espectro COSY de L5 (CDCl_3 , 360 MHz, 298K).

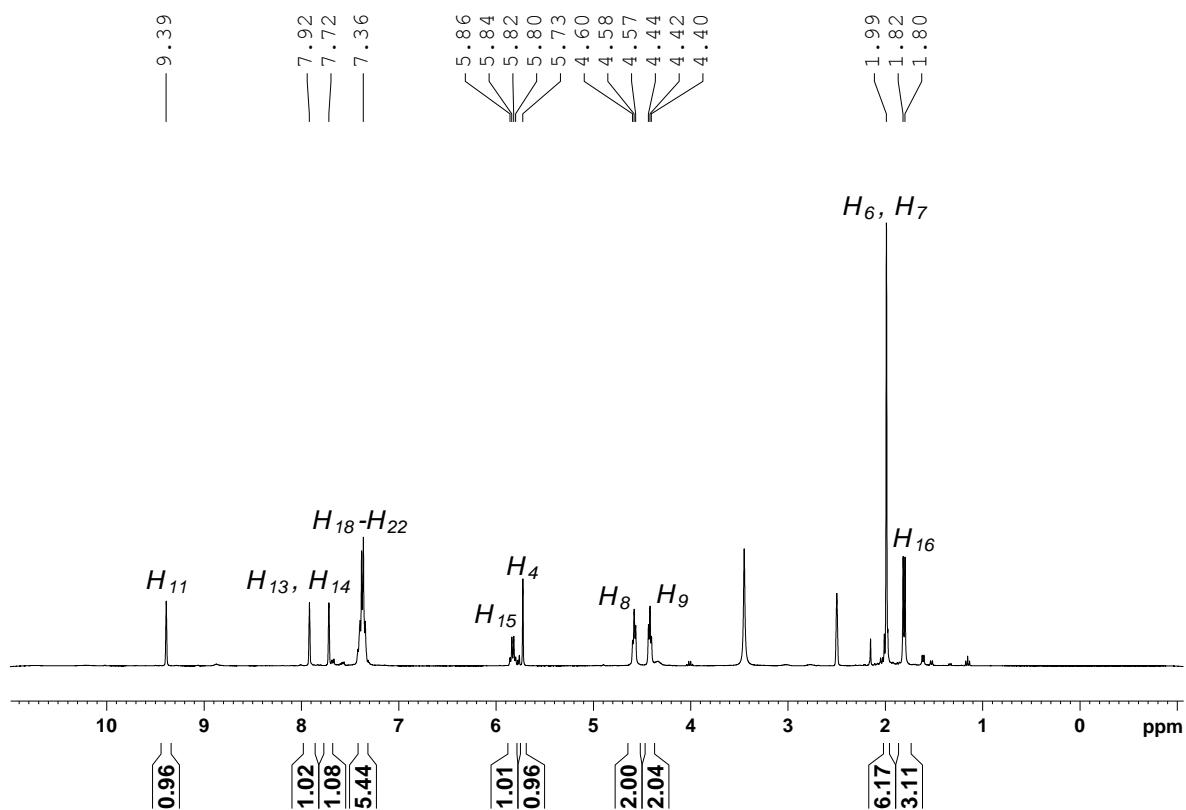


Figura AI.26. Espectro ^1H -RMN de L5 (DMSO-d_6 , 360 MHz, 298K).

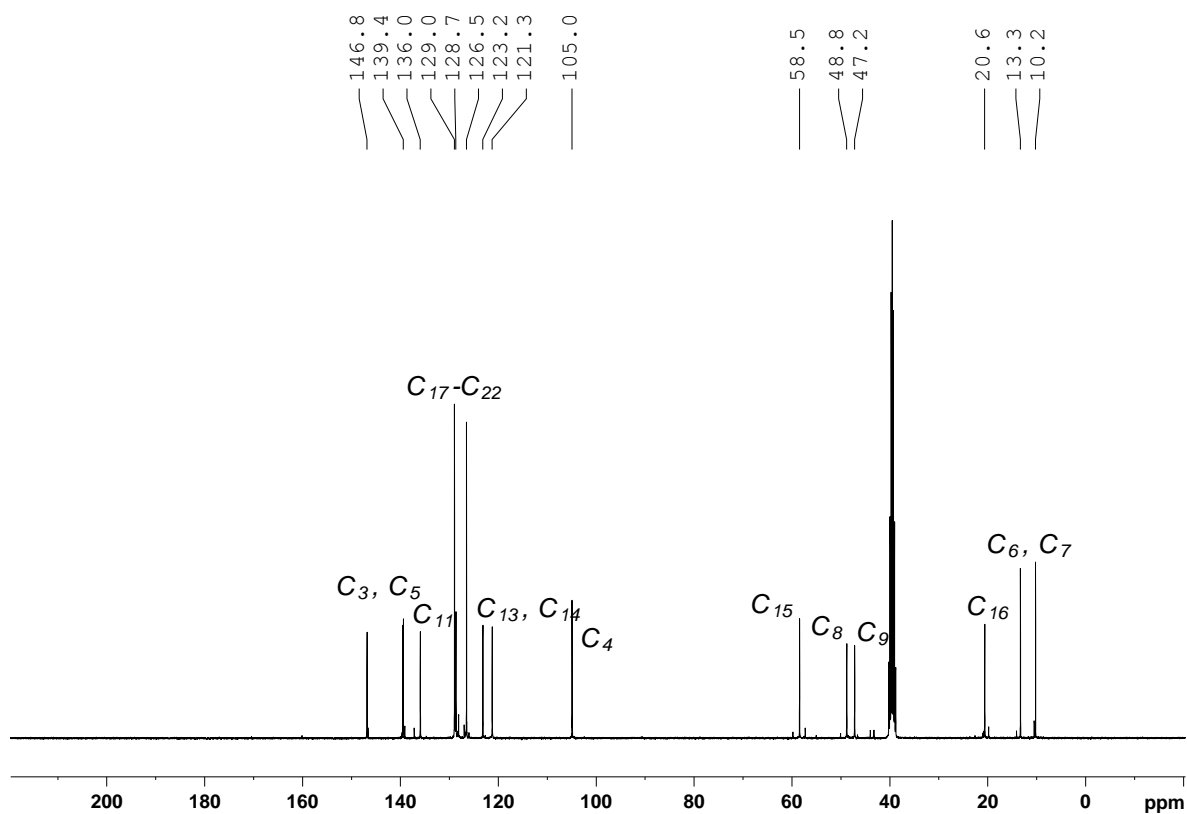


Figura AI.27. Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de L5 (DMSO- d_6 , 91 MHz, 298K).

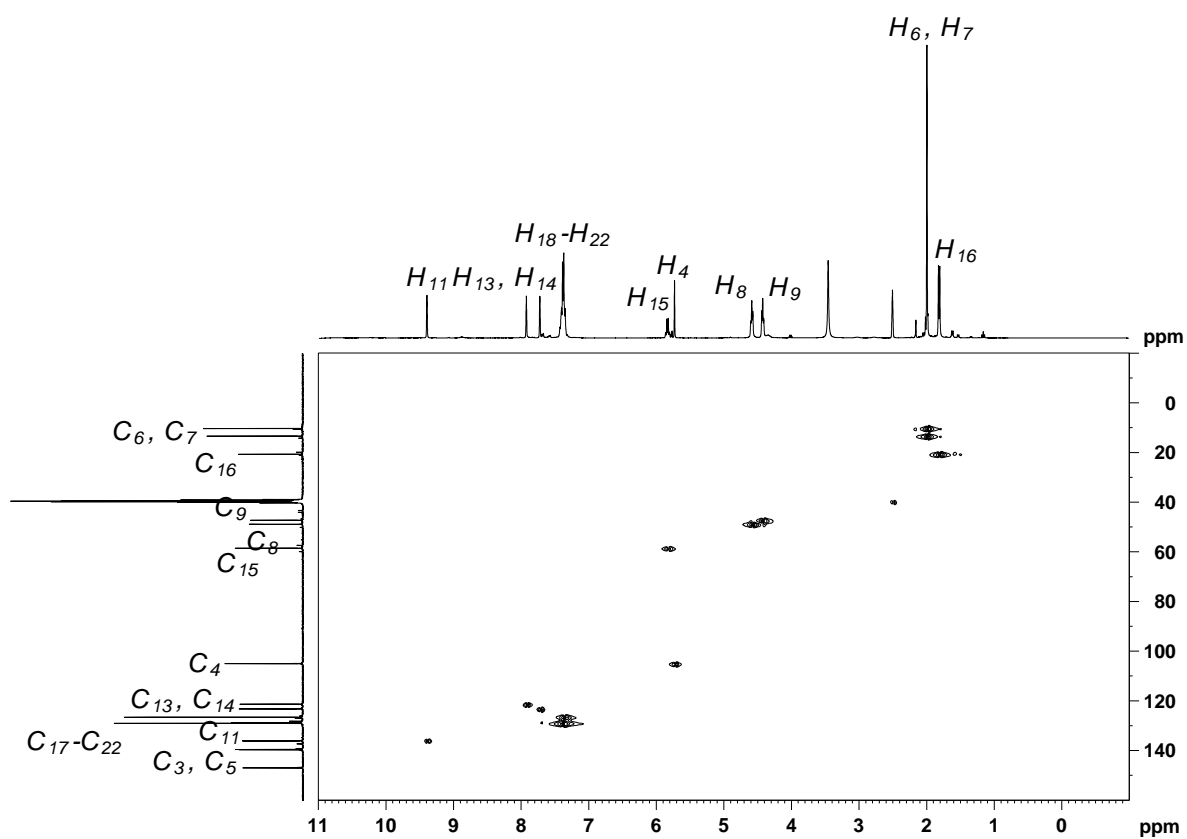


Figura AI.28. Espectro HSQC de L5 (DMSO- d_6 , 360 MHz, 298K).

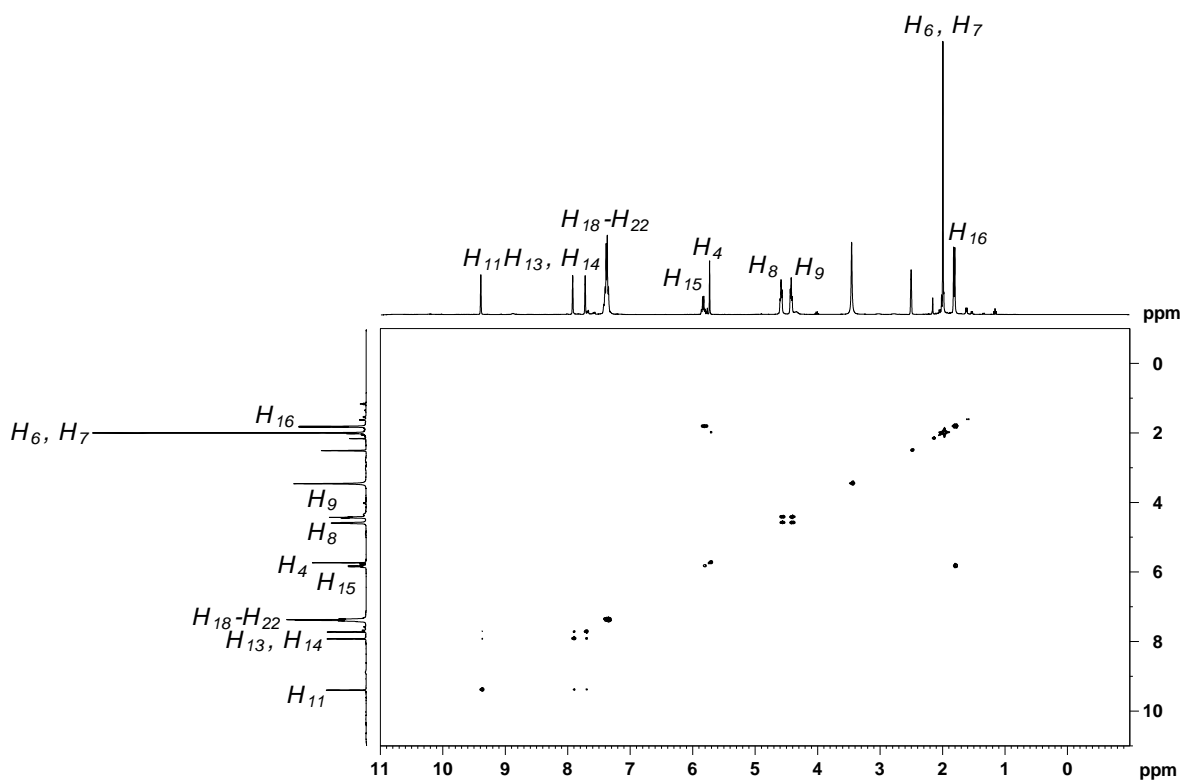


Figura AI.29. Espectro *COSY* de L5 (DMSO-d₆, 360 MHz, 298K).

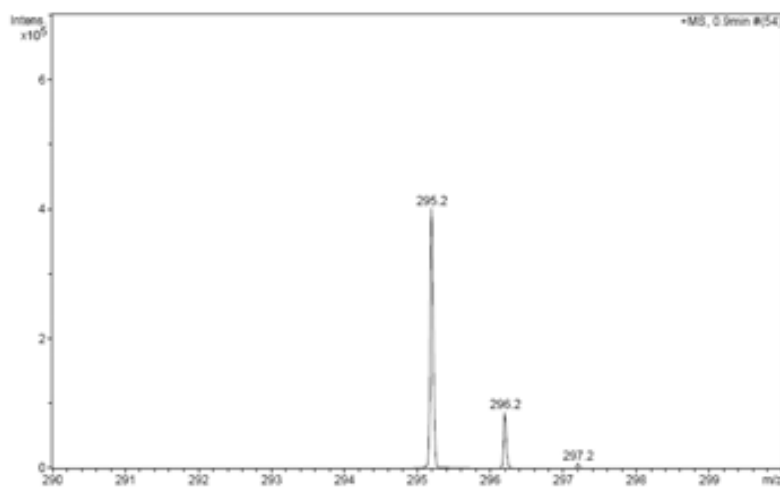


Figura AI.30. Espectro de masas de L5.

1-[2-(3,5-Dimetilpirazol-1-il)etil]-3-((S)-1-feniletil)-3H-imidazol-2-ilideno (L5')

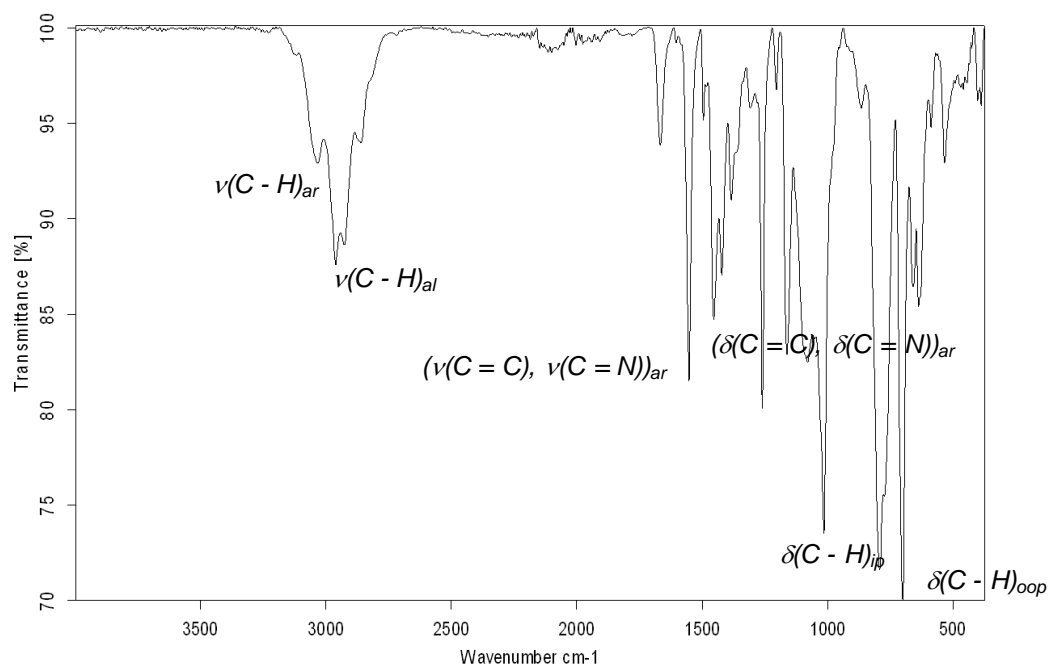


Figura AI.31. Espectro infrarrojo de L5'.

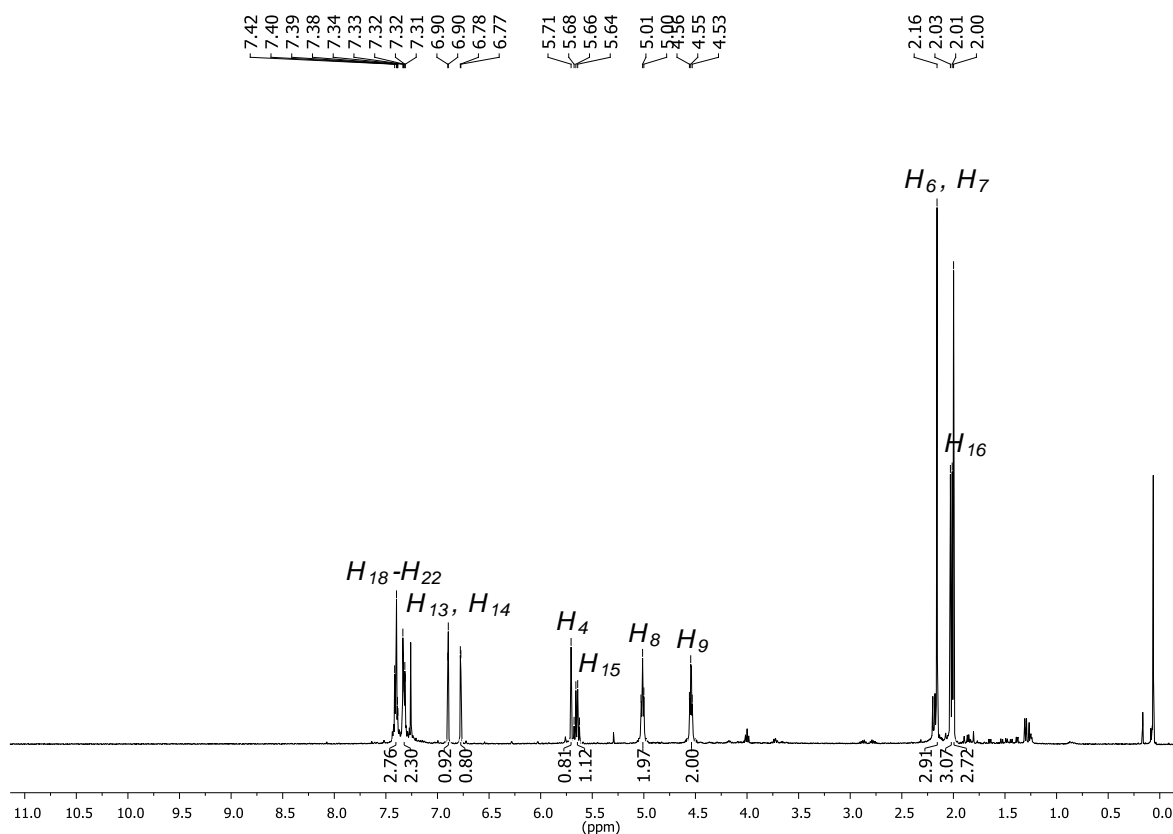


Figura AI.32. Espectro ¹H-RMN de L5' (CDCl₃, 400 MHz, 298K).

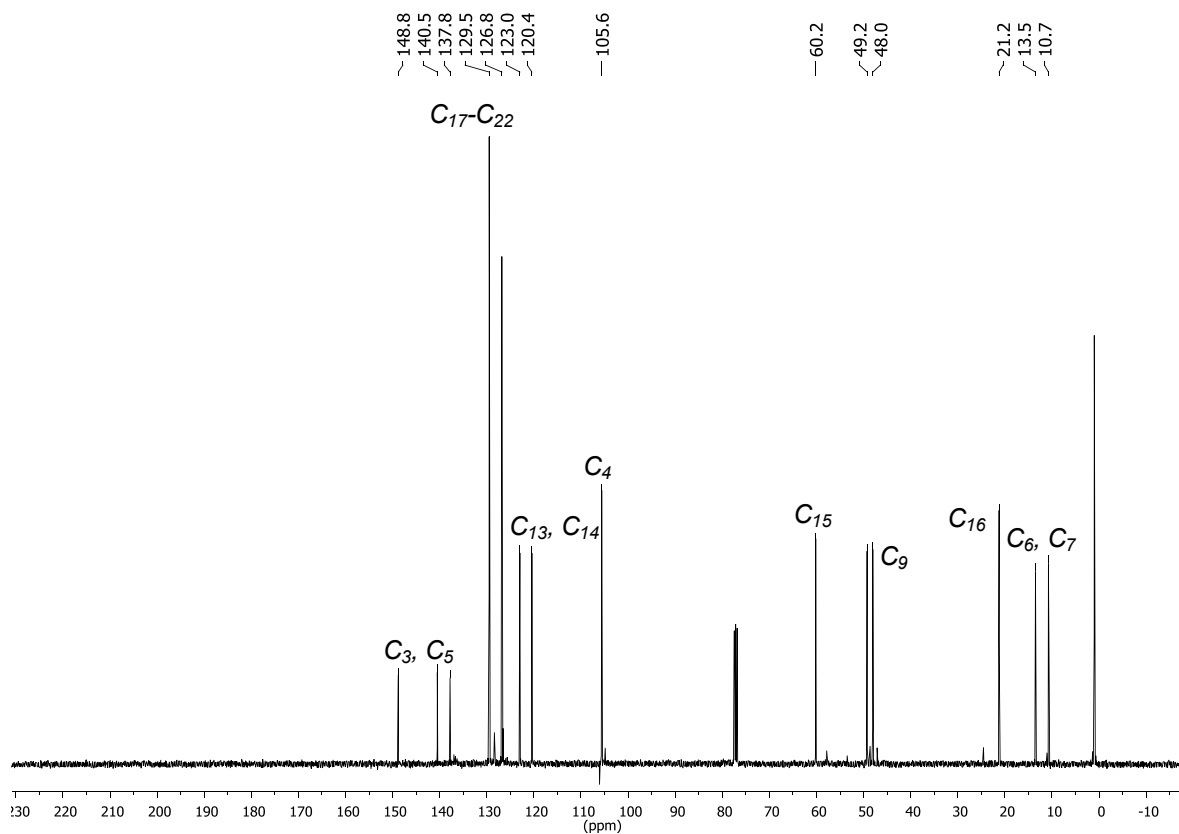


Figura AI.33. Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de $\text{L5}'$ (CDCl_3 , 101 MHz, 298K).

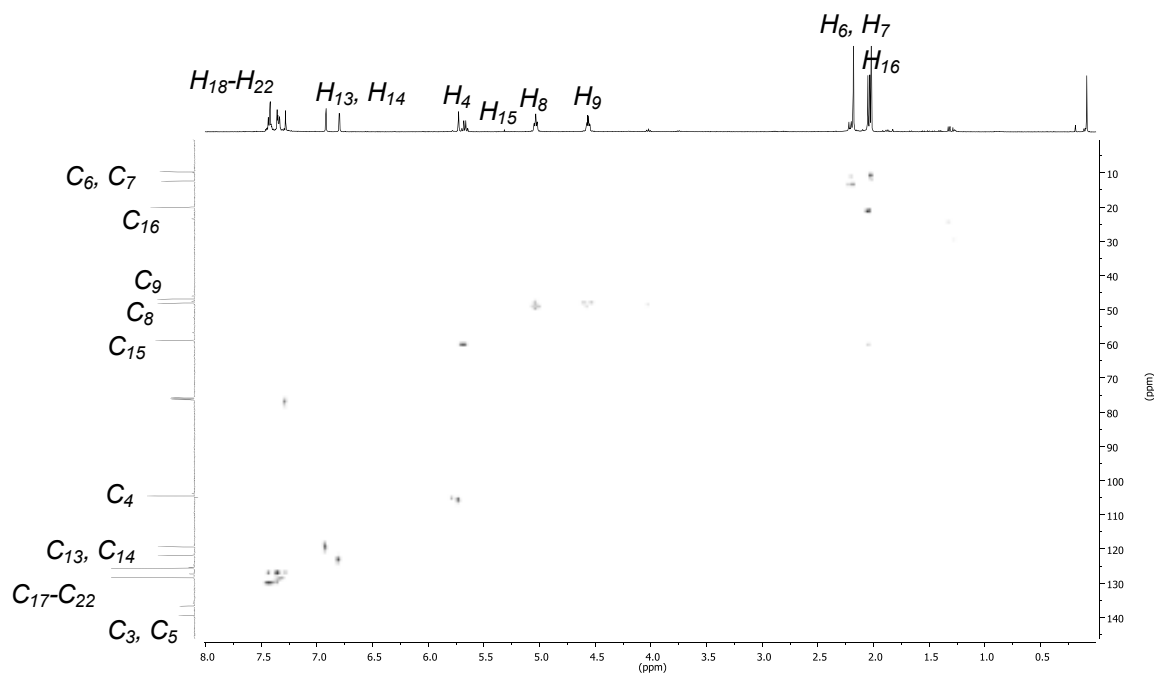


Figura AI.34. Espectro $HSQC$ de $\text{L5}'$ (CDCl_3 , 400 MHz, 298K).

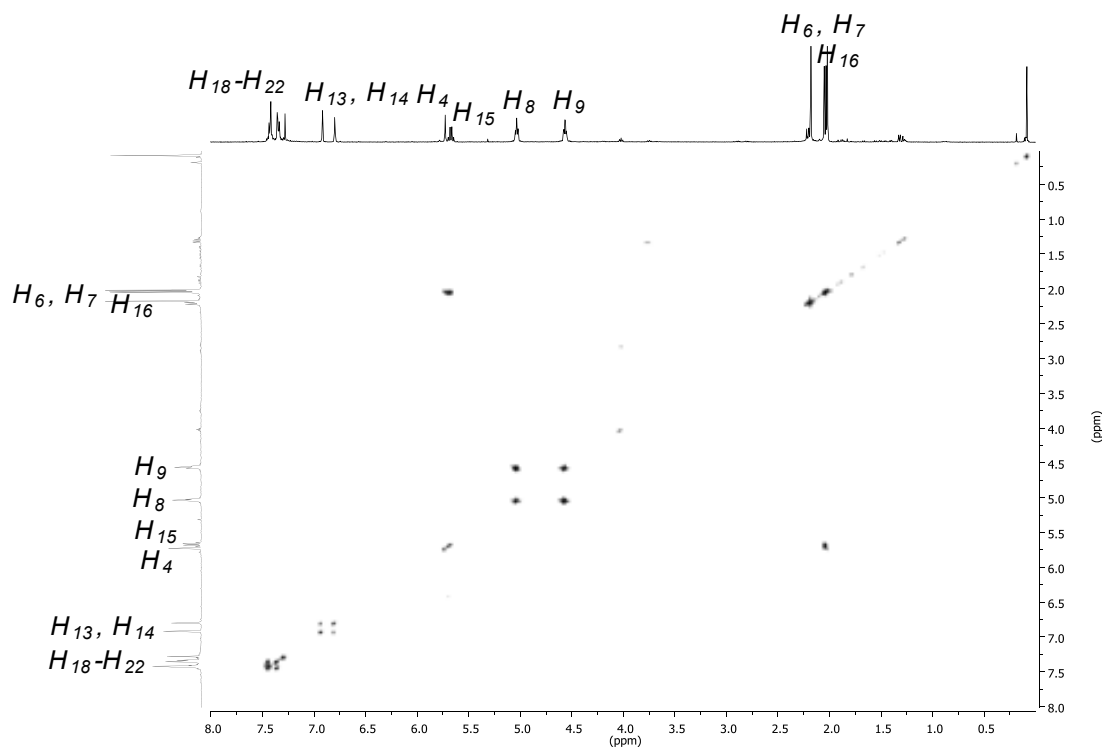


Figura AI.35. Espectro *COSY* de **L5'** (CDCl_3 , 400 MHz, 298K).

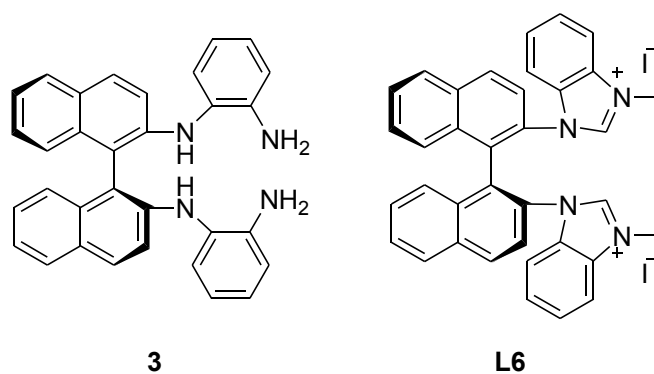


Figura AI.36. Estructura del precursor **3** y del ligando **L6**.

(S)-(-)- $N^2, N^{2'}$ -bis(2-aminofenil)-1,1'-binaftalenilo-2,2'-diamina (3)

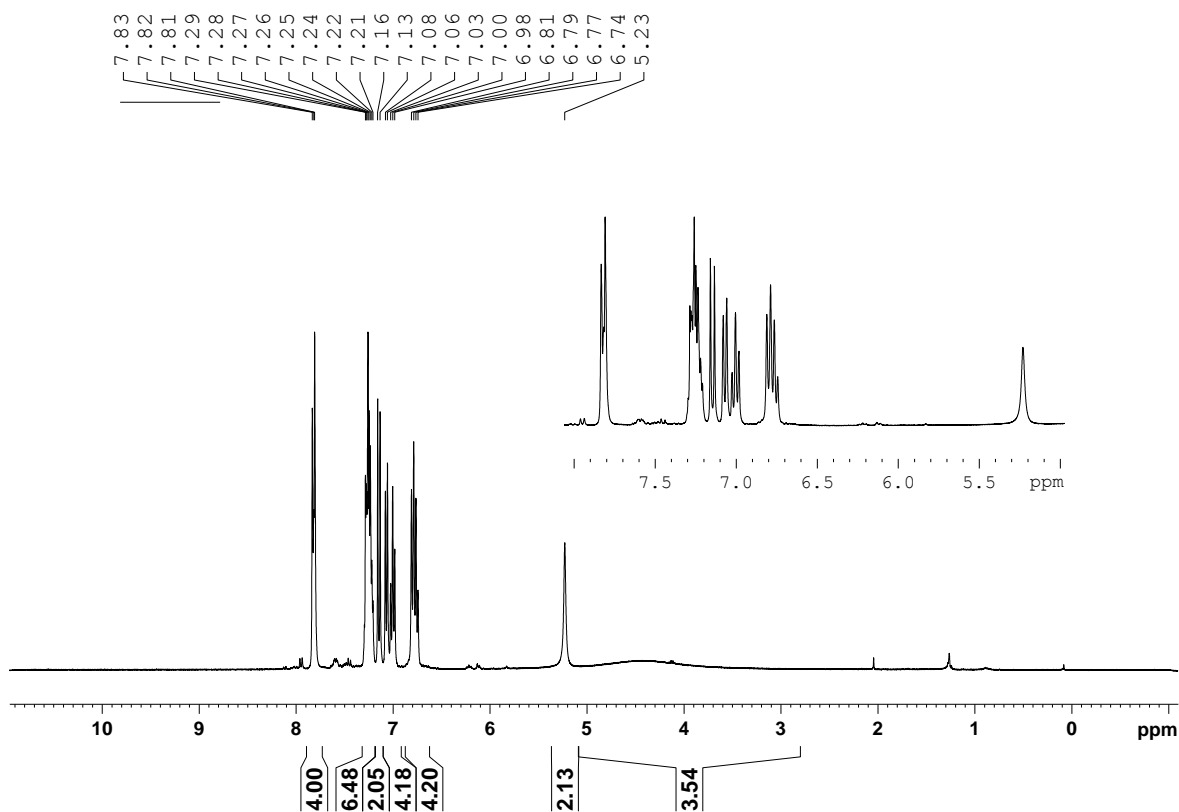


Figura AI.37. Espectro ^1H -RMN de **3** (CDCl_3 , 360 MHz, 298K).

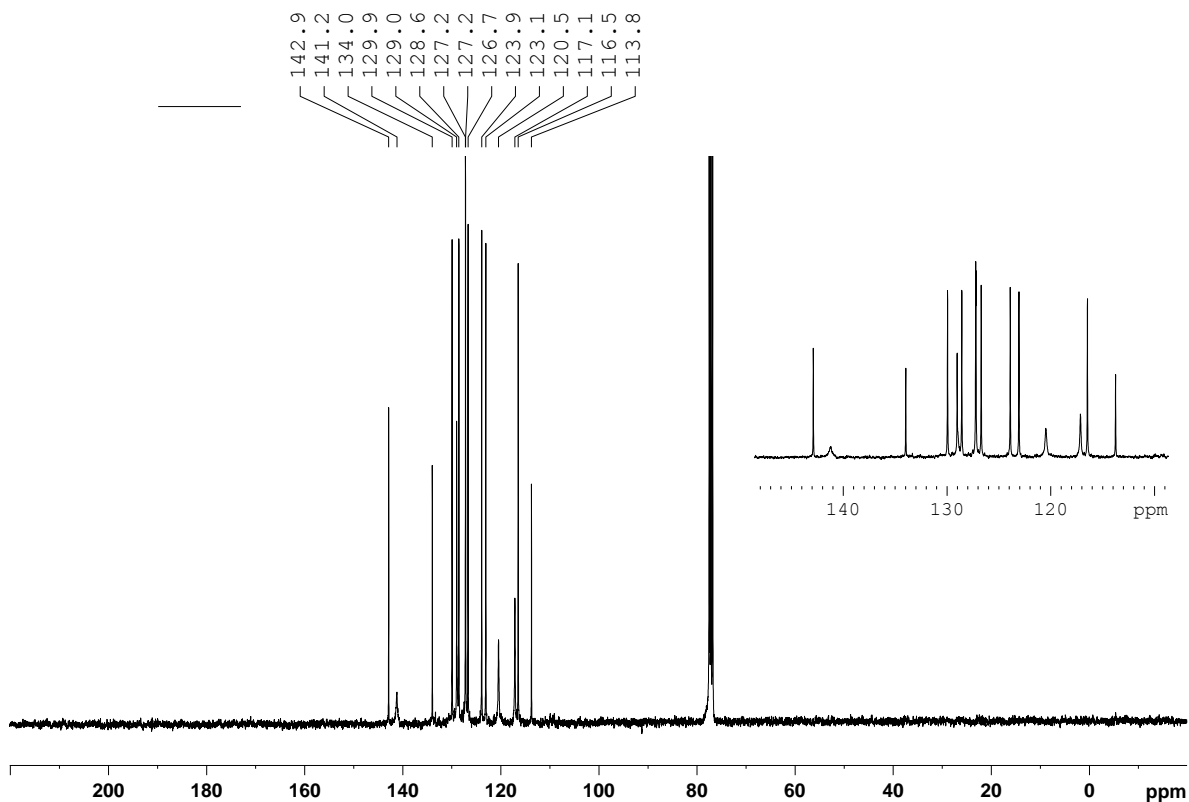


Figura AI.38. Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de **3** (CDCl_3 , 91 MHz, 298K).

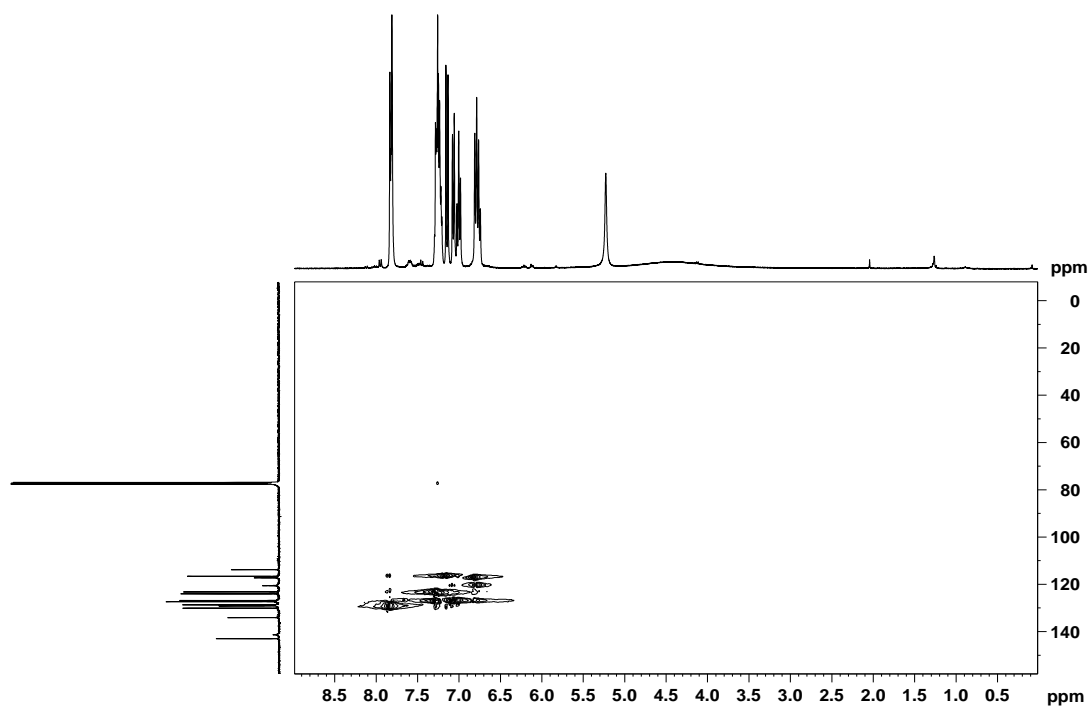


Figura AI.39. Espectro *HSQC* de **3** (CDCl_3 , 360 MHz, 298K).

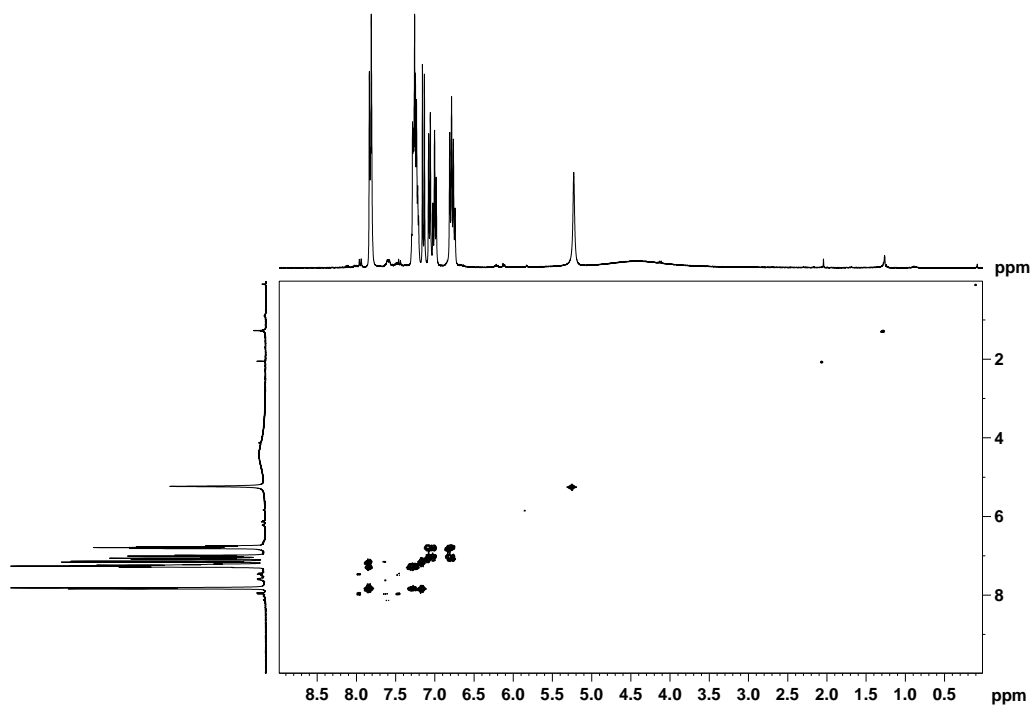


Figura AI.40. Espectro *COSY* de **3** (CDCl_3 , 360 MHz, 298K).

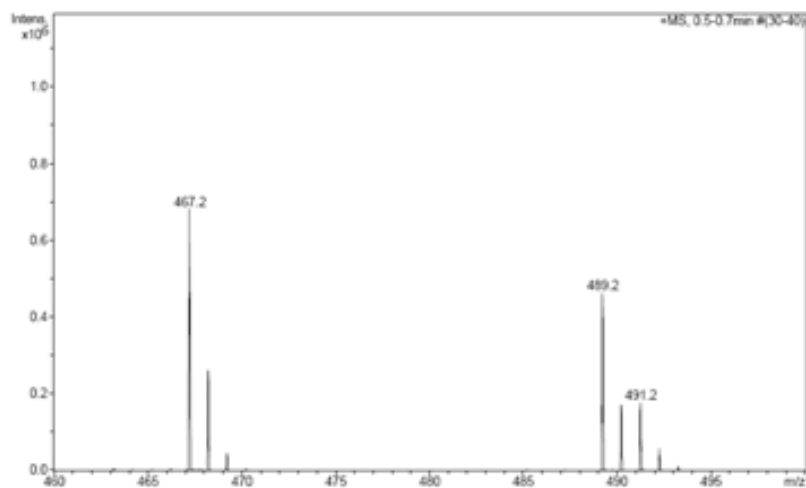


Figura AI.41. Espectro de masas de **3**.

Diyoduro de (S)-1,1'-(1,1'-binaftil)-3,3'-dimetildibencimidazolio (L6)

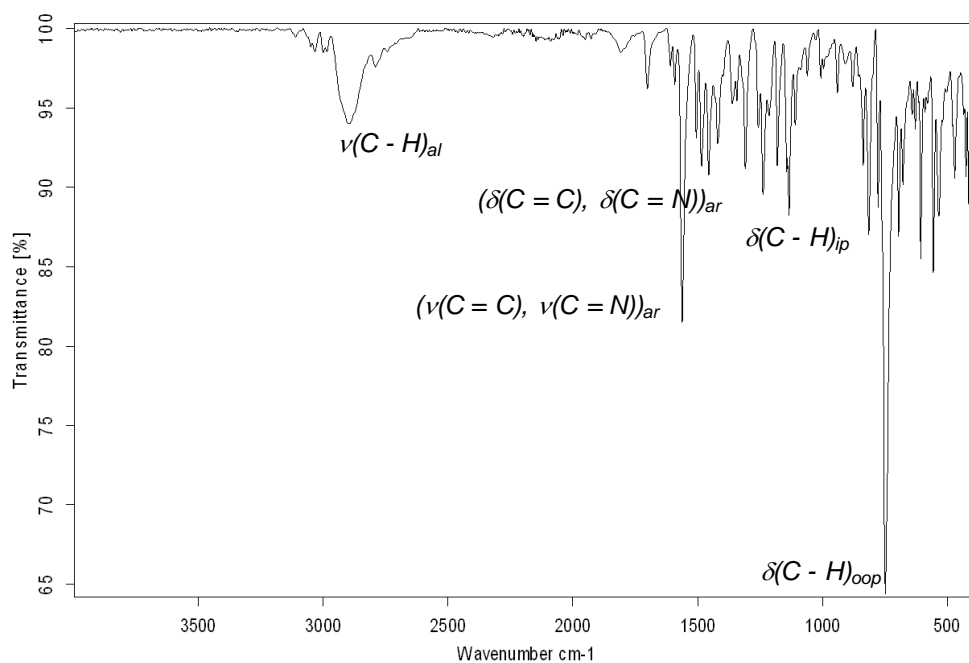


Figura AI.42. Espectro infrarrojo de **L6**.

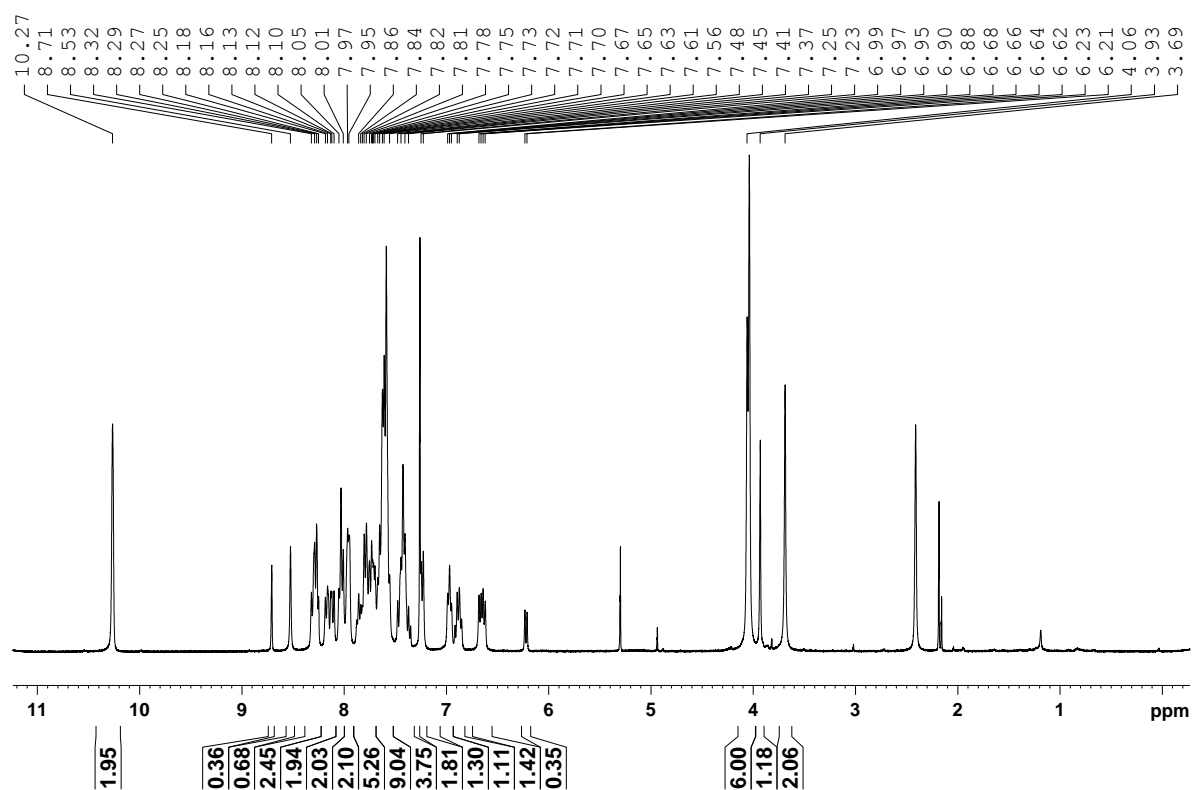


Figura AI.43. Espectro ^1H -RMN de L6 (CDCl_3 , 400 MHz, 238K).

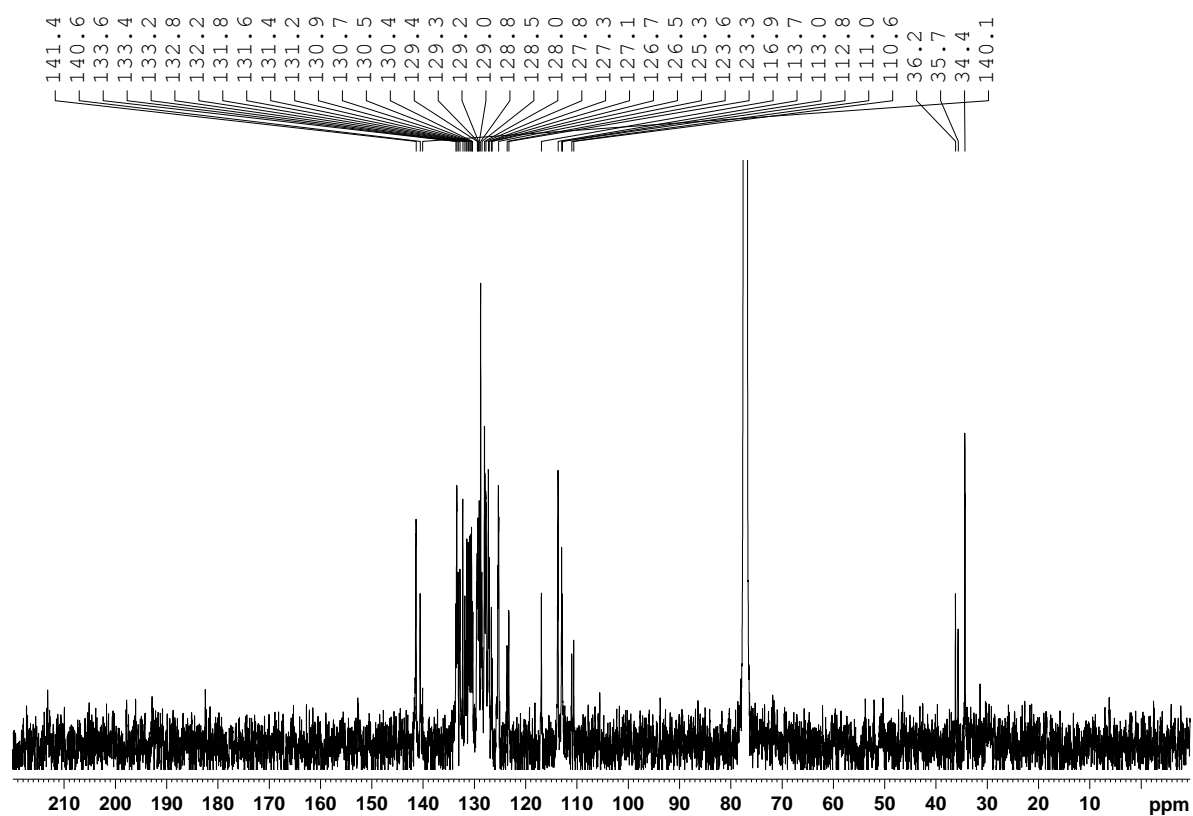


Figura AI.44. Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de L6 (CDCl_3 , 101 MHz, 238K).

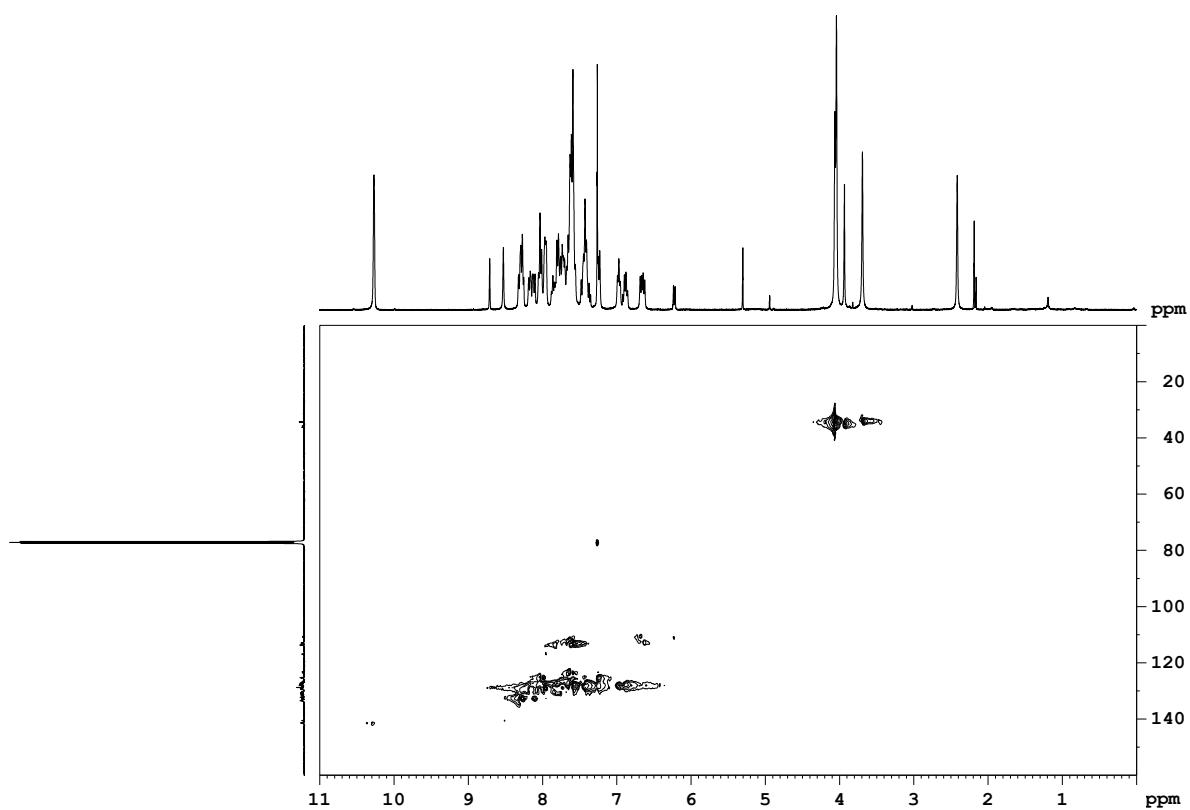


Figura AI.45. Espectro *HSQC* de L6 (CDCl_3 , 400 MHz, 238K).

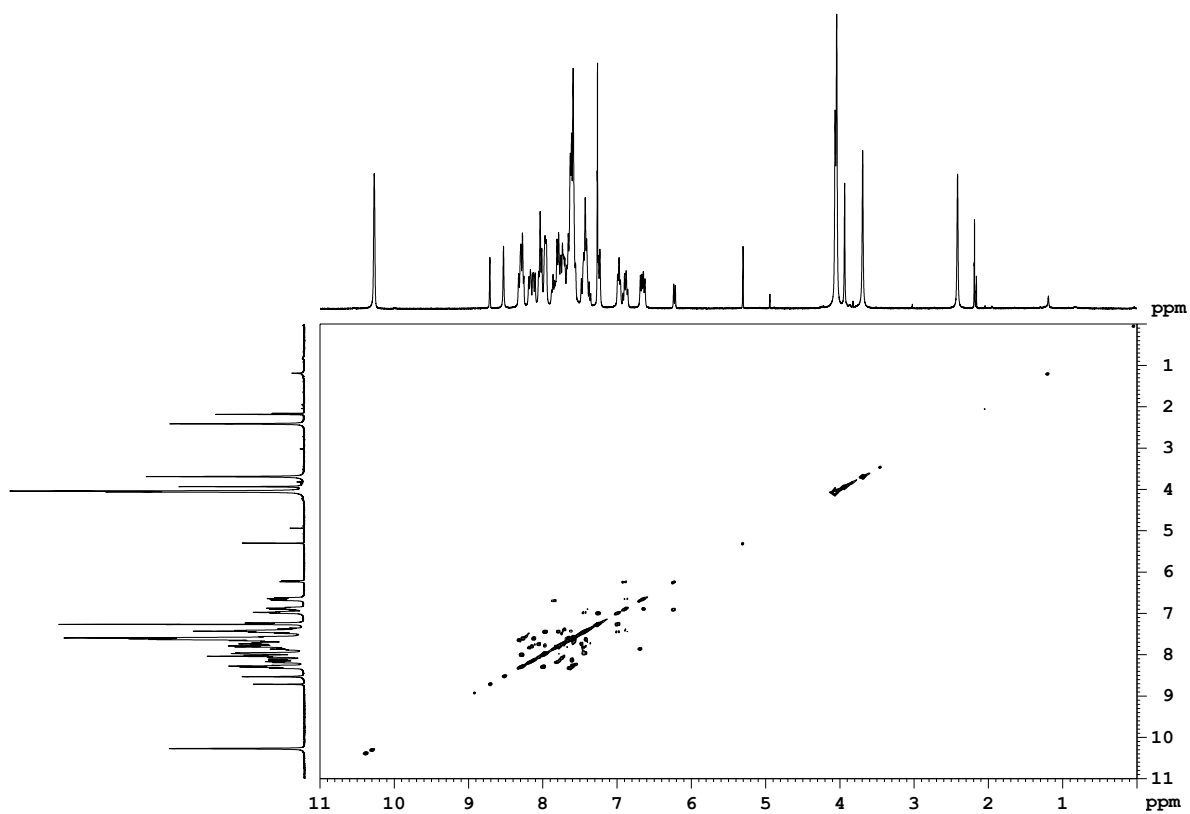


Figura AI.46. Espectro *COSY* de L6 (CDCl_3 , 400 MHz, 238K).

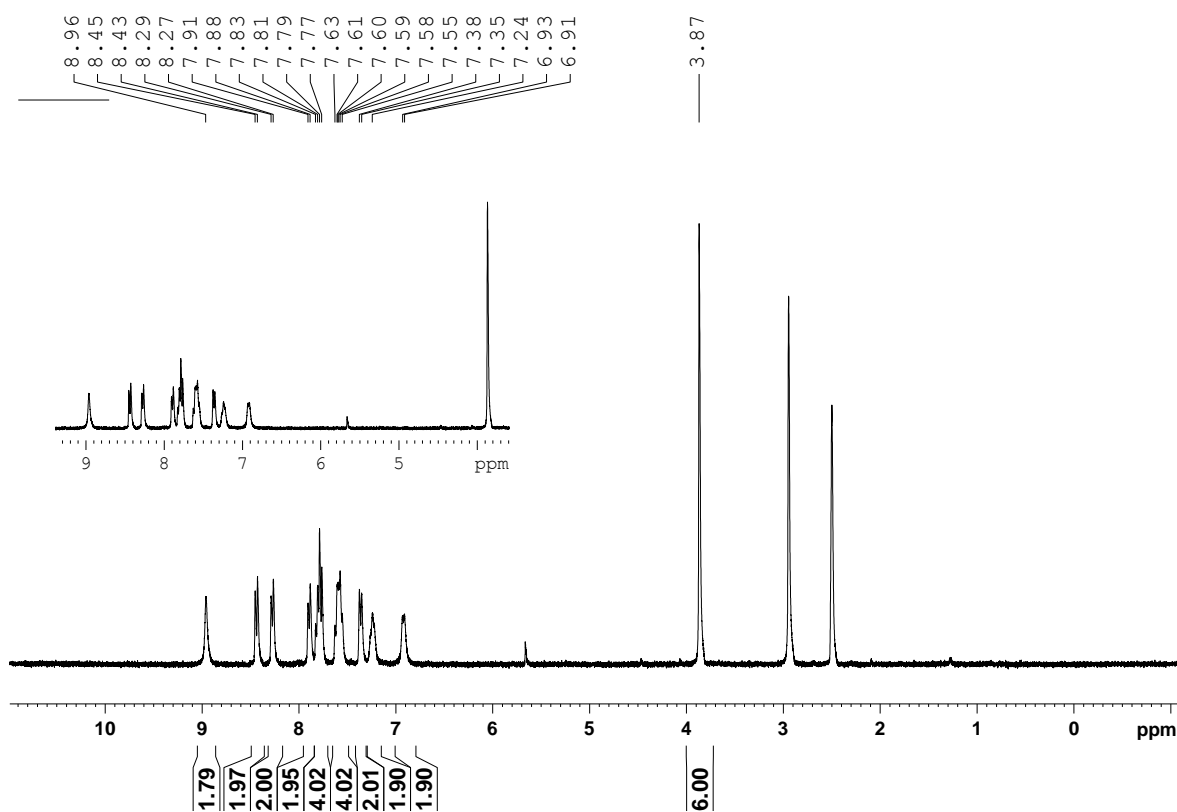


Figura AI.47. Espectro ^1H -RMN de L6 (DMSO- d_6 , 360 MHz, 373K).

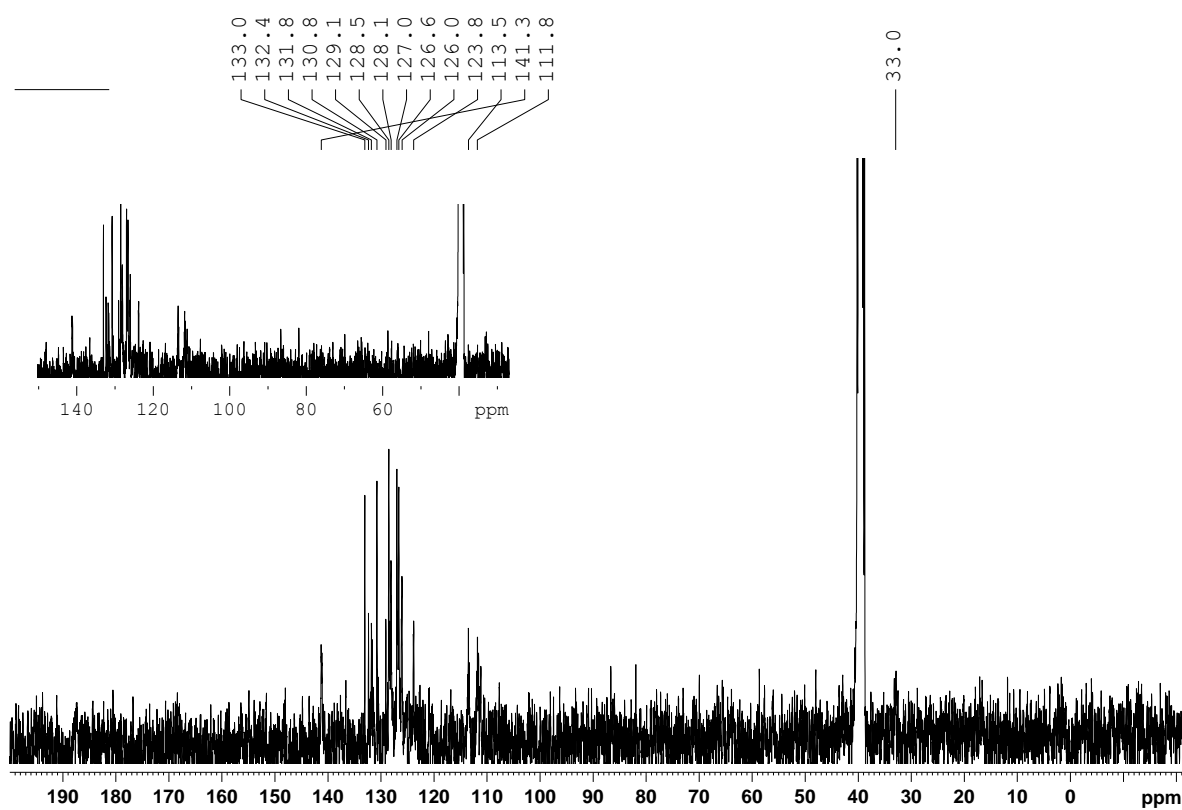


Figura AI.48. Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de L6 (DMSO- d_6 , 91 MHz, 373K)

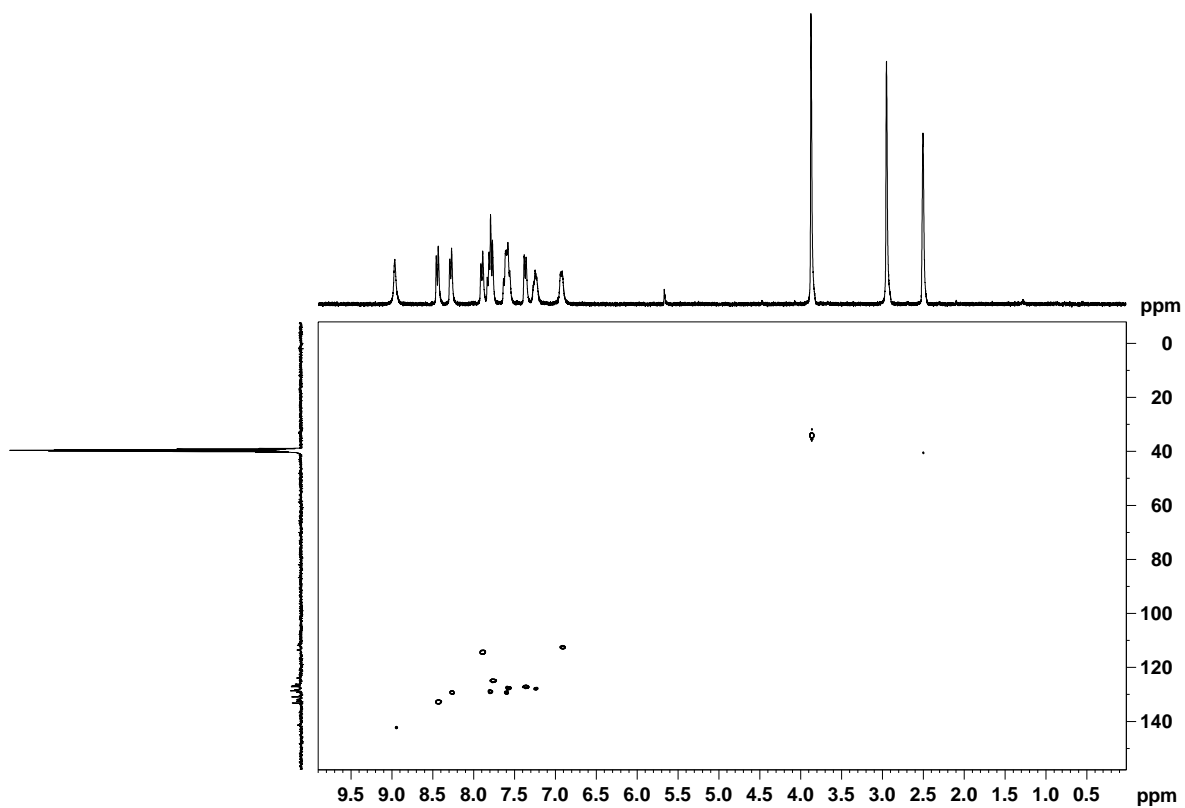


Figura AI.49. Espectro *HSQC* de L6 (DMSO- d_6 , 360 MHz, 373K)

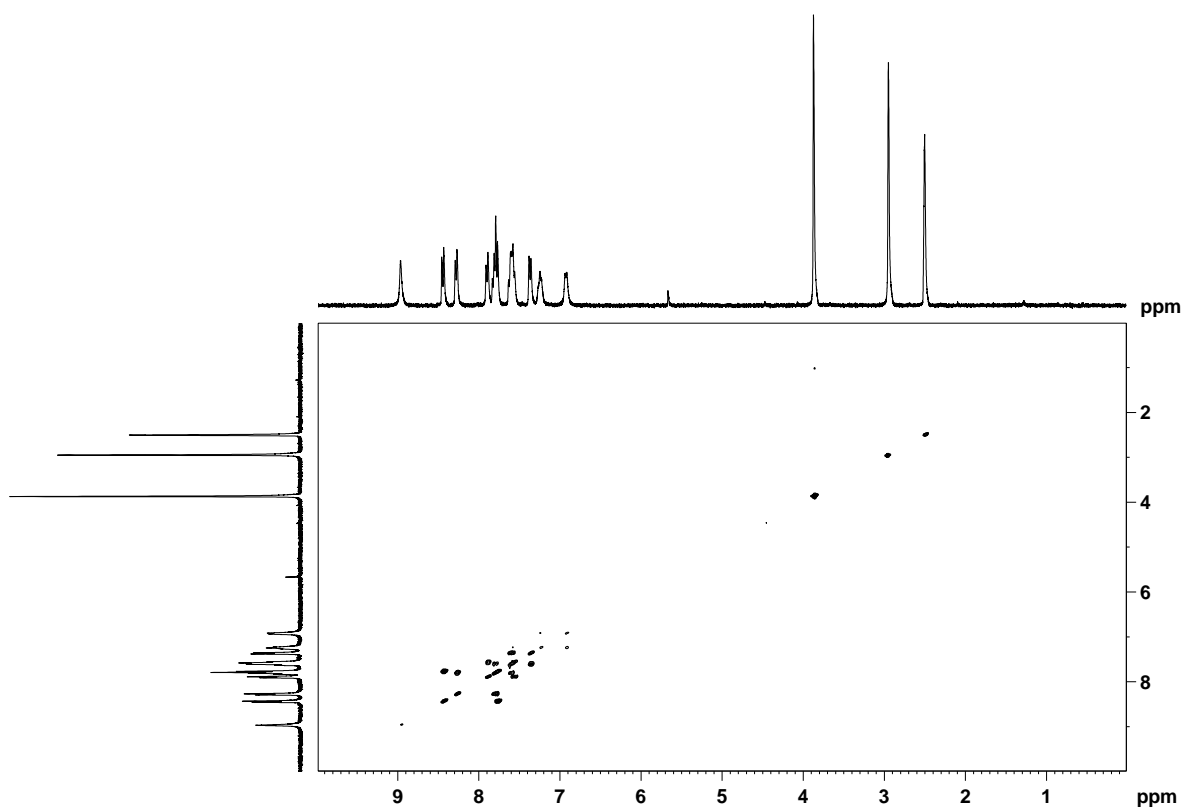


Figura AI.50. Espectro *COSY* de L6 (DMSO- d_6 , 360 MHz, 373K)

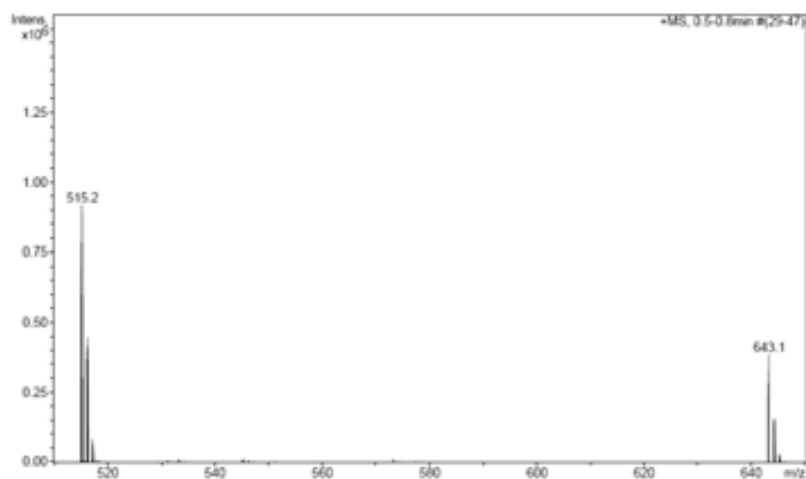


Figura AI.51. Espectro de masas de L6.

ANEXO II

ESPECTROS DE LOS COMPLEJOS

Espectros de los complejos C1, C2 y C3

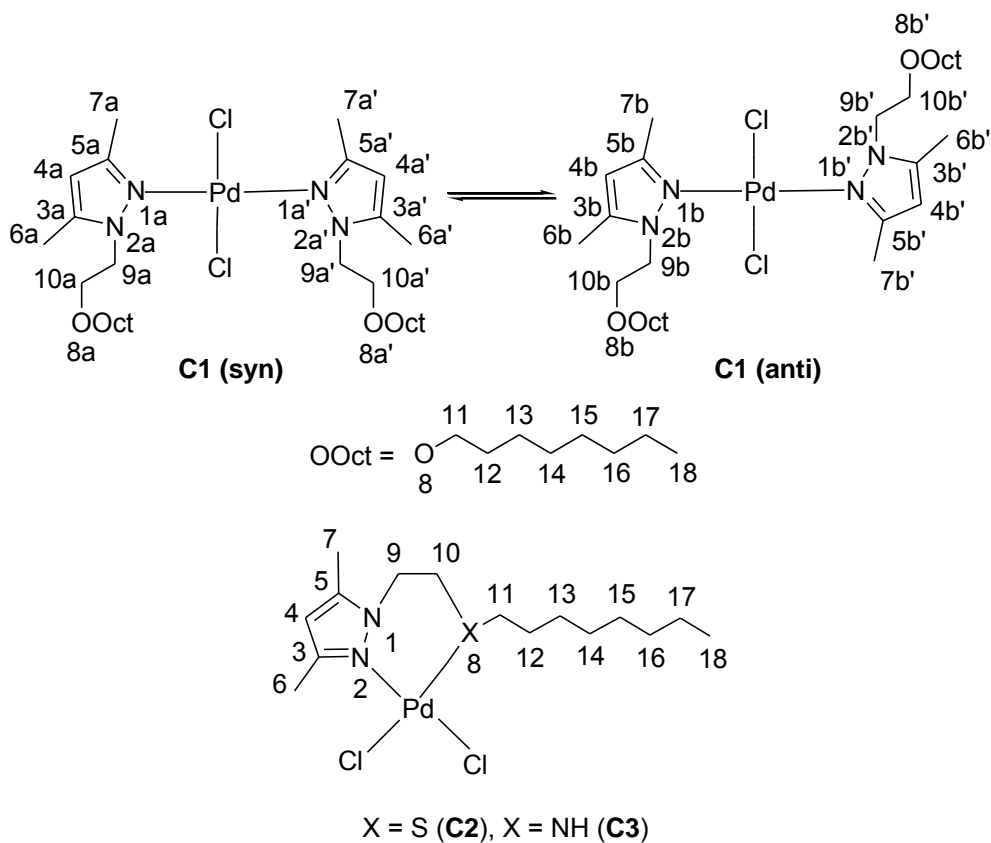


Figura AII.1. Numeración seguida en la asignación de señales en la espectroscopia de RMN de los complejos C1-C3.

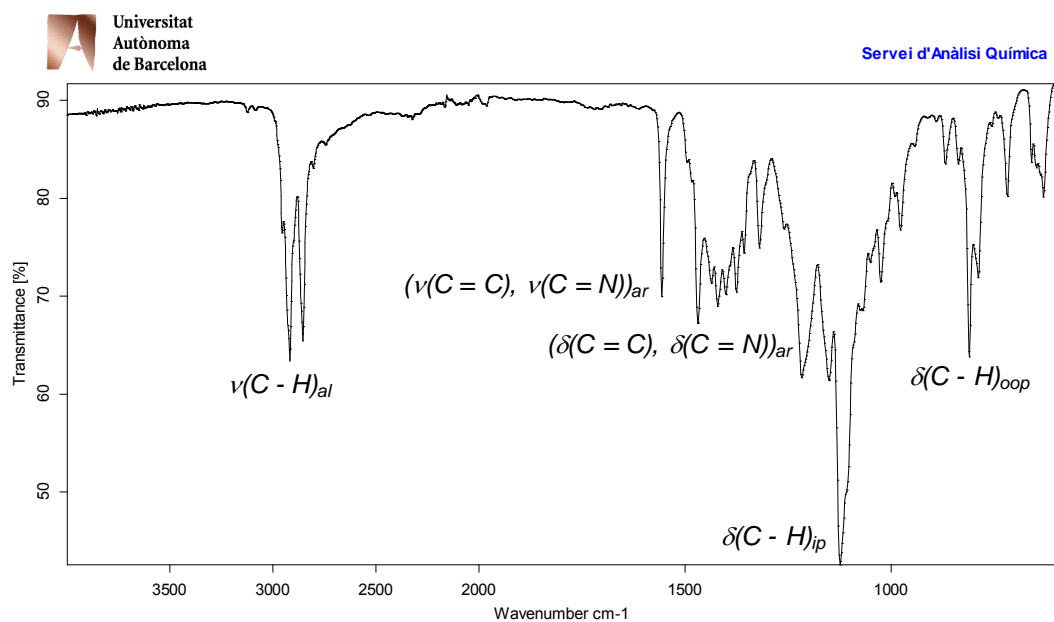
Complejo $[\text{PdCl}_2(\text{L1})_2]$ (C1)

Figura AII.2. Espectro infrarrojo de C1

ComplejoPdL(O)def

D:\USUARIS_IR\Fernando_G\ComplejoPdL(O)def.0

Fernando Gomez

22/06/2010

MKII Golden Gate

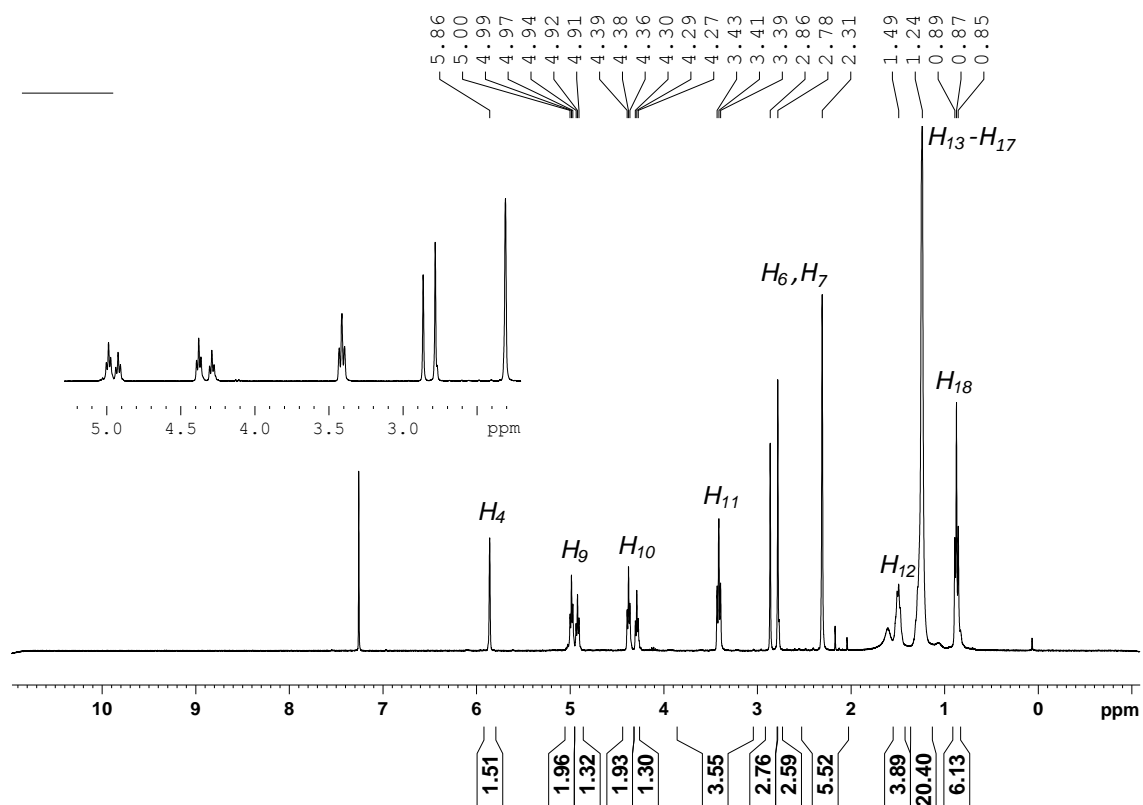


Figura AII.3. Espectro ^1H -RMN de C1 (CDCl_3 , 360 MHz, 298K).

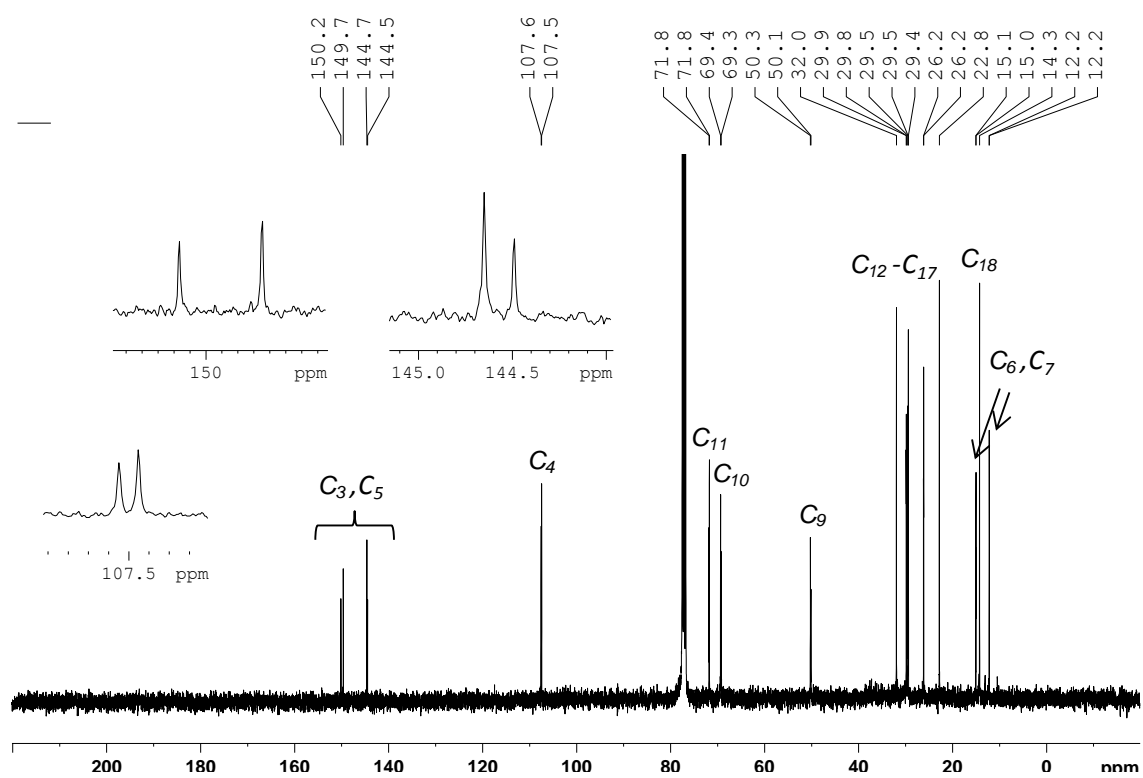


Figura AII.4. Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de C1 (CDCl_3 , 91 MHz, 298K).

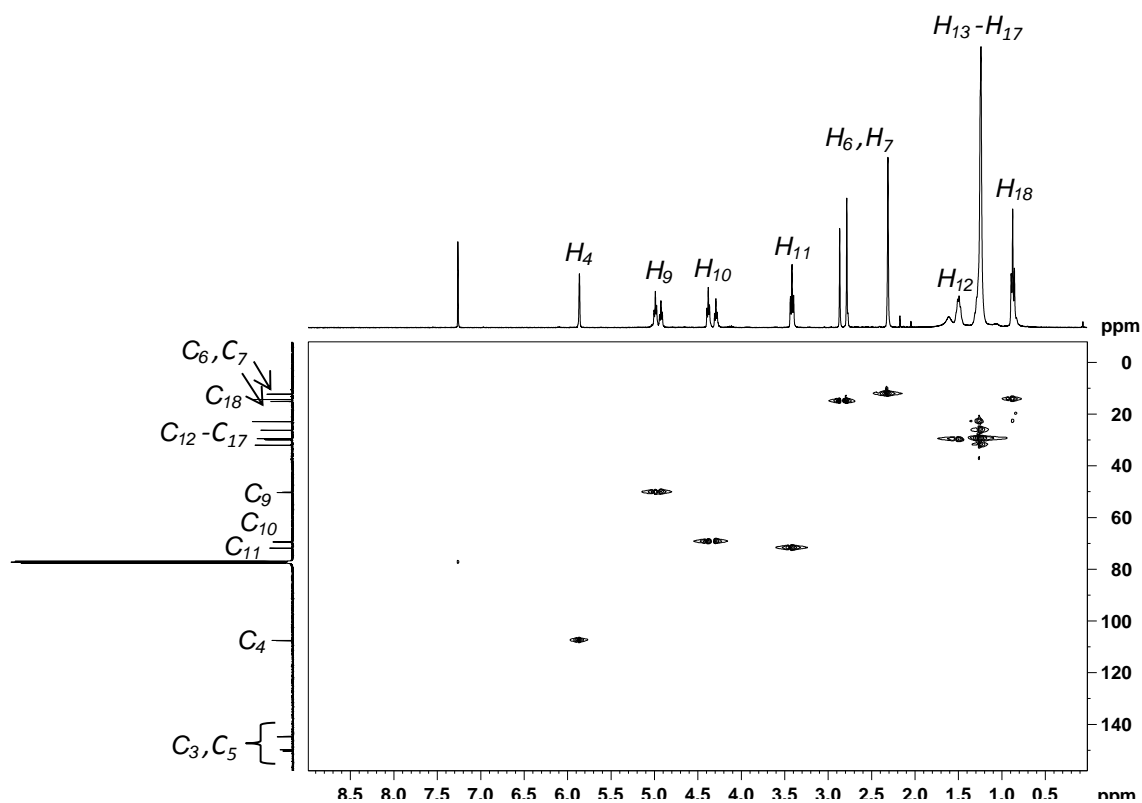


Figura AII.5. Espectro *HSQC* de C1 (CDCl_3 , 360 MHz, 298K).

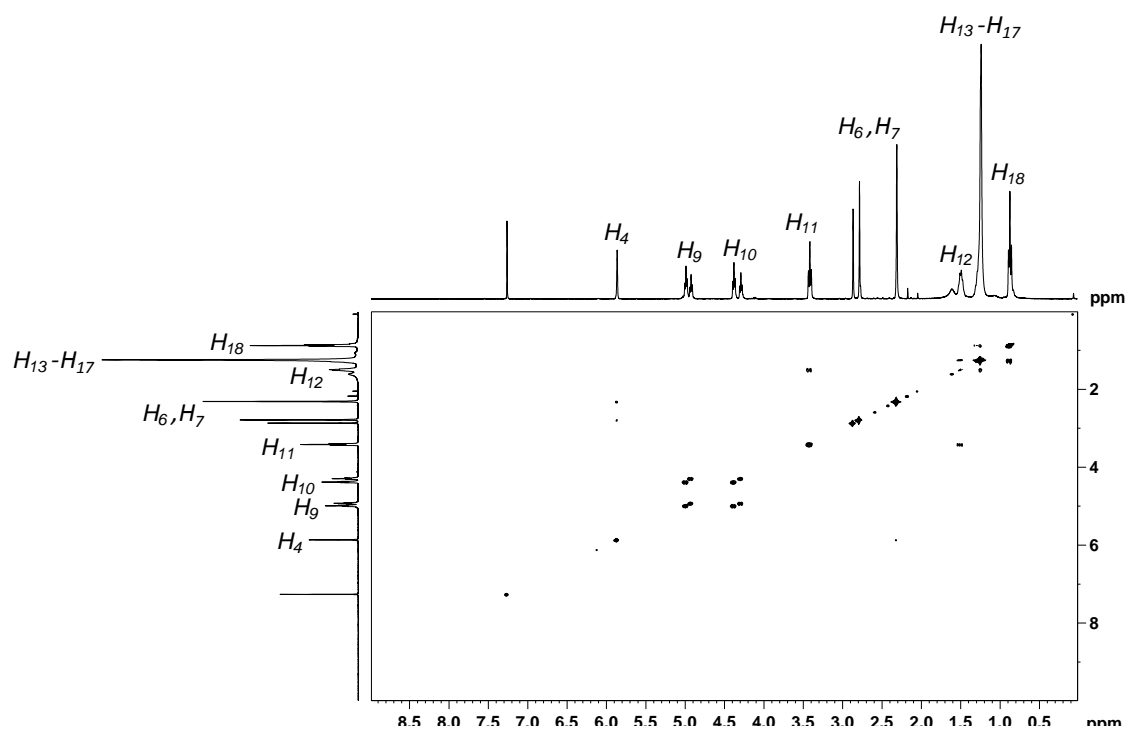


Figura AII.6. Espectro *COSY* de C1 (CDCl_3 , 360 MHz, 298K).

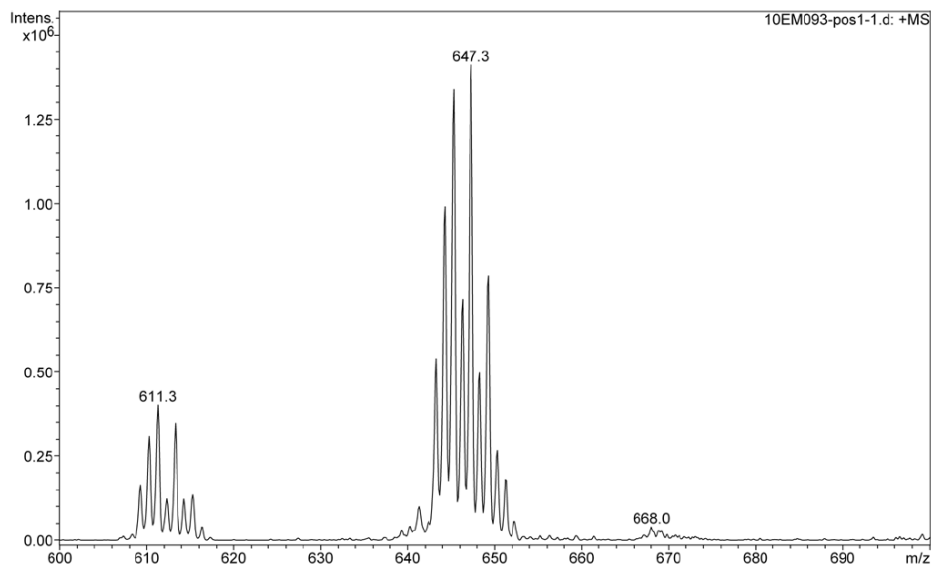


Figura AII.7. Espectro de masas de C1.

Complejo $[\text{PdCl}_2(\text{L2})]$ (C2)



Universitat
Autònoma
de Barcelona

Servei d'Anàlisi Química

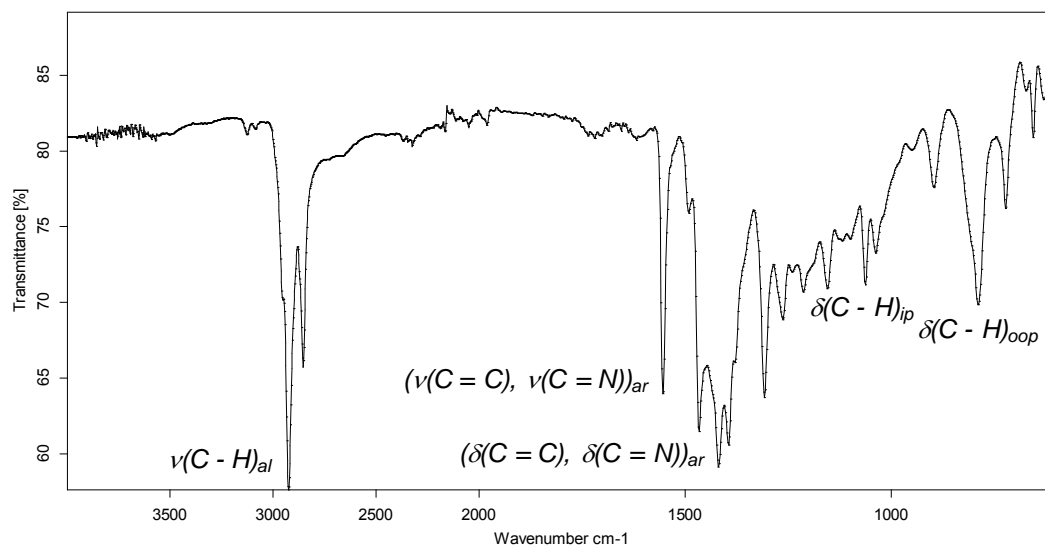


Figura AII.8. Espectro infrarrojo de C2.

complejoPdL(S)

D:\USUARIS_IR\Fernando_G\complejoPdL(S).0

Fernando Gomez

22/06/2010

MKII Golden Gate

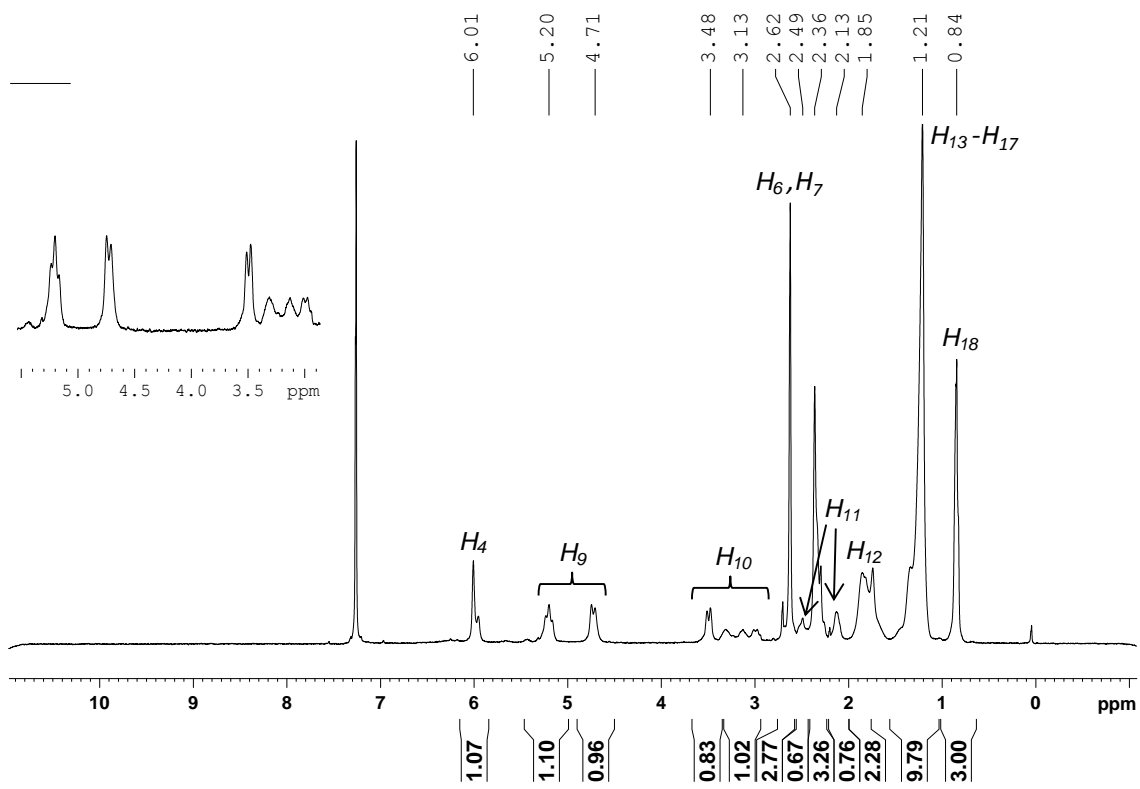


Figura AII.9. Espectro ^1H -RMN de C2 (CDCl_3 , 360 MHz, 223K).

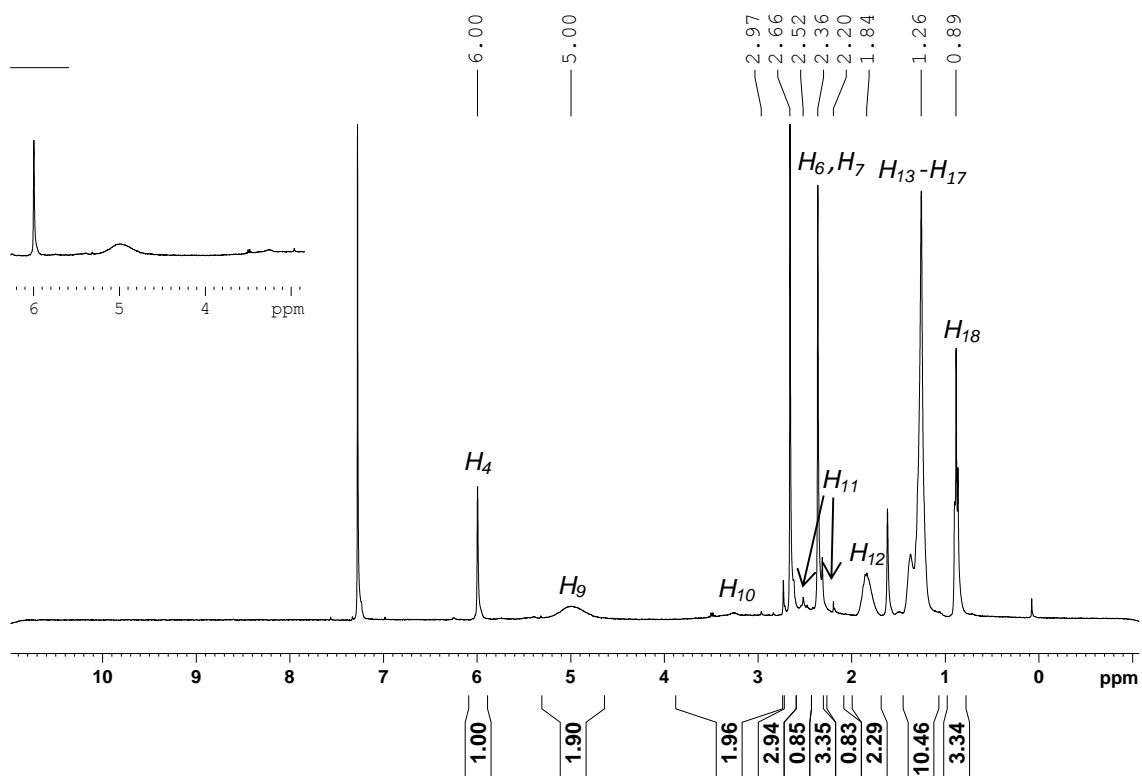


Figura AII.10. Espectro ^1H -RMN de C2 (CDCl_3 , 360 MHz, 283K).

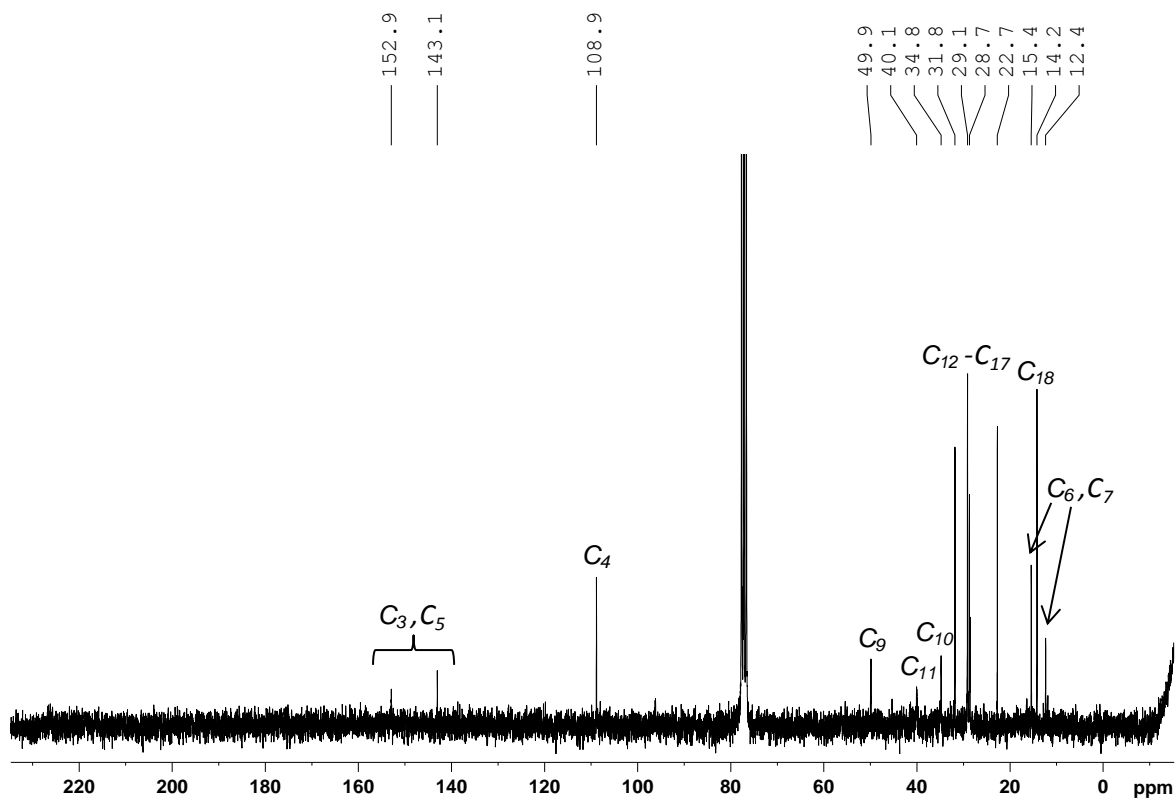


Figura AII.11. Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de C2 (CDCl_3 , 91 MHz, 283K).

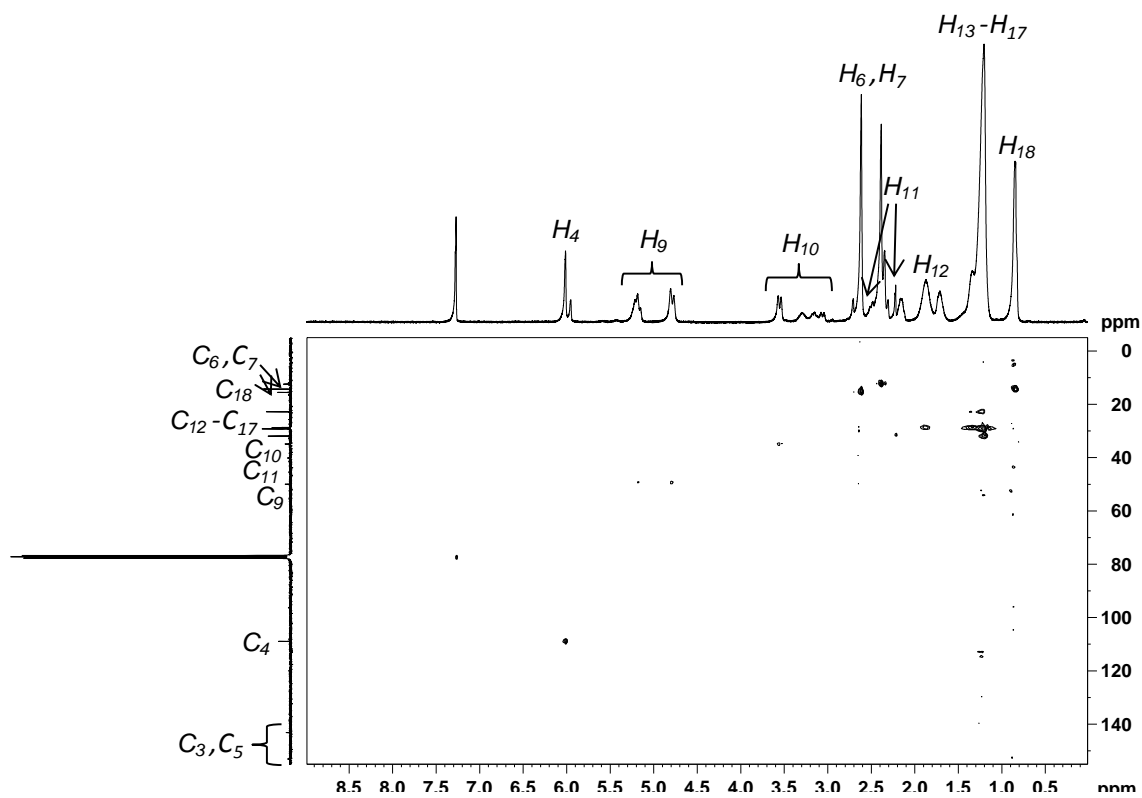


Figura AII.12. Espectro $HSQC$ de C2 (CDCl_3 , 360 MHz, 223K).

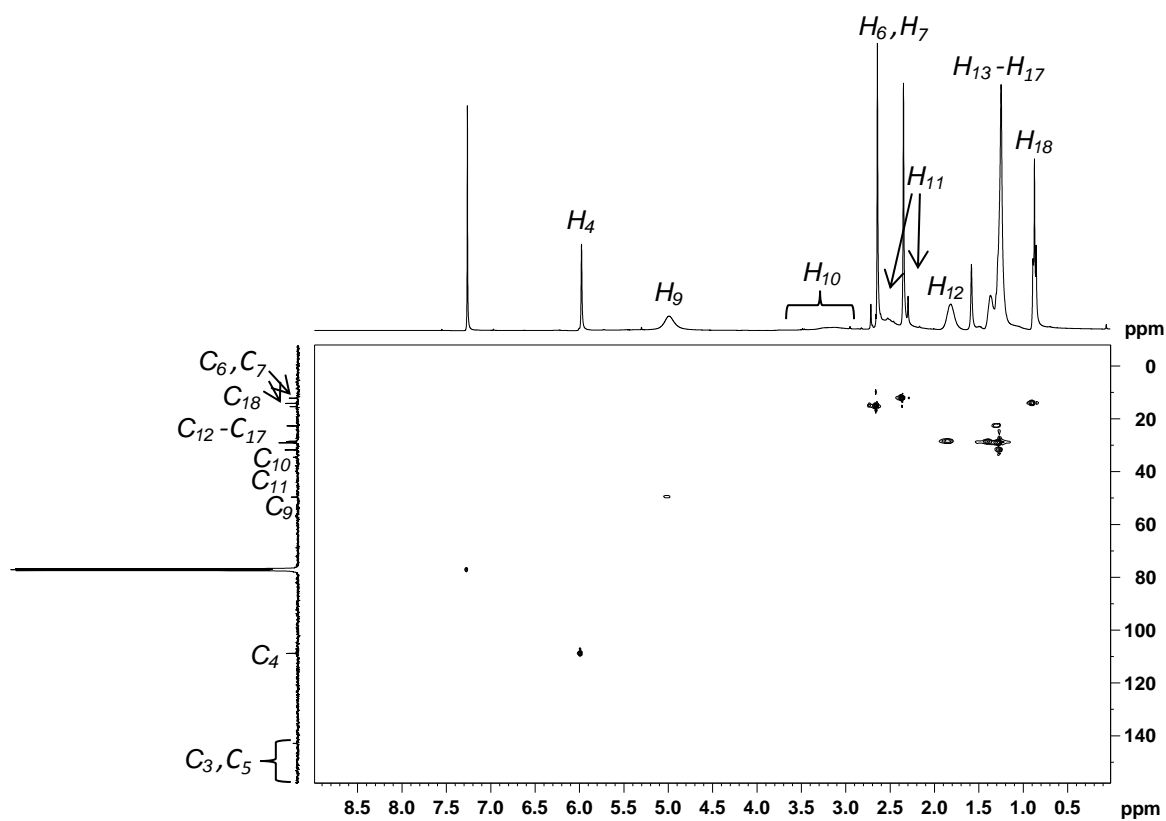


Figura AII.13. Espectro *HSQC* de C2 (CDCl_3 , 360 MHz, 283K).

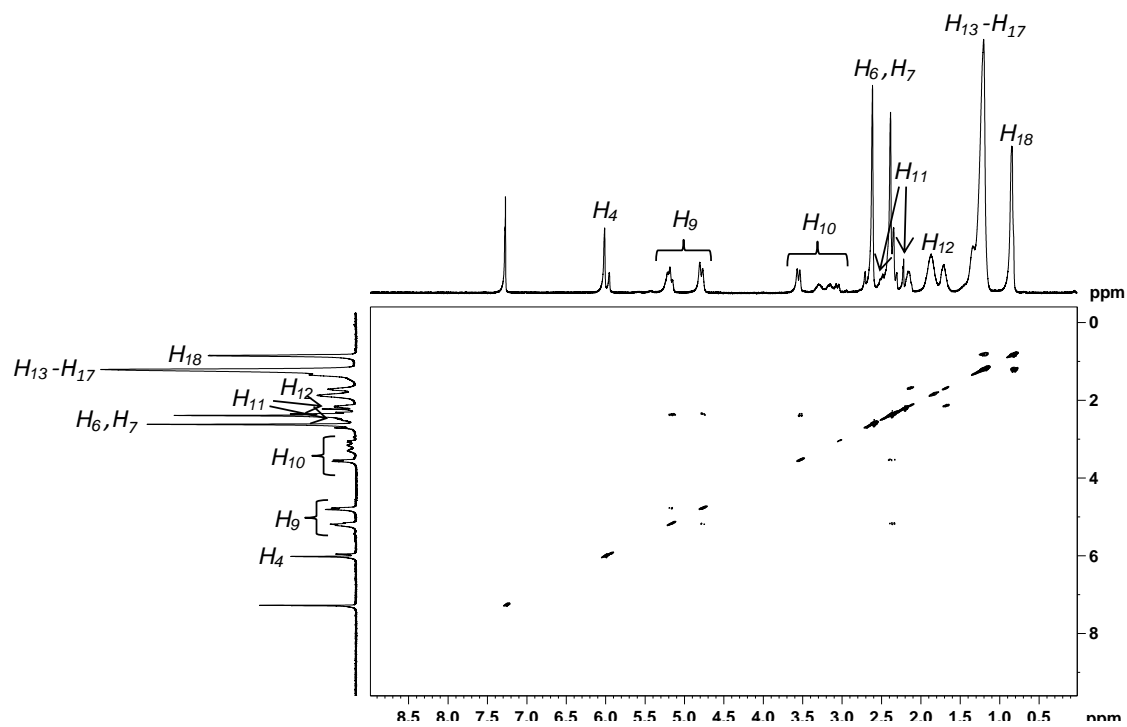


Figura AII.14. Espectro *COSY* de C2 (CDCl_3 , 360 MHz, 223K).

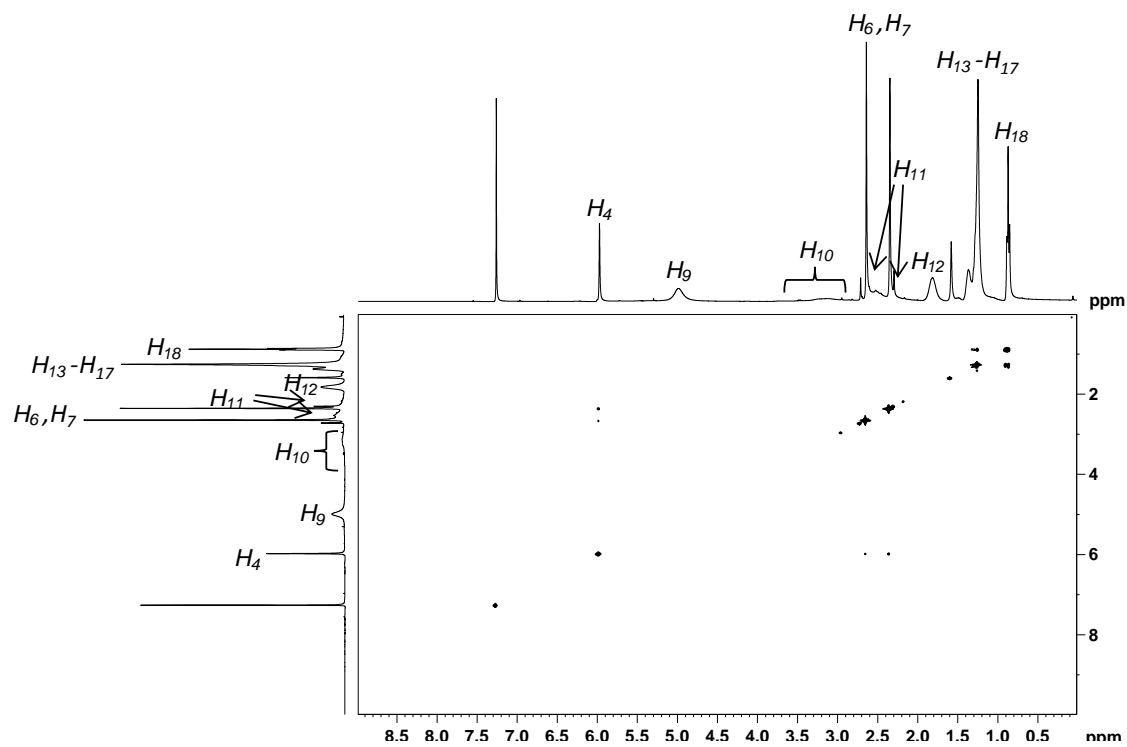


Figura AII.15. Espectro COSY de C2 (CDCl₃, 360 MHz, 283K).

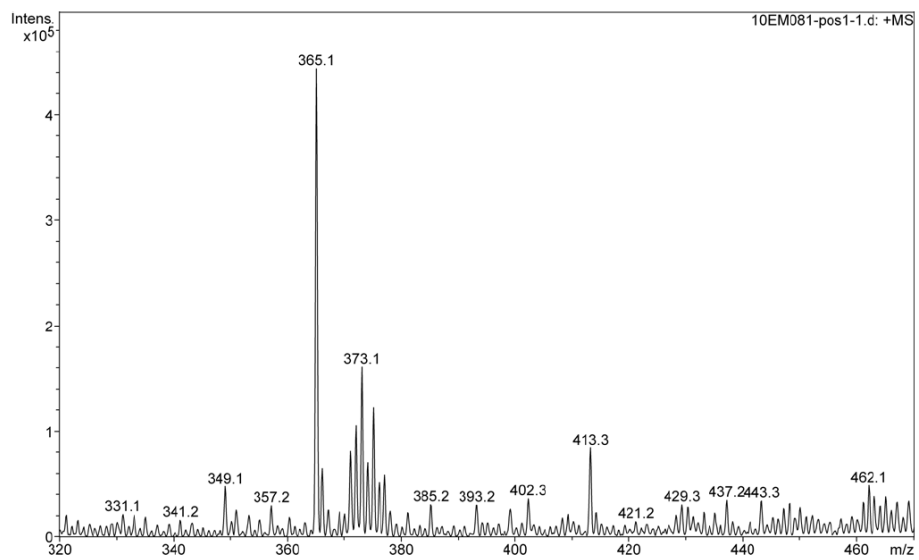


Figura AII.16. Espectro de masas de C2.

Complejo [PdCl₂(L3)] (C3)



Servei d'Anàlisi Química

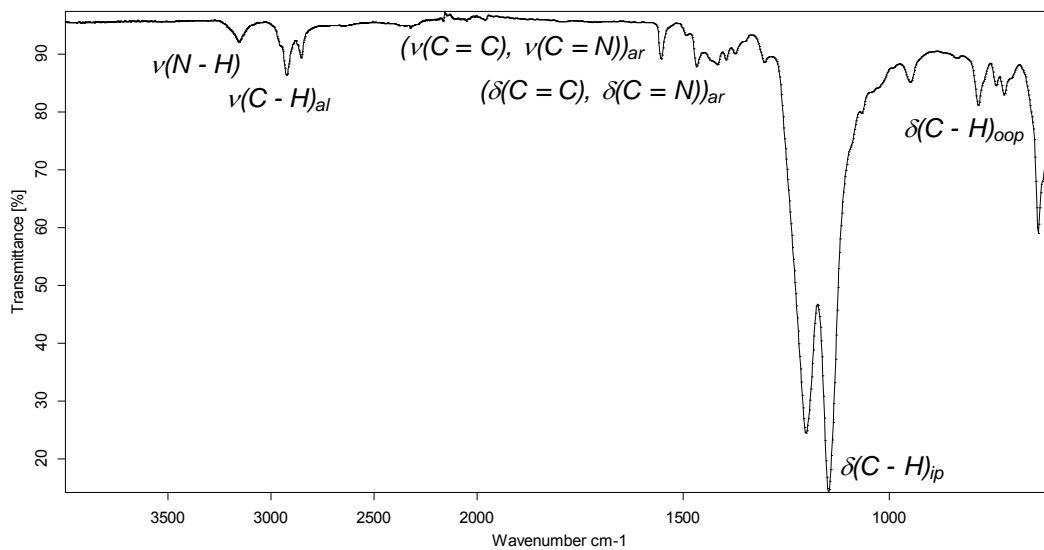


Figura AII.17. Espectro infrarrojo de C3.

complejoPdL(N)octilo

Fernando Gomez

22/06/2010

D:\USUARIS_IR\Fernando_G\complejoPdL(N)octilo.0

MKII Golden Gate

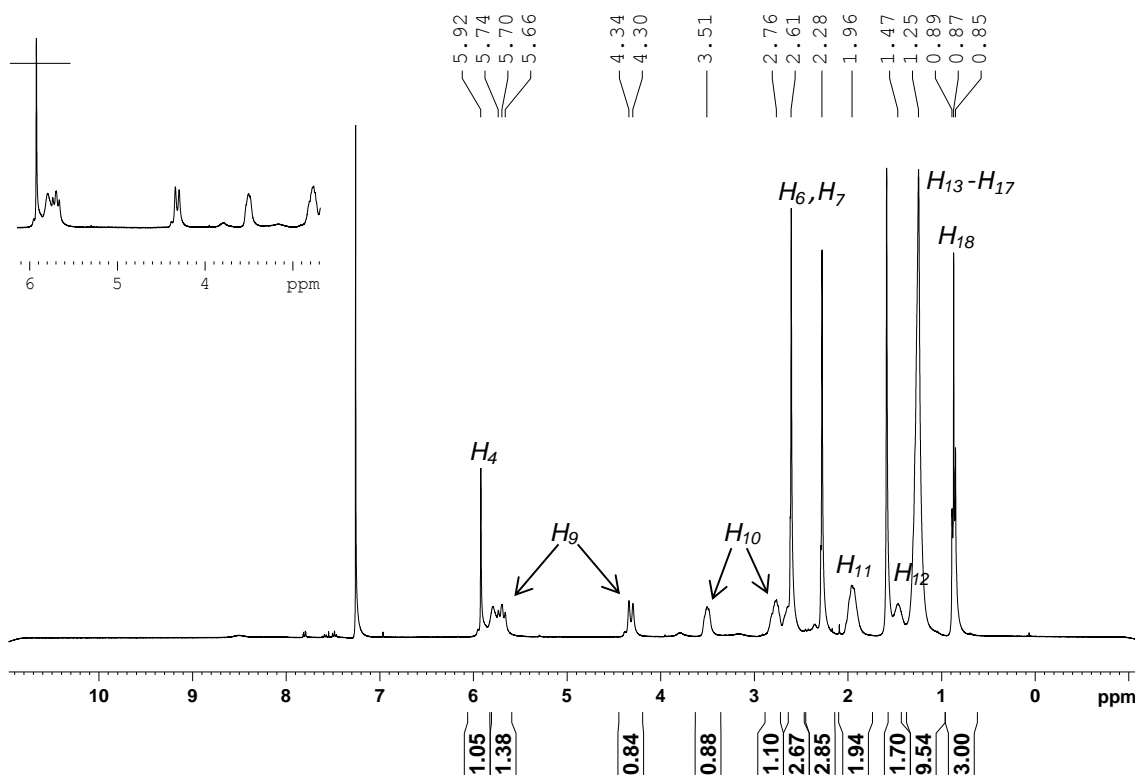


Figura AII.18. Espectro ¹H-RMN de C3 (CDCl₃, 360 MHz, 298K).

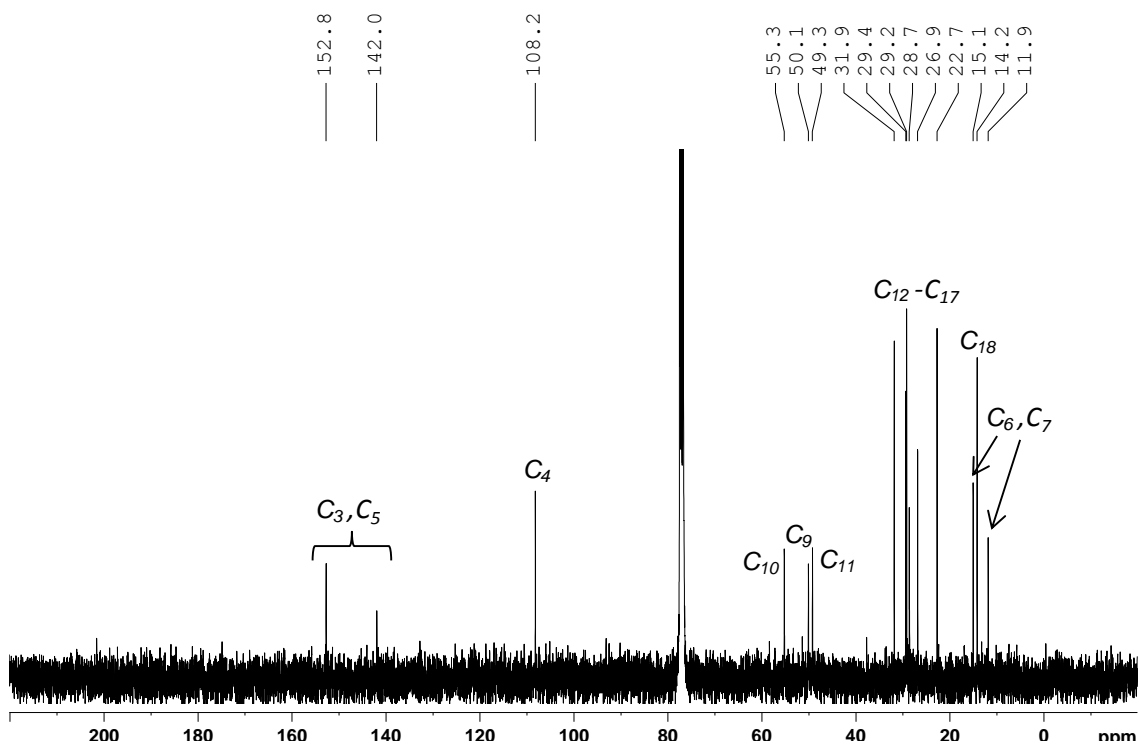


Figura AII.19. Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de C3 (CDCl_3 , 91 MHz, 298K).

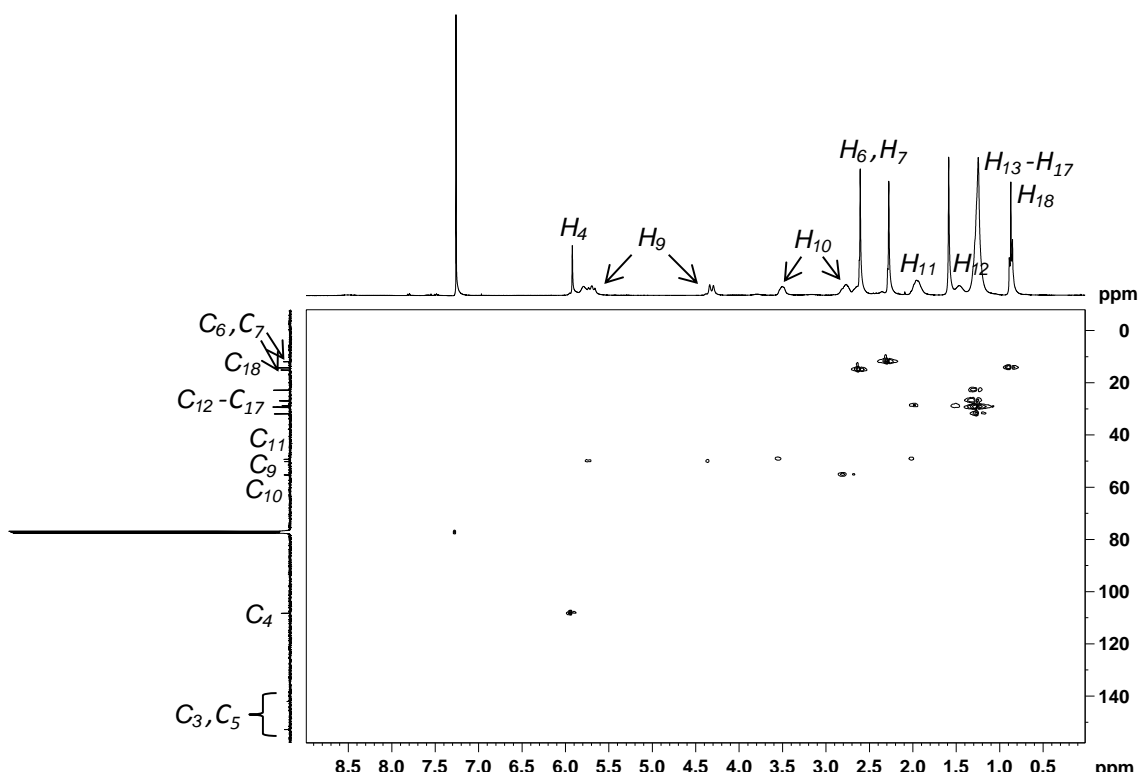


Figura AII.20. Espectro $HSQC$ de C3 (CDCl_3 , 360 MHz, 298K).

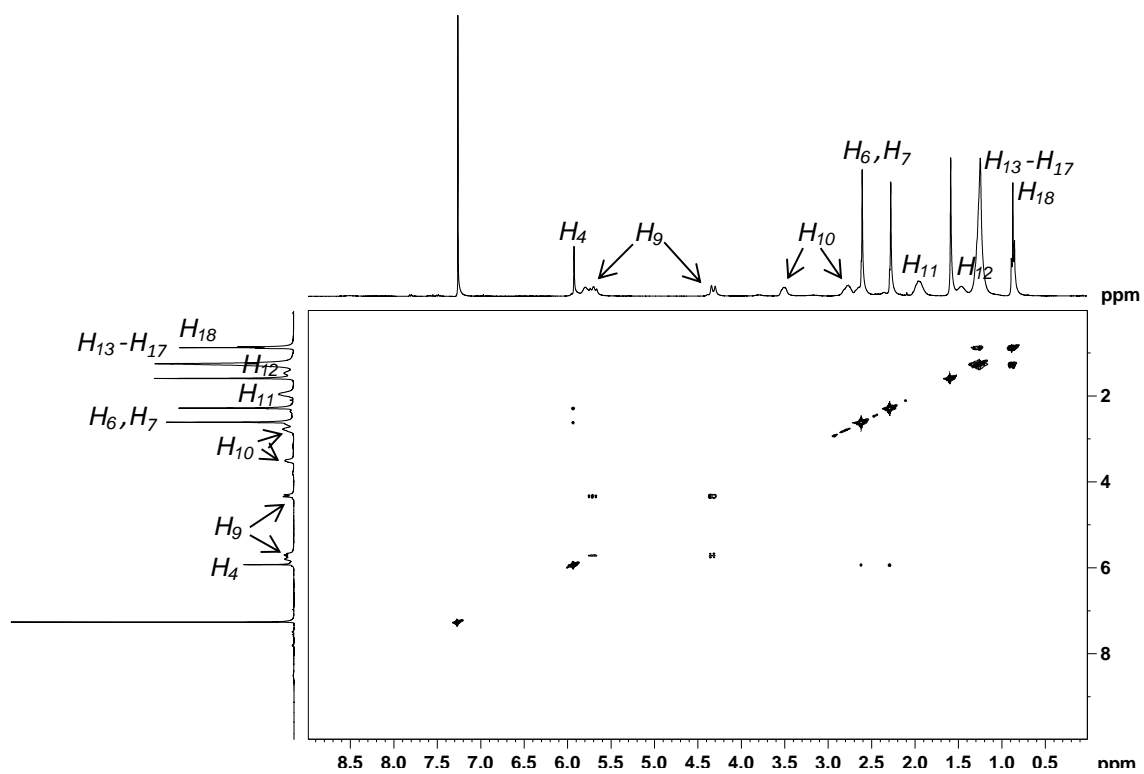


Figura AII.21. Espectro COSY de C3 (CDCl₃, 360 MHz, 298K).

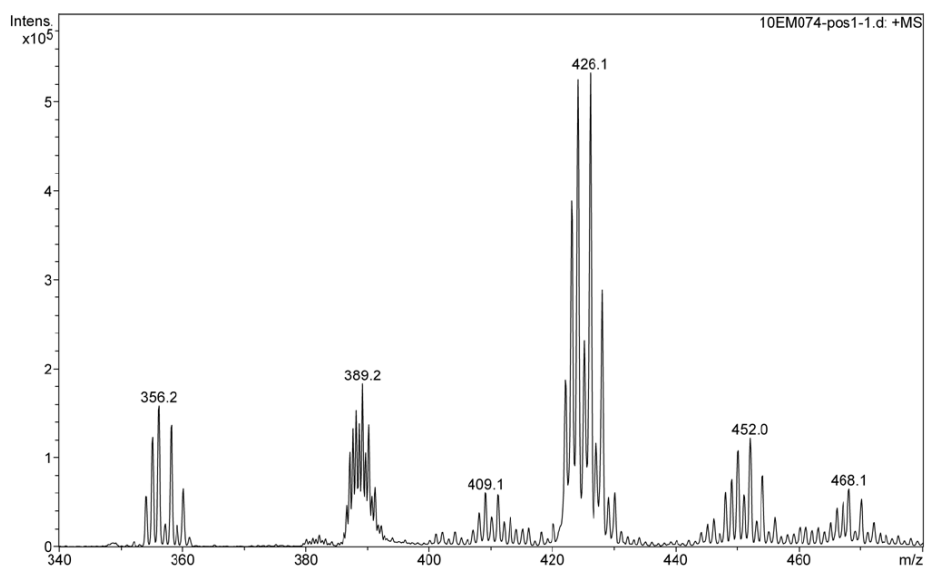


Figura AII.22. Espectro de masas de C3.

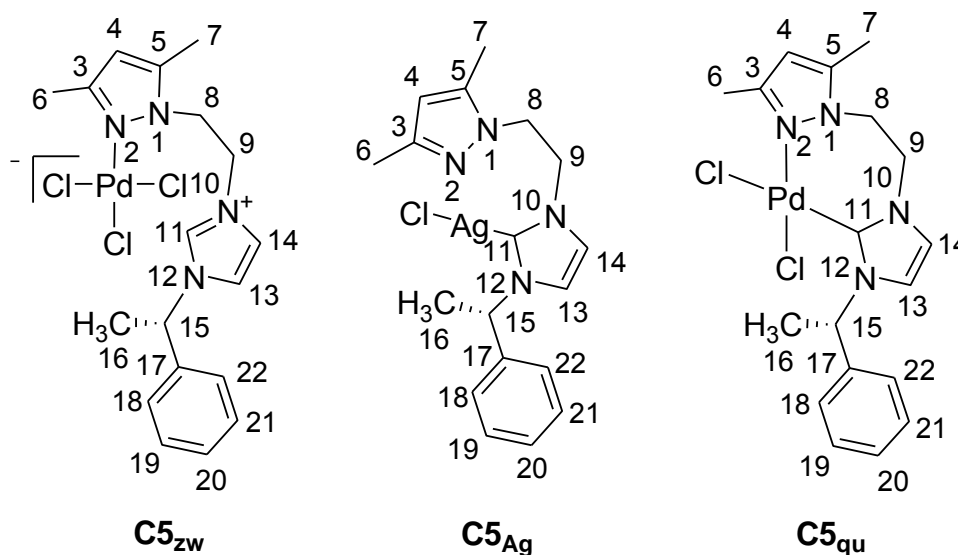
Espectros de los complejos de la familia C5 ($C5_{zw}$, $C5_{Ag}$ y $C5_{qu}$)

Figura AII.23. Numeración seguida en la asignación de señales en la espectroscopia de RMN de la familia de complejos $C5$ ($C5_{zw}$, $C5_{Ag}$ y $C5_{qu}$).

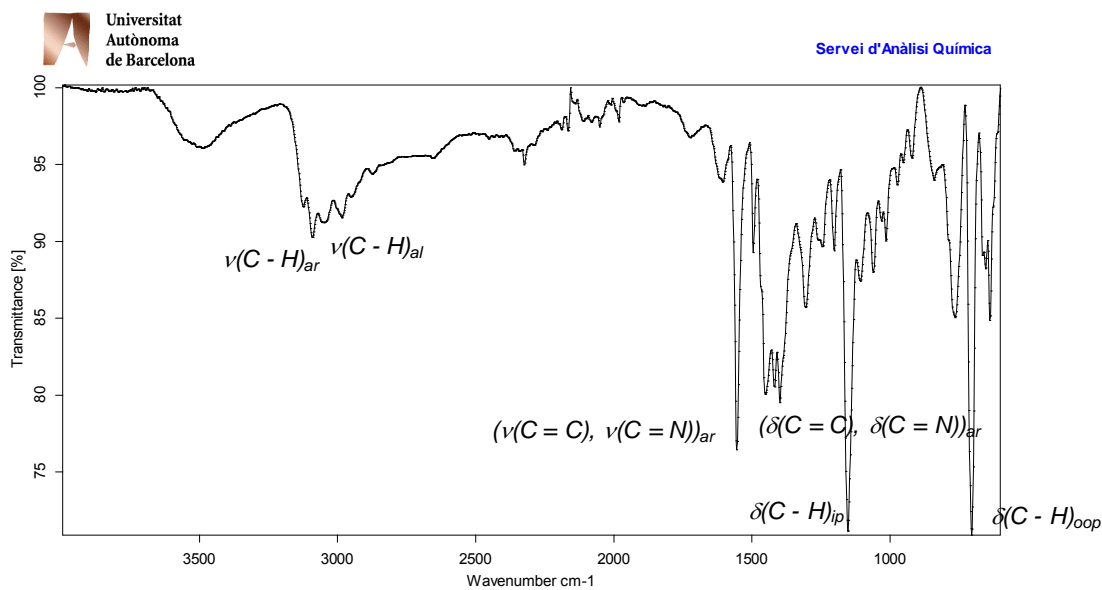
Complejo zwitterión $[PdCl_3(L5'H)]$ ($C5_{zw}$)

Figura AII.24. Espectro infrarrojo de $C5_{zw}$.

D:\USUARIS_IR\Fernando_G\Pz NHC Pd zwitterion.0

Fernando Gomez
09/04/2013

MKII Golden Gate

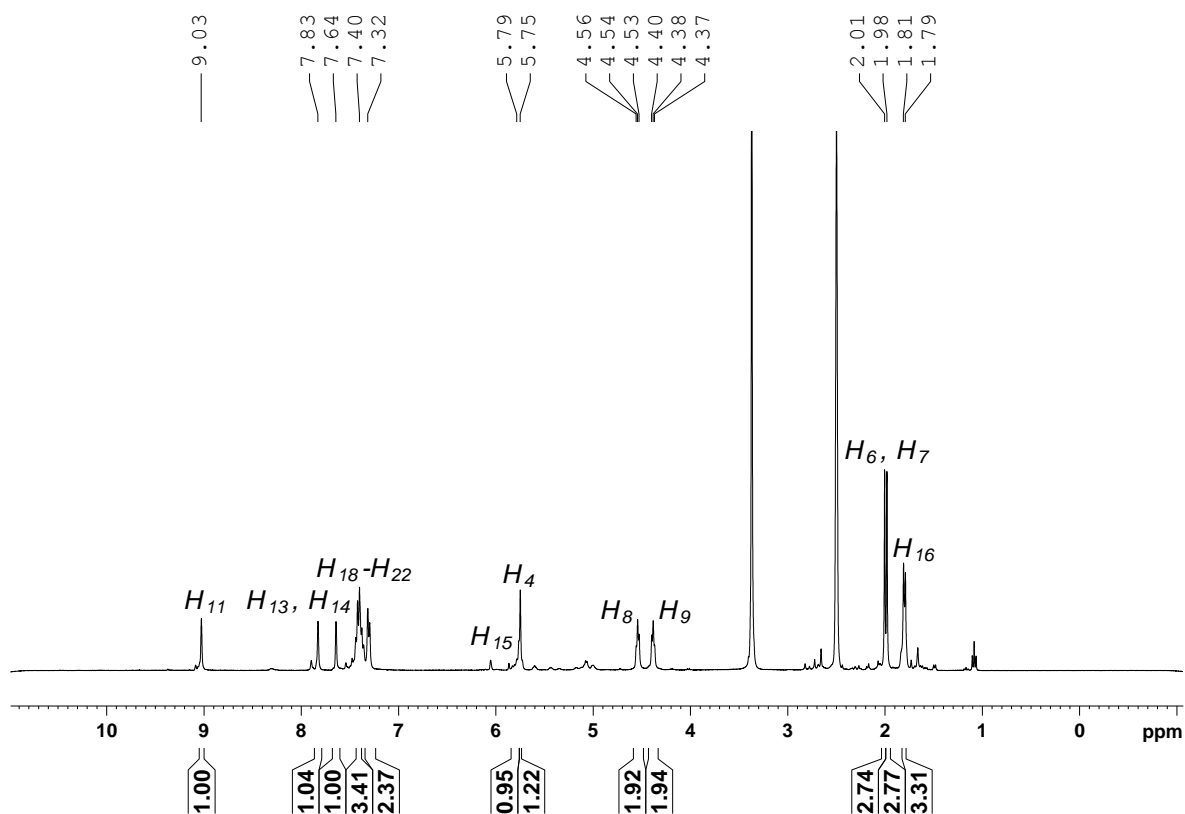


Figura AII.25. Espectro ^1H -RMN de C5_{zw} (DMSO- d_6 , 360 MHz, 298K).

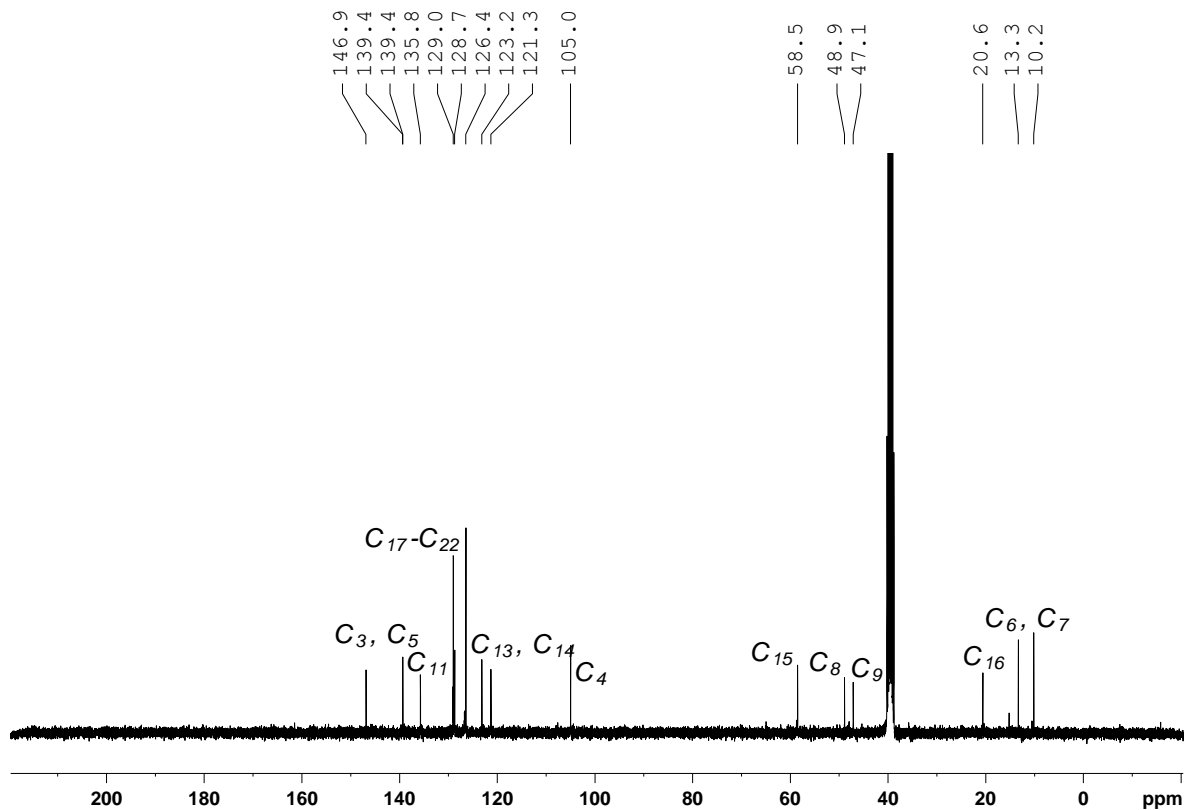


Figura AII.26. Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de C5_{zw} (DMSO- d_6 , 91 MHz, 298K).

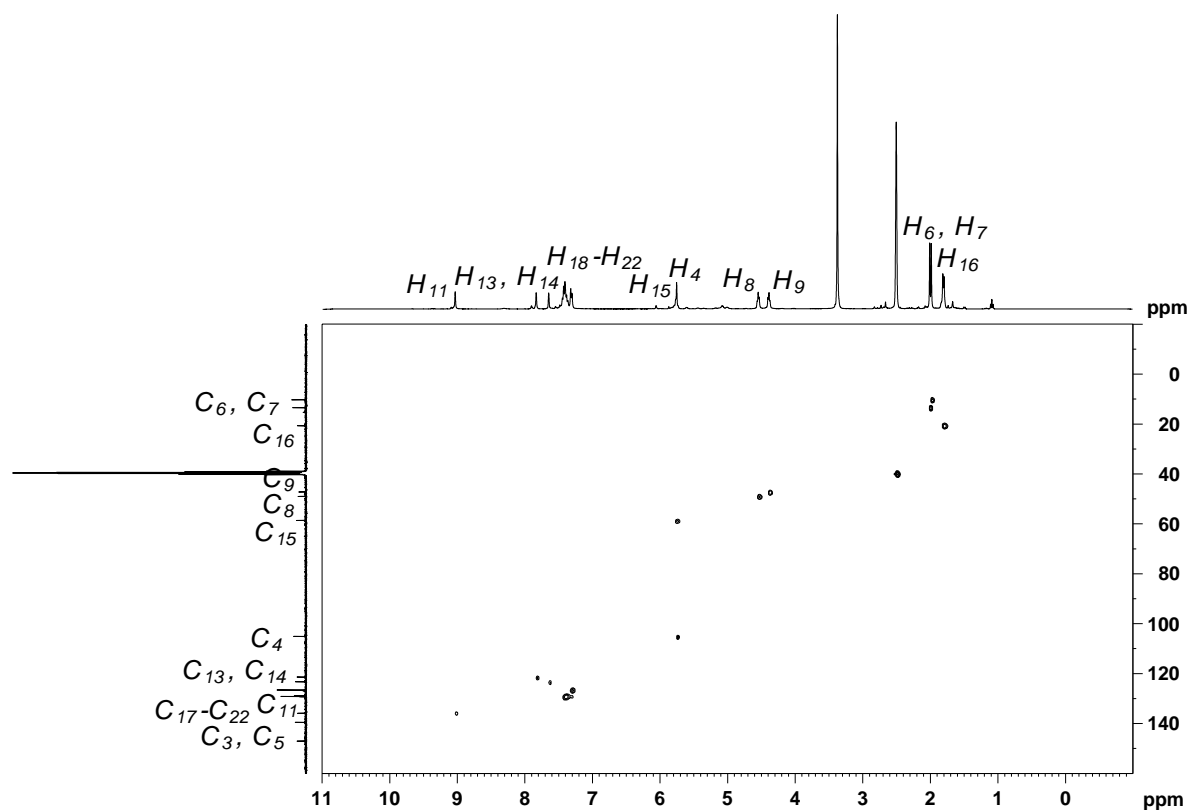


Figura AII.27. Espectro *HSQC* de $C5_{zw}$ (DMSO- d_6 , 360 MHz, 298K).

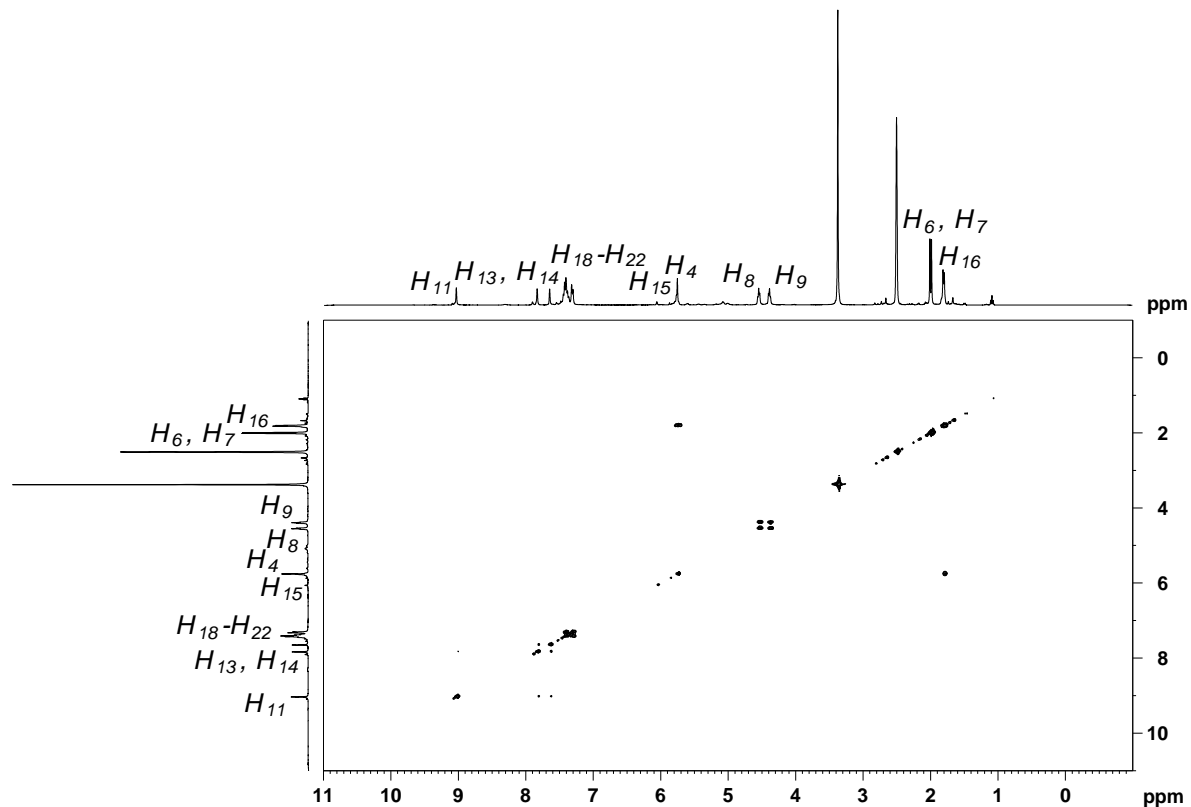


Figura AII.28. Espectro *COSY* de $C5_{zw}$ (DMSO- d_6 , 360 MHz, 298K).

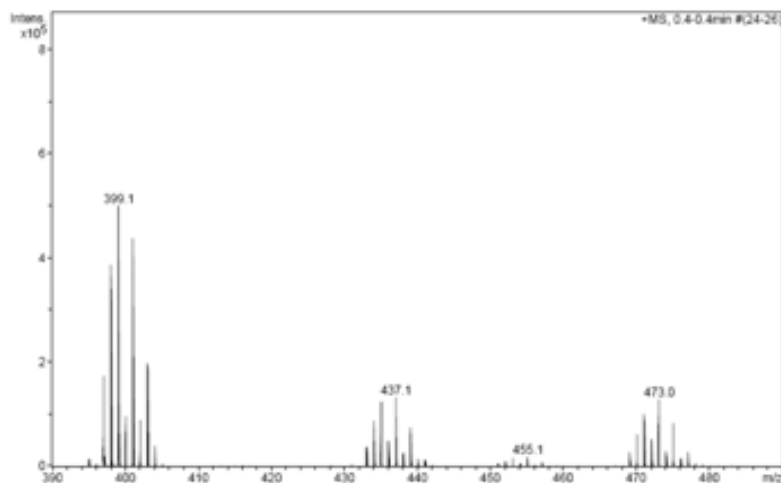
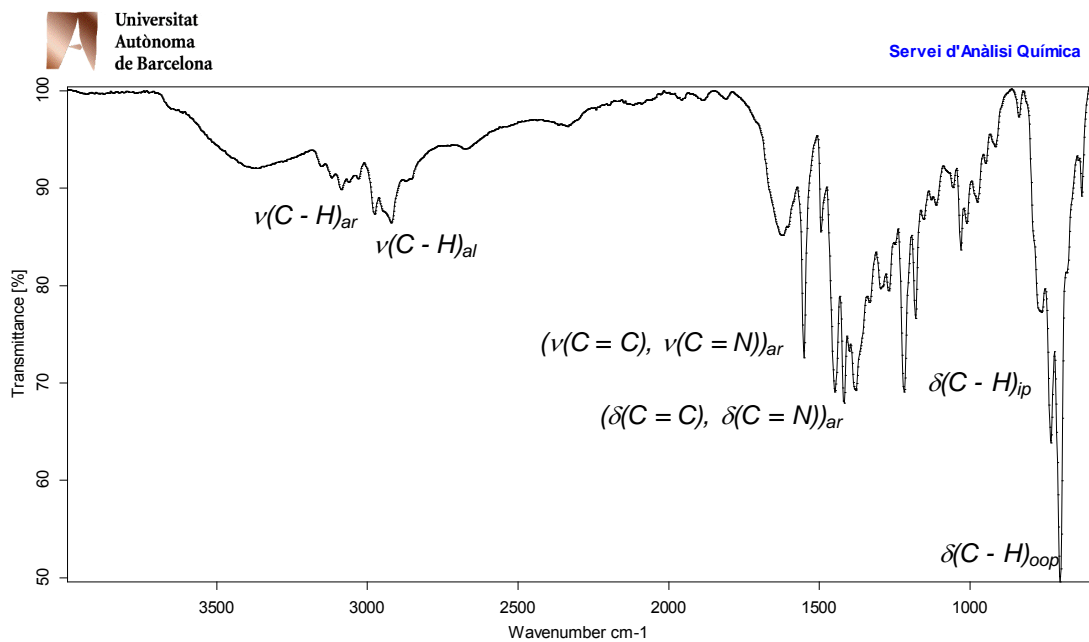


Figura AII.29. Espectro de masas de $C5_{ZW}$.

Complejo $[AgCl(L5')]$ ($C5_{Ag}$)



Pz NHC Ag

Figura AII.30. Espectro infrarrojo de $C5_{Ag}$.

Fernando Gomez
09/04/2013

D:\USUARIS_IR\Fernando_GIPz NHC Ag.0

MKII Golden Gate

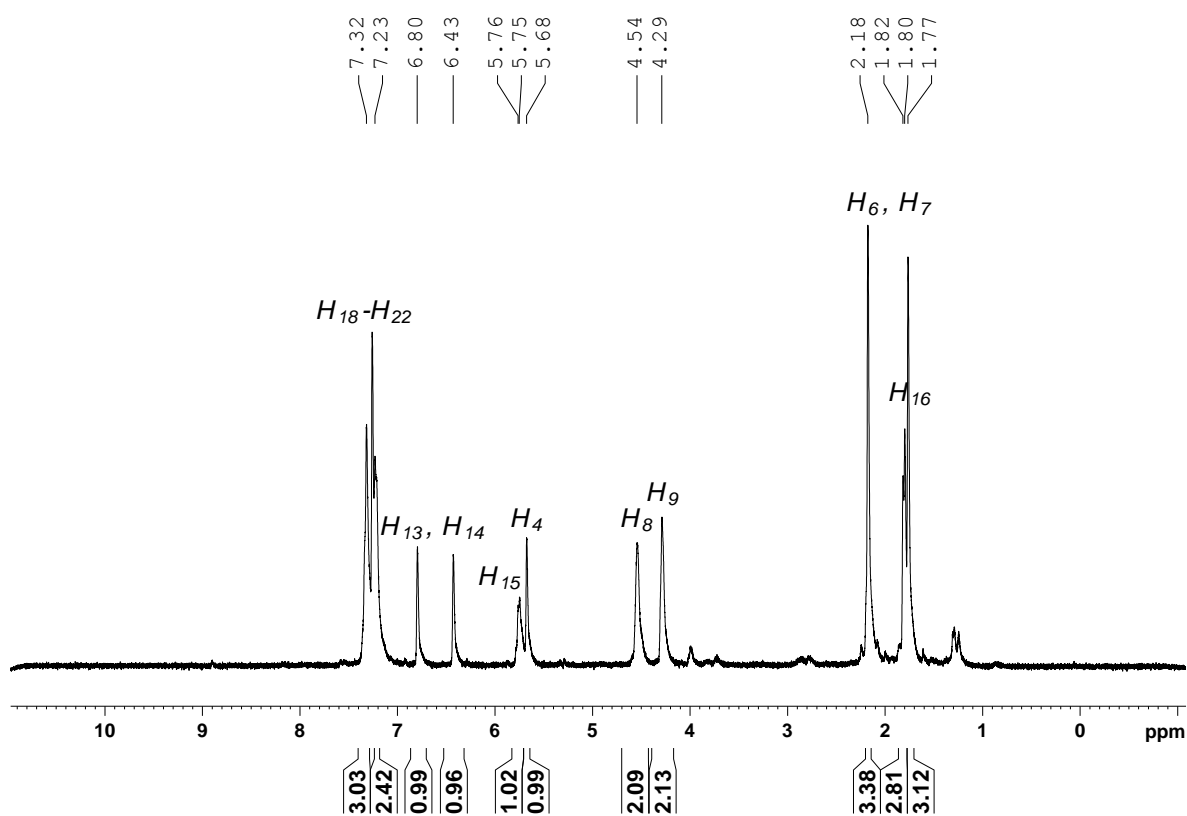


Figura AII.31. Espectro ^1H -RMN de C5_{Ag} (CDCl_3 , 360 MHz, 298K).

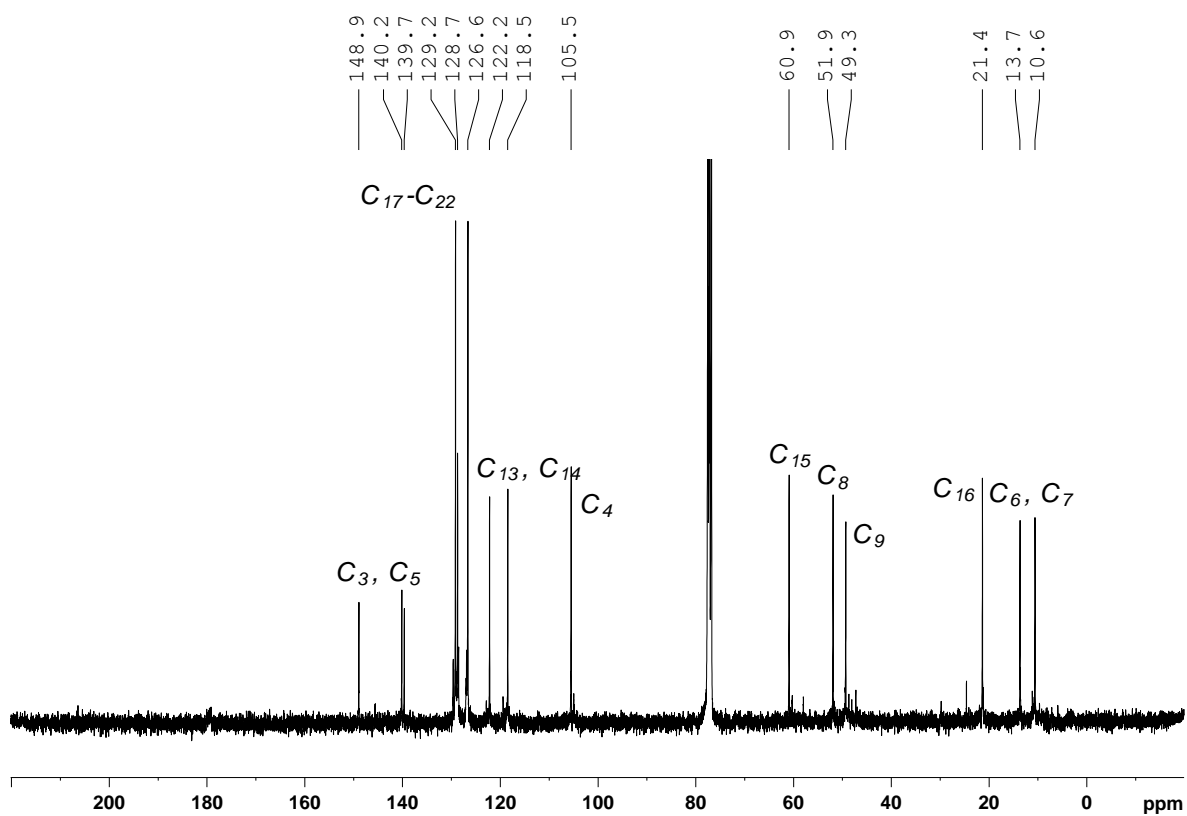


Figura AII.32. Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de C5_{Ag} (CDCl_3 , 91 MHz, 298K).

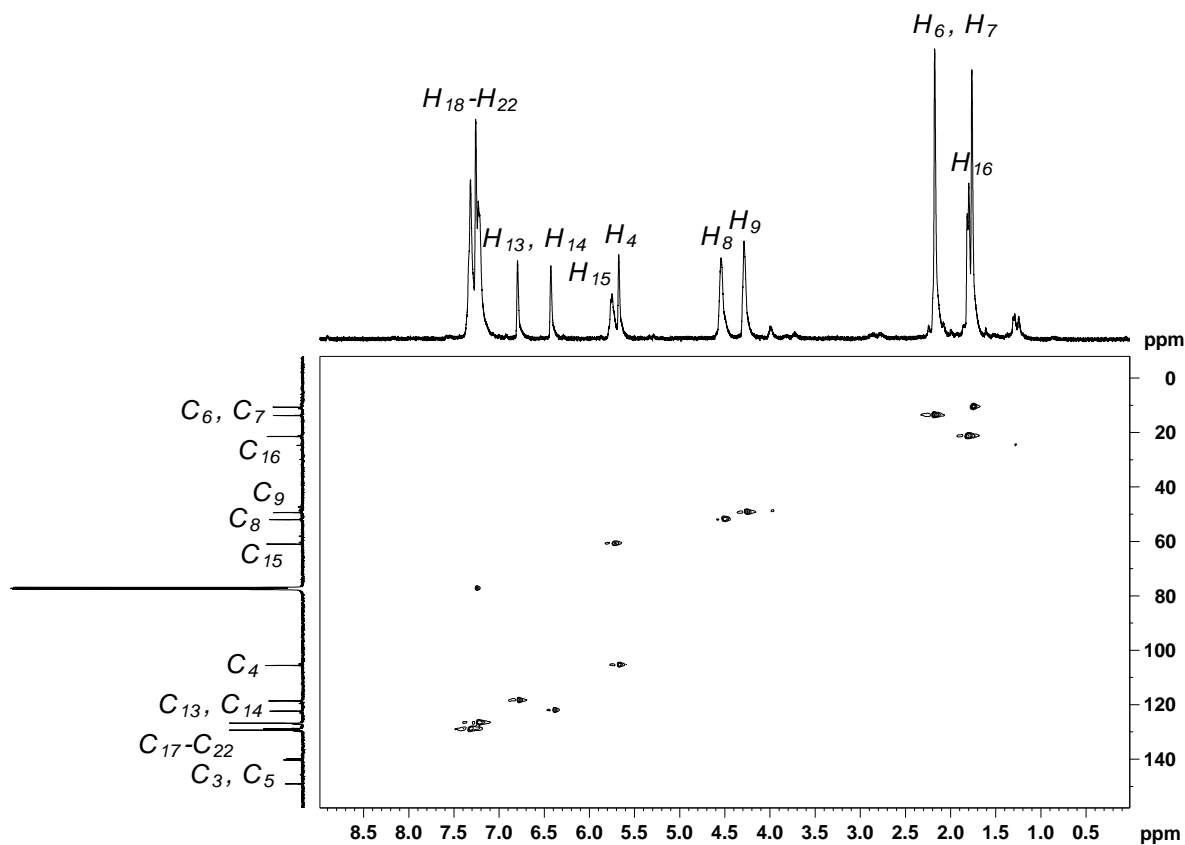


Figura AII.33. Espectro $HSQC$ de C5_{Ag} (CDCl_3 , 360 MHz, 298K).

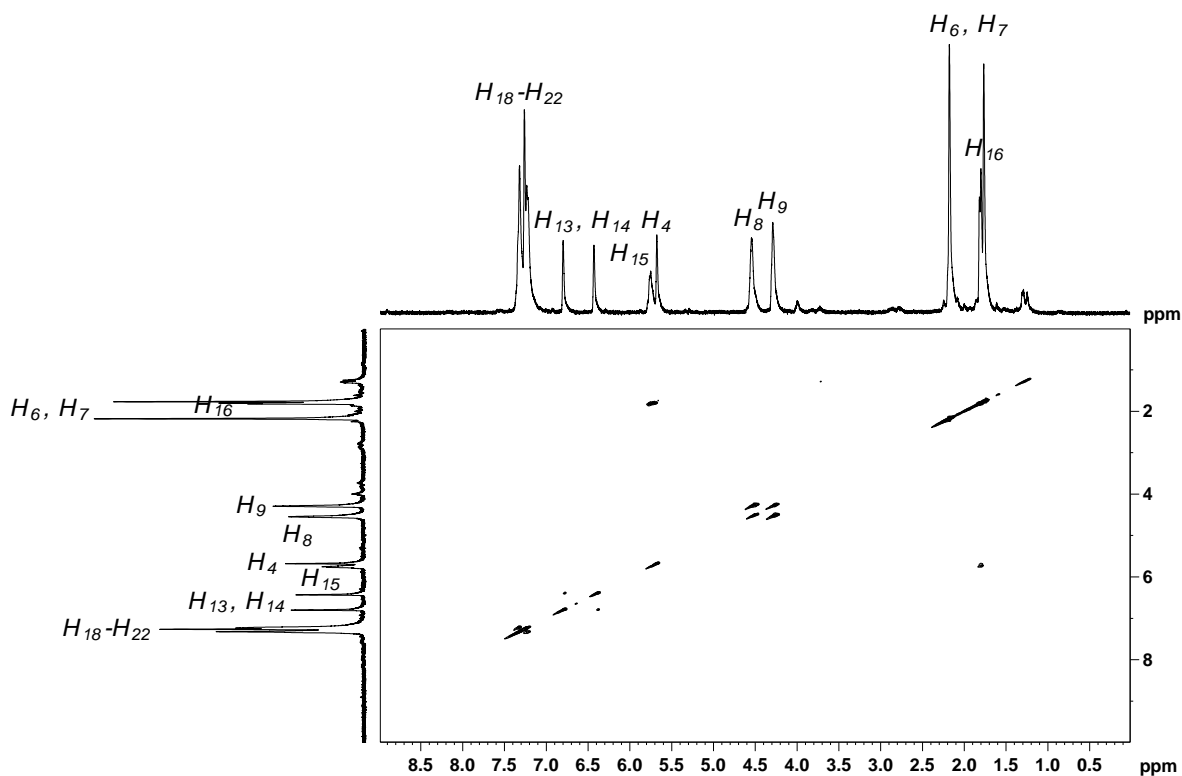


Figura AII.34. Espectro $COSY$ de C5_{Ag} (CDCl_3 , 360 MHz, 298K).

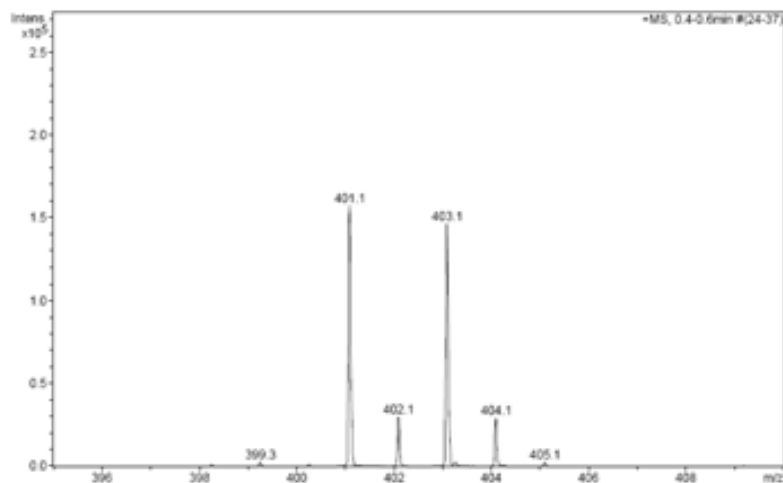
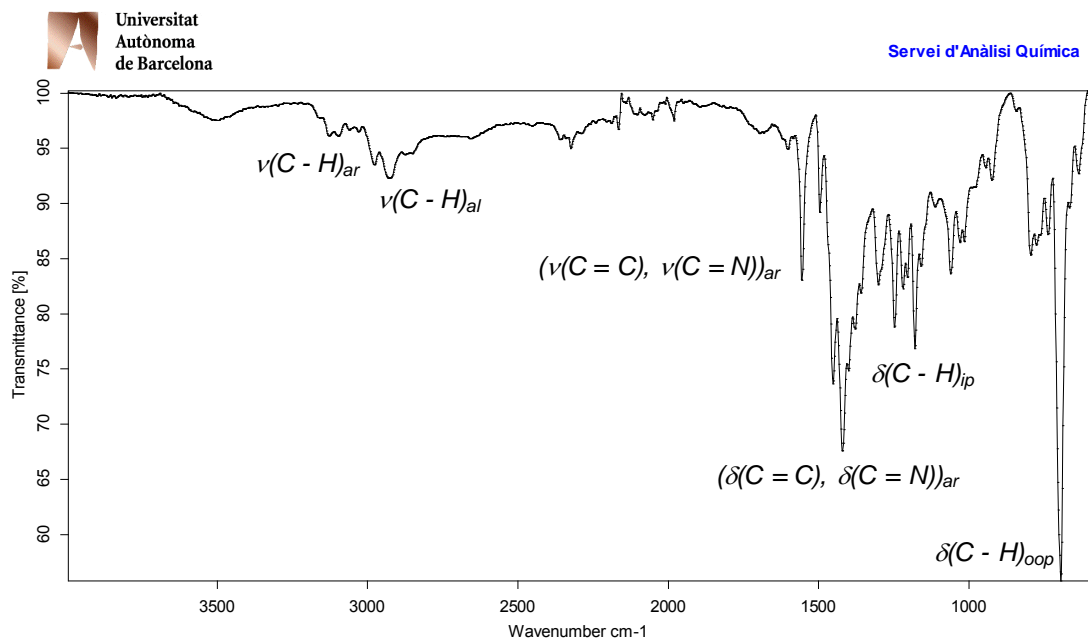


Figura AII.35. Espectro de masses de $C5_{Ag}$.

Complejo quelato $[PdCl_2(L5')]$ ($C5_{qu}$)



Pz NHC quelato

Figura AII.36. Espectro infrarrojo de $C5_{qu}$.

D:\USUARIS_IR\Fernando_GIPz NHC quelato.0

Fernando Gomez
09/04/2013

MKII Golden Gate

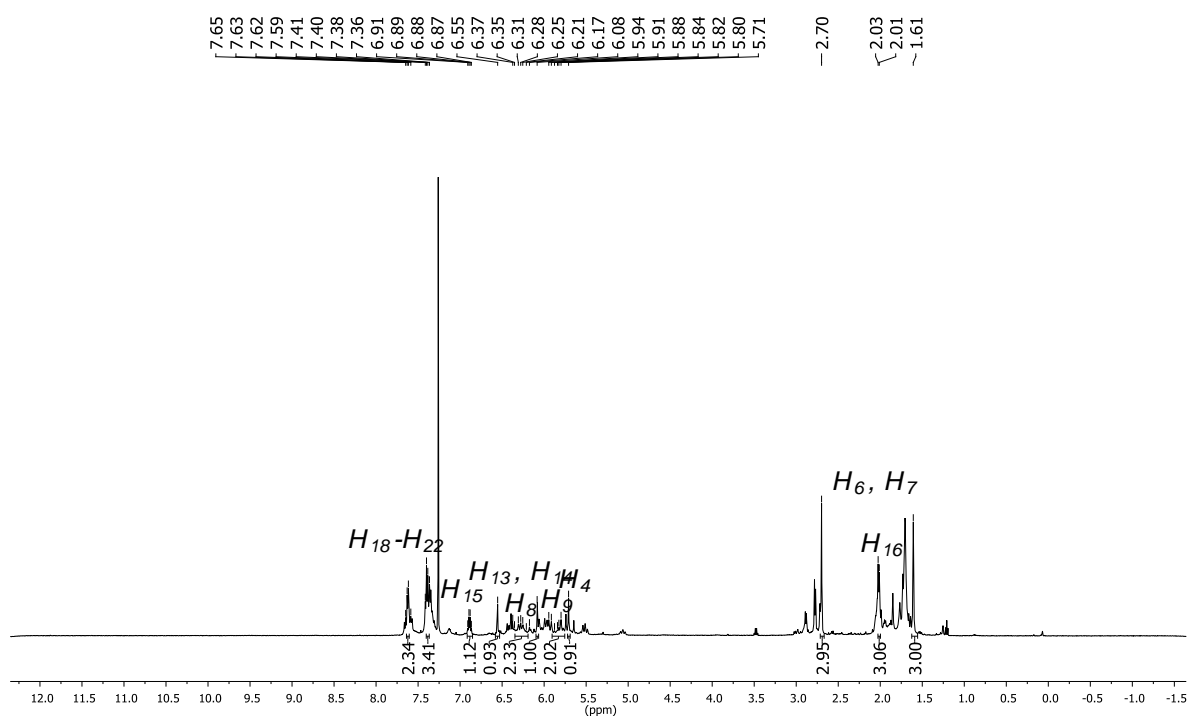


Figura AII.37. Espectro ^1H -RMN de C5_{qu} (CDCl_3 , 400 MHz, 298K).

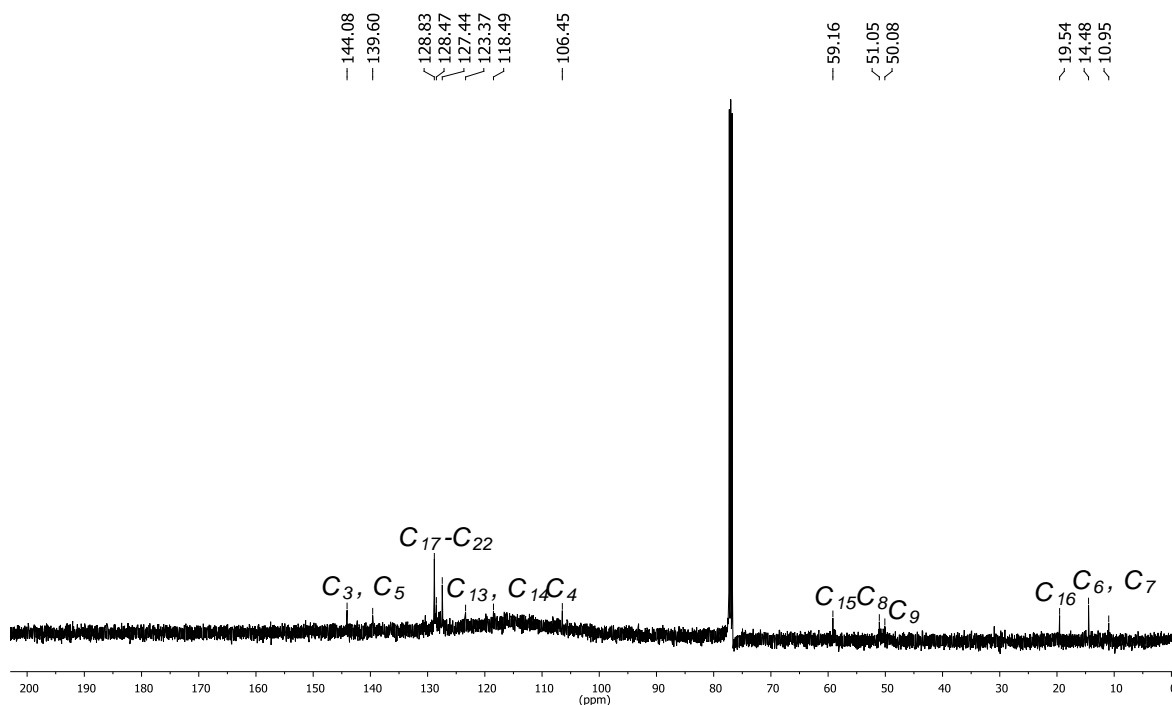


Figura AII.38. Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de C5_{qu} (CDCl_3 , 101 MHz, 298K).

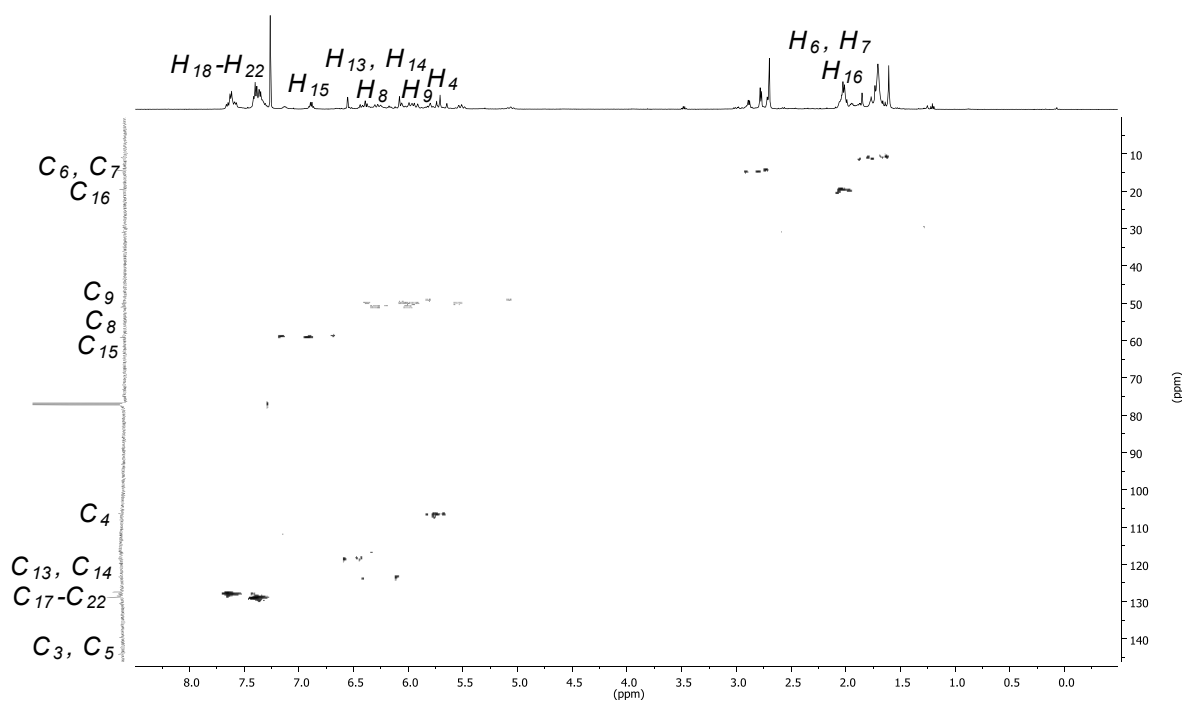


Figura AII.39. Espectro *HSQC* de $C5_{qu}$ ($CDCl_3$, 400 MHz, 298K).

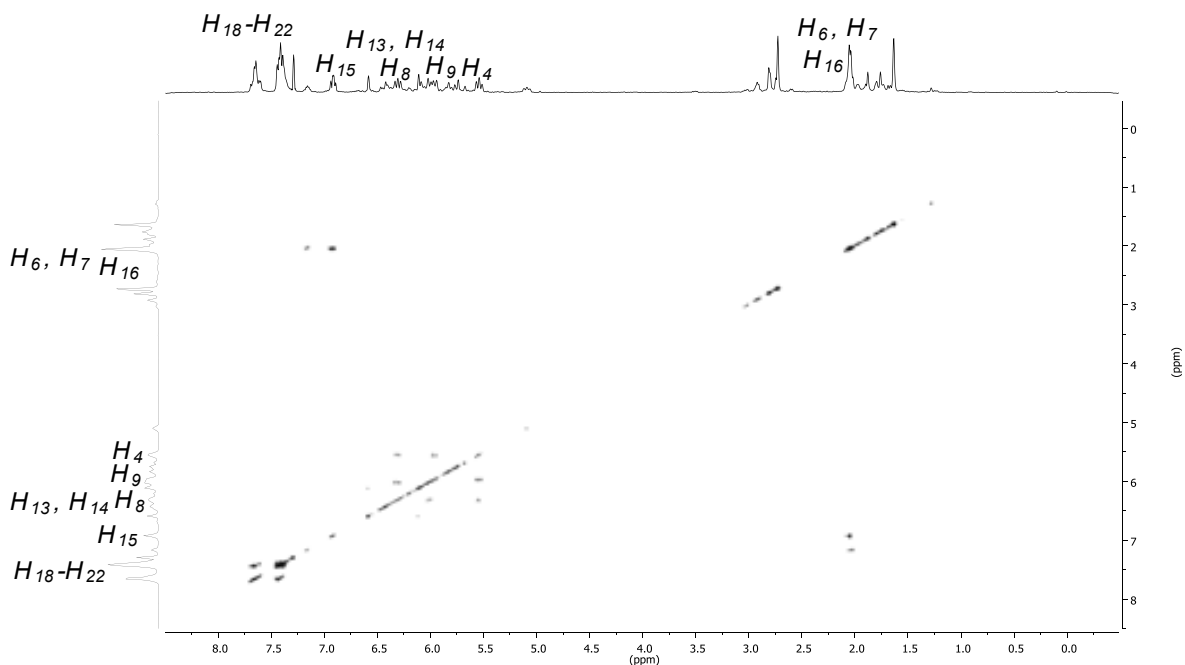


Figura AII.40. Espectro *COSY* de $C5_{qu}$ ($CDCl_3$, 400 MHz, 298K).

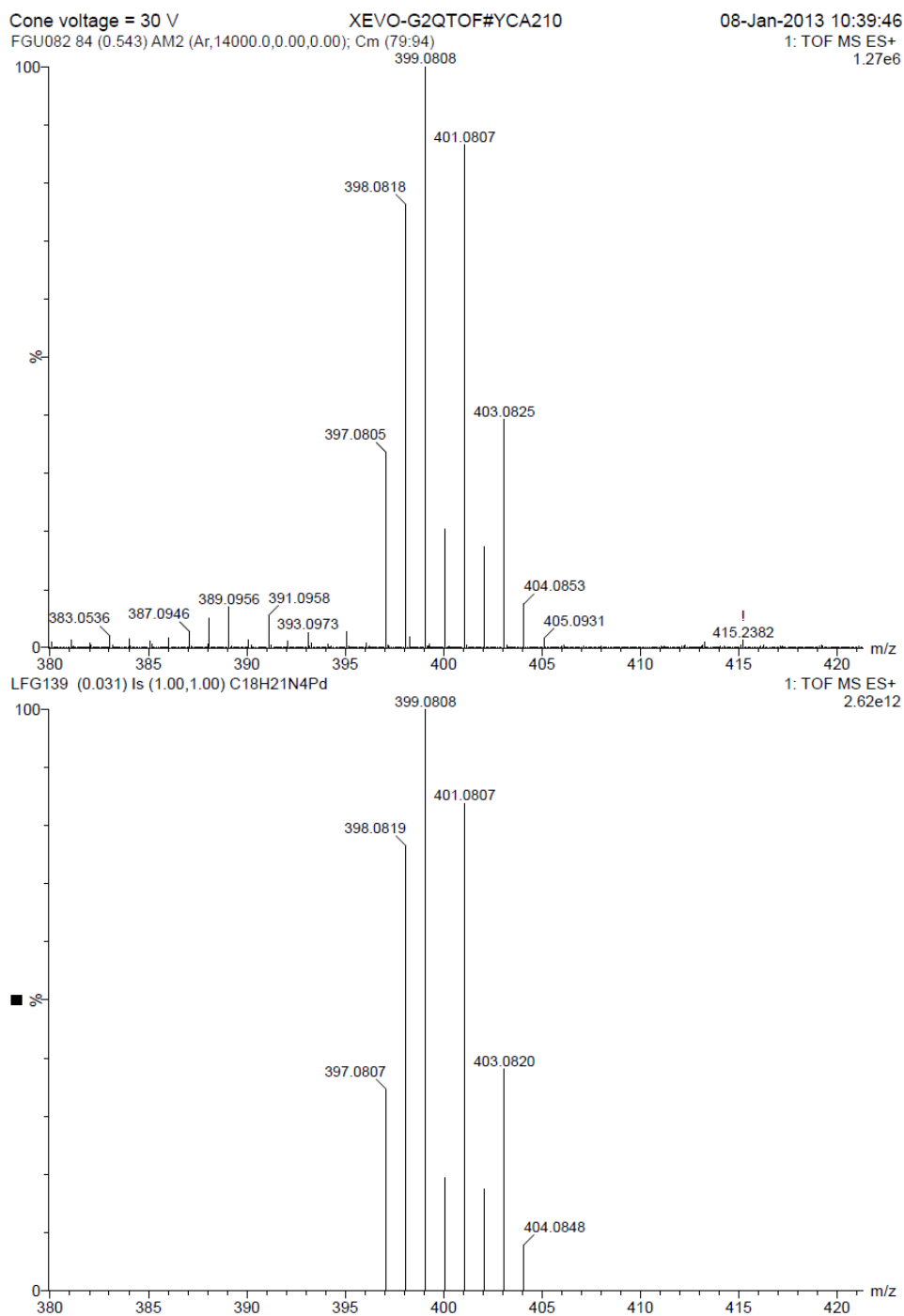
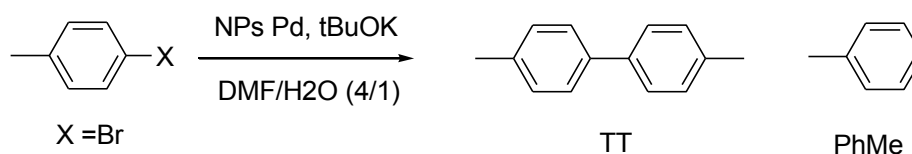


Figura AII.41. Espectro de masas de alta resolución del complejo C₅_{qu}. Resultado experimental (superior) y espectro simulado (inferior).

ANEXO III

RESULTADOS CATALÍTICOS



Cat.	Sustrato	Conv. ^b (%)	Quim. TT ^c (%)	Quim. PhMe ^c (%)
Pd/C	Cl-Tol	2	0	100
	Br	83	41	59
	I	100	1	99
N1	Cl-Tol	1	0	100
	Br	17	11	89
	I	11	0	100
N2	Cl-Tol	1	0	100
	Br	18	24	76
	I	100	0	100
N3	Cl-Tol	< 1	0	100
	Br	64	70	30
	I	100	0	100
N4	Cl-Tol	< 1	0	100
	Br	10	5	95
	I	9	0	100

^a Condiciones de reacción: 1×10^{-2} mmol de átomos de Pd, 2.5 mmol de 4-halogenotolueno (Cl-Tol, Br-Tol o I-Tol), 5.0 mmol de ^tBuOK, 0.5 mmol de naftaleno como patrón interno en 8.0 mL de DMF y 2.0 mL de H₂O. Temperatura 100°C.

^b Conversión después de 6 h de reacción.

^c Distribución del producto después de 6 h de reacción.

Tabla AIII.1. Reacciones catalíticas de homoacoplamiento con las nanopartículas de paladio N1-N4 y Pd/C (10% Pd).^a

ANEXO IV

ARTÍCULO PUBLICADO: *PALLADIUM CATALYTIC SYSTEMS WITH HYBRID PYRAZOLE LIGANDS IN C-C COUPLING REACTIONS. NANOPARTICLES VERSUS MOLECULAR COMPLEXES*

Palladium catalytic systems with hybrid pyrazole ligands in C–C coupling reactions. Nanoparticles versus molecular complexes†

Cite this: *Catal. Sci. Technol.*, 2013, **3**, 475

Daniel Peral,^a Fernando Gómez-Villarraga,^a Xavier Sala,^a Josefina Pons,^a J. Carles Bayón,^a Josep Ros,^a Miguel Guerrero,^{bc} Laure Vendier,^{bc} Pierre Lecante,^d Jordi García-Antón^{*a} and Karine Philippot^{*bc}

This paper reports the comparison of the chemoselectivity of two different Pd catalytic systems, namely molecular and colloidal systems, in C–C coupling reactions. For this purpose, new hybrid pyrazole derived ligands containing alkylether, alkylthioether or alkylamino moieties have been synthesized and used to form Pd(II) complexes and to stabilize Pd nanoparticles (Pd NPs). With the aim of studying the coordination mode of the ligands and further to understand their role in catalysis, both types of Pd species were characterized by appropriate techniques. In C–C coupling reactions promoted by different Pd colloidal systems, several reports evidenced that active species are molecular catalysts leached from Pd NPs. The most important feature of this work relies on the differences observed in the output of C–C coupling reactions, depending on the colloidal or molecular nature of the catalyst employed. Thus, molecular systems carry out typical Suzuki–Miyaura cross-coupling, together with the dehalogenation of the substrate in different proportions. In contrast, Pd NPs catalyze either Suzuki–Miyaura or C–C homocoupling reactions depending on the haloderivative used. Interestingly, Pd NPs catalyze the quantitative dehalogenation of 4-iodotoluene. Differences observed in the chemoselectivity of these two catalytic systems support that reactions carried out with Pd NPs stabilized with the hybrid pyrazole ligands employed here take place on the surface of the colloids.

Received 23rd July 2012,
Accepted 21st September 2012

DOI: 10.1039/c2cy20517c

www.rsc.org/catalysis

Introduction

The synthesis of nanometre-sized colloidal particles (NPs), especially those of the noble metals, has been intensively

investigated in the last few years. This comes not only from their fundamental and technological scientific interest,^{1–5} but also from their specific properties which are clearly different from those of the bulk metals due to their small sizes and high surface-to-volume ratios,⁶ which consequently make them interesting candidates for various applications. Among them, catalysis has emerged in the last few years as one of the most relevant applications of metal nanoparticles.⁷

It is well-known that the properties of noble metal NPs are mainly determined by their size, shape and composition.^{8–10} Therefore, the application of size- and shape-control methodologies for the synthesis of NPs has attracted a great deal of attention.^{11–15} Among others, the decomposition of organometallic precursors under appropriate conditions represents an efficient way to obtain well-defined metallic nanoparticles.^{4,16} However, the surface modification of these nanoparticles is crucial to develop applications in different areas such as biotechnology or catalysis.^{17–21} In this respect, the research carried out during the last decade has evidenced the importance of understanding the surface chemistry of NPs.^{22–26} In particular,

^a Departament de Química, Unitat de Química Inorgànica, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193, Bellaterra, Barcelona, Spain. E-mail: jordi.garciaanton@uab.es; Fax: +34 935812477

^b CNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS), 205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse, France. E-mail: Karine.Philippot@lcc-toulouse.fr; Fax: +33 5 61553003

^c Université de Toulouse, UPS, INPT, LCC, F-31077 Toulouse, France

^d CNRS, CEMES (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales), 29 rue J. Marvig, F-31055 Toulouse, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: Crystallographic data for compounds C1–C4, complete catalytic data, HR-TEM micrographs of all Pd NPs, WAX, SEM-FEG and DLS measurements for selected Pd NPs, NOESY NMR spectrum of N3, DOSY experiments for *in situ* prepared complexes “[Pd(0)(dba)(L1)₂]” and “[Pd(0)(dba)(L3)]”, ORTEP drawings of the two non-equivalent molecules of C1–C3, discussion of the NMR studies for C1–C4. CCDC 836431 (C1), 836430 (C2), 836429, (C3) and 836432 (C4). For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c2cy20517c

functionalized metal nanoparticles by addition of ligands have been used as catalysts, whose activities and selectivities were shown to be influenced by the nature of the stabilizing ligands.^{27–29}

Palladium plays a key role in many industrial applications, especially those related to hydrogen storage and the reduction of pollutants.^{30,31} Concerning palladium nanoparticles, they have been mainly used as catalysts in olefin hydrogenation and carbon–carbon coupling reactions that are also catalyzed by organometallic Pd complexes and Pd heterogeneous catalysts.^{32–39} The interest in nanocatalysis has considerably increased given that nanocatalysis appears to be one of the most promising solutions towards efficient reactions under mild, and in some cases environmentally benign, conditions in the context of green chemistry.^{40–43}

The Suzuki–Miyaura reaction belongs to an indispensable set of palladium-catalyzed C–C coupling reactions and it is nowadays one of the most important methods for the formation of symmetrical and non-symmetrical biaryls,^{44–50} which play an important role as organic intermediates for different applications, including the preparation of biologically active molecules.^{51–53} As far as noble metals are concerned, NPs stabilized by polymers, micelles, and ligands have been used as catalysts in Suzuki and other C–C coupling reactions.^{54–58} It is worth noting that the introduction of ligands as NP stabilizers is of special interest, because it focuses on the precise molecular definition of the catalytic materials.^{59,60} In spite of the numerous commercial nitrogen-based ligands used in molecular palladium-catalyzed processes, these ligands have not been extensively utilized to stabilize palladium nanoparticles. Moreover, there are very few reports on the surface chemistry of palladium nanoparticles.^{61–64} In addition, certain controversy about the nature of the catalytically active species in Pd NP-catalyzed C–C coupling reactions has recently arisen. Several authors have demonstrated that the catalytic activity observed is due to molecular complexes leached from the colloidal systems,^{65–69} while others have claimed that the catalytic reactions occur on the surface of metal NPs.^{70–73} Furthermore, a recent report strengthens the controversy between molecular or colloidal catalysts differentiation, as it demonstrates the presence of up to 40% of Pd NPs in commercial $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, one of the classical Pd precursors for catalytic reactions promoted by Pd complexes.⁷⁴

Comparative studies on the ligand coordination chemistry between metal nanoparticles and coordination compounds are scarce although they could provide useful information for the catalytic applications of palladium nanoparticles.^{75,76} In this context, the design of efficient ligands to stabilize Pd NPs, and furthermore the study of their influence on surface properties, appear of high interest to develop novel applications in catalysis for Pd NPs. Recently, Gómez *et al.* published a report that compares the different behaviour of Pd molecular or colloidal systems in the Suzuki–Miyaura reaction both with the same ligands, dicarboximides or allylic amines. It is interesting to note that only Suzuki coupling products were observed with both systems.⁷⁷

Here we report a comparative study of Pd complexes and Pd nanoparticles as catalysts in C–C coupling reactions using

haloarenes as substrates. In order to study and compare their effect on the catalytic reactivity, the same new family of hybrid pyrazolic ligands was used to prepare both molecular and colloidal catalytic systems.

Results and discussion

Synthesis of the *N*-substituted pyrazole ligands (L1–L4)

The following alkylether, alkylthioether or alkylamino *N*-substituted pyrazole ligands (Fig. 1) have been prepared: 3,5-dimethyl-1-[2-(octyloxy)ethyl]-1*H*-pyrazole (L1), 3,5-dimethyl-1-[2-(octylthio)ethyl]-1*H*-pyrazole (L2), 3,5-dimethyl-1-[2-(octylamino)ethyl]-1*H*-pyrazole (L3) and 3,5-dimethyl-1-[2-(dioctylamino)ethyl]-1*H*-pyrazole (L4). Compounds L1–L3 are here reported for the first time, while L4 was prepared according to the synthesis described by some of us in a previous report.⁷⁸

For the synthesis of L1, 1-bromooctane, 3,5-dimethyl-1-(2-hydroxyethyl)-1*H*-pyrazole⁷⁹ and NaH were refluxed in THF for 12 h. Ligands L2 and L3 were prepared by the reaction of 3,5-dimethyl-1-(2-toluene-*p*-sulfonyloxyethyl)-1*H*-pyrazole,⁷⁹ sodium hydroxide and 1-octanethiol in water for L2 or 1-octylamine in a mixture of water–THF (1 : 1) for L3. All these ligands have been fully characterized by standard techniques.

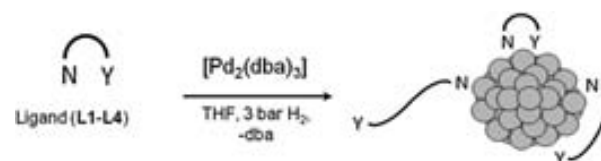
Synthesis of Pd(0) nanoparticles (Pd NPs)

Ligands L1–L4 were used as stabilizing agents to prepare nanosized Pd particles (Scheme 1), according to a method previously described.⁸⁰ The synthesis of the Pd NPs was carried out by reacting, in a Fischer–Porter reactor for 20 h and under 3 bar of dihydrogen, the chosen ligand (L1–L4) with $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (dba = dibenzylideneacetone) as a Pd source at the appropriate molar ratio (ligand/Pd from 0.5 to 2).

For L1, slightly elongated particles were obtained, organized into roughly spherical and homogeneous in size superstructures. For all the L1/Pd molar ratios used (from 0.5 to 2), the size of the NPs is quite similar, varying from 4.7(1.3) to 4.0(1.1) nm as observed by TEM analysis (Table 1, Fig. 2 and Fig. S1, ESI†). These Pd NPs appear embedded in an organic shell, which may result from a ligand excess. The size of these superstructures varies depending on the ligand/Pd ratio (Table 1). A size of 18(5) nm is observed for a L1/Pd ratio equal



Fig. 1 Pyrazole derived ligands.



Scheme 1 Synthesis of the Pd nanoparticles.

Table 1 Stabilization of palladium nanoparticles by hybrid pyrazole derived ligands **L1–L4**

L	[L]/[Pd] ratio	Nanoparticles, <i>d</i> (nm)	Superstructures, <i>D</i> (nm)
L1	0.5	4.7(1.3)	18(5)
L1	1.0	4.0(1.1)	32(12)
L1	2.0	4.2(0.9)	41(10)
L2	0.5	3.4(0.9)	—
L2	1.0	2.7(0.7)	—
L2	2.0	2.7(0.5)	—
L3	0.5	3.8(1.1)	—
L3	1.0	3.5(0.9)	—
L3	2.0	3.3(0.9)	—
L4	0.5	3.3 and 5.7	Layer of NPs
L4	1.0	3.5(1.0)	66(11)
L4	2.0	3.2(1.0)	—

to 0.5, which is smaller than those obtained for the **L1**/Pd ratio of 1 and 2, 32(12) and 41(10) nm, respectively. This difference in the size of the superstructure can be related to the proportion of extra ligand, which is not directly coordinated to the surface of the particles, and thus may form an organic shell around the particles and give rise to the superstructures, as previously observed for other pyrazole-alkyl ether ligands.⁸¹ As the proportion of extra ligand increases at higher ligand/metal ratios, this could explain the larger superstructures observed for **L1**/metal ratios of 1 and 2.

In contrast to **L1**, the **L2** ligand allowed us to obtain isolated spherical Pd NPs, presumably due to the presence in this ligand of a sulfur atom with better coordinating properties toward Pd than the oxygen atom of **L1**. NPs of the same size (*ca.* 2.7 nm) were obtained for **L2**/M ratios of 1 and 2. However, slightly larger NPs, 3.4(0.9) nm, were obtained when less ligand (**L2**/M ratio 0.5) was used in the synthesis (Fig. 2 and Fig. S2, ESI†).

When a **L3**/Pd ratio of 0.5 was used, elongated worm-like NPs were obtained with a homogeneous mean diameter of 3.8(1.1) nm, but with a non-homogeneous length (around 10 nm). A similar behaviour has been previously observed by some of us in Pd NP systems stabilized by hexadecylamine.⁸⁰ They also form small aggregates of 10–50 units (Fig. 2 and Fig. S3, ESI†). When the **L3**/Pd ratio was increased to 1 or 2, isolated spherical NPs were observed, although some of them coalesced into elongated particles with a mean size around 3.5 nm.

Finally, with **L4**, isolated spherical Pd NPs with an average size of 3.2(1.0) nm were obtained at a **L4**/Pd ratio of 2, although some of them coalesced to form aggregates with a worm shape, as happened with **L3**. When a **L4**/Pd ratio equal to 1 was used, Pd NPs with a size of 3.5(1.0) nm were obtained. They are aggregated into spherical superstructures with a size of *ca.* 66 nm, although around these superstructures some isolated particles are present. Such superstructures were also obtained at a **L4**/Pd ratio of 0.5, but in this case, a continuous layer was observed. The NPs embedded in this mosaic display a bimodal size distribution with average sizes of *ca.* 3.3 nm and 5.7 nm (Fig. 2 and Fig. S4, ESI†).

Elemental microanalyses (C, H, N and Pd) of the NPs (**L**/Pd ratio equal to 1; **N1–N4**) have been performed and are in agreement with the following stoichiometries: Pd₂₀₅₇(**L1**)₁₅₈(THF)_x,

Pd₅₆₁(**L2**)₂₄(THF)_x, Pd₁₄₁₅(**L3**)₁₄₉(THF)_x, and Pd₁₄₁₅(**L4**)₆₇(THF)_x. Taking into account that the ligands are situated only on the surface of the NPs, ratios (%) of **L** per surface Pd atom are 24.6 (**L1**), 9.5 (**L2**), 30.3 (**L3**) and 13.6 (**L4**). It appears clearly that the quantity of ligand at the surface of the Pd NPs varies depending on the ligand. This can explain the differences observed by TEM as well as the differences in the required amount of ligand to obtain isolated NPs.

Wide-angle X-ray scattering (WAXS) measurements have been performed on nanoparticles **N1–N4** (those prepared with **L1–L4** in a ligand/Pd molar ratio equal to 1). Radial distribution functions (RDFs) (Fig. S5, ESI†) for **N1–N4** are very similar and comparable to the function computed from a 3.5 nm face centred cubic (fcc) model of bulk Pd. The average size of crystalline domains is estimated to be in the 3.5–4 nm range, in agreement with the sizes obtained from TEM (4.0, 2.7, 3.5, and 3.5 nm, for **N1–N4** respectively), indicating that the NPs are single crystals.

Scanning electron microscopy-field emission gun (SEM-FEG) experiments showed a good correlation in the mean size of the spherical superstructures (Fig. S6, ESI†) in comparison with TEM.

DLS measurements^{82,83} were carried out to determine the mean size of the nano-objects in solution. Only the superstructures were observed, with a good correlation with TEM values (Fig. S7, ESI†). For example, for the **N4** system, DLS showed a mean size of objects of 79 nm, very close to the size measured by TEM, 66(11) nm for the superstructures.

NMR solution studies could not be performed due to the poor solubility of the systems in common deuterated solvent, except for **N3**. For this system, NOESY NMR studies show that the ligand is coordinated to the surface of the Pd NPs (Fig. S8, ESI†).

Synthesis of Pd(*n*) complexes (**C1–C4**)

Even if there might be differences between the coordination mode of the **L1–L4** ligands in molecular complexes and nanoparticles (isolated atoms *versus* surfaces of atoms), Pd(*n*) complexes, **C1–C4** hereafter, were prepared and characterized. We thus believed that the structure of these complexes, by showing the preferential coordination modes of **L1–L4** ligands, would help to rationalize the influence of the ligands on the stabilization and the size control of the Pd NPs.

Palladium complexes **C1–C4** were prepared by mixing CH₂Cl₂ solutions of [PdCl₂(CH₃CN)₂] with the corresponding ligands. They were fully characterized by standard techniques, including X-ray analyses of monocrystals obtained from Et₂O–CH₂Cl₂ solutions of **C1–C4**. The **C4** complex, [PdCl₂(**L4**)], was previously reported as a complex where **L4** behaves as an *N,N*-bidentate chelating ligand.⁷⁸ Concerning complexes **C1–C3**, **L1** forms a [PdCl₂(**L1**)₂] complex, while **L2** and **L3** lead to a [PdCl₂(**L**)] type complex.

In complex **C1**, **L1** behaves as an *N*-monodentate ligand, coordinating the palladium centre only through the azine nitrogen of the pyrazole ring, with the ether group remaining uncoordinated (Fig. 3 and Fig. S9, ESI†). On the other hand, in

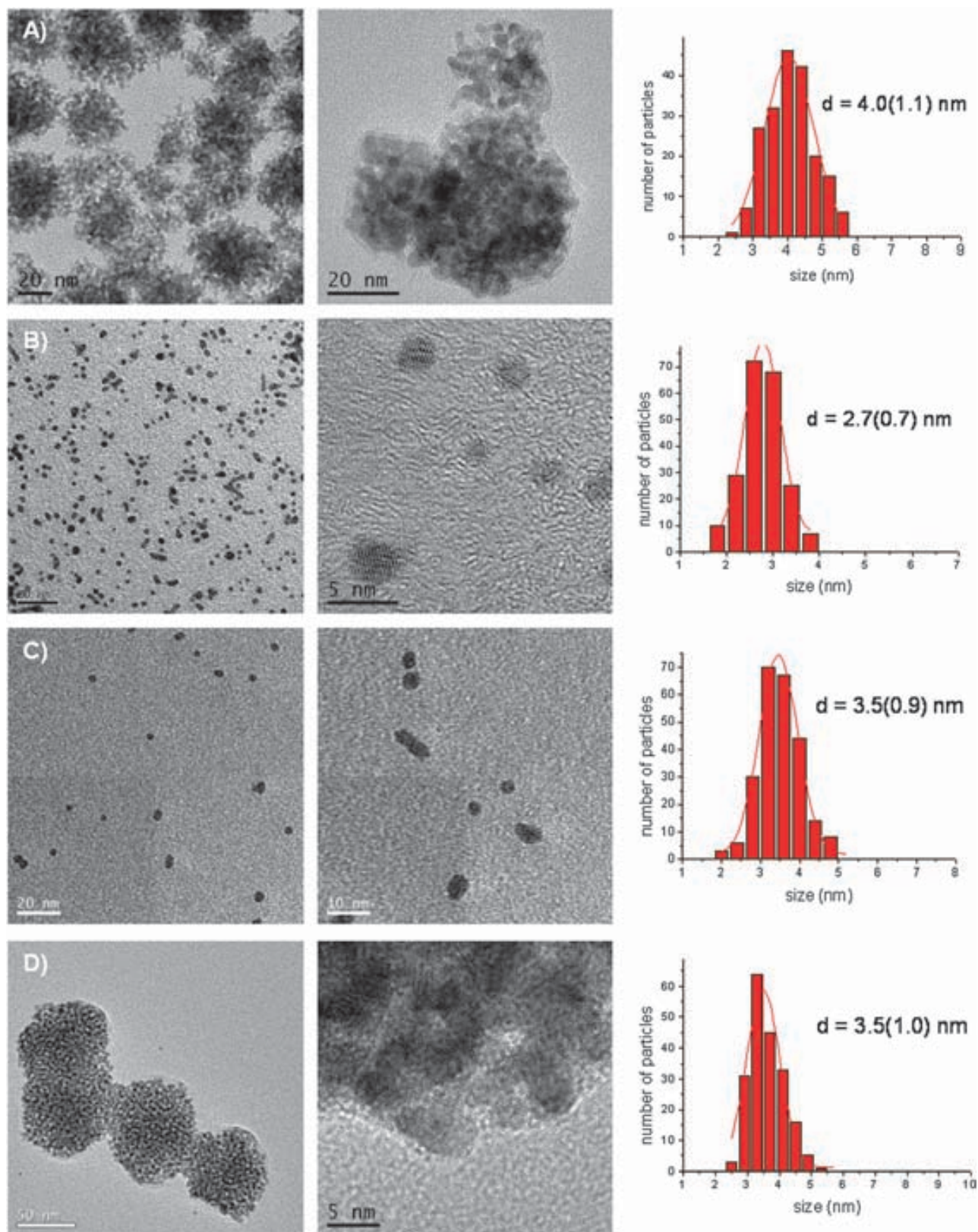


Fig. 2 HR-TEM micrographs and the corresponding size-histograms of Pd nanoparticles synthesized as following: (A) [L1]/[Pd] = 1.0; (B) [L2]/[Pd] = 1.0; (C) [L3]/[Pd] = 1.0; (D) [L4]/[Pd] = 1.0.

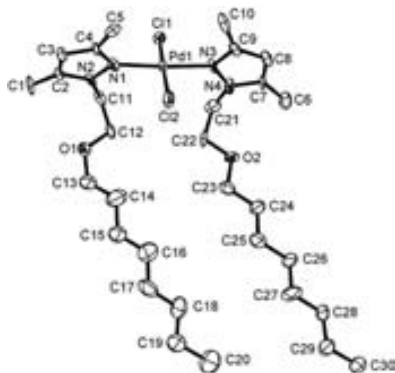


Fig. 3 ORTEP drawing of $[\text{PdCl}_2(\text{L1})_2]$ (**C1**) showing all non-hydrogen atoms and the atom numbering scheme; 50% probability amplitude displacement ellipsoids are shown. Only one of the two non-identical molecules present in the X-ray crystal structure is shown. Both of them are shown in the ESI†

C2–C4, the pyrazolic ligands **L2–L4** act as chelating N,Y-donors ($Y = \text{S}$ (**C2**), $Y = \text{N}$ (**C3**, **C4**)), forming a six-membered metallocycle (Fig. 4 and Fig. S10–S11, ESI†). In all cases (**C1–C4**), the geometry around the palladium centre is square planar with very small distortions. The distances and angles are in agreement with those reported in the literature for similar palladium compounds with a square planar geometry (Table S1, ESI†).⁸⁴

NMR data of **C1–C4** confirm that the structure of the complexes observed in the X-ray analysis is preserved in solution (NMR studies of **C1–C4**, ESI†).

Catalytic experiments

The catalytic performance of the Pd molecular complexes (**C1–C4**) and the Pd NPs (**N1–N4**) in C–C coupling reactions was investigated to evaluate the influence of the **L1–L4** ligands on both catalytic systems.

Catalytic studies with Pd molecular complexes

Palladium complexes of ligands **L1–L4** were evaluated as catalysts for the Suzuki–Miyaura reaction (Scheme 2).^{85–89}

Previously described **C1–C4** complexes on one hand and, on another hand, complexes formed *in situ* from $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ and $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ precursors in the presence of one or two molar equivalents of ligands **L1–L4** were used as catalysts. Moreover, in the case of Pd(0) complexes, DOSY NMR^{90,91} experiments were performed to corroborate the coordination of the ligand to the metal centre (Fig. S12–S13, ESI†).

4-Halogenotoluene derivatives (4-chlorotoluene, 4-bromotoluene or 4-iodotoluene) and phenylboronic acid were selected as substrates in order to differentiate the cross-coupling product from the homocoupling of two identical aryl moieties. In order to optimize the catalytic reaction conditions, the effect of the solvent, the base, and the substrate on catalyst molar ratio was studied (Table S2, ESI†). This study led to the following conditions: $t\text{BuOK}/\text{PhB}(\text{OH})_2/\text{halogenotoluene}/\text{Pd} = 5000/3125/2500/1$ with a $[\text{Pd}] = 0.1 \text{ mM}$. A mixture of DMF–water (4/1) was used since all reagents and catalysts are soluble in this media. Selected results achieved with molecular catalysts are shown in

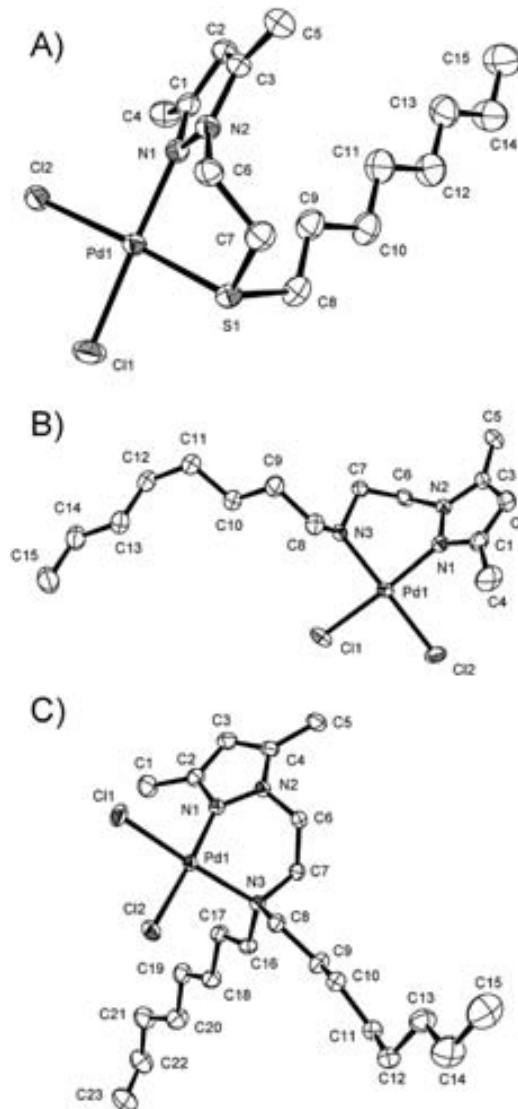
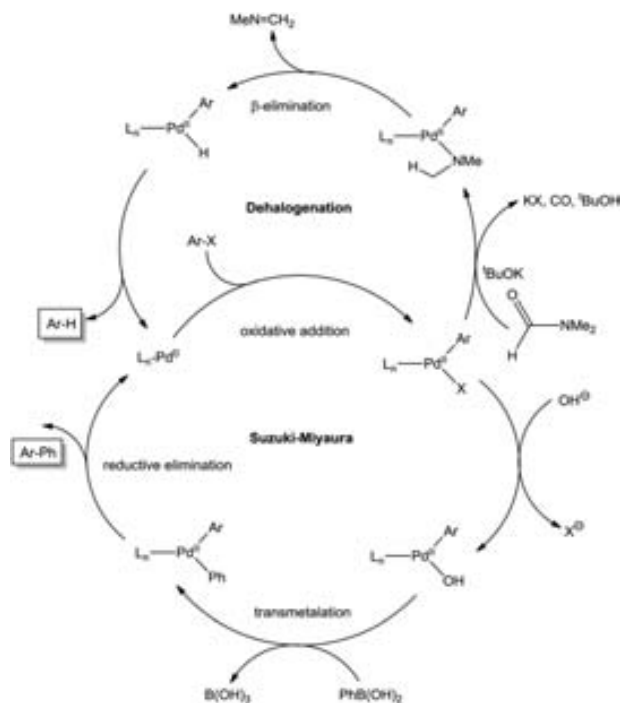


Fig. 4 ORTEP drawing of (A) $[\text{PdCl}_2(\text{L2})]$ (**C2**), (B) $[\text{PdCl}_2(\text{L3})]$ (**C3**), and (C) $[\text{PdCl}_2(\text{L4})]$ (**C4**) showing all non-hydrogen atoms and the atom numbering scheme; 50% probability amplitude displacement ellipsoids are shown. For complexes **C2** and **C3**, only one of the two non-identical molecules present in the X ray crystal structure is shown. For these complexes, both of them are shown in the ESI†

Table 2, while Table S3 in the ESI† collects the full set of performed experiments.

None of the catalysts used was able to activate 4-chlorotoluene and, as expected, 4-iodotoluene led to better conversions than 4-bromotoluene. In addition to the cross-coupled product (4-methylbiphenyl; BT), both halogenoderivatives yielded a variable amount of toluene arising from the dehalogenation of the substrates. This was the only side product observed in a significant amount. The dehalogenation of aryl halides as a side reaction of the Suzuki–Miyaura coupling has been reported before.^{92,93} In these cases, the hydrogen arises from a primary or secondary alcohol used as solvent: the alkoxide coordinates the Pd(II) ion, suffering subsequent β -elimination. This produces the palladium hydride species, which reductively eliminates with the already coordinated aryl moiety. In our



Scheme 2 Plausible catalytic cycles for the Suzuki-Miyaura coupling and dehalogenation reactions.^{44,89,93,94}

case, DMF instead of an alcohol was employed as a solvent. Nevertheless, DMF is also capable of acting as a hydrogen source, as it was recently reported⁹⁴ and illustrated in Scheme 2. Partial decomposition of DMF in basic media leads to carbon monoxide and a Pd(II) coordinated dimethylamide, which *via* β -elimination generates the palladium hydride intermediate. To corroborate the role of DMF in the catalytic cycle, we have performed an additional experiment using 1,4-dioxane and water (4 : 1) as solvents (Table S2, ESI[†]) and no toluene from the dehalogenation pathway was observed.

Interestingly, the dehalogenation was more favoured with 4-iodotoluene than with the bromo derivative. Therefore, even if the preformed **C1**–**C4** complexes presented higher conversions with iodotoluene than with bromotoluene, the chemoselectivities in the cross-coupling products were clearly higher with the latter. Overall outputs of the cross-coupling products reach values close to 50% yield both with bromo- and iodo-derivatives in the case of **C3** catalyst (Table 2, entries 3 and 13, respectively). A similar yield is achieved with **C2** and iodotoluene (Table 2, entry 2).

When the preformed catalysts **C1**–**C4** were used with 4-iodotoluene, complexes **C2** and **C3** yielded the best results in terms of turnover numbers (TON in the cross-coupling reaction equal to 1000–1200 in 6 h; Table 2 entries 2 and 3). These TON were slightly worse than those achieved with the $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ and $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ precursors without any pyrazolic ligand (TON *ca.* 1500 in 6 h; Table 2 entries 5 and 6, respectively) which were very fast catalysts, but also showed poor selectivity in the cross-coupled product (*ca.* 50%). Surprisingly, an equimolar amount of $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ and **L3** (a mixture that should lead to **C3**) rendered a better chemoselectivity (88%) than the preformed complex and an overall output comparable to that of the ligand free catalysts (Table 2, entry 7).

When 4-bromotoluene was used, conversions were low, except in the case of complex **C3** (52% conversion and TON *ca.* 1200 in 6 h; Table 2, entry 13). *In situ* catalysts prepared from ligand **L3** and Pd(II) (Table 2, entry 17) or Pd(0) (Table 2, entry 19) yielded worse results with bromotoluene than the preformed complex **C3**.

In summary, best conversions both for iodo- and bromo-toluene were achieved with molecular catalysts prepared with ligands **L2** and **L3**, likely because these ligands present the best coordinative abilities. Consequently, palladium nanoparticles **N2** and **N3**, stabilized with these two ligands were thoroughly investigated in the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction, using Pd/C as a reference nanocatalyst.

Table 2 Suzuki-Miyaura reactions with palladium molecular complexes^a

Catalyst	L ([L]/[Pd]) ^b	X = I				X = Br			
		Entry	Conv. ^c (%)	Chem. BT ^d (%)	Yield BT ^e (%)	Entry	Conv. ^c (%)	Chem. BT ^d (%)	Yield BT ^e (%)
C1		1	43	61	26	11	19	94	18
C2		2	85	57	48	12	26	84	22
C3		3	74	58	43	13	52	91	47
C4		4	48	70	34	14	25	93	23
$[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	—	5	100	58	58	15	30	82	25
$[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$	—	6	100	49	49	16	39	95	37
$[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	L3 (1/1)	7	64	88	56	17	26	80	21
$[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	L3 (2/1)	8	59	74	44	18	32	85	27
$[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$	L3 (1/1)	9	64	66	42	19	23	72	17
$[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$	L3 (2/1)	10	46	82	38	20	34	70	24

^a Reaction conditions: 1×10^{-3} mmol of Pd, 2.5 mmol of 4-halogenotoluene, 3.1 mmol of phenylboronic acid, 5.0 mmol ^tBuOK and 0.5 mmol of naphthalene as internal standard in 8.0 mL of DMF and 2.0 mL of H₂O. Temperature 100 °C. ^b Ligand and equivalents of ligand added. ^c Conversion after 6 h reaction. ^d Chemoselectivity in 4-methylbiphenyl (BT). ^e Yield of 4-methylbiphenyl (BT).

Catalytic studies with Pd nanocatalysts N1–N4

For this study nanoparticles **N1–N4**, prepared with a pyrazole ligands/Pd metal ratio equal to 1.0, were used. Nanoparticles stabilized by ligands **L2** and **L3** (**N2** and **N3**, respectively) yielded the best results, and those will be discussed here (Table 3). A complete set of results for **N1–N4** is collected in Table S4 (ESI[†]). As in the case of molecular Pd complexes, 4-chlorotoluene was not reactive with these nanoparticles. When 4-iodotoluene was used as a substrate with **N2** and **N3** catalysts (0.4 mol% of Pd), complete conversions were achieved in 6 h and the formation of the cross-coupling product, 4-methylbiphenyl (BT), was observed as the main component of the reaction, together with variable amounts of toluene (Table 3, entries 1 and 2, respectively). Pd/C (Table 3, entry 3) yielded similar chemoselectivity to **N2** and **N3** (ca. 65%), but with a significant lower conversion. With the **N3** nanocatalyst, a higher load of the substrate was tested (0.04 mol%), leading to a remarkable improvement in the reaction output (100% conversion in 6 h and 90% chemoselectivity, Table 3, entry 4).

When 4-iodotoluene was replaced by 4-bromotoluene, **N2** and **N3** nanocatalysts (0.4 mol% of Pd) lead to 4,4'-dimethylbiphenyl (TT), arising from the 4-bromotoluene homocoupling, as the only biaryl product formed. Toluene was the only side product under these conditions, with no traces of the cross-coupled product 4-methylbiphenyl (BT), Table 3, entries 8 and 9, respectively. Pd catalyzed halogenoaryl homocoupling has been investigated in recent years as an alternative to the classical Ullmann reaction that requires stoichiometric amounts of copper and harsh conditions.⁹⁵ As a consequence, both palladium complexes^{96,97} and Pd supported in different materials,⁹⁸ as well as nanoparticles,⁹⁹ have been used for this reaction. Nevertheless, none of them show enough efficiency for practical applications yet, because of the low turnover numbers achieved and the narrow substrate applicability.

Regardless of the homogenous or heterogeneous nature of the catalyst, the homocoupling of arylhalides requires a stoichiometric amount of a reductive reagent. Electropositive metals (Al, Zn, *etc.*), as well as organic reductants such as (Me₂N)₂C=C(NMe₂)₂, combined with Ni or Pd catalysts, have been used in this reaction.¹⁰⁰ Interestingly, in many cases, DMF is used as solvent for these reactions. Since it has been demonstrated that DMF, in the presence of a base, can act as a source of hydrides,⁹⁴ it is possible that this solvent works as the stoichiometric source of electrons to reduce the Pd(II) to Pd(0) in arylhalide homocoupling, *via* HX reductive elimination promoted by the base. Furthermore, a reasonable mechanism for this reaction should involve a multimetallic catalyst, such as a metallic nanoparticle surface, in order not to invoke Pd(IV) species arising from double oxidative addition of ArX to a Pd(0). In a metallic surface, two oxidative additions of ArX to two vicinal Pd(0) will lead to two Pd(II) centers. Subsequent halide to hydride conversion, by reaction with DMF, followed by two-center reductive elimination of the HX and biaryl will regenerate the Pd(0) surface.

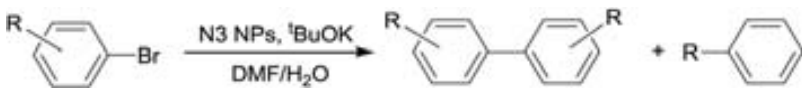
In order to confirm that the phenylboronic acid does not play any role in the homocoupling reaction, this was carried out in the absence of the boron reagent, leading in the case of **N3** to a remarkable increase in the yield of the homocoupled product (TT; 70% chemoselectivity and 110 TON in 6h, Table 3, entry 13). Interestingly, when 4-iodotoluene was used in the absence of phenylboronic acid, complete conversion of the halogeno-derivative to toluene was observed (Table 3, entries 5 and 6). A recent publication by H. Fujihara *et al.* reports that Suzuki–Miyaura coupling reactions can be catalyzed by Pd NPs at room temperature.¹⁰¹ In this context, we have carried out the homocoupling reaction of 4-bromobenzene catalyzed by **N3** at different temperatures. At 25 °C, no homocoupled product was observed,

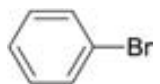
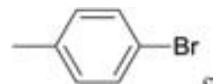
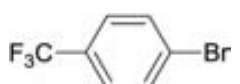
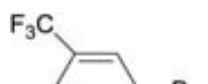
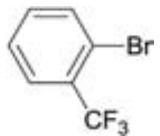
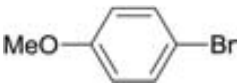
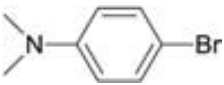
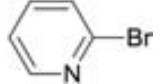
Table 3 C–C coupling catalytic reactions with **N2–N3** nanocatalysts and Pd/C^a

Cat.	[PhB(OH) ₂]/[Pd]	X = I					X = Br						
		Entry	Conv. ^b (%)	BT ^c (%)	TT ^c (%)	PhMe ^c (%)	Yield BT ^c (%)	Entry	Conv. ^b (%)	BT ^c (%)	TT ^c (%)	PhMe ^c (%)	Yield TT ^f (%)
N2	315	1	100	69	—	31	69	8	12	—	14	86	2
N3	315	2	100	61	—	39	61	9	37	—	53	47	20
Pd/C	315	3	31	65	—	35	20	10	84	17	46	37	39
N3^d	3125	4	100	90	—	10	90	11	—	—	—	—	—
N2	—	5	100	—	—	100	0	12	18	—	24	76	4
N3	—	6	100	—	—	100	0	13	64	—	70	30	45
Pd/C	—	7	100	—	1	99	0	14	83	—	41	59	34

^a Reaction conditions: 1 × 10⁻² mmol of Pd, 2.5 mmol of 4-halogenotoluene, 5.0 mmol of ^tBuOK and 0.5 mmol of naphthalene as internal standard in 8.0 mL of DMF and 2.0 mL of H₂O. Temperature 100 °C. ^b Conversion after 6 h reaction. ^c Product distribution after 6 h reaction.

^d 4-Halogenotoluene/^tBuOK/Pd = 2500/5000/1. ^e Yield of 4-methylbiphenyl (BT). ^f Yield of 4,4'-dimethylbiphenyl (TT).

Table 4 Homocoupling catalytic reactions with the **N3** nanocatalyst^a


Substrate	Entry	[Substrate]/[Pd]	Conv. ^b (%)	Sel. in biaryl product ^c (%)	TON for biaryl product ^d	Yield for biaryl product (%)
	1	250	86	52	112	45
	2	500	92	99	455	91
	3 ^e	500	23	72	93	17
	4	250	64	70	112	45
	5	500	29	46	67	13
	6	250	84	51	107	43
	7	500	49	44	108	22
	8	250	57	62	88	35
	9	500	46	61	140	28
	10	250	36	0	0	0
	11	500	21	0	0	0
	12	250	47	37	43	17
	13	500	20	41	41	8
	14	250	91	13	30	12
	15	500	90	10	45	9
	16	250	21	78	41	16
	17	500	15	71	53	11

^a Reaction conditions: 1×10^{-2} mmol of Pd atoms, 1 eq. ^tBuOK versus substrate and naphthalene as internal standard in 8.0 mL of DMF and 2.0 mL of H₂O at 100 °C. ^b Conversion after 6 h reaction. ^c Selectivity towards the biaryl product. ^d Turnover number for the biaryl product. ^e 100 equivalents of Hg added after 10 minutes of reaction.

and at 50 °C only 21% of biphenyl was obtained, whereas at 100 °C the reaction yielded 91% of biphenyl (Table 4, entry 2).

In the presence of phenylboronic acid and 4-bromotoluene, the Pd/C catalyst (Table 3, entry 10) yielded a mixture of the cross-coupled product (BT; 17%) together with the homocoupling one (TT; 46%) and toluene (PhMe; 37%). In the absence of boronic acid (Table 3, entry 14), a fair conversion was achieved with this catalyst, but toluene was this time the major reaction product (59%). Therefore, **N3** nanoparticles show better selectivity towards the homocoupling reaction than the Pd/C catalyst. The homocoupling reaction of 4-bromotoluene catalyzed by the molecular complex **C3** in the absence of phenylboronic acid has also been tested but no homocoupled product was observed.

A study of the substrate scope of **N3** nanoparticles in the homocoupling reaction was then undertaken. Working at 0.4 and 0.2 mol% Pd, **N3** was used with different substituted bromoarene derivatives (Table 4). The results indicate that conversions and selectivities towards the homocoupled product were not improved when the substrate concentration was doubled, except in the case of bromobenzene, for which the turnover number increased four times, since complete selectivity was achieved at 0.2 mol% Pd (Table 4, entry 2), while at 0.4 mol% it was only 52% (Table 4, entry 1). Except for 4-bromotoluene and 3,5-bis(trifluoromethyl)bromobenzene (Table 4, entries 4/5 and 8/9, respectively) for which the TON decreases and increases *ca.* 50%, respectively, for the rest of substrates the TON of the homocoupling reaction after 6 h did not

significantly change with the increase of substrate concentration, roughly suggesting a zero order dependence on the substrate concentration. Furthermore, the reaction output showed to be very sensitive to the nature and position of the substituents of the bromoarene. As a general trend, substitutions in the aryl ring reduced the TON, since bromobenzene yielded the best result, suggesting that the reaction is very sensitive to steric constraints of the substituents. This can be attributed to an initial interaction between the phenyl ring of the bromoderivative and the surface of the Pd nanoparticle that leads to C–Br bond activation (oxidative addition step). Therefore, any substituent, even at the *para* position, would have a negative effect. For similar steric hindrance, electron withdrawing groups, such as CF₃, led to better results than the electron donating ones, but the sterically hindered *ortho*-bromotrifluoromethylbenzene did not produce the homocoupled product (Table 4, entries 10 and 11). 2-Bromopyridine showed a fair selectivity in the homocoupled product, but conversions were low (Table 4, entries 16 and 17).

In order to determine the nature of the active catalytic species (molecular complex formed from the nanocatalyst or Pd NPs) in the homocoupling reaction, a mercury poisoning test was carried out (Table 4, entry 3).¹⁰² Specifically, 100 equivalents of Hg were added to the homocoupling of bromobenzene with N3 10 min after the addition of the catalyst (0.2 mol% Pd). At this point, the conversion was 23%. After 6 h, the conversion remained at 23%, in contrast to the yield observed for the same reaction performed without mercury addition (92% conversion, Table 4, entry 2). These data are most consistent with Pd NPs being the active species in the catalytic reaction.

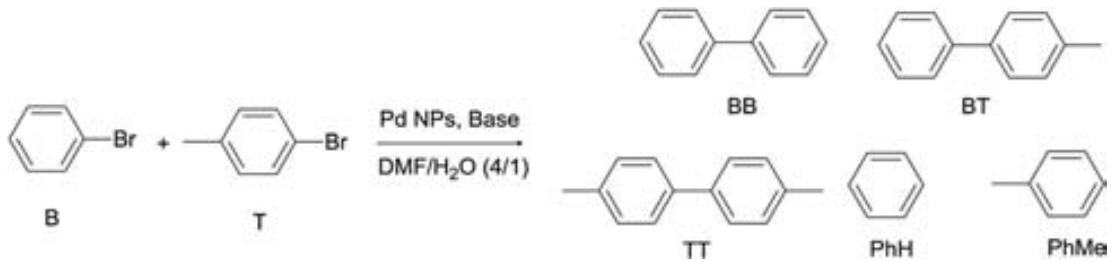
The Hg poisoning test was also performed with molecular complexes. Specifically, we carried out the Suzuki–Miyaura reaction between bromobenzene and phenylboronic acid catalyzed by C3. After 10 minutes, an aliquot of the reaction was taken and analyzed by GC (12% of conversion). Then, 100 equivalents of

Hg were added and the reaction was stopped after a total time of 6 hours. At this point, the conversion increased to 72%, hinting that C3 acts as a real molecular catalyst.

In order to gain further insight into the mechanism of the homocoupling reaction catalyzed by nanoparticles, the reaction was carried out with equimolar amounts of 4-bromotoluene and bromobenzene in the absence of phenylboronic acid. Results are summarized in Table 5. In all cases, the three expected coupling products were obtained, namely biphenyl (BB), 4-methylbiphenyl (BT) and 4,4'-dimethylbiphenyl (TT), as well as the dehalogenation products (benzene and toluene). Also in this case, N3 nanoparticles yielded the best conversion (Table 5, entry 3). Interestingly, although bromobenzene disappeared from 1.1 to 1.7 times faster than bromotoluene, similar proportions of dehalogenation products (toluene and benzene) were observed. This indicates that the formation of the arene from the metal-aryl intermediate is probably faster for the tolyl fragment than for the phenyl one. Furthermore, the distribution of homocoupling products shows higher proportion of products containing the phenyl than tolyl fragment moieties, suggesting a faster reductive elimination step from the metal surface for the phenyl group in the homocoupling reaction. In summary, both the oxidative addition of the haloderivative and the reductive elimination of the metal-aryl fragment leading to the homocoupling product seem to favour bromobenzene over bromotoluene. However the latter seems to be faster in the dehalogenation process.

In conclusion, three different catalytic reactions have been observed depending on the catalytic system (Scheme 3). The Suzuki–Miyaura reaction takes place with Pd molecular complexes containing L1–L4. The same reaction is also seen with Pd NPs stabilized with these ligands but only when 4-iodotoluene is used as the substrate (Scheme 3A). A secondary reaction, the dehalogenation of the substrate, is always observed (Scheme 3B). Finally, the C–C homocoupling between two

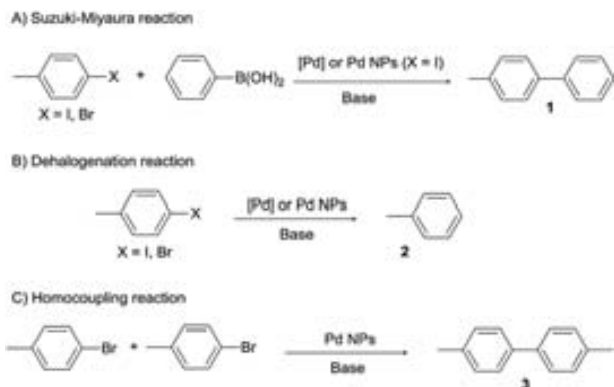
Table 5 Cross-coupling catalytic reactions with N1–N4 nanocatalysts^a



Catalyst	Entry	Conv. B ^b (%)	Conv. T ^c (%)	% Homocoupling ^d (%BB, %BT, %TT)	% Dehalogenation ^e (%PhH, %PhMe)
N1	1	22	13	36 (44, 42, 14)	64 (52, 48)
N2	2	18	17	35 (31, 43, 26)	65 (48, 52)
N3	3	61	38	49 (43, 41, 16)	51 (49, 51)
N4	4	17	11	13 (46, 38, 16)	87 (57, 43)
Pd/C	5	21	15	50 (38, 46, 16)	50 (54, 46)

^a Reaction conditions: 1×10^{-2} mmol of Pd atoms, 1.3 mmol of 4-bromotoluene, 1.3 mmol of bromobenzene, 5.0 mmol of ^tBuOK, 0.5 mmol of naphthalene as internal standard, 8.0 mL of DMF, 2.0 mL of H₂O, 100 °C, 6 h. BB = biphenyl; BT = 4-methylbiphenyl; TT = 4,4'-dimethylbiphenyl.

^b Conversion of benzene after 6 h reaction. ^c Conversion of toluene after 6 h reaction. ^d Selectivity towards homocoupling products (product distribution). ^e Selectivity towards dehalogenation products (product distribution).



Scheme 3 Catalytic reactions.

molecules of bromoarenes is observed with colloidal catalysts N1–N4 (Scheme 3C).

The different chemoselectivity observed for the reaction with bromoarenes between the molecular and colloidal systems points out the heterogeneous nature of the catalytic species when using pyrazole-stabilized Pd NPs. To confirm this hypothesis, C–C coupling reactions using $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ with or without free pyrazolic ligands as catalysts (the most similar species to those that could be obtained from the leaching of molecular complexes from the Pd NPs) were also performed. Under these conditions, these catalysts, as well as the rest of the molecular catalytic systems (C1–C4), did not produce any trace of the homocoupling product (Table 2, entries 6, 9, 10, 16, 19 and 20).

Experimental section

General procedure and reagents

All manipulations were carried out under an argon atmosphere using a standard Schlenk tube or a Fischer–Porter reactor and vacuum line techniques, or in a glove-box. $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ was purchased from Strem Chemicals, palladium on activated carbon, 10% Pd (Pd/C), was purchased from Sigma-Aldrich and $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ was prepared as described in the literature.¹⁰³ Ligand L4 and complex C4⁷⁸ were synthesized following methodologies previously described. Solvents were purchased from SDS and dried through a purification machine (MBraun MB SPS-800) or distilled prior to use: THF, diethyl ether and *n*-hexane over sodium/benzophenone, and pentane and dichloromethane over calcium hydride.

Elemental analyses (C, H, and N) were carried out by the staff of Chemical Analyses Service of the *Universitat Autònoma de Barcelona* on a Eurovector 3011 instrument. Infrared spectra were run on a Perkin Elmer FT spectrophotometer, series 2000 cm^{-1} as KBr pellets or polyethylene films in the range of 4000–150 cm^{-1} . ^1H NMR, ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR, HSQC, COSY, DOSY and NOESY spectra were recorded on a Bruker AVANCE360 NMR spectrometer in CDCl_3 solutions at room temperature. All chemical shift values (δ) are given in ppm. Electrospray mass spectra were obtained using an Esquire 3000 ion trap mass spectrometer from Bruker Daltonics.

Specimens for TEM/HR-TEM and SEM-FEG analyses were prepared by slow evaporation of a drop of crude colloidal solution deposited under argon onto holey carbon-covered copper grids. TEM/HR-TEM analyses were performed at *Servei Microscopia de la UAB* using a JEOL JEM 2010 electron microscope working at 200 kV with a resolution point of 2.5 Å. SEM-FEG analyses were performed at the “*Service Commun de Microscopie Electronique de l’Université Paul Sabatier*” using a MEB JSM6700F microscope. The size distributions were determined *via* manual analysis of enlarged micrographs by measuring *ca.* 200 particles on a given grid to obtain a statistical size distribution and a mean diameter.

Data collection for WAXS was performed at the CEMES-CNRS (Toulouse) on small amounts of powder. All samples were sealed in 1 mm diameter Lindemann glass capillaries. The measurements of the X-ray intensity scattered by the samples irradiated with graphite monochromatized $\text{MoK}\alpha$ (0.071069 nm) radiation were performed using a dedicated two-axis diffractometer. Measurement time was 15 h for each sample. Scattering data were corrected for polarization and absorption effects, then normalized to one Pd atom and Fourier transformed to obtain the RDFs. To make comparisons with the crystalline structure in real space, a model was generated from bulk Pd parameters. The classic Debye’s function was then used to compute intensity values subsequently Fourier transformed under the same conditions as the experimental ones.

Synthesis and characterization of the ligands

3,5-Dimethyl-1-[2-(octyloxy)ethyl]-1H-pyrazole (L1). A suspension of 1.08 g of sodium hydride (60%, 27.0 mmol) in 5 mL of dry tetrahydrofuran was added to a solution of 2.00 g (14.3 mmol) of 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole⁷⁹ and 2.5 mL (14.1 mmol) of 1-bromooctane in 25 mL of tetrahydrofuran. The solution was stirred under reflux for 12 h. After cooling to room temperature, 10 mL of water were added dropwise to destroy the excess NaH. The solution pH was neutralized with diluted HCl. The solvents were then evaporated under reduced pressure. Then, 25 mL of dichloromethane were added and the insoluble NaBr was filtered off. The solvent was evaporated and the desired product was purified by chromatography (silica gel 60 Å) using ethyl acetate as the eluent. The product was obtained as pale yellow oil.

L1. Yield: 36% (1.3 g). Anal. calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$: C, 71.38; H, 11.18; N, 11.10. Found: C, 71.50; H, 11.56; N, 11.09%. MS m/z (%) = 275.1 (100%) $[\text{L1} + \text{Na}]^+$. IR (KBr, cm^{-1}): 2924, 2855 $[\nu(\text{C-H})_{\text{al}}]$, 1554 $[\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})]_{\text{ar}}$, 1461 $[\delta(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N})]_{\text{ar}}$, 1115 $[\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})]$, 773 $[\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}]$. ^1H NMR (CDCl_3 solution, 360 MHz, 298 K) δ : 5.76 (s, 1H, $\text{CH}(\text{pz})$), 4.12 (t, 2H, $^3J = 5.8$ Hz, $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.72 (t, 2H, $^3J = 5.8$ Hz, $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.34 (t, 2H, $^3J = 6.6$ Hz, $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 2.24 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{pz})$), 2.21 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{pz})$), 1.48 (br, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 1.24 (br, 10H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 0.87 (t, 3H, $^3J = 7.2$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 solution, 91 MHz, 298 K) δ : 147.6 (pz-C), 140.1 (pz-C), 104.9 ($\text{CH}(\text{pz})$), 71.6 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 70.0 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$),

48.8 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 32.0–26.1 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 14.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 13.6, 11.3 ($\text{CH}_3(\text{pz})$) ppm.

3,5-Dimethyl-1-[2-(octylthio)ethyl]-1H-pyrazole (L2). 2.8 mL of 1-mercaptooctane (98.5%, 15.9 mmol) were added to a mixture of 5.18 g of 2-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)ethyl-4-methylbenzenesulfonate⁷⁹ (17.6 mmol) and 0.79 g of sodium hydroxide (97%, 19.2 mmol) in 25 mL of distilled water. Then, the mixture was refluxed for 8 hours. After cooling to room temperature, the reaction mixture was extracted with CH_2Cl_2 (3×25 mL). The collected organic layers were dried with anhydrous sodium sulphate and removed *in vacuo* to give a brown oil that was purified by chromatography (silica gel 60 Å) using ethyl acetate as the eluent. The product was obtained as pale yellow oil.

L2. Yield: 49% (2.1 g). Anal. calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}$: C, 67.11; H, 10.51; N, 10.43. Found: C, 66.82; H, 10.93; N, 10.34%. MS *m/z* (%) = 291.1 (100%) [$\text{L2} + \text{Na}$]⁺. IR (KBr, cm^{-1}): 2924, 2855 [$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$], 1555 [$\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$], 1462 [$\delta(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$], 1030 [$\nu(\text{C-O-C})$], 775 [$\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$]. ¹H NMR (CDCl_3 solution, 360 MHz, 298 K) δ : 5.78 (s, 1H, $\text{CH}(\text{pz})$), 4.13 (t, 2H, $^3J = 7.2$ Hz, $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2.90 (t, 2H, $^3J = 7.2$ Hz, $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2.40 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz, $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2$), 2.26 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{pz})$), 2.21 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{pz})$), 1.53 (q, 2H, $^3J = 7.5$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 1.25 (br, 10H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 0.87 (t, 3H, $^3J = 7.1$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), ppm. ¹³C{¹H} NMR (CDCl_3 solution, 91 MHz, 298 K) δ : 147.6 (pz-C), 139.2 (pz-C), 105.0 ($\text{CH}(\text{pz})$), 48.9 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2$), 32.5 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2$), 32.3 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2$), 31.9–22.8 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 14.2 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 13.5, 11.3 ($\text{CH}_3(\text{pz})$) ppm.

3,5-Dimethyl-1-[2-(octylamino)ethyl]-1H-pyrazole (L3). A mixture of 2.00 g of 2-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)ethyl-4-methylbenzenesulfonate (6.8 mmol) and 1.62 g of sodium hydroxide (97%, 39.3 mmol) and 7.4 mL of 1-octylamine (99%, 44.3 mmol) was refluxed for 24 hours in 80 mL of distilled water : tetrahydrofuran (1 : 1). After cooling to room temperature, the solvent was partially removed *in vacuo* until 25 mL remained. Then, the mixture was extracted with CH_2Cl_2 (3×25 mL). The collected organic layers were dried with anhydrous sodium sulphate and removed *in vacuo* to give a brown oil that was purified by chromatography (silica gel 60 Å) using ethyl acetate : absolute ethanol (4 : 1) as the eluent. The product was obtained as pale yellow oil.

L3. Yield: 41% (0.7 g). Anal. calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}_3$: C, 71.66; H, 11.63; N, 16.71. Found: C, 71.44; H, 11.58; N, 16.26%. MS *m/z* (%) = 252.1 (100%) [$\text{L3} + \text{H}$]⁺. IR (KBr, cm^{-1}): 3303 [$\nu(\text{N-H})$], 2923, 2853 [$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$], 1552 [$\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$], 1460 [$\delta(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$], 1126 [$\nu(\text{C-O-C})$], 773 [$\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$]. ¹H NMR (CDCl_3 solution, 360 MHz, 298 K) δ : 5.77 (s, 1H, $\text{CH}(\text{pz})$), 4.76 (t, 2H, $^3J = 6.3$ Hz, $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 3.01 (t, 2H, $^3J = 6.3$ Hz, $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 2.60 (t, 2H, $^3J = 7.4$ Hz, $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2$), 2.23 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{pz})$), 2.20 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{pz})$), 1.83 (br, 1H, NH), 1.46 (br, 2H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 1.25 (br, 10H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 0.87 (t, 3H, $^3J = 7.1$ Hz, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), ppm. ¹³C{¹H} NMR (CDCl_3 solution, 91 MHz, 298 K) δ : 147.7 (pz-C), 139.3 (pz-C), 105.0 ($\text{CH}(\text{pz})$), 49.8 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2$), 49.6 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2$), 48.3

($\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2$), 32.0–22.4 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 14.3 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 13.6, 11.2 ($\text{CH}_3(\text{pz})$) ppm.

Synthesis and characterization of complexes [PdCl₂(L)] (L = L1 (C1); L = L2 (C2); L = L3 (C3)). A CH_2Cl_2 solution (10 mL) of the corresponding ligand (0.096 g, 0.38 mmol for L1; 0.051 g, 0.19 mmol for L2; 0.048 g, 0.19 mmol for L3) was added to a solution of 0.050 g (0.19 mmol) of $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ in 10 mL of CH_2Cl_2 . The solution was kept under vigorous stirring for 24 hours. Then, the solvent volume was reduced to 5 mL and dry hexane was added dropwise to induce precipitation. Once the precipitate had formed, it was filtered off, washed twice with 5 mL of dry hexane and dried under vacuum. The complexes were obtained as yellow-orange solids.

C1. Yield: 93% (0.12 g). Anal. calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}$: C, 52.82; H, 8.27; N, 8.21. Found: C, 52.58; H, 8.15; N, 8.01%. MS *m/z* (%) = 647.3 (100%) [$\text{C1} - \text{Cl}$]⁺. IR (KBr, cm^{-1}): 2917, 2854 [$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$], 1556 [$\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$], 1469 [$\delta(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$], 1124 [$\nu(\text{C-O-C})$], 811 [$\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$]. ¹H NMR (CDCl_3 solution, 360 MHz, 298 K) δ : 5.86 (s, 2H, $\text{CH}(\text{pz})$), 4.99 (t, 2.4H, $^3J = 5.5$ Hz, $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ *syn/anti*), 4.92 (t, 1.6H, $^3J = 5.5$ Hz, $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ *syn/anti*), 4.38 (t, 2.4H, $^3J = 5.5$ Hz, $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ *syn/anti*), 4.29 (t, 1.6H, $^3J = 5.5$ Hz, $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ *syn/anti*), 3.41 (t, 4H, $^3J = 6.6$ Hz, $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 2.87, 2.78, 2.31 (s, 12H, $\text{CH}_3(\text{pz})$ *syn/anti*), 1.51 (br, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 1.24 (br, 20H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 0.88 (t, 3H, $^3J = 7.1$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), ppm. ¹³C{¹H} NMR (CDCl_3 solution, 91 MHz, 298 K) δ : 150.2, 149.7, 144.7, 144.5 (pz-C), 107.6, 107.5 ($\text{CH}(\text{pz})$), 71.8 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 69.3 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 50.2 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 32.0–22.8 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 14.3 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 15.0, 12.2 ($\text{CH}_3(\text{pz})$) ppm.

C2. Yield: 90% (0.076 g). Anal. calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PdS}$: C, 40.41; H, 6.33; N, 6.28. Found: C, 39.98; H, 6.20; N, 6.16%. MS *m/z* (%) = 373.1 (100%) [$\text{C2} - \text{HCl} - \text{Cl}$]⁺. IR (KBr, cm^{-1}): 2924, 2853 [$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$], 1554 [$\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$], 1466 [$\delta(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$], 1038 [$\nu(\text{C-O-C})$], 790 [$\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$]. ¹H NMR (CDCl_3 solution, 360 MHz, 223 K) δ : 6.01 (s, 1H, $\text{CH}(\text{pz})$), 5.20, 4.71 (2 br, 1H each, $\text{N}_{\text{pz}}\text{CHHCH}_2\text{S}$), 3.48, 3.13 (2 br, 1H each, $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CHHS}$), 2.62 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{pz})$), 2.49, 2.13 (2 br, 1H each, $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2$), 2.36 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{pz})$), 1.85 (br, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 1.21 (br, 10H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 0.85 (br, 3H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$) ppm. ¹³C{¹H} NMR (CDCl_3 solution, 91 MHz, 298 K) δ : 152.9 (pz-C), 143.0 (pz-C), 108.9 ($\text{CH}(\text{pz})$), 49.9 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2$), 40.1 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2$), 34.8 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2$), 31.8–22.7 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 15.4 ($\text{CH}_3(\text{pz})$), 14.2 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 12.4 ($\text{CH}_3(\text{pz})$) ppm.

C3. Yield: 91% (0.074 g). Anal. calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Pd} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: C, 41.16; H, 6.91; N, 9.60. Found: C, 40.94; H, 6.73; N, 9.40. MS *m/z* (%) = 426.1 (100%) [$\text{C3} - \text{Cl} + \text{CH}_3\text{OH}$]⁺; 356.2 (30%) [$\text{C3} - \text{HCl} - \text{Cl}$]⁺. IR (KBr, cm^{-1}): 3157 [$\nu(\text{N-H})$], 2926, 2855 [$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$], 1555 [$\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$], 1469 [$\delta(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$], 1149 [$\nu(\text{C-O-C})$], 786 [$\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$]. ¹H NMR (CDCl_3 solution, 360 MHz, 298 K) δ : 5.92 (s, 1H, $\text{CH}(\text{pz})$), 5.70, 4.32 (2 br, 1H each, $\text{N}_{\text{pz}}\text{CHHCH}_2\text{NH}$), 3.51, 2.76 (2 br, 1H each, $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CHHNH}$), 2.61 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{pz})$), 2.28 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{pz})$), 1.96 (br, 2H, $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2$), 1.59 (br, 2H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 1.47 (br, 1H, NH), 1.25 (br, 10H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 0.87

(t, 3H, $^3J = 7.1$ Hz, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$) ppm. ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 solution, 91 MHz, 298 K) δ : 152.8 (pz-C), 142.0 (pz-C), 108.2 (CH(pz)), 55.3 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2$), 50.1 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2$), 49.3 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2$), 31.9–22.8 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 15.1 ($\text{CH}_3(\text{pz})$), 14.2 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 11.9 ($\text{CH}_3(\text{pz})$) ppm.

Synthesis of Pd/L nanoparticles. The procedure for the preparation of palladium nanoparticles is hereafter illustrated through the case of $[\text{L1}]/[\text{Pd}] = 1.0$ (Table 1, Fig. 2a and Scheme 1). The procedure was similar for all other samples.

150 mg of $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (0.16 mmol) and the chosen quantity of **L1** (41 mg for $[\text{L1}]/[\text{Pd}] = 1.0$) were dissolved in a Fischer-Porter reactor in THF (150 mL) under argon and vigorous stirring at 196 K. The mixture was pressurized under 3 bar of dihydrogen and left at room temperature. The colour of the solution turned after 1 h from purple to black. The hydrogen pressure and the temperature were maintained for 20 h. After that period of time, the colloidal solution was black and homogeneous. The hydrogen was evacuated and a drop of the crude colloidal solution was deposited under argon on a holey carbon covered copper grid using a paper filter under the grid for TEM and SEM analyses. Then, the colloidal solution was concentrated to ca. 5 mL. Addition of cold pentane (20 mL) allowed the precipitation of the particles as a black solid which was washed with pentane (3×20 mL) and dried under reduced pressure. The filtrated pentane from NPs precipitation was slightly yellow, showing dba elimination. This was corroborated by ^1H -NMR experiments of the dried pentane solution.

Crystal structure determination of C1–C4. Data of compounds **C2–C4** were collected at low temperature (180 K) on a Bruker Kappa Apex II diffractometer using graphite-monochromated Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) and equipped with an Oxford Cryosystems Cryostream Cooler Device. Data of **C1** were collected at low temperature (180 K) on a Gemini Agilent diffractometer using a graphite-monochromated Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) and equipped with an Oxford Instrument Cooler Device. Crystallographic data for **C1–C4** can be gathered from Table S5 (ESI †).

The structures have been solved by direct methods using SIR92,¹⁰⁴ and refined by means of least-squares procedures on a F^2 with the aid of the program SHELXL97¹⁰⁵ included in the software package WinGX version 1.63.¹⁰⁶ The atomic scattering factors were taken from International Tables for X-ray Crystallography.^{107,108} All hydrogen atoms were placed geometrically, and refined by using a riding model.

All non-hydrogen atoms were anisotropically refined, and in the last cycles of refinement a weighting scheme was used, where weights are calculated from the following formula: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

CCDC reference numbers 836431 (**C1**), 836430 (**C2**), 836429, (**C3**) and 836432 (**C4**). †

Catalytic experiments. The quantification of the catalytic reactions was carried out on a HP5890 Hewlett Packard gas chromatograph equipped with a FID detector and a HP-5 column (5% diphenylpolysiloxane and 95% dimethylpolysiloxane).

The products obtained from the catalytic reactions were identified using a G1800A Hewlett Packard gas chromatograph

with an electron impact ionization detector and a HP-5 column (5% diphenylpolysiloxane and 95% dimethylpolysiloxane). The mass spectra of the catalytic products are in agreement with those published in the literature.^{109–112}

Suzuki–Miyaura reactions. In a two-neck round-bottom flask fitted with a reflux condenser and septum, 4-halogenotoluene (2.5 mmol), phenylboronic acid (3.125 mmol), $^t\text{BuOK}$ (5.0 mmol), and naphthalene (0.5 mmol) as internal standard were dissolved in $\text{DMF-H}_2\text{O}$ (10 mL, 8/2). Next, the palladium organometallic complex (1×10^{-3} mmol) with the appropriate quantity of ligand **L1–L4** or palladium nanoparticles (1×10^{-2} mmol of Pd atoms) were added. The solution was stirred vigorously and heated at 100 °C for 6 h under nitrogen. Then, the reaction crude was cooled to room temperature and the products were extracted with a mixture of diethyl ether–water (20 mL, 1/1). The organic phase was analyzed by GC and GC-MS.

Homocoupling and cross-coupling reactions. In a two-neck round-bottom flask fitted with a reflux condenser and septum, 4-halogenotoluene (2.5 mmol) or 4-bromotoluene (1.25 mmol) and bromobenzene (1.25 mmol), $^t\text{BuOK}$ (5.0 mmol) and naphthalene (0.5 mmol) as internal standard were dissolved in $\text{DMF-H}_2\text{O}$ (10 mL, 8/2). Next, the palladium nanoparticles (1×10^{-2} mmol of Pd atoms) were added. The solution was stirred vigorously and heated at 100 °C for 6 h under nitrogen. Then, the reaction crude was cooled to room temperature and the products were extracted with a mixture of diethyl ether–water (20 mL, 1/1). The organic phase was analyzed by GC and GC-MS.

Conclusions

A new family of hybrid pyrazole derived ligands containing alkylether, alkylthioether or alkylamino moieties has been successfully used to prepare Pd(II) coordination compounds and Pd NPs which were fully characterized. These two types of species display highly differentiated catalytic behaviour in C–C coupling reactions. Both in Suzuki–Miyaura and homocoupling reactions, best results were obtained with homogeneous and heterogeneous catalysts containing **L2** and **L3** ligands. This is probably due to the improved coordinative properties of these ligands compared to **L1** and **L4**.

In all cases, the dehalogenation of the substrate was also observed in addition to the C–C coupling reaction. In particular, when 4-iodotoluene was used as the substrate with **N2** or **N3** nanoparticles, in the absence of phenylboronic acid, the dehalogenation product was obtained in quantitative yield.

Interestingly, Pd complexes catalyze typical Suzuki–Miyaura reactions, whereas Pd NPs lead either to Suzuki–Miyaura or C–C homocoupling reactions depending on the substrate (iodo or bromo derivatives, respectively). These results point out that Pd-hybrid pyrazole molecular or colloidal species can drive the selectivity of the reaction to the cross-coupling, the homocoupling or the dehalogenation product with the appropriate choice of the catalyst.

The fact that the chemoselectivity of the reaction depends on the molecular or colloidal nature of the catalyst strongly

suggests that the homocoupling reaction takes place on the surface of our heterogeneous systems. Indeed, the leaching of molecular species from the surface of the NPs to form homogeneous catalysis could produce lower activity than a genuine molecular catalyst at the same total Pd concentration. However the reaction selectivity towards the C–C heterocoupled or homocoupled products must remain identical in both systems, if the colloidal metal would act as a simple molecular catalysts reservoir.

Acknowledgements

This work has been supported by the project CTQ2011-26440 by the *Ministerio de Educación y Cultura* of Spain and MERQUINSA. F.G.V. and D.P. also acknowledge the *Universitat Autònoma de Barcelona* for their pre-doctoral grants. The authors thank the Microscopy Service of the *Universitat Autònoma de Barcelona* for technical assistance with TEM and HR-TEM. CNRS is also thanked through the LTPMM-LEA 368 action.

Notes and references

- 1 T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jaeckel, T. A. Klar and J. Feldmann, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1805–1825.
- 2 C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas and P. P. Edwards, *Chem.-Eur. J.*, 2002, **8**, 28–35.
- 3 A. Roucoux, J. Schulz and H. Patin, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3757–3778.
- 4 K. Philippot and B. Chaudret, *C. R. Chim.*, 2003, **6**, 1019–1034.
- 5 J. Cox, *Chem. Br.*, 2003, 21–25.
- 6 D. L. Feldheim and C. A. Foss Jr., in *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications*, Marcel Dekker Inc., New York, 2002.
- 7 D. Astruc, in *Nanoparticles and catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- 8 J. E. Millstone, S. Park, K. L. Shuford, L. Qin, G. C. Schatz and C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 5312–5313.
- 9 N. C. Bigall, A.-K. Herrmann, M. Vogel, M. Rose, P. Simon, W. Carrillo-Cabrera, D. Dorfs, S. Kaskel, N. Gaponik and A. Eychmueller, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 9731–9734.
- 10 W. Hasan, C. L. Stender, M. H. Lee, C. L. Nehl, J. Lee and W. O. Teri, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 1555–1558.
- 11 D. Astruc, F. Lu and J. R. Aranzaes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 7852–7872.
- 12 H. Chen, Y. Wang and S. Dong, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 10587–10593.
- 13 C. Wang, H. Daimon, Y. Lee, J. Kim and S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 6974–6975.
- 14 X. Huang and N. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 4602–4603.
- 15 C. Li, R. Sato, M. Kanehara, H. Zeng, Y. Bando and T. Teranishi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 6883–6887.
- 16 B. Chaudret and K. Philippot, *Oil Gas Sci. Technol.*, 2007, **62**, 799–817.
- 17 N. T. K. Thanh and L. A. Green, *Nano Today*, 2010, **5**, 213–230.
- 18 R. Narayanan, *Molecules*, 2010, **15**, 2124–2138.
- 19 N. R. Shiju and N. V. V. Guliants, *Appl. Catal., A*, 2009, **356**, 1–17.
- 20 S. Kidambi, J. Dai, J. Li and M. L. Bruening, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 2658–2659.
- 21 R. W. J. Scott, A. K. Dartye and R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3708–3709.
- 22 S. K. Basiruddin, A. Saha, N. Pradhan and N. R. Jana, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 11009–11017.
- 23 D. R. Baer, D. J. Gaspar, P. Nachimuthu, S. D. Techane and D. G. Castner, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, **396**, 983–1002.
- 24 R. Narayanan and M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8340–8347.
- 25 A. M. Doyle, S. K. Shaikhutdinov, S. D. Jackson and H.-J. Freund, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 5240–5243.
- 26 D. Astruc, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 1884–1894.
- 27 M. Jahjah, Y. Kihn, E. Teuma and M. Gómez, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2010, **332**, 106–112.
- 28 J. A. Widegren, M. A. Bennett and R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 10301–10310.
- 29 J. A. Widegren and R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **198**, 317–341.
- 30 A. Kolmakov, X. Chen and M. Moskovits, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2008, **8**, 111–121.
- 31 B. J. Horstein, J. D. Aiken III and R. G. Finke, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 1625–1638.
- 32 F. Diederich and P. J. Stang, in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- 33 K. Ferré-Filmon, L. Delaude, A. Demonceau and A. F. Noels, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 2323–2336.
- 34 F. Lu, J. Ruiz-Aranzaes and D. Astruc, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 7399–7404.
- 35 D. Astruc, C. Ornelas, A. K. Diallo and J. Ruiz, *Molecules*, 2010, **15**, 4947–4960.
- 36 N. Kim, M. S. Kwon, C. M. Park and J. Park, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 7057–7059.
- 37 D. B. Dell'Amico, L. Labella, F. Marchetti and S. Samaritani, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 635–645.
- 38 S. Jansat, J. Durand, I. Favier, F. Malbosc, C. Pradel, E. Teuma and M. Gómez, *ChemCatChem*, 2009, **1**, 244–246.
- 39 L. Rodríguez-Pérez, C. Pradel, P. Serp, M. Gómez and E. Teuma, *ChemCatChem*, 2011, **3**, 749–754.
- 40 J. Liu, F. He, T. M. Gunn, D. Zhao and C. B. Roberts, *Langmuir*, 2009, **25**, 7116–7128.
- 41 M. Studer, H.-U. Blaser and C. Exner, *Adv. Synth. Catal.*, 2003, **345**, 45–65.
- 42 U. Heiz and U. Landman, in *Nanocatalysis*, Springer, Berlin, 2007.
- 43 B. F. G. Johnson, *Top. Catal.*, 2003, **24**, 147–159.
- 44 N. T. S. Phan, M. van der Sluys and C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 609–679.
- 45 A. Suzuki, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 6722–6737.
- 46 V. Polshettiwar, A. Decottignies, C. Len and A. Fihri, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 502–522.

- 47 J. Hassan, M. Sevignon, C. Gozzi, E. Schulz and M. Lemaire, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 1359–1470.
- 48 A. N. Cammidge and K. V. L. Crépy, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 4377–4386.
- 49 K. Mikami, T. Miyamoto and M. Hatano, *Chem. Commun.*, 2004, 2082–2083.
- 50 T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli and S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4685–4696.
- 51 K. Sambasivarao and M. Kalyaneswar, *Chem.-Asian J.*, 2009, **4**, 354–362.
- 52 N. Miyaura, *Top. Curr. Chem.*, 2002, **219**, 11–59.
- 53 R. Martin and S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 1461–1473.
- 54 G. Viau, R. Brayner, L. Poul, N. Chakroune, L. E. F. Fiévet-Vincent and F. Fiévet-Vincent, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 486–494.
- 55 J. García-Martínez, R. W. J. Scott and R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11190–11191.
- 56 N. Toshima, Y. Shiraishi, T. Teranishi, M. Miyake, T. Tominaga, H. Watanabe, W. Brijoux, H. Bönnemann and G. Schmid, *Appl. Organomet. Chem.*, 2001, **15**, 178–196.
- 57 A. Ohtaka, Y. Tamaki, Y. Igawa, K. Egami, O. Shimomura and R. Nomura, *Tetrahedron*, 2010, **66**, 5642–5646.
- 58 C. Ornelas, A. K. Diallo, J. Ruiz and D. Astruc, *Adv. Synth. Catal.*, 2009, **351**, 2147–2154.
- 59 L. Durán-Pachón and G. Rothenberg, *Appl. Organomet. Chem.*, 2008, **22**, 288–299.
- 60 J. Durand, E. Teuma and M. Gómez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 3577–3586.
- 61 I. Favier, E. Teuma and M. Gómez, *C. R. Chim.*, 2009, **12**, 533–545.
- 62 S. U. Son, Y. Jang, K. Y. Yoon, E. Kang and T. Hyeon, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1147–1151.
- 63 E. Badetti, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, M. Moreno-Mañas and R. M. Sebastián, *Langmuir*, 2008, **24**, 2090–2101.
- 64 I. Favier, D. Madec, E. Teuma and M. Gómez, *Curr. Org. Chem.*, 2011, **15**, 3127–3174.
- 65 M. B. Thathagar, J. E. ten Elshof and G. Rothenberg, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 2886–2890.
- 66 A. V. Gaikwad, A. Holuigue, M. B. Thathagar, J. E. ten Elshof and G. Rothenberg, *Chem.-Eur. J.*, 2007, **13**, 6908–6913.
- 67 J. G. de Vries, *Dalton Trans.*, 2006, 421–429.
- 68 A. K. Diallo, C. Ornelas, L. Salmón, J. Ruiz-Aranzaes and D. Astruc, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 8644–8648.
- 69 M. T. Reetz and E. Westermann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 165–168.
- 70 T. Maegawa, Y. Kitamura, S. Sako, T. Udzu, A. Sakurai, A. Tanaka, Y. Kobayashi, K. Endo, U. Bora, T. Kurita, A. Kozaki, Y. Monguchi and H. Sajiki, *Chem.-Eur. J.*, 2007, **13**, 5937–5943.
- 71 S. Jansat, M. Gómez, K. Philippot, G. Muller, E. Guiu, C. Claver, S. Castellón and B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 1592–1593.
- 72 I. Favier, M. Gómez, G. Muller, M. R. Axet, S. Castellón, C. Claver, S. Jansat, B. Chaudret and K. Philippot, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**, 2459–2469.
- 73 F. Fernández, B. Cordero, J. Durand, G. Muller, F. Malbosc, Y. Kihn, E. Teuma and M. Gómez, *Dalton Trans.*, 2007, 5572–5581.
- 74 S. S. Zaleskiy and V. P. Ananikov, *Organometallics*, 2012, **31**, 2302–2309.
- 75 J. L. Bolliger and C. M. Frech, *Chem.-Eur. J.*, 2010, **16**, 4075–4081.
- 76 E. V. Carino, M. R. Knecht and R. M. Crooks, *Langmuir*, 2009, **25**, 10279–10284.
- 77 D. Sanhes, E. Raluy, S. Rétory, N. Saffon, E. Teuma and M. Gómez, *Dalton Trans.*, 2010, 9719–9726.
- 78 J. Pons, G. Aragay, J. García-Antón, T. Calvet, M. Font-Bardia and J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**, 911–917.
- 79 W. G. Haanstra, W. L. Driessen, J. Reedijk, U. Turpeinen and R. Hämmäläinen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, 2309–2314.
- 80 E. Ramirez, S. Jansat, K. Philippot, P. Lecante, M. Gómez, A. Masdeu and B. Chaudret, *J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**, 4601–4610.
- 81 M. Guerrero, J. García-Antón, M. Tristany, J. Pons, J. Ros, K. Philippot, P. Lecante and B. Chaudret, *Langmuir*, 2010, **26**, 15532–15540.
- 82 B. J. Berne and R. Pecora, in *Dynamic Light Scattering*, Wiley, New York, 1976.
- 83 K. Schatztel, *J. Mod. Opt.*, 1991, **38**, 1849–1865.
- 84 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, 2008, **A64**, 112–122.
- 85 N. Miyaura, K. Yamada and A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, 1979, **36**, 3437–3440.
- 86 N. Miyaura and A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 866–867.
- 87 N. Miyaura, T. Yanagi and A. Suzuki, *Synth. Commun.*, 1981, **11**, 513–519.
- 88 N. Miyaura and A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2457–2483.
- 89 C. Amatore, A. Jutand and G. Le Duc, *Chem.-Eur. J.*, 2011, **17**, 2492–2503.
- 90 M. Valentini, H. Rügger and P. S. Pregosin, *Organometallics*, 2000, **19**, 2551–2555.
- 91 S. U. Son, Y. Jang, K. Y. Yoon, E. Kang and T. Hyeon, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1147–1151.
- 92 R.-Y. Lai, C.-L. Chen and S.-T. Liu, *J. Chin. Chem. Soc.*, 2006, **53**, 979–985.
- 93 O. Navarro, N. Marion, Y. Oonishi, R. A. Kelly III and S. P. Nolan, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 685–692.
- 94 J. Muzart, *Tetrahedron*, 2009, **65**, 8313–8323.
- 95 P. E. Fanta, *Synthesis*, 1974, 9–21.
- 96 W. M. Seganish, M. E. Mowery, S. Riggelman and P. DeShong, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 2117–2121.
- 97 S. Nadri, E. Azadi, A. Ataei, M. Joshaghanim and E. Rafiee, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 2966–2970.
- 98 M. Zeng, Y. Du, C. Qi, S. Zuo, X. Li, L. Shao and X. M. Zhang, *Green Chem.*, 2011, **13**, 350–356.
- 99 S. Santra, P. Ranjan, S. K. Mandal and P. K. Ghorai, *Inorg. Chim. Acta*, 2011, **372**, 47–52.
- 100 M. Kuroboshi, Y. Waki and H. Tanaka, *J. Org. Chem.*, 2002, **68**, 3938–3942, and references therein.
- 101 K. Sawai, R. Tatum, T. Nakahodo and H. Fujihara, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 6917–6919.

- 102 G. M. Whitesides, M. Hackett, R. L. Brainard, J.-P. P. M. Lavalleye, A. F. Sowinski, A. N. Izumi, S. S. Moore, D. W. Brown and E. M. Staud, *Organometallics*, 1985, **4**, 1819–1830.
- 103 S. Komiya, in *Synthesis of Organometallic Compounds: A Practice Guide*, Board, New York, 1997.
- 104 A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo and A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.*, 1993, **26**, 343–350.
- 105 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, 2008, **A64**, 112–122.
- 106 L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 837–838.
- 107 T. Hahn, in *International Tables for Crystallography, Volume A*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1995.
- 108 A. J. C. Wilson, in *International Tables for Crystallography, Volume C*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1995.
- 109 X. Xu, D. Cheng and W. Pei, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 6637–6639.
- 110 E. F. Santos-Filho, J. C. Sousa, N. M. M. Bezerra, P. H. Menezes and R. A. Oliveira, *Tetrahedron Lett.*, 2011, **52**, 5288–5291.
- 111 Y. Mogli, E. Mascaró, F. Nador, C. Vitale and G. Radivoy, *Synth. Commun.*, 2008, **38**, 3861–3874.
- 112 I. J. S. Fairlamb, A. R. Kapdi and A. F. Lee, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 4435–4438.

Palladium Catalytic Systems with
Hybrid Pyrazole Ligands in C-C Coupling Reactions.
Nanoparticles *versus* Molecular Complexes

Daniel Peral^a, Fernando Gómez-Villarraga^a, Xavier Sala^a, Josefina Pons^a, J. Carles Bayón^a, Josep Ros^a, Miguel Guerrero^{b,c}, Laure Vendier^{b,c}, Pierre Lecante^d, Jordi García-Antón^{*a}, and Karine Philippot^{*b,c}

- ^a D. Peral, F. Gómez-Villarraga, Dr. J. García-Antón, Dr. X. Sala, Dr. J. Pons, Prof. J.C. Bayón, Prof. J. Ros
Departament de Química, Unitat de Química Inorgànica, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra, Barcelona, Spain.
Fax: (+34) 93 581 3101
*E-mail: Jordi.GarciaAnton@uab.es
- ^b Dr. M. Guerrero, Dr. L. Vendier, Dr. K. Philippot
CNRS; LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS), 205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse, France
Fax: (+33) 5 61553003
*E-mail: Karine.Philippot@lcc-toulouse.fr
- ^c Université de Toulouse; UPS, INPT; LCC; F-31077 Toulouse, France
- ^d CNRS, CEMES (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales), 29 rue J. Marvig, F-31055 Toulouse, France

Supplementary information

Supplementary Information

Tables:

Table S1. Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg) for **C1-C4** complexes.

Table S2. Optimization of the Suzuki-Miyaura conditions for molecular complexes.

Table S3. Complete data for the Suzuki-Miyaura reactions with Pd complexes.

Table S4. Complete data for the homocoupling catalytic reactions with Pd NPs.

Table S5. Crystallographic data for **C1-C4** complexes.

Figures:

Figure S1. HR-TEM micrographs and the corresponding size- histograms of Pd nanoparticles synthesized as following: a) $[\mathbf{L1}]/[\text{Pd}]=0.5$; b) $[\mathbf{L1}]/[\text{Pd}]=1.0$; c) $[\mathbf{L1}]/[\text{Pd}]=2.0$

Figure S2. HR-TEM micrographs and the corresponding size- histograms of Pd nanoparticles synthesized as following: a) $[\mathbf{L2}]/[\text{Pd}]=0.5$; b) $[\mathbf{L2}]/[\text{Pd}]=1.0$; c) $[\mathbf{L2}]/[\text{Pd}]=2.0$

Figure S3. HR-TEM micrographs and the corresponding size- histograms of Pd nanoparticles synthesized as following: a) $[\mathbf{L3}]/[\text{Pd}]=0.5$; b) $[\mathbf{L3}]/[\text{Pd}]=1.0$; c) $[\mathbf{L3}]/[\text{Pd}]=2.0$

Figure S4. HR-TEM micrographs and the corresponding size- histograms of Pd nanoparticles synthesized as following: a) $[\mathbf{L4}]/[\text{Pd}]=0.5$; b) $[\mathbf{L4}]/[\text{Pd}]=1.0$; c) $[\mathbf{L4}]/[\text{Pd}]=2.0$

Figure S5. WAXS measurements on Pd nanoparticles for **N1-N4** and comparison with Pd fcc in reciprocal space (a) and real space (b).

Figure S6. SEM-FEG analyses of the Pd materials produced with a) $[\mathbf{L1}]/[\text{Pd}]=0.5$; b) $[\mathbf{L1}]/[\text{Pd}]=1.0$; c) $[\mathbf{L1}]/[\text{Pd}]=2.0$ and d) $[\mathbf{L4}]/[\text{Pd}]=1.0$.

Figure S7. DLS measurement for **N4** (Diameter = 79 nm).

Figure S8. Transferred NOESY NMR spectrum for **N3**.

Figure S9. ORTEP drawing of the two non-equivalent molecules of $[\text{PdCl}_2(\text{L1})_2]$ (**C1**)

Figure S10. ORTEP drawing of the two non-equivalent molecules of $[\text{PdCl}_2(\text{L2})]$ (**C2**)

Figure S11. ORTEP drawing of the two non-equivalent molecules of $[\text{PdCl}_2(\text{L3})]$ (**C3**)

Figure S12. DOSY NMR for the “[Pd(0)(dba) (L1)₂]” complex

Figure S13. DOSY NMR spectrum for the “[Pd(0)(dba)(L3)]” complex

Discussion:

Discussion S1. NMR Studies of C1-C4

Table S1. Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg) for **C1-C4** complexes.

C1 (molecule A)		C1 (molecule B)	
Pd(1) – N(1)	2.036(9)	Pd(2) – N(5)	2.031(8)
Pd(1) – N(3)	2.019(8)	Pd(2) – N(7)	1.991(8)
Pd(1) – Cl(1)	2.300(3)	Pd(2) – Cl(3)	2.294(3)
Pd(1) – Cl(2)	2.304(3)	Pd(2) – Cl(4)	2.313(3)
N(1) – Pd(1) – N(3)	174.9(4)	N(5) – Pd(2) – N(7)	174.8(4)
N(1) – Pd(1) – Cl(1)	91.8(2)	N(5) – Pd(2) – Cl(3)	90.0(2)
N(3) – Pd(1) – Cl(1)	89.7(3)	N(7) – Pd(2) – Cl(3)	88.1(2)
N(1) – Pd(1) – Cl(2)	90.3(2)	N(5) – Pd(2) – Cl(4)	92.3(2)
N(3) – Pd(1) – Cl(2)	88.5(3)	N(7) – Pd(2) – Cl(4)	89.9(2)
Cl(1) – Pd(1) – Cl(2)	176.38(12)	Cl(3) – Pd(2) – Cl(4)	176.17(12)
C2 (molecule A)		C2 (molecule B)	
Pd(1) – N(1)	2.0305(17)	Pd(2) – N(3)	2.0236(17)
Pd(1) – S(1)	2.2792(6)	Pd(2) – S(2)	2.2822(6)
Pd(1) – Cl(1)	2.2934(6)	Pd(2) – Cl(3)	2.2892(6)
Pd(1) – Cl(2)	2.3180(6)	Pd(2) – Cl(4)	2.3176(6)
N(1) – Pd(1) – S(1)	91.71(5)	N(3) – Pd(2) – S(2)	91.55(5)
N(1) – Pd(1) – Cl(1)	177.63(5)	N(3) – Pd(2) – Cl(3)	177.94(5)
S(1) – Pd(1) – Cl(1)	86.01(2)	S(2) – Pd(2) – Cl(3)	86.39(2)
N(1) – Pd(1) – Cl(2)	90.54(5)	N(3) – Pd(2) – Cl(4)	90.33(5)
S(1) – Pd(1) – Cl(2)	174.62(2)	S(2) – Pd(2) – Cl(4)	174.64(2)
Cl(1) – Pd(1) – Cl(2)	91.68(2)	Cl(3) – Pd(2) – Cl(4)	91.71(2)
C3 (molecule A)		C3 (molecule B)	
Pd(1) – N(1)	2.0214(13)	Pd(2) – N(4)	2.0100(13)
Pd(1) – N(3)	2.0505(13)	Pd(2) – N(6)	2.0628(12)
Pd(1) – Cl(1)	2.2901(4)	Pd(2) – Cl(3)	2.3109(4)
Pd(1) – Cl(2)	2.3002(4)	Pd(2) – Cl(4)	2.2884(4)
N(1) – Pd(1) – N(3)	89.24(5)	N(4) – Pd(2) – N(6)	90.16(5)
N(1) – Pd(1) – Cl(1)	176.62(4)	N(6) – Pd(2) – Cl(3)	173.03(4)
N(3) – Pd(1) – Cl(1)	87.39(4)	N(4) – Pd(2) – Cl(3)	89.93(4)
N(1) – Pd(1) – Cl(2)	92.03(4)	N(6) – Pd(2) – Cl(4)	88.13(4)
N(3) – Pd(1) – Cl(2)	177.89(4)	N(4) – Pd(2) – Cl(4)	178.05(4)
Cl(1) – Pd(1) – Cl(2)	91.349(17)	Cl(3) – Pd(2) – Cl(4)	91.879(17)
C4			
Pd(1) – N(1)	2.0382(11)	Pd(1) – Cl(1)	2.2942(3)
Pd(1) – N(3)	2.1241(10)	Pd(1) – Cl(2)	2.2987(3)
N(1) – Pd(1) – N(3)	91.41(4)	N(1) – Pd(1) – Cl(2)	174.12(3)
N(1) – Pd(1) – Cl(1)	89.22(3)	N(3) – Pd(1) – Cl(2)	91.79(3)
N(3) – Pd(1) – Cl(1)	173.10(3)	Cl(1) – Pd(1) – Cl(2)	88.186(14)

Table S2. Optimization of the Suzuki-Miyaura conditions for molecular complexes.

[substrate] / [Pd]	Solvents (10 mL)	Base	Conversion (%)	Chemoselectivity (%)	Yield 4-Methylbiphenyl (%)	TON
500	DMF (10)	^t BuOK	2	0	0	0
500	DMF (10)	NEt ₃	0	0	0	0
500	Toluene (10)	^t BuOK	0	0	0	0
500	Toluene (10)	NEt ₃	< 1	100	< 1	< 5
500	Toluene:H ₂ O (8:2)	^t BuOK	3	100	3	15
500	Dioxane:H ₂ O (8:2)	^t BuOK	49	100	49	245
500	DMF:H ₂ O (9.5:0.5)	^t BuOK	49	87	42	210
500	DMF:H ₂ O (9.5:0.5)	NEt ₃	13	92	12	60
500	DMF:H ₂ O (8:2)	NEt ₃	25	100	25	125
500	DMF:H ₂ O (8:2)	Na ₂ CO ₃	71	86	61	310
500	DMF:H ₂ O (8:2)	K ₂ CO ₃	77	81	62	312
500	DMF:H ₂ O (8:2)	^t BuOK	78	94	73	365
2500	DMF:H₂O (8:2)	^tBuOK	25	93	23	575
5000	DMF:H ₂ O (8:2)	^t BuOK	9	90	8	400

Conditions: 2.5 mmol 4-bromotoluene, 3.1 mmol phenylboronic acid, 5.0 mmol of base, 0.5 mmol naphthalene as internal standard, 100°C, 6 h, 1200 rpm. All tests were performed using the appropriate amount of **C4** as catalyst.

Table S3. Complete data for the Suzuki-Miyaura reactions with Pd complexes.

Pd complex	L/Pd	X	Conversion (%)	Chemoselectivity (%)	
[PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂]	-	Br	30	82	
		I	100	58	
[Pd ₂ (dba) ₃]	-	Br	39	95	
		I	100	49	
[PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂]	L1 (1:1)	Br	25	93	
		I	55	90	
	L1 (1:2)	Br	29	88	
		I	63	61	
C1	-	Br	19	94	
		I	43	61	
[Pd ₂ (dba) ₃]	L1 (1:1)	Br	16	83	
		I	56	87	
	L1 (1:2)	Br	25	86	
		I	64	66	
[PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂]	L2 (1:1)	Br	27	79	
		I	51	56	
	L2 (1:2)	Br	31	84	
		I	47	69	
	C2	-	Br	26	84
			I	85	57
[Pd ₂ (dba) ₃]	L2 (1:1)	Br	12	57	
		I	59	67	
	L2 (1:2)	Br	25	81	
		I	58	63	
[PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂]	L3 (1:1)	Br	26	80	
		I	64	88	
	L3 (1:2)	Br	32	85	
		I	59	74	
	C3	-	Br	52	91
			I	74	58
[Pd ₂ (dba) ₃]	L3 (1:1)	Br	23	72	
		I	64	66	
	L3 (1:2)	Br	34	70	
		I	46	82	
[PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂]	L4 (1:1)	Br	28	79	
		I	56	86	
	L4 (1:2)	Br	35	90	
		I	55	50	
	C4	-	Br	25	93
			I	48	70
[Pd ₂ (dba) ₃]	L4 (1:1)	Br	16	82	
		I	59	81	
	L4 (1:2)	Br	9	83	
		I	40	81	

Conditions: $1 \cdot 10^{-3}$ mmol [Pd(Cl)₂(CH₃CN)₂] or [Pd₂(dba)₃], 2.5 mmol 4-bromotoluene or 4-iodotoluene, 3.1 mmol phenylboronic acid, 5.0 mmol ^tBuOK, 0.5 mmol naphthalene as internal standard, 8.0 ml DMF, 2.0 ml H₂O, 100°C, 6 h, 1200 rpm.

Table S4. Complete data for the homocoupling catalytic reactions with Pd NPs.

NP	Substrate	Conversion (%)	Chemoselectivity homocoupling (%)	Chemoselectivity Toluene (%)
Pd/C	Cl-Tol	2	0	100
	Br	83	41	59
	I	100	1	99
N1	Cl-Tol	1	0	100
	Br	17	11	89
	I	11	0	100
N2	Cl-Tol	1	0	100
	Br	18	24	76
	I	100	0	100
N3	Cl-Tol	< 1	0	100
	Br	64	70	30
	I	100	0	100
N4	Cl-Tol	< 1	0	100
	Br	10	5	95
	I	9	0	100

Conditions: $1 \cdot 10^{-2}$ mmol Pd atoms, 2.5 mmol 4-halogenotoluene (Cl-Tol, Br or I), 5.0 mmol ^tBuOK, 0.5 mmol naphthalene as internal standard, 8.0 ml DMF, 2.0 ml H₂O, 100°C, 6 h, 1200 rpm.

Table S5. Crystallographic data for **C1-C4** complexes.

	C1	C2	C3	C4
Molecular Formula	C ₃₀ H ₅₆ Cl ₂ N ₄ O ₂ Pd	C ₁₅ H ₂₈ Cl ₂ N ₂ Pd S	C ₁₅ H ₂₉ Cl ₂ N ₃ P d	C ₂₃ H ₄₅ Cl ₂ N ₃ P d
Formula weigh	682.09	445.75	428.71	540.92
Temperature (K)	180(2)	180(2)	180(2)	180(2)
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
System, space group	Triclinic, P1	Triclinic, P-1	Triclinic, P-1	Monoclinic, P2 ₁ /c
Unit cell dimensions				
a (Å)	8.1693(8)	8.1752(8)	8.1051(8)	15.7877(10)
b (Å)	9.1162(10)	15.2655(6)	11.1155(9)	21.0937(13)
c (Å)	22.9935(7)	15.4570(10)	22.6264(6)	8.1090(5)
α (°)	93.592(3)	94.321(7)	77.784(5)	90
β (°)	91.806(5)	90.451(5)	89.987(4)	102.061(3)
γ (°)	89.939(6)	93.185(4)	71.894(3)	90
U (Å ³)	1708.2(3)	1920.4(2)	1888.9(2)	2640.9(3)
Z	2	4	4	4
D _{calc} (g cm ⁻³)	1.326	1.542	1.508	1.360
μ (mm ⁻¹)	0.731	1.349	1.263	0.919
F(000)	720	912	880	1136
Crystal size (mm ³)	0.17x0.08x0.02	0.18x0.1x0.02	0.2x0.12x0.04	0.22x0.12x0.03
hkl ranges	-9≤h≤9, -10≤k≤10, -27≤l≤27	-10≤h≤10, -19≤k≤12, -19≤l≤19	-10≤h≤10, -13≤k≤13, -28≤l≤27	-25≤h≤26, -34≤k≤35, -13≤l≤13
2 θ Range (°)	3.35 to 25.35	1.32 to 26.37	1.98 to 26.37	1.93 to 36.96
Reflections collected/unique/ [R _{int}]	19788/11748 [R _{int} = 0.0838]	30197/7799 [R _{int} = 0.0203]	41896/7685 [R _{int} = 0.0177]	124677/13366 [R _{int} = 0.0350]
Completeness to θ (θ = 25.00°)	99.7%	99.4%	99.5%	99.8%
Absorption correction	Semi-empirical	Semi-empirical	Semi-empirical	Semi-empirical
Data/restraints/parameters	11748/3/686	7799/0/385	7685/0/385	13366/0/266
Goodness-of-fit on F ²	1.016	1.057	1.085	1.074
Final R indices [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0759, wR ₂ = 0.1632	R1 = 0.0225, wR ₂ = 0.0548	R1 = 0.0161, wR ₂ = 0.0393	R1 = 0.0311, wR ₂ = 0.0593
R indices (all data)	R1 = 0.1022, wR ₂ = 0.1820	R1 = 0.0272, wR ₂ = 0.0585	R1 = 0.0182, wR ₂ = 0.0409	R1 = 0.0553, wR ₂ = 0.0682
Largest diff. peak and hole (e Å ⁻³)	3.986 and -1.075	0.776 and -0.581	0.323 and -0.461	0.781 and -0.612

Figure S1. HR-TEM micrographs and the corresponding size- histograms of Pd

nanoparticles synthesized as following: a) $[L1]/[Pd]=0.5$; b) $[L1]/[Pd]=1.0$; c)

$[L1]/[Pd]=2.0$

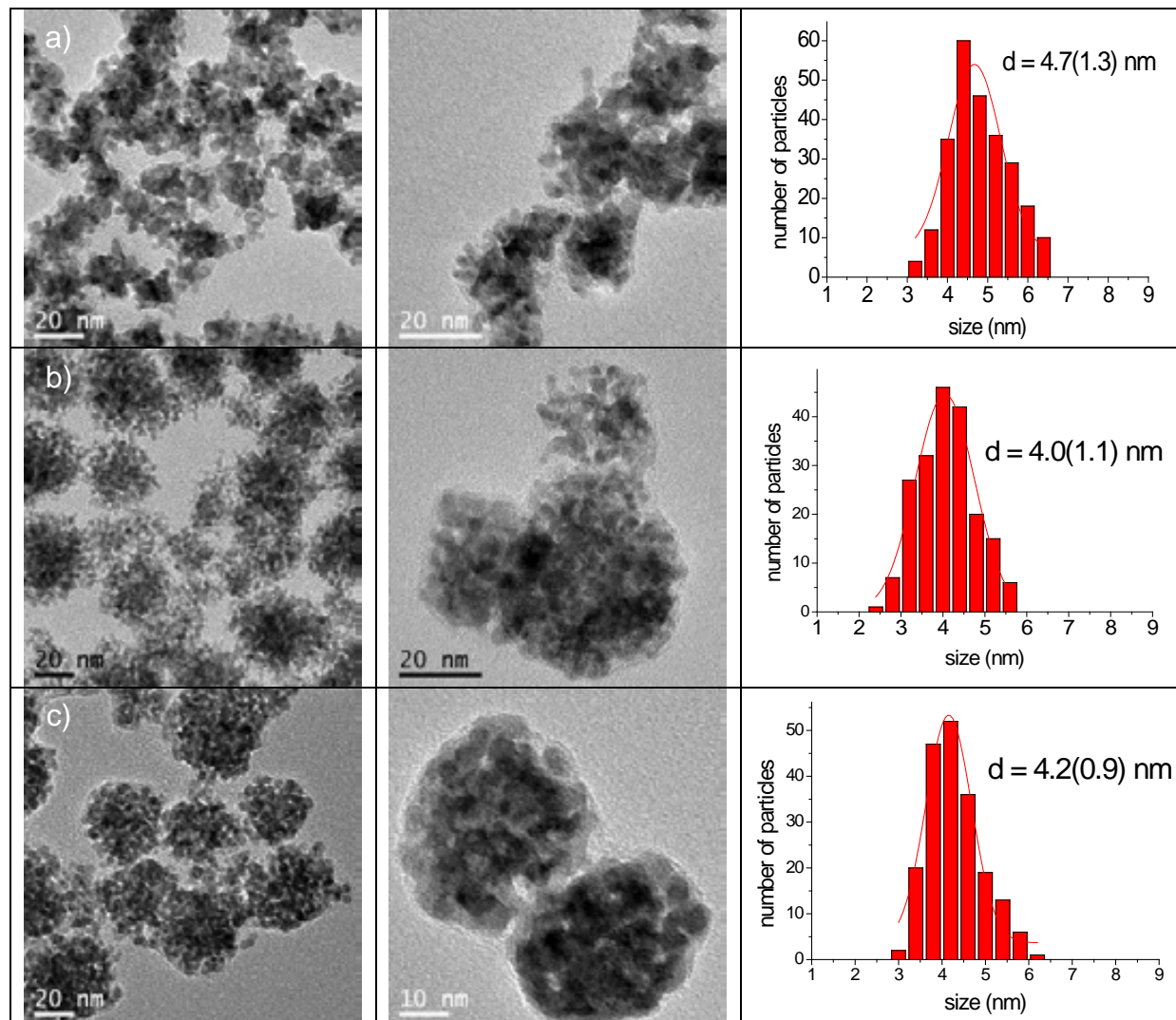


Figure S2. HR-TEM micrographs and the corresponding size- histograms of Pd nanoparticles synthesized as following: a) $[L2]/[Pd]=0.5$; b) $[L2]/[Pd]=1.0$; c) $[L2]/[Pd]=2.0$

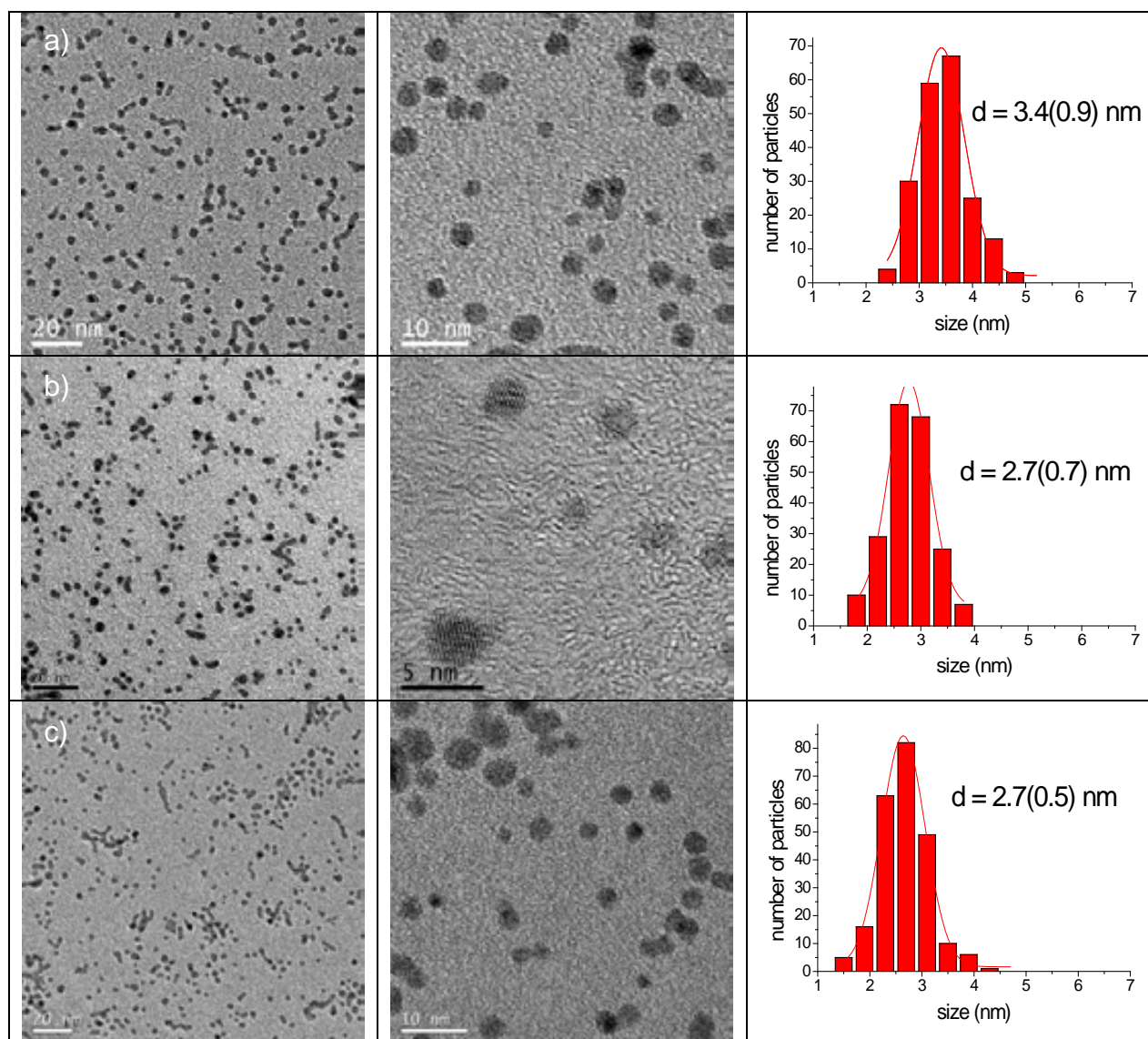


Figure S3. HR-TEM micrographs and the corresponding size- histograms of Pd nanoparticles synthesized as following: a) $[L3]/[Pd]=0.5$; b) $[L3]/[Pd]=1.0$; c) $[L3]/[Pd]=2.0$

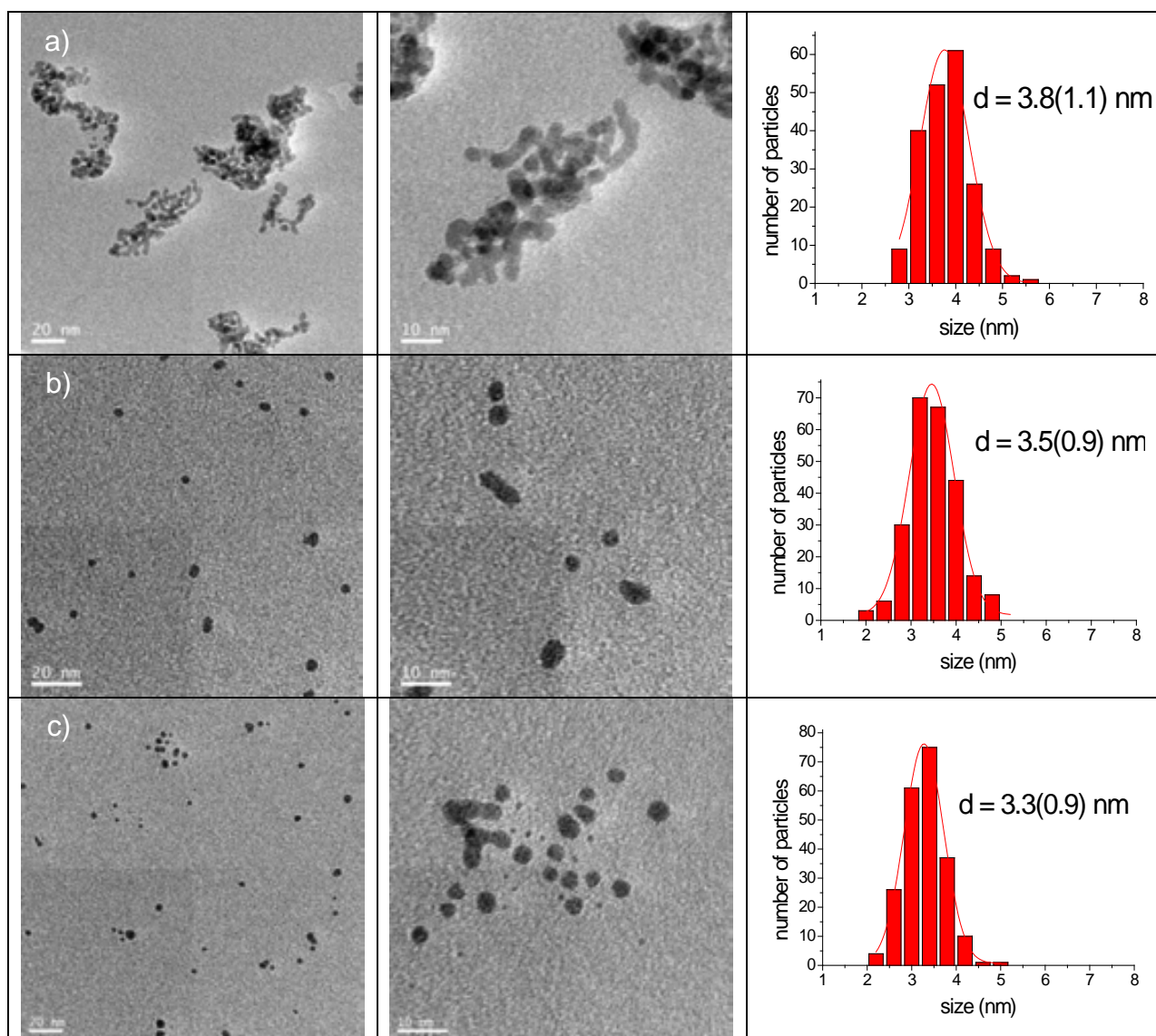


Figure S4. HR-TEM micrographs and the corresponding size- histograms of Pd nanoparticles synthesized as following: a) $[L4]/[Pd]=0.5$; b) $[L4]/[Pd]=1.0$; c) $[L4]/[Pd]=2.0$

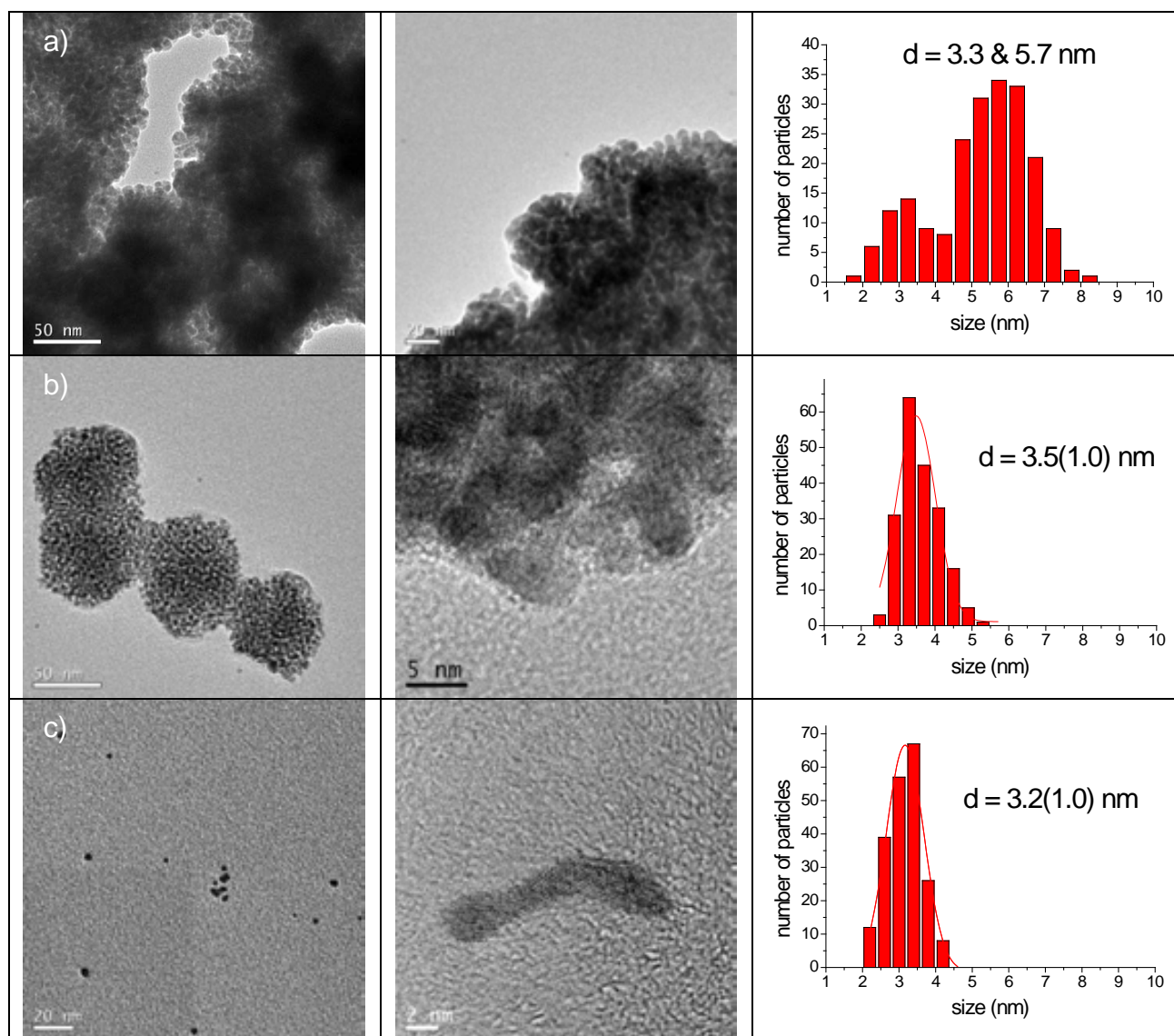
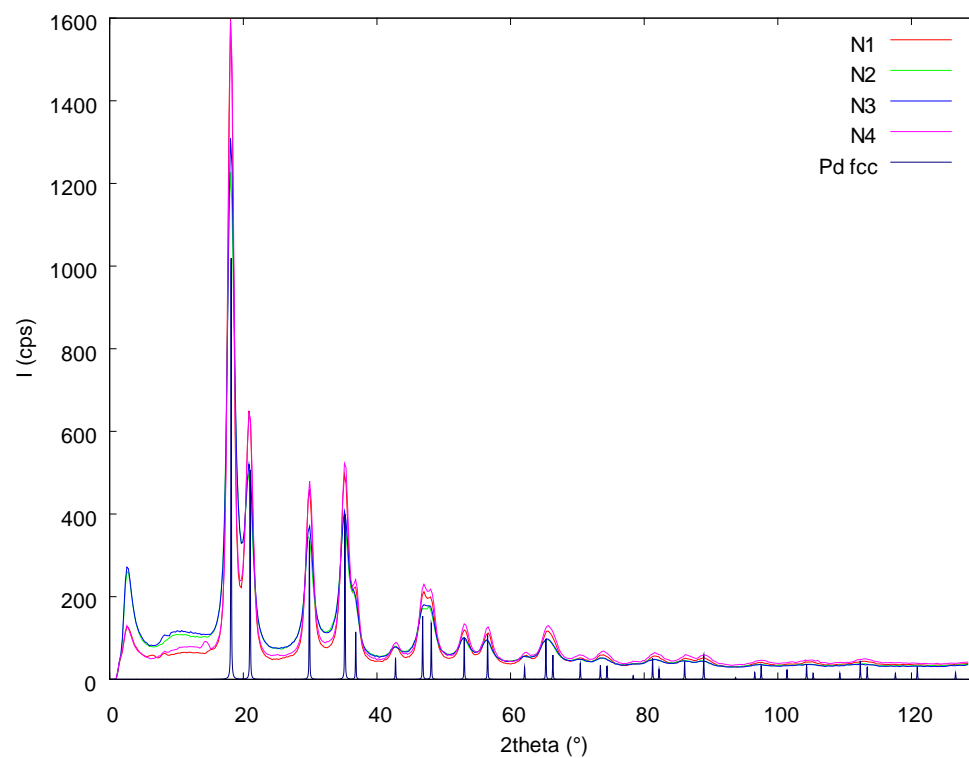


Figure S5. WAXS measurements on Pd nanoparticles for **N1-N4** and comparison with Pd fcc in reciprocal space (a) and real space (b).

a)



b)

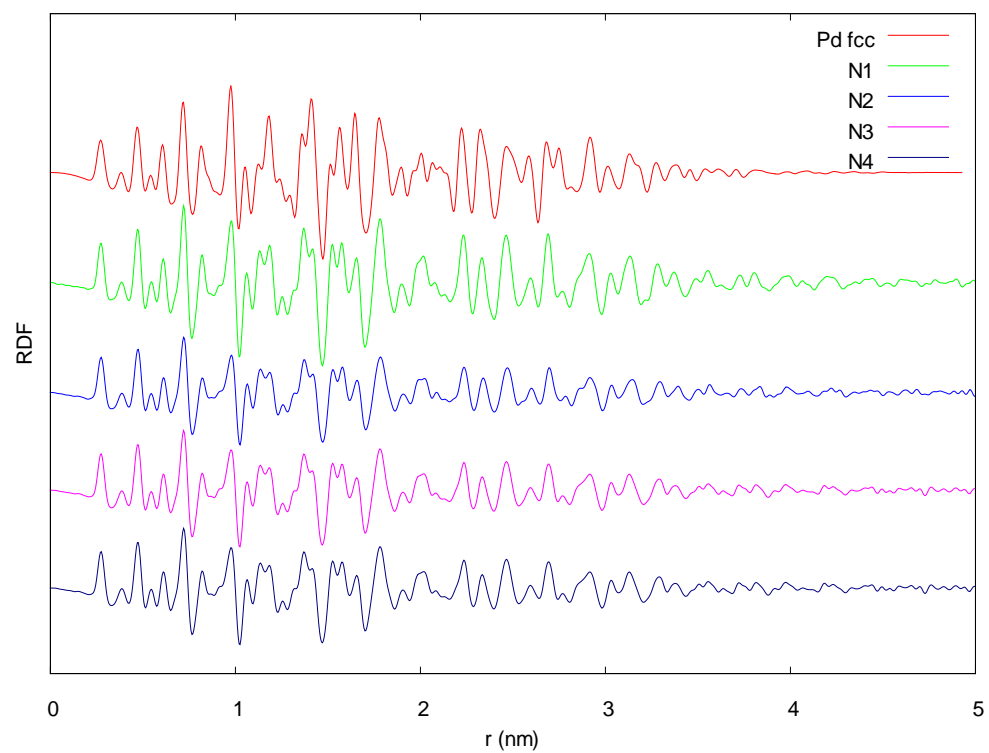
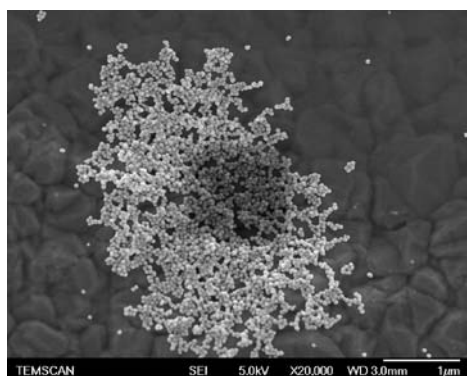
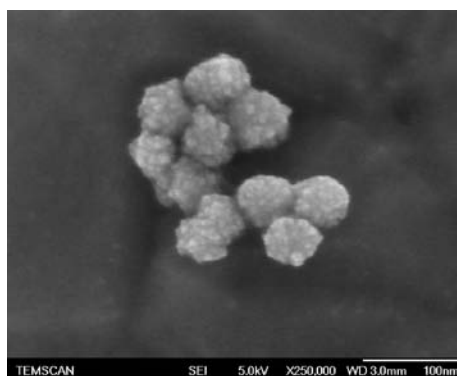


Figure S6. SEM-FEG analyses of the Pd materials produced with a) $[L1]/[Pd]=0.5$; b) $[L1]/[Pd]=1.0$; c) $[L1]/[Pd]=2.0$ and d) $[L4]/[Pd]=1.0$.

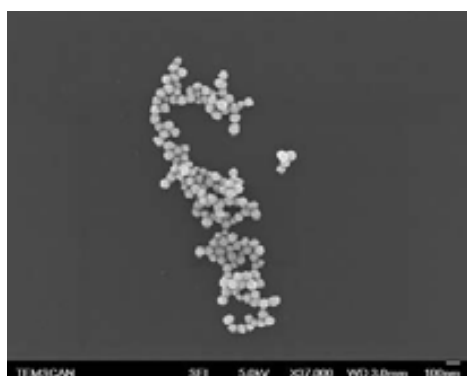
A)



B)



C)



D)

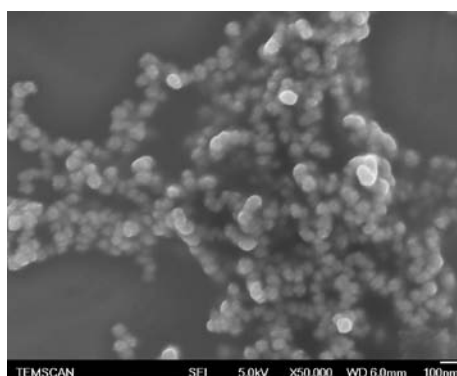
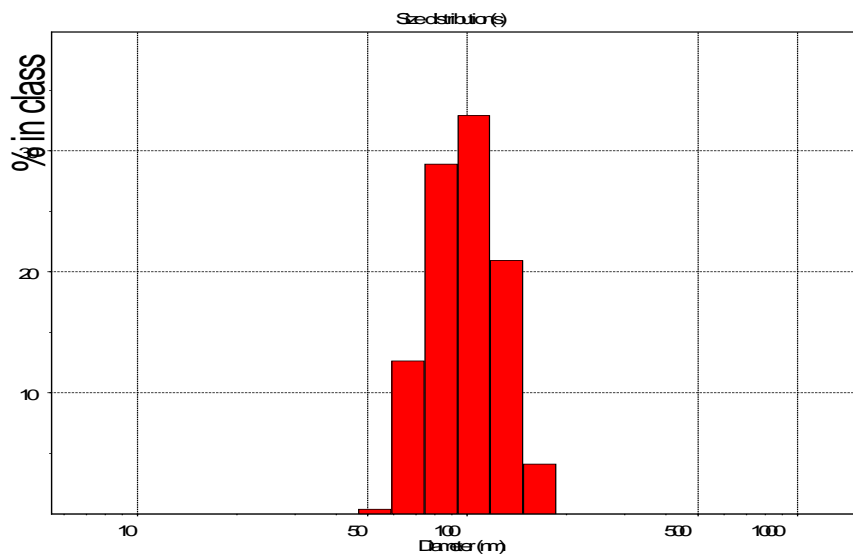


Figure S7. DLS measurement for N4 (Diameter = 79 nm)



Size(nm)	Intensity	Volume	Number
6.6	0.0	0.0	0.0
8.4	0.0	0.0	0.0
10.5	0.0	0.0	0.0
13.2	0.0	0.0	0.0
16.7	0.0	0.0	0.0
21.0	0.0	0.0	0.0
26.4	0.0	0.0	0.0
33.3	0.0	0.0	0.0
41.9	0.0	0.0	0.1
52.7	0.4	7.7	15.9
66.4	12.7	20.5	36.8
83.6	28.9	23.5	29.2
105.3	32.9	17.6	11.3
132.6	20.9	13.6	4.2
166.9	4.1	11.8	1.7
210.1	0.0	5.2	0.7
264.6	0.0	0.0	0.0
333.1	0.0	0.0	0.0
419.4	0.0	0.0	0.0
528.1	0.0	0.0	0.0
664.9	0.0	0.0	0.0
837.1	0.0	0.0	0.0
1054.0	0.0	0.0	0.0
1327.0	0.0	0.0	0.0

Peak Analysis by intensity

Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	102.1	71.2

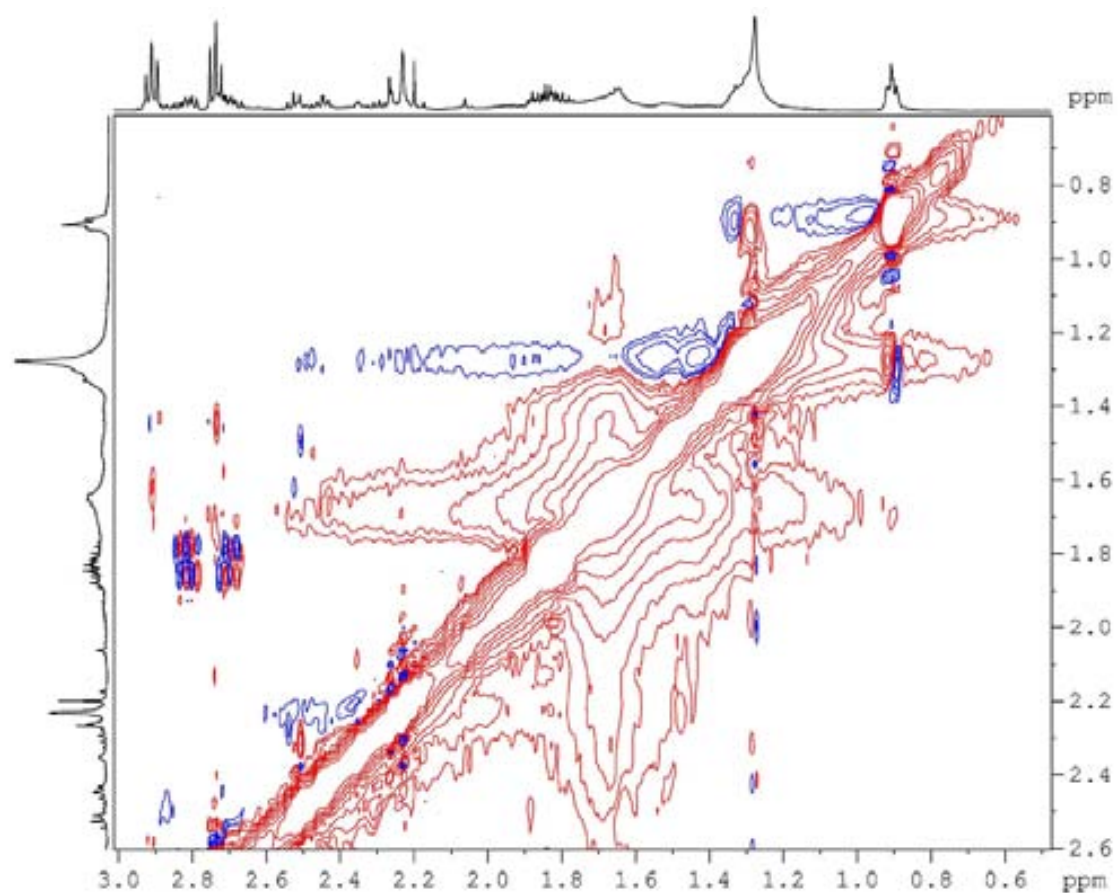
Peak Analysis by volume

Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	104.6	110.4

Peak Analysis by number

Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	79.1	42.3

Figure S8. Transferred NOESY NMR spectrum for **N3**.



Transferred NOESY NMR shows a negative NOE effect for **N3**. This information points out to a significant interaction of the ligand with the surface of the nanoparticle.

Figure S9. ORTEP drawing of the two non-equivalent molecules of $[\text{PdCl}_2(\text{L1})_2]$ (**C1**), showing all non-hydrogen atoms and the atom numbering scheme; 50% probability amplitude displacement ellipsoids are shown.

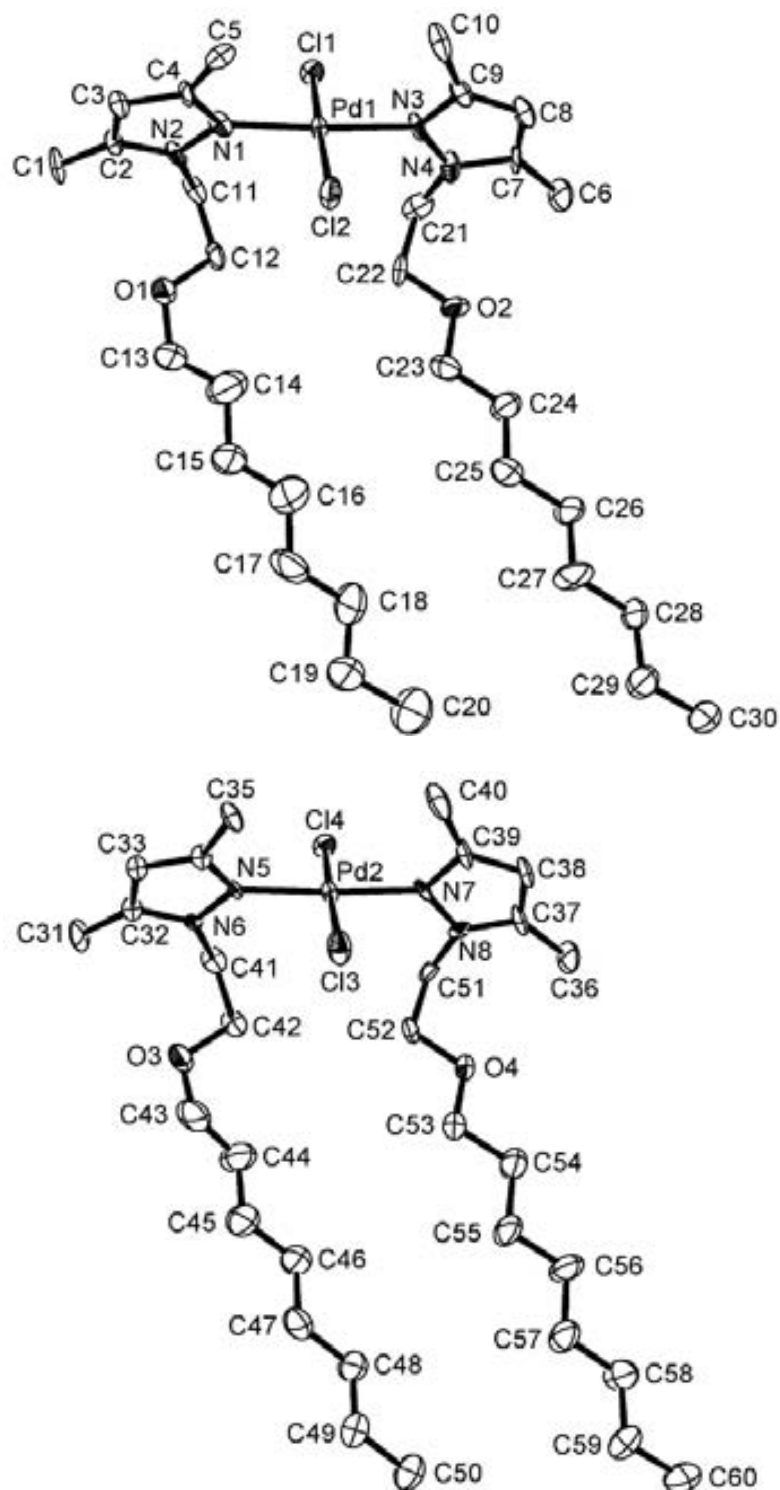


Figure S10. ORTEP drawing of the two non-equivalent molecules of $[\text{PdCl}_2(\text{L}2)]$ (**C2**), showing all non-hydrogen atoms and the atom numbering scheme; 50% probability amplitude displacement ellipsoids are shown.

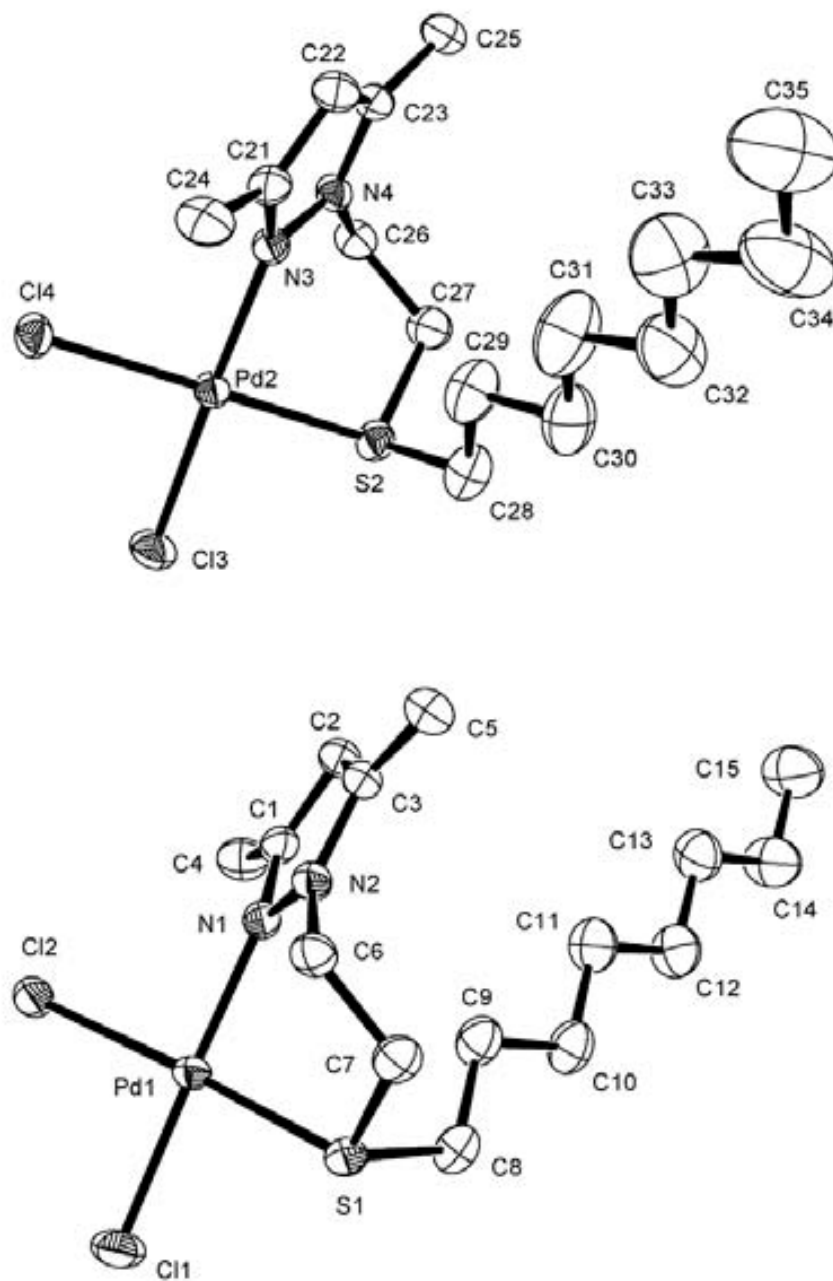


Figure S11. ORTEP drawing of the two non-equivalent molecules of $[\text{PdCl}_2(\text{L3})]$ (**C3**), showing all non-hydrogen atoms and the atom numbering scheme; 50% probability amplitude displacement ellipsoids are shown.

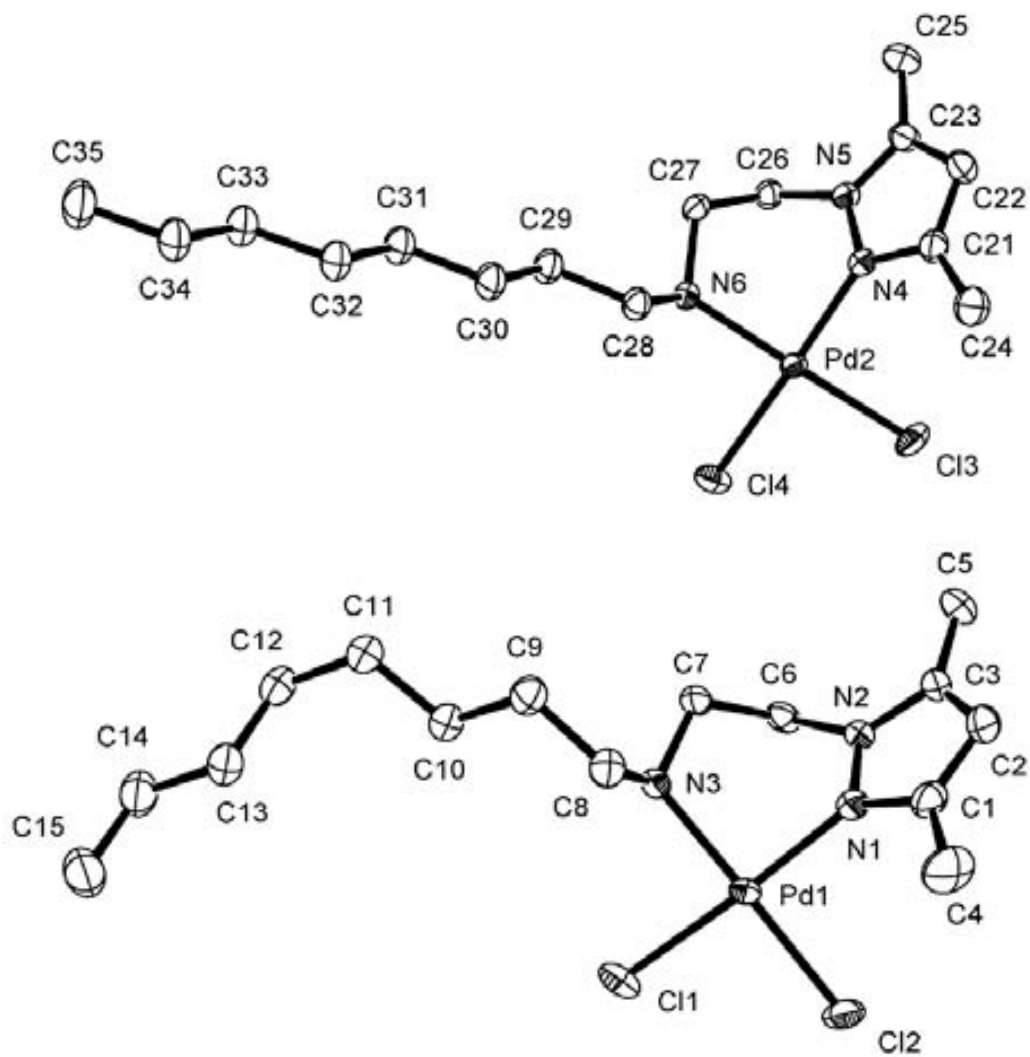
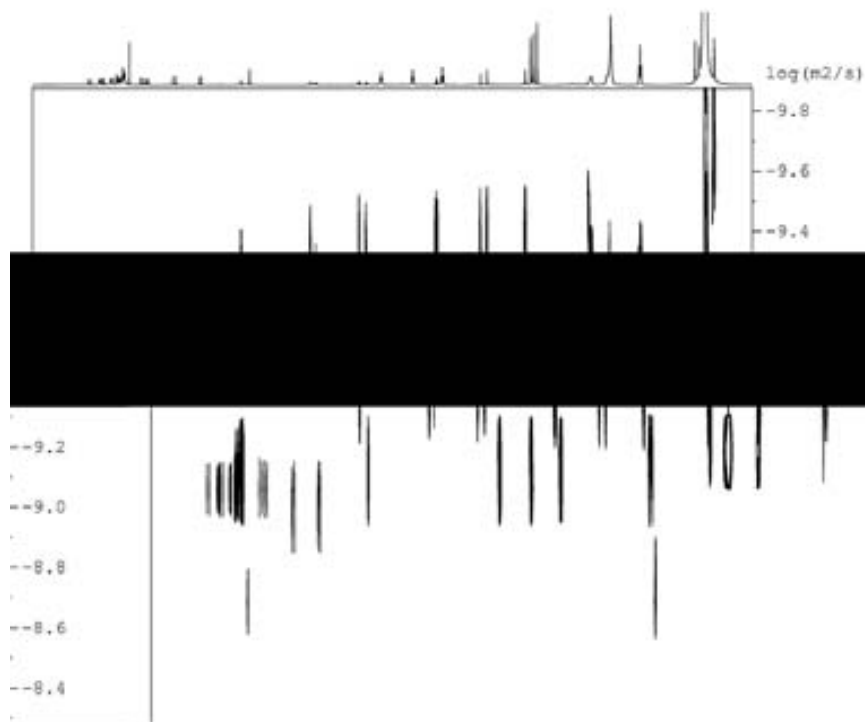
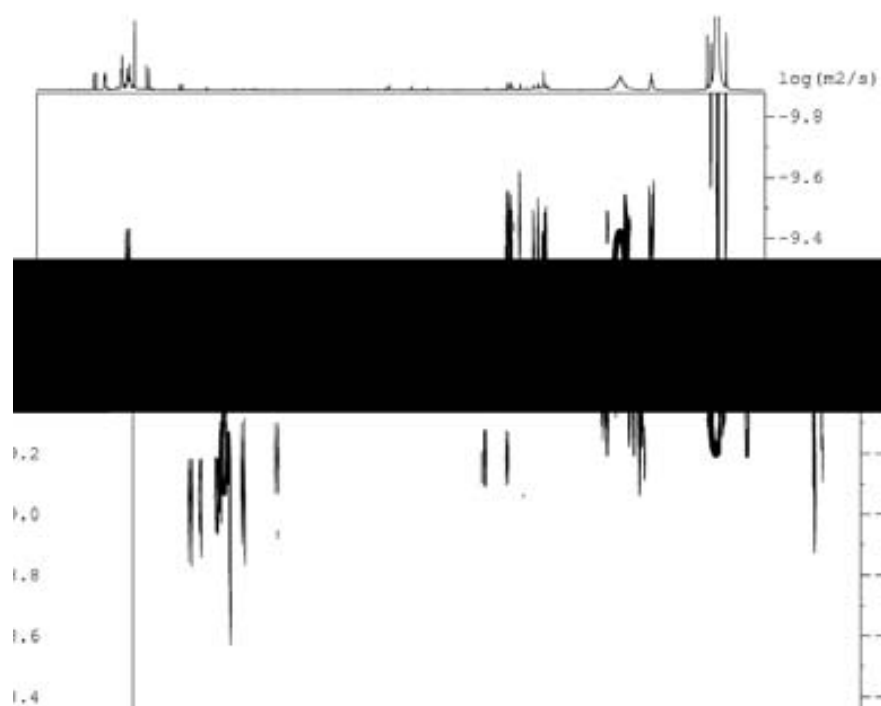


Figure S12. DOSY NMR for the “[Pd(0)(dba) (L1)₂]” complex



The free ligand **L1** displays a diffusion coefficient of $8.0 \pm 0.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. After reaction with $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ precursor, a diffusion coefficient of $3.5 \pm 0.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ is obtained for the coordination complex. Therefore, the hydrodynamic radius for the Pd(0) complex is about twice that of the free **L1** ligand, suggesting that two **L1** ligands are coordinated to each Pd center.

Figure S13. DOSY NMR spectrum for the “[Pd(0)(dba)(L3)]” complex.



As expected, the **L3** ligand showed the same diffusion coefficient as **L1**. The DOSY NMR spectra of [Pd₂(dba)₃] plus **L3** solutions show at least three different complex species. In two of them, the ligand seems to be coordinated through the azine nitrogen of the pyrazole ring.

NMR Studies of C1-C4

Solution NMR of **C1-C4** complexes was investigated to obtain information about the coordination behavior of **L1-L4** in solution. The ^1H NMR spectrum of **C1** at room temperature is similar to that of the free ligand, except that two sets of triplets are observed for each CH_2 of the $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ moiety. These two sets of triplets arise from two conformers, *syn* and *anti*, (in 41/59 ratio) in a slow dynamic equilibrium. The interconversion of these conformers takes place through a slow rotation of the Pd-N bonds, which is hindered by the methyl substituents of the pyrazole ring and the chloro ligands.

In the ^1H NMR spectrum of **C2** at room temperature, again only the signals corresponding to $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ fragment differ significantly from those of the free ligand **L2**. In **C2**, these methylenic protons appear as two ill-defined broad bands, suggesting that a dynamic equilibrium is taking place in solution. By lowering the temperature to 223 K, each of the two broad bands split into two well-defined sets of signals. The coalescence temperature for this process (283 K) and the separation of the two signals attributed to each CH_2 corresponds to a ΔG^\ddagger value of $53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. This ΔG^\ddagger value is consistent with a process involving the ring-flipping of the PdNNCCS metallacycle due to the rotation of the Pd-N bond without bond breaking, although this process could also be explained by a mechanism involving the inversion of configuration of the sulfur atom.

The ^1H NMR spectrum of **C2** at 223 K is similar to those of **C3** and **C4** at room temperature. This corroborates that the three complexes have ligands **L2-L4** coordinated in a chelating mode. It is also evident that, contrary to **C2**, **C3** and **C4** are not involved in dynamic equilibrium process at room temperature. The latter suggests

that the dynamic equilibrium observed in **C2** should arise from the sulfur inversion, since the Pd-N rotation barrier should be very similar in the three complexes.

This chelating coordination mode of **L2-L4** in **C2-C4** freezes the methylene conformations of the $N_{pz}CH_2CH_2X$ ($X = S, N$) fragment, making each CH_2 moiety diastereotopic. This led to four groups of signals, each of them associated to a single hydrogen. These signals appear as a doublet of doublets of doublets, arising from a geminal 2J coupling and two vicinal 3J coupling constants.