



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**NANOPARTÍCULAS DE PALADIO CON LIGANTES TIOÉTER-FOSFINA**  
**INMOVILIZADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS PARA PROCESOS**  
**CATALÍTICOS MULTIETAPAS**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**DOCTORA EN CIENCIAS**

PRESENTA:

M. en C. Angela María López Vinasco

TUTOR PRINCIPAL:  
Dra. Erika Martin Arrieta  
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

COMITÉ TUTOR:  
Dra. Patricia Guadarrama, Instituto de Investigación en Materiales, UNAM  
Dr. David Díaz, Facultad de Química UNAM

México D.F. Abril de 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

---

## **Agradecimientos**

---

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química (División de Estudios de Posgrado) por hacer posible el desarrollo de este proyecto de investigación.

A la Prof. Erika Martin Arrieta por su valiosa asesoría y su todo apoyo durante la realización de este trabajo de investigación.

A la Prof. Montserrat Gómez Simón, por su colaboración en este proyecto de investigación, su valiosa asesoría y acogida durante mis estancias de investigación doctorales en su grupo de investigación SYMAC, en la Universidad Paul Sabatier.

A la Dra. Itzel Guerrero-Ríos, por todo su apoyo incondicional y colaboración en la realización de este proyecto de investigación.

A la Dra. Isabelle Favier, por su valiosa asesoría durante mis estancias de doctorado en el equipo SYMAC.

Al personal del programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, por su apoyo y amabilidad.

A la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM, por los servicios prestados.

A los miembros del jurado por sus valiosos comentarios durante la revisión de este trabajo.

---

# Financiamiento

---

Agradezco por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo de investigación a:

- CONACyT por la beca de doctorado otorgada N° 215267 y por el proyecto CB-167443 y
- DGAPA-UNAM por el proyecto IN231211.
- CONACyT-CNRS por el proyecto bilateral PCP 189474.

*A mis padres Herenia y Daniel,  
A mi hermana Andrea,  
A mis abuelos Edelmira Arango, Irma Rozo y Saúl Vinasco  
y a todos mis tíos y primos  
Gracias por todo el apoyo y amor incondicional.*

El presente trabajo se realizó en el laboratorio 217 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría de la Dra. Erika Martin Arrieta, además para el desarrollo de este proyecto de investigación de doctorado se unieron esfuerzos con el grupo de investigación SYMAC-LHFA de la Prof. Montserrat Gómez de la Universidad Paul Sabatier en Toulouse Francia mediante un proyecto bilateral entre los dos grupos.

## **JURADO ASIGNADO**

Presidente: Dra. Lena Ruiz Azuara

Vocal: Dra. Ma. de Jesús Rosales Hoz

Vocal: Patricia Guadarrama Acosta

Vocal: Rodolfo Zanella Speciea

Secretario: José Guadalupe López Cortés

---

Dra. Erika Martin Arrieta

Asesora

---

M. en M. Angela María López Vinasco

Sustentante

Los resultados obtenidos en este trabajo fueron publicados en revistas especializadas, a continuación se muestran las publicaciones hechas:

- A.M. López-Vinasco, I. Guerrero-Ríos, I. Favier, C. Pradel, E. Teuma, M. Gómez, E. Martin. **"Tuning the hydrogen donor/acceptor behavior of ionic liquids in Pd-catalyzed multi-step reactions."** *Catal Commun.* **2015**, *63*, 56.
- A.M. López-Vinasco, I. Favier, C. Pradel, L. Huerta, I. Guerrero-Ríos, E. Teuma, M. Gómez, E. Martin. **"Unexpected bond activations promoted by palladium nanoparticles."** *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 9038.
- E. Raluy, I. Favier, A.M. López-Vinasco, C. Pradel, E. Martin, D. Madec, E. Teuma, M. Gómez. **"A smart palladium catalyst in ionic liquid for tandem processes."** *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13579.
- A.M. López-Vinasco, M. Bruce, A. Rosas-Hernández, P. González-Aguirre, E. Martin, C. Amador-Bedolla. **"Synthesis of Alkyl and Fluoroalkyl Chains Containing Thioether-Phosphines."** *Synthesis* **2010**, *23*, 4101.



Los resultados obtenidos en este trabajo fueron presentados en los siguientes congresos:

- A. M. López-Vinasco, “Nanopartículas de Paladio para Procesos Catalíticos Multietapas.” *Seminario Departamental de Química Inorgánica y Nuclear*. **2015**, México D.F., México.
- A. M. López-Vinasco, E. Martin, “Nanopartículas de Metales Nobles Inmovilizadas en Líquidos Iónicos y su Aplicación como Catalizadores en Reacciones Secuenciales Hidrogenación/Carbonilación y Acoplamiento C-C/Hidrogenación. *Quimiunam*. **2013**. México D.F., México.
- A. M. López-Vinasco, I. Favier, C. Pradel, L. Huerta, I. Guerrero-Ríos, E. Teuma, M. Gómez, E. Martin, “Activación de Enlaces C-S y C-P Promovida por Nanopartículas de Paladio.” *VIII Simposio Colombiano de Catálisis y VI Simposio de Química Aplicada*. **2013**. Armenia, Colombia.
- A. M. López-Vinasco, I. Favier, I. Guerrero-Ríos, C. Pradel, E. Teuma, M. Gómez, E. Martin, “Versatile Palladium Nanoparticles in Ionic Liquids for Multi-step Catalytic Processes.” *LIA Workshop*. **2011**. Toulouse, Francia.
- A. M. López-Vinasco, I. Guerrero-Ríos, I. Favier, C. Pradel, E. Teuma, M. Gómez, E. Martin, “Palladium Nanoparticles Stabilized by Thioether-Phospines Ligands in Ionic Liquid. Catalytic Applications.” *XV International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*. **2011**. Berlín, Alemania.

---

## Abreviaturas y acrónimos

---

[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio
[BMP][NTf <sub>2</sub> ]	<i>bis</i> (trifluorometilsulfonilo)imiduro de <i>N</i> -butil- <i>N</i> -metilpirrolidinio
[C <sub>n</sub> C <sub>1</sub> IM] <sup>+</sup>	alquil-imidazolio
[C <sub>n</sub> C <sub>1</sub> P] <sup>+</sup>	alquil-pirrolidinio
[C <sub>n</sub> C <sub>1</sub> Py]	alquil-piridinio
[EMIM][MeHPO <sub>3</sub> ]	Hidrógenometilfosfonato de 1-etil-3-metilimidazolio
[PMPy][NTf <sub>2</sub> ]	<i>bis</i> (trifluorometilsulfonilo)imiduro de 1-metil-3-propilpiridinio
AE	Análisis elemental
ATR	Reflexión atenuada total (por sus siglas en inglés)
BE	Energía de enlace (por sus siglas en inglés)
C <sub>10</sub> SPh	Decilfeniltioéter
CAE	Paso de energía constante (por sus siglas en inglés)
CH <sub>x</sub>	Ciclohexano
CVD	Depósito químico en fase vapor, por sus siglas en inglés
dba	<i>trans, trans</i> -dibencilidenacetona
dbaH	<i>trans</i> -bencilidenbencilacetona
dbaH <sub>2</sub>	Dibencilacetona
DDT	Dodecanotiol

DLVO	Teoría de Dejarguin, Landau, Verwey y Overbeek
Dm	Diámetro medio
dppd	1,4-bis(difenilfosfino)decano (por sus siglas en inglés)
EDX	Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (por sus siglas en inglés)
ee	Exceso enantiomérico
EI-MS	Espectrometría de masas por impacto electrónico (por sus siglas en inglés)
ESI-TOF <sup>+</sup> -MS	Espectrometría de masas de ionización por electrospray (por sus siglas en inglés)
GC	Cromatografía de gases (por sus siglas en inglés)
GC-MS	Cromatografía de gases acoplado a masas (por sus siglas en inglés)
FCC	Cúbico centrado en las caras (por sus siglas en inglés)
FAB <sup>+</sup> -MS	Espectrometría de masas por bombardeo rápido de átomos (por sus siglas en inglés)
HMBC	Espectroscopia de Correlación Heteronuclear a Múltiples enlaces (por sus siglas en inglés)
HSQC	Espectroscopia de Correlación Heteronuclear de Cuántica Simple (por sus siglas en inglés)
IrNPs	nanopartículas de iridio
<b>L</b>	Ligantes tioéter-fosfina
<b>L1</b>	[2-(fenilsulfanil)fenil]difenilfosfina
<b>L2</b>	[2-(decilsulfanil)fenil]difenilfosfina
<b>L3</b>	[2-(etanolsulfanil)fenil]difenilfosfina
<b>LI</b>	Líquido iónico
<b>LIs</b>	Líquidos iónicos
MNPs	Nanopartículas de metales de transición

NiNPs	Nanopartículas de níquel
NPs	Nanopartículas
<b>OL1</b>	Óxido del ligante <b>L1</b>
<b>OL2</b>	Óxido del ligante <b>L2</b>
PAMAN	Poliamidoamina
PdNPs	Nanopartículas de paladio
<b>PdNPsL</b>	Nanopartículas de paladio estabilizadas por ligantes tioéter-fosfina <b>L</b>
<b>PdNPsL1</b>	Nanopartículas de paladio estabilizadas por el ligante tioéter-fosfina <b>L1</b>
<b>PdNPsL2</b>	Nanopartículas de paladio estabilizadas por el ligante tioéter-fosfina <b>L2</b>
<b>PdNPsL3</b>	Nanopartículas de paladio estabilizadas por el ligante tioéter-fosfina <b>L3</b>
PhI	Iodobenceno
PPy	4-(3-fenilpropil)piridina (por sus siglas en inglés)
PS <sup>-</sup>	Ligante aniónico Ph <sub>2</sub> P-(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-S <sup>-</sup> )
PSH	2-fosfino(benceno)tiol
PtNPs	Nanopartículas de platino
PVP	Poli(N-vinil-2-pirrolidona)
RhNPs	nanopartículas de rodio
RMN	Resonancia magnética nuclear
RSF	Sensibilidad relativa atómica (por sus siglas en inglés)
RuNPs	Nanopartículas de rutenio
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (por sus siglas en inglés)
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletilenediamina
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (por sus siglas en inglés)

---

# Índice general

---

<b>Índice general</b>	<b>XII</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
Referencias bibliográficas	6
<b>2. Antecedentes</b>	<b>8</b>
2.1 Nanocatálisis	8
2.2 Nanopartículas de metales de transición	9
2.3 Estabilización de nanopartículas de metales de transición	14
2.4 Síntesis de nanopartículas de metales de transición	22
2.5 Nanopartículas de metales de transición en líquidos iónicos	29
2.6 Reacción de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki con MNPs en líquidos iónicos	40
2.7 Reacción de hidrogenación con MNPs en líquidos iónicos	44
2.8. Procesos catalíticos multietapas	47
Referencias bibliográficas	50
<b>3. Planteamiento del problema y objetivos</b>	<b>57</b>
3.1. Planteamiento del problema	57
3.2. Hipótesis	62
3.3. Objetivos	63

3.3.1. Objetivo general	63
3.3.2. Objetivos particulares	63
Referencias bibliográficas	64
<b>4. Síntesis y caracterización de ligantes tioéter-fosfina</b>	<b>65</b>
4.1. Introducción	65
4.2. Síntesis de <b>L1</b>	68
4.3. Síntesis de <b>L2</b> y <b>L3</b>	69
4.4. Caracterización de <b>L1</b> , <b>L2</b> y <b>L3</b>	72
4.4.1. Espectroscopia de infrarrojo	72
4.4.2. Espectrometría de masas	74
4.4.3. Resonancia magnética nuclear	76
4.4.3.1. Resonancia magnética nuclear de protón	77
4.4.3.2. Resonancia magnética nuclear de carbono	91
4.4.3.3. Resonancia magnética nuclear de fósforo	95
4.5. Conclusiones	96
Referencias bibliográficas	96
<b>5. Nanopartículas de paladio estabilizadas por ligantes tioéter-fosfina preparadas en THF</b>	<b>98</b>
5.1. Introducción	98
5.2. Síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio estabilizadas por los ligantes tioéter-fosfina <b>L1</b> , <b>L2</b> y <b>L3</b>	100
5.3. Análisis por GC-MS de <b>PdNPsL</b> en THF	108
5.4. Seguimiento por RMN <sup>31</sup> P durante la formación de <b>PdNPsL</b> en THF	110
5.5. Determinación de los estabilizantes presentes sobre las <b>PdNPs</b>	114
5.5.1. Reacciones de desplazamiento de estabilizantes	114
5.5.2. Estudio de la superficie de las nanopartículas de paladio por XPS	116

5.6.	Determinación de la naturaleza de las especies responsables de la ruptura de los enlaces C-heteroátomo	122
5.7.	Conclusiones	125
	Referencias bibliográficas	126
<b>6.</b>	<b>Nanopartículas de paladio estabilizadas por ligantes tioéter-fosfina en líquidos iónicos para procesos catalíticos multietapas</b>	<b>129</b>
6.1.	Introducción	129
6.2.	Síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio estabilizadas por ligantes tioéter-fosfina	131
6.3.	Análisis por GC de las extracciones con Et <sub>2</sub> O de <b>PdNPsL/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b>	140
6.4.	Evaluación catalítica de los sistemas <b>PdNPsL/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b>	142
6.4.1.	Reacción de acoplamiento de Heck-Mizoroki catalizada por paladio	142
6.4.2.	Reducción de <b>I</b> : reacción de transferencia de hidrógeno catalizada por paladio	145
6.4.3.	Mecanismo propuesto para el proceso multietapas de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/reducción de C=C catalizado por paladio	148
6.4.4.	Reducción de <b>I</b> : reacción de hidrogenación catalizada por paladio	150
6.5.	Conclusiones	153
	Referencias bibliográficas	155
<b>7.</b>	<b>Conclusiones generales</b>	<b>157</b>
<b>8.</b>	<b>Desarrollo experimental</b>	<b>161</b>

8.1. Técnicas y equipos	162
8.1.1. Espectroscopia infrarroja	162
8.1.2. Análisis elemental	162
8.1.3. Espectrometría de masas	162
8.1.4. Cromatografía de gases	163
8.1.5. Resonancia magnética nuclear	164
8.1.6. Microscopía electrónica de transmisión	164
8.1.7. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X	165
8.1.8. Reacciones catalíticas con H <sub>2</sub>	166
8.2. Procedimientos sintéticos	166
8.2.1. Síntesis del compuesto tiolfosfina, <b>PSH</b>	166
8.2.2. Síntesis del ligante <b>L1</b>	167
8.2.3. Síntesis de los ligantes <b>L2</b> y <b>L3</b>	169
8.2.4. Síntesis de decilfeniltioéter, C <sub>10</sub> SPh	171
8.2.5. Síntesis de metansulfonato de butilo	172
8.2.6. Síntesis de metansulfonato de N-butil-N-metilpirrolidinio, [BMP][MeSO <sub>3</sub> ]	172
8.2.7. Síntesis de bis(trifluorometilsulfonilo)imidurode N-butil-N-metilpirrolidinio [BMP][NTf <sub>2</sub> ]	173
8.2.8. Síntesis del complejo [PdCl <sub>2</sub> (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	174
8.2.9. Síntesis de los complejos [PdCl <sub>2</sub> <b>L</b> ]	174
8.2.10. Síntesis del complejo [Pd( <b>PS</b> ) <sub>2</sub> ]	175
8.2.11. Síntesis de los complejos [Pd( <b>SR</b> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	176
8.2.12. Síntesis de nanopartículas de paladio estabilizadas por los ligantes tioéter-fosfina en THF	177
8.2.13. Síntesis de nanopartículas de paladio estabilizadas por ligantes tioéter-fosfina en líquido iónico	178
8.3. Determinación de estabilizantes presentes en las PdNPs	178
8.3.1. Seguimiento por RMN <sup>31</sup> P durante la formación PdNPsL en	



---

THF (L = L1, L2)	178
8.3.2. Identificación de especies moleculares de paladio (Pd:L de 1:0.2)	179
8.3.3. Reacciones de intercambio de ligante para <b>PdNPsL1</b> con CO y dodecanotiol (DDT)	179
8.3.4. Tratamiento térmico de <b>PdNPsL</b> y ligantes tioéter-fosfina con Pd/C (L = L1 y L2)	180
8.3.5. Tratamiento oxidativo de <b>PdNPsL</b> y de ligantes tioéter-fosfina con ácido nítrico	180
8.3.6. Reactividad de Pd/C con los ligantes tioéter-fosfina	180
8.3.7. Análisis por GC de los lavados con Et <sub>2</sub> O realizados a <b>PdNPsL/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b>	181
8.4. Reacciones catalíticas	181
8.4.1. Reacción de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki	181
8.4.2. Reacción de transferencia de hidrógeno	182
8.4.3. Reacción de hidrogenación	182
Referencias bibliográficas	182
<b>Anexo experimental</b>	<b>183</b>

---

## Índice de figuras

---

1.1.	Comportamiento catalítico dual homogéneo-heterogéneo de las MNPs.	2
2.1.	Diferentes tipos de átomos en la superficie de una estructura cubooctaédrica de tres capas y sus respectivos número de coordinación.	13
2.2.	Estabilización electrostática inducida por iones.	15
2.3.	Estabilización estérica.	15
2.4.	Estabilización electroestérica.	16
2.5.	Estabilización por coordinación de ligantes.	17
2.6.	Ligantes fosfina empleados como estabilizantes de MNPs.	18
2.7.	Otros ligantes fosfina para la estabilización de MNPs.	19
2.8.	Ligantes nitrogenados empleados para la estabilización de MNPs.	21
2.9.	Modo de estabilización del ligante 4-(3-fenilpropil)piridina.	22
2.10.	Síntesis de nanopartículas metálicas.	23
2.11.	Principales cationes y aniones de líquidos iónicos descritos en la literatura.	30
2.12.	Ejemplos de líquidos iónicos basados en el catión 1-alkil-3-metilimidazolio.	31
2.13.	Arreglo supramolecular de los líquidos iónicos base imidazolio mostrando los canales donde los aniones (esferas) están acomodados.	32
2.14.	Líquido iónico imidazolio funcionalizado con un grupo éter.	34
2.15.	Interacción de MNPs con los agregados supramoleculares. Partículas pequeñas estabilizadas por agregados aniónicos (Izquierda); partículas más grandes estabilizadas por agregados catiónicos (derecha).	35

2.16.	Montelukast y Taxol. Los enlaces en rojo indican los enlaces formados mediante una reacción de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki.	41
3.1.	Ligantes tioéter-fosfina.	58
3.2.	Posibles formas de interacción entre los ligantes tioéter-fosfina y la superficie metálica.	59
3.3.	Líquidos iónicos [EMIM][MeHPO <sub>3</sub> ] y [BMP][NTf <sub>2</sub> ].	61
4.1.	Espectro de RMN <sup>1</sup> H (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para <b>L1</b> .	78
4.2.	Espectro de HMBC (CDCl <sub>3</sub> ) para <b>L1</b> .	79
4.3.	Espectro de RMN <sup>1</sup> H (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para <b>L2</b> , zona alifática.	80
4.4.	Patrón magnético AA'BB'C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> propuesto para los protones H <sub>7</sub> -H <sub>10</sub> de <b>L2</b> .	81
4.5.	Señales de RMN <sup>1</sup> H de la parte AA'(H <sub>7</sub> ) y BB'(H <sub>8</sub> ) del ligante <b>L2</b> . a) Espectro experimental. b) Espectro simulado en gNMR.	82
4.6.	Espectro de HMBC (CDCl <sub>3</sub> ) para <b>L2</b> , zona alifática.	83
4.7.	Espectro de RMN <sup>1</sup> H (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para <b>L2</b> , zona aromática.	84
4.8.	Región aromática para <b>L2</b> . a) Espectro experimental. b) Espectro simulado en gNMR.	85
4.9.	Espectro de HMBC (CDCl <sub>3</sub> ) para <b>L2</b> , zona aromática.	86
4.10.	Espectro de RMN <sup>1</sup> H (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para <b>L3</b> , zona alifática.	87
4.11.	Espectro de HMBC (CDCl <sub>3</sub> ) para <b>L3</b> , zona alifática.	88
4.12.	Espectro de RMN <sup>1</sup> H (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para <b>L3</b> , zona aromática.	89
4.13.	Espectro de HMBC (CDCl <sub>3</sub> ) para <b>L3</b> , zona aromática.	91
4.14.	Espectro de RMN <sup>13</sup> C (75.5 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para <b>L1</b> .	92
4.15.	Espectro de RMN <sup>13</sup> C (75.5 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para <b>L2</b> .	93
4.16.	Espectro de RMN <sup>13</sup> C (75.5 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para <b>L3</b> .	94
4.17.	Espectro de RMN de <sup>31</sup> P (121 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para <b>L1</b> , <b>L2</b> y <b>L3</b> .	95
5.1.	Micrografía de TEM para <b>PdNPsL1</b> con su histograma de distribución de tamaño (arriba). Espectro de EDX para <b>PdNPsL1</b> (abajo).	105

5.2.	Micrografía de TEM para <b>PdNPsL2</b> (arriba). Espectro de EDX para <b>PdNPsL2</b> (abajo).	106
5.3.	Micrografía de TEM para <b>PdNPsL3</b> (arriba). Espectro de EDX para <b>PdNPsL3</b> (abajo).	107
5.4.	Cromatograma de gases después de la síntesis de <b>PdNPsL1</b> . Se empleó dodecano como estándar externo.	109
5.5.	Cromatograma de gases después de la síntesis de <b>PdNPsL2</b> . Se empleó dodecano como estándar externo.	109
5.6.	Seguimiento por RMN <sup>31</sup> P durante la formación de <b>PdNPsL1</b> en THF- <i>d8</i> .	110
5.7.	Seguimiento por RMN <sup>31</sup> P durante la formación de <b>PdNPsL2</b> en THF- <i>d8</i> .	111
5.8.	Reacción de adición oxidante.	112
5.9.	Ruptura de los enlaces C-heteroátomo para los ligantes <b>L1</b> y <b>L2</b> . a) Ruptura del enlace C <sub>arilo</sub> -S. b) Ruptura del enlace C <sub>arilo</sub> -S y C <sub>alquilo</sub> -S. c) Ruptura del enlace C-P para <b>L2</b> .	113
5.10.	Reactividad en superficie de <b>PdNPsL</b> ( <b>L<sub>frag.</sub></b> es ligante fragmentado proveniente de la ruptura carbono-heteroátomo).	115
5.11.	Espectros de XPS de barrido para <b>PdNPsL1</b> (arriba) y <b>PdNPsL2</b> (abajo).	117
5.12.	Espectros de XPS de alta resolución para el orbital 3d del Pd para <b>PdNPsL1</b> (izquierda) y para <b>PdNPsL2</b> (derecha) con sus respectivos compuestos de referencia.	118
5.13.	Espectros de XPS de alta resolución para el orbital 2p del S para <b>PdNPsL1</b> (izquierda) y para <b>PdNPsL2</b> (derecha) con sus respectivos compuestos de referencia.	121
5.14.	Seguimiento por RMN <sup>31</sup> P durante la reacción entre [Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ] y <b>L1</b> en ausencia de H <sub>2</sub> .	123
5.15.	Seguimiento por RMN <sup>31</sup> P durante la reacción entre [Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ] y <b>L2</b> en ausencia de H <sub>2</sub> .	124

6.1.	Micrografía de TEM para <b>PdNPsL1/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b> con su histograma de distribución de tamaño (arriba). Espectro de EDX (abajo).	134
6.2.	Micrografía de TEM para <b>PdNPsL1/[BMP][NTf<sub>2</sub>]</b> con su histograma de distribución de tamaño (arriba.). Espectro de EDX (abajo).	135
6.3.	Micrografía de TEM para <b>PdNPsL2/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b> con su histograma de distribución de tamaño (arriba.). Espectro de EDX (abajo).	136
6.4.	Micrografía de TEM para <b>PdNPsL3/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b> con su histograma de distribución de tamaño (arriba.). Espectro de EDX (abajo).	138
6.5.	Micrografía de TEM para <b>PdNPs/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b> con su histograma de distribución de tamaño.	139
6.6.	GC después de la síntesis de <b>PdNPsL1/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b> . Se empleó acetofenona como estándar interno.	141
6.7.	GC después de la síntesis de <b>PdNPsL2/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b> . Se empleó acetofenona como estándar interno.	141
6.8.	GC después de la síntesis de <b>PdNPsL3/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b> . Se empleó acetofenona como estándar interno.	142
5.3.	Micrografía de TEM para <b>PdNPsL1/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b> (arriba). Espectro EDX para <b>PdNPsL1/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b> (abajo).	86
5.4.	Micrografía de TEM para <b>PdNPsL1/[BMP][NTf<sub>2</sub>]</b> (arriba). Histograma de distribución de tamaño para <b>PdNPsL1/[BMP][NTf<sub>2</sub>]</b> (abajo).	87
5.5.	Micrografía de TEM para <b>PdNPsL1/[BMP][NTf<sub>2</sub>]</b> (arriba). Espectro EDX para <b>PdNPsL1/[BMP][NTf<sub>2</sub>]</b> (abajo).	88
5.6.	Micrografía de TEM para <b>PdNPsL2/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b> (arriba). Histograma de distribución de tamaño para <b>PdNPsL2/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b>	

(abajo).	89
5.7. Micrografía de TEM para <b>PdNPsL2/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b> (arriba). Espectro EDX para <b>PdNPsL2/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b> (abajo).	90
5.8. Micrografía de TEM para <b>PdNPsL3/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b> (arriba). Histograma de distribución de tamaño para <b>PdNPsL3/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b> (abajo).	92
5.9. Micrografía de TEM para <b>PdNPsL3/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b> (arriba). Espectro EDX para <b>PdNPsL3/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b> (abajo).	93
5.10. Micrografía de TEM para <b>PdNPs/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b> (arriba). Histograma de distribución de tamaño para <b>PdNPs/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b> (abajo).	94
5.11. Cromatograma de gases después de la síntesis de <b>PdNPsL1</b> . Se empleó acetofenona como estándar interno.	96
5.12. Cromatograma de gases después de la síntesis de <b>PdNPsL2</b> . Se empleó acetofenona como estándar interno.	97
5.13. Cromatograma de gases después de la síntesis de <b>PdNPsL3</b> . Se empleó acetofenona como estándar interno.	97
6.1. Estructuras de los ligantes tioéter-fosfina estudiados.	112
6.2. Naturaleza de los estabilizantes presentes en <b>PdNPsL</b> preparados en THF.	113
7.1. Ligante tioéter-fosfina <b>L1</b> .	121
7.2. Ligante tioéter-fosfina <b>L2</b> .	123
7.3. Ligante tioéter-fosfina <b>L3</b> .	124
7.4. Decilfeniltioéter.	126
7.5. Complejo [PdCl <sub>2</sub> <b>L2</b> ].	129
7.6. Oligómero de paladio(II) con puentes tiolato [Pd( <b>SC<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	132
7.7. Metansulfonato de butilo.	133
7.8. Metansulfonato de N-butil-N-metilpirrolidinio, [BMP][MeSO <sub>3</sub> ].	134

7.9.	<i>bis</i> (trifluorometilsulfonilo)imidurode N-butil-N-metilpirrolidinio, [BMP][NTf <sub>2</sub> ].	135
------	---	-----

---

## Índice de esquemas

---

2.1.	Descomposición de precursores organometálicos en un paso con H <sub>2</sub> .	27
2.2.	Descomposición de precursores organometálicos en dos pasos.	29
2.3.	Representación general de la reacción de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki.	40
2.4.	Ruta posible para la reacción de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki promovida por PdNPs dispersas en LIs imidazolio.	43
2.5.	Reacciones de hidrogenación catalizadas por <b>PdNPs/LI</b> .	44
2.6.	Productos de la hidrogenación parcial y total de 1,3-butandieno.	45
2.7.	Procesos multietapas.	48
2.8.	Reacción multietapas secuencial acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/hidrogenación.	49
3.1.	Síntesis de fenilbutanona <b>II</b> (aroma a frambuesa). a) Propuesta de proceso catalítico multietapas. b) Síntesis industrial.	60
3.2.	Descomposición del precursor organometálico [Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ] para la síntesis de PdNPs.	62
4.1.	Reacción de metalación con litio.	65
4.2.	Desprotonación de un sustrato orgánico con un reactivo organolítico.	66
4.3.	Activación de <i>n</i> -BuLi con TMEDA.	67
4.4.	Síntesis del ligante tioéter-fosfina <b>L1</b> . <i>i</i> : TMEDA, Hexano, 15 °C (1 h), 25 °C (36 h); <i>ii</i> : PPh <sub>2</sub> Cl, -78 °C (1 h), 25 °C (48 h); <i>iii</i> : HCl 10 %, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	68



4.5.	Ruta de síntesis de los ligantes tioéter-fosfina <b>L2</b> y <b>L3</b> . <i>i</i> : TMEDA, CH <sub>x</sub> , 0 °C (1 h), 25 °C (24 h); <i>ii</i> : PPh <sub>2</sub> Cl, THF, -78 °C (1 h), 25 °C (16 h); <i>iii</i> : NaH, THF, 0 °C (10 min.), 25 °C (2h); <i>iv</i> : RBr, THF, 25 °C (2 h) para <b>L2</b> , RBr = Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> , para <b>L3</b> , R = Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH.	70
4.6.	Estado de transición tetracéntrico del complejo de litio.	70
4.7.	Obtención del compuesto fosfinatiol, <b>PSH</b> .	71
4.8.	Obtención ligantes tioéter-fosfina <b>L2</b> y <b>L3</b> .	71
4.9.	Fragmentación propuesta para los ligante tioéter-fosfina.	75
5.1.	Síntesis de nanopartículas de paladio estabilizadas por ligantes tioéter-fosfina en THF.	100
5.2.	Fragmentación parcial de los ligantes tioéter-fosfina promovida por paladio. En verde se indican las especies coordinadas a la superficie de las PdNPs.	126
6.1.	Proceso multietapas acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/reducción de C=C.	131
6.2.	Síntesis de <b>PdNPsL</b> en líquido iónico.	132
6.3.	Reacción multietapas de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/reducción de C=C.	143
6.4.	Reacción de transferencia de hidrógeno.	146
6.5.	Mecanismo propuesto para el proceso multietapas catalizado por paladio en el líquido iónico [EMIM][MeHPO <sub>3</sub> ].	149
6.6.	Reacción de hidrogenación de <b>I</b> catalizada por paladio.	151
6.7.	Mecanismo propuesto para la hidrogenación de <b>I</b> catalizada por especies moleculares PdL.	153

---

## Índice de tablas

---

2.1.	Número de átomos en superficie en relación con el número total de átomos en nanopartículas de Pt.	12
2.2.	Ejemplos de reacciones catalíticas promovidas por nanopartículas metálicas en LI imidazolios.	36
2.3.	Ejemplos de reacciones de hidrogenación catalizada por PdNPs en líquidos iónicos imidazolios.	47
4.1.	Bandas de absorción en el IR de los ligantes tioéter-fosfina.	74
4.2.	Principales fragmentos observados por FAB <sup>+</sup> -MS y EI-MS de baja resolución para los ligantes tioéter-fosfina.	76
4.3.	Relaciones atómicas de los ligantes tioéter-fosfina: espectrometría de masas alta resolución EI y FAB <sup>+</sup> .	76
4.4.	Datos de RMN <sup>1</sup> H (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para el ligante <b>L1</b> .	78
4.5.	Datos de RMN <sup>1</sup> H (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para el ligante <b>L2</b> , zona alifática.	80
4.6.	Datos de RMN <sup>1</sup> H para la zona alifática del ligante <b>L2</b> .	81
4.7.	Datos de RMN <sup>1</sup> H (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para la zona aromática de <b>L2<sup>a</sup></b> .	85
4.8.	Datos de RMN <sup>1</sup> H (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para el ligante <b>L3</b> , zona alifática	88
4.9.	Datos de RMN <sup>1</sup> H (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para <b>L3</b> , zona aromática.	90
4.2.	Energías de enlace determinadas por XPS en el orbital 3d de Pd.	70
4.3.	Energías de enlace determinadas por XPS en el orbital 2p de S.	73
5.1.	Bandas de absorción en IR para los sistemas <b>PdNPsL</b> y ligantes tioéter-fosfina libres.	103

5.2.	Energías de enlace determinadas por XPS para el orbital 3d del Pd.	120
5.3.	Energías de enlace determinadas por XPS en el orbital 2p de S.	122
6.1.	Comparación de diámetros medios entre PdNPs preparadas en líquido iónico.	140
6.2.	Reacción multietapas de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/reducción C=C catalizada por paladio.	144
6.3.	Reacción de transferencia de hidrógeno catalizada por paladio.	147
6.4.	Reacción de hidrogenación usando <b>PdNPsL/A</b> .	151
8.1.	Tiempo retención de fragmentos de <b>L</b> .	164

---

# Capítulo 1

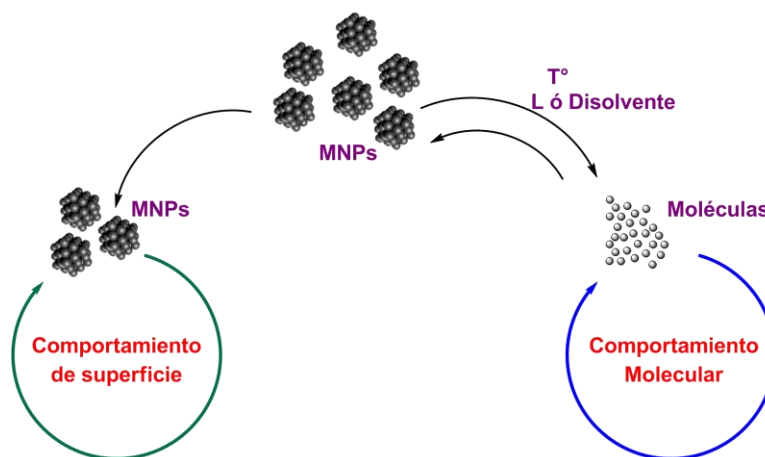
## Introducción

---

En la actualidad, la mayoría de las rutas sintéticas empleadas para la obtención de diversos productos de uso cotidiano como fármacos, aditivos alimentarios, fragancias y agroquímicos emplean un catalizador en alguna de sus etapas.<sup>1</sup> Tales catalizadores son sustancias que aumentan la velocidad con la que una reacción alcanza el equilibrio sin consumirse en ésta.<sup>2</sup> Los catalizadores se clasifican como homogéneos si están en la misma fase que los reactivos, empleando generalmente compuestos de metales de transición solubles en el medio de reacción; o como heterogéneos si el catalizador está en una fase diferente a la de los reactivos, generalmente siendo un sólido y los reactivos/productos se encuentran en una fase líquida o gaseosa, por lo que la reacción ocurre en la superficie del catalizador.<sup>3</sup> Con los catalizadores homogéneos se obtienen actividades y selectividades altas bajo condiciones de reacción suaves gracias a que éstos poseen sitios activos bien definidos, pero tienen como desventaja la difícil y costosa separación de los productos y del catalizador del medio de reacción, por lo que su aplicación a nivel industrial es inferior respecto a los catalizadores heterogéneos. Estos últimos a pesar de presentar actividades y selectividades bajas y requerir condiciones de reacción severas, permiten la fácil separación de los productos.<sup>4</sup> Teniendo en cuenta lo anterior, la búsqueda de catalizadores que combinen las ventajas de los catalizadores homogéneos y de los heterogéneos ha sido constante, esto con el propósito de desarrollar procesos con alta economía atómica, altas actividades y selectividades, fácil separación de los productos del medio de reacción, aunado a un menor impacto ambiental.<sup>5</sup> Como resultado de lo anterior han

surgido diversas alternativas, por ejemplo, la catálisis multifásica,<sup>6</sup> la inmovilización de catalizadores homogéneos en soportes sólidos inorgánicos<sup>7</sup> y en fases líquidas como líquidos iónicos.<sup>8</sup>

Otra alternativa que se ha estudiado ampliamente en la última década, es la catálisis llevada a cabo por nanopartículas de metales de transición (MNPs) debido a dos características principales que poseen éstas: la gran fracción de átomos en la superficie, aumentando el número de sitios activos disponibles para llevar a cabo una reacción catalítica;<sup>9</sup> y el comportamiento “dual” homogéneo-heterogéneo,<sup>10</sup> es decir, las MNPs son capaces de actuar como reservorios de especies moleculares, generando compuestos metálicos solubles (catalizador de un solo sitio, figura 1.1. derecha), responsables de la actividad catalítica, o pueden llevar a cabo la transformación del sustrato en su superficie (catalizador multisitios, figura 1.1. izquierda), dependiendo de las condiciones con que se lleve a cabo la reacción catalítica. Lo anterior les otorga a las nanopartículas de metales de transición las ventajas de los catalizadores homogéneos, actividades y selectividades altas, y de los heterogéneos, fácil separación de los productos.<sup>11</sup>



**Figura 1.1.** Comportamiento catalítico dual homogéneo-heterogéneo de las MNPs.

Al disminuir el tamaño de las nanopartículas (NPs) aumenta el porcentaje de átomos en la superficie, por lo que partículas con tamaños entre 1 y 10 nm son ideales como catalizadores.<sup>9a,12</sup> Se conoce que las MNPs son inestables termodinámicamente y tienden a formar estructuras de energía menor que conllevan a la formación de aglomerados<sup>13</sup> y por ende, a la pérdida de sus extraordinarias propiedades catalíticas, es por eso que es necesario tener control sobre su tamaño. Para esto, se requiere adicionar agentes estabilizantes durante su síntesis, existiendo diferentes tipos de estos, dentro de los cuales están los ligantes orgánicos y los líquidos iónicos (LIs). Los ligantes estabilizan a las nanopartículas por la coordinación de los átomos donadores a la superficie metálica, siendo comúnmente empleados aminas, tioles y fosfinas.<sup>14</sup> Se ha observado que tanto la estabilización (tamaño, forma y dispersión) como la reactividad de las nanopartículas, son afectadas por las propiedades coordinativas de los ligantes. Al emplear ligantes que presentan una coordinación débil hacia las MNPs, como por ejemplo las aminas, se tiene poco control sobre el tamaño y dispersión de las partículas. Por otro lado, ligantes que se coordinan fuertemente a la superficie tales como tioles y fosfinas, pueden proporcionar un buen control sobre el tamaño, la forma y la dispersión de las MNPs pero podrían impedir el acceso del sustrato a la superficie conllevando a la desactivación de ésta, o bien, podrían favorecer la formación de especies moleculares estables al finalizar la reacción catalítica. Por consiguiente, los ligantes no solo actúan como estabilizantes de las nanopartículas de metales de transición sino también como modificadores de sus propiedades catalíticas, es por esto que modular la coordinación de los ligantes hacia la superficie metálica es un reto en el campo de la catálisis llevada a cabo por MNPs.

Como se mencionó, los líquidos iónicos también actúan como estabilizantes de las MNPs<sup>15</sup> empleándose comúnmente los basados en imidazol, los cuales proporcionan una estabilización a través de la formación de agregados supramoleculares entre sus cationes y aniones.<sup>15b,15d</sup> Además, constituyen una alternativa verde como medios de reacción gracias a sus propiedades fisicoquímicas, como puntos de fusión bajos y

presiones de vapor insignificantes en comparación con los disolventes orgánicos.<sup>16</sup> Sus propiedades como disolventes se pueden modificar por la combinación precisa de los cationes y aniones que los componen, de tal manera que pueden inmovilizar catalizadores tales como nanopartículas, permitiendo la separación de los productos del medio de reacción y la posible recuperación del sistema catalítico.<sup>10a,17</sup> En consecuencia, se han preparado diversos sistemas nanoparticulados con ligantes y sin ligantes en líquidos iónicos, los cuales se han aplicado principalmente como catalizadores en reacciones de hidrogenación<sup>18</sup> y de acoplamientos C-C,<sup>19</sup> así como en procesos multietapas.<sup>20</sup> Los procesos multietapas son estrategias sustentables para la síntesis de compuestos de interés industrial, ya que representan un ahorro significativo de recursos y de energía donde adicionalmente es posible disminuir la generación de residuos.<sup>21</sup> Estos procesos se definen como una serie de reacciones sin separación y purificación de intermediarios los cuales se forman y reaccionan de manera sucesiva.<sup>22</sup> Dentro de estos procesos se encuentran los secuenciales, los tándem (o domino) y los cascada. En un proceso secuencial, un reactivo o un catalizador es adicionado después de la primera transformación, sin aislar el primer producto formado y las condiciones de reacción pueden cambiar de una etapa a otra.<sup>23</sup> Mientras que en uno tándem, todos los reactivos se adicionan desde el inicio del proceso y todas las etapas se realizan bajo las mismas condiciones de reacción.<sup>23</sup> Así, al emplear un solo catalizador en todas las etapas se reducen pasos en el proceso, puesto que no se requiere la separación y purificación de algún intermediario y/o la adición de un catalizador en alguna de las etapas, el lograrlo representa una tecnología limpia para la obtención de compuestos con un valor agregado.

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, las nanopartículas de metales de transición en líquidos iónicos emergen como una alternativa para la transformación de sustratos con actividades y selectividades altas, permitiendo la separación de los productos del medio de reacción, lo cual se puede aplicar para procesos catalíticos multietapas. La estabilización adicional de las MNPs a través de ligantes orgánicos

coordinados a los átomos de la superficie podría modular las propiedades catalíticas de éstas.

Es por esto que en nuestro grupo de investigación CATOL-UNAM desde el 2008 se han desarrollado y estudiado MNPs estabilizadas por ligantes en líquidos iónicos como sistemas catalíticos en reacciones de acoplamiento C-C y de hidrogenación. En este trabajo se emplearon ligantes tioéter-fosfina del tipo *o*-RSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub> con diferentes sustituyentes en la función tioéter, como estabilizantes de nanopartículas de paladio (PdNPs), siendo estos ligantes hemilábiles lo que les permite ser moderadamente coordinantes. Se estudió el efecto de los sustituyentes en la estabilización de las PdNPs, preparadas tanto en disolvente orgánico así como en líquido iónico. También se estableció que la presencia de los ligantes mencionados y del líquido iónico base imidazol, [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>], modifican las propiedades catalíticas de las nanopartículas en comparación a sus homologas sin ligantes, dando como resultado el proceso multietapas acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/reducción de C=C que puede ocurrir por tres rutas de reacción diferentes.

Este documento consta de ocho capítulos, conteniendo cada uno de éstos sus respectivas referencias bibliográficas. En el segundo capítulo nombrado antecedentes, se muestran los aspectos generales de las nanopartículas de metales de transición enfocando su aplicación en catálisis y resaltando las principales características así como su preparación, estabilización y aplicaciones catalíticas. En el tercer capítulo se aborda el planteamiento general del trabajo y los objetivos propuestos. Los resultados obtenidos se dividieron en tres capítulos, cada uno de estos contiene una breve introducción y una sección de conclusiones particulares. En el cuarto capítulo se muestra la síntesis y caracterización de los ligantes tioéter-fosfina. En el quinto capítulo se presenta la síntesis y caracterización de las nanopartículas de paladio estabilizadas por los ligantes tioéter-fosfina (**PdNPsL**) preparadas en THF, así como el estudio por GC-MS, RMN <sup>31</sup>P y XPS que se llevó a cabo con el propósito de conocer la



naturaleza de las especies en las nanopartículas de paladio. En el sexto capítulo se muestra la síntesis y caracterización de las **PdNPsL** inmovilizadas en el líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] y su aplicación como catalizadores en las reacciones de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki y reducción de C=C. En el séptimo capítulo se presentan las conclusiones generales del trabajo, en donde se resaltan los principales resultados obtenidos. En el octavo capítulo se detallan los procedimientos experimentales empleados para el desarrollo de este trabajo de investigación así como el equipo y las técnicas usadas. Al final del documento se encuentran los anexos donde se adjuntan los espectros que soportan los resultados discutidos.

## Referencias bibliográficas

1. (a) S. Bhaduri, D. Mukesh en *Homogeneous Catalysis, Mechanisms and Industrial Application*, John Wiley & Sons, New Jersey, **2014**, Capt. 1, Pág. 2. (b) J. G. de Vries, S.D. Jackson, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 2009.
2. P. W. N. M. van Leeuwen en *Homogeneous Catalysis, Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2004**, Cap. 1, Pág. 1.
3. *Catalysis From A to Z, A Concise Encyclopedia*, (Eds. B. Cornils, W. A. Herrmann, C-H. Wong, H-W. Zanthoff), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, Vol. 1, Pág. 410.
4. *Bridging Heterogeneous and homogeneous Catalysis Concepts, Strategies and Applications*, (Eds. C. Li, Y. Liu), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, Pág. XV.
5. D. J. Cole-Hamilton, *Science*, **2003**, 299, 1702.
6. *Multiphase Homogeneous Catalysis* (Eds. B. Cornils, W. A. Herrmann, I. T. Horváth, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt), Wiley-VCH. Weinheim, **2005**, Vol. 1-2.
7. (a) S. L. Wegener, T. J. Marks, P. C. Stair, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 206. (b) *Heterogenized Homogeneous Catalysts for Fine Chemicals Production*, (Catalysis by Metal Complexes 33) (Eds. P. Barbaro, F. Linguori), Springer, Dordrecht, **2010**.
8. (a) T. E. Müller, *Supported Ionic Liquids as Part of a Building-Block System for Tailored Catalysts*, en *Supported Ionic Liquids: Fundamentals and Applications*, (Ed. R. Fehrmann, A. Riisager, M. Haumann), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, Cap. 10, Pág. 211. (b) S. Doherty, *Homogeneous Catalysis in Ionic Liquids*, en *Catalysis in Ionic Liquids, From Catalyst Synthesis to Application*, (Eds. C. Hardacre, V. Parvulescu), RSC Catalysis Series N° 15, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2014**, Cap. 3, Pág. 53. (c) J. P. Hallet, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3508. (d) H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, 373, 1.
9. (a) K. Philippot, P. Serp, *Concepts in Nanocatalysis*, en *Nanomaterials in Catalysis*, (Eds: K. Philippot, P. Serp) Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, Cap. 1, Pág. 1. (b) D. Astruc, *Transition-metal Nanoparticles in Catalysis: From Historical Background to the State-of-Art*, en *Nanoparticles and Catalysis*, (Ed.: D. Astruc) Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, Cap. 1, Pág. 1.
10. (a) I. Favier, D. Madec, M. Gómez, *Metallic Nanoparticles in Ionic Liquids-Applications in Catalysis*, en *Nanomaterials in Catalysis*, (Eds: K. Philippot, P. Serp), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, Cap. 5, Pág. 228. (b) S. Jansat, J. Durand, I. Favier, F. Malbosc, C. Pradel, E. Teuma, M. Gómez, *ChemCatChem* **2009**, 1, 244. (c) J. Durand, E. Teuma, M. Gómez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3577.

- 
11. (a) V. Polshettiwar, T. Asefa, *Introduction to Nanocatalysis*, en *Nanocatalysis. Synthesis and Applications*, (Eds. Polshettiwar, T. Asefa), John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, **2013**, Cap. 1, Pág. 1. (b) C.A. Witham, W. Huang, C-K. Tsung, J.N. Kuhn, G.A. Somorjai, F.D. Toste, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 36. (c) D. Astruc, F. Lu, J. Ruiz Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852.
12. (a) K. An, G.A. Somorjai, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1512. (b) G.A. Somorjai, J.Y. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9212. (c) C.P. Poole Jr, F.J. Owens en *Introduction to Nanotechnology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2003**.
13. (a) H. Bönemann, K. S. Nagabhushana, *Metal Nanoclusters: Synthesis and Strategies for their Size Control*, en *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science. The Issue of Size Control*, (Eds. B. Corain, G. Schmid, N. Toshima), Elsevier B.V., Netherlands, **2008**, Cap. 2, Pág. 21. (b) Z.-Y. Zhou, N. Tian, J.-T. Li, I. Broadwell, S.-G. Sun, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4167. (c) A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757.
14. (a) M. J.-L. Tschan, O. Diebolt, P. W. N. M. van Leewen, *Top. Catal.* **2014**, *57*, 1054. (b) P. Lara, K. Philippot, B. Chaudret, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 28.
15. (a) C. Janiak, *Z. Naturforsch.* **2013**, *68b*, 1056. (b) J. D. Scholten, B. C. Leal, J. Dupont, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 184. (c) C. Vollmer, C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2039. (d) J. Dupont, J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1780.
16. (a) T. Welton, *Introducing Ionic Liquids*, en *Supported Ionic Liquids*, (Eds. R. Fehrmann, A. Riisager, M. Haumann), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, Cap. 2, Pág. 13. (b) J. P. Hallet, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508. (c) H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Movan, *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, *373*, 1.
17. C. Janiak, *Metal Nanoparticles Synthesis in Ionic Liquids*, en *Catalysis in Ionic Liquids, From Catalyst Synthesis to Application*, (Eds. C. Hardacre, V. Parvulescu), RSC Catalysis Series N° 15, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2014**, Cap. 11, Pág. 537.
18. a) J. D. Scholten, J. Dupont, *Hydrogenation with Nanoparticles Using Supported Ionic Liquids*, en *Supported Ionic Liquids*, (Eds. R. Fehrmann, A. Riisager, M. Haumann), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, Cap. 13, Pág. 263. (b) L. Luza, A. Gual, J. Dupont, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 702. (c) E. A. Karakhanov, A. L. Maksimov, A. V. Zolotukhina, Y. S. Kardashev, *Russ.Chem.Bull. Int. Ed.* **2013**, *62*, 1465. (d) Y. Yu, Z. Hou, *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 336. (e) J. D. Scholten, *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 348. (f) M. Guerrero, N. T. Than Chau, S. Noël, A. Denicourt-Nowicki, F. Hapiot, A. Roucoux, E. Monflier, K. Philippot, *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 364. (g) W. Zhu, Z. Hou, *Curr. Inorg. Chem.* **2012**, *2*, 213. (g) A. Gual, C. Godard, S. Castellón, C. Claver, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11499.
19. (a) J. D. Scholten, B. A. D. Neto, P.A.Z. Suarez, J. Dupont, *Ionic Liquids as Versatil Media for Chemical Reactions*, en *Environmentally, Friendly synthesis Using Ionic Liquids*, (Eds. J. Dupont, T. Itoh, P. Lozano, S.V. Malhotra), CRS Press, Boca Raton, **2015**, Cap. 6, Pág. 109. (b) P. Prediger, Y. Génisson, C. R. Duarte Correia, *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 238. (c) C. I. M. Santos, J. F. B. Barata, M. A. F. Faustino, C. Lodeiro, M. G. P. M. S. Neves, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 19219. (d) A. Balanta, C. Godard, C. Claver, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4973. (e) M. H. G. Prechtel, J. D. Scholten, J. Dupont, *Palladium Nanoscale Catalysts in Ionic Liquids: Coupling and Hydrogenation Reactions*, en *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*, (Ed. A. Kokorin), InTech, Rijeka, **2011**, Cap. 16, Pág. 396. (f) M. H. G. Prechtel, J. D. Scholten, J. Dupont, *Molecules*, **2010**, *15*, 3441.
20. S. Jansat, J. Durand, I. Favier, F. Malbosc, C. Pradel, E. Teuma, M. Gómez, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 244.
21. (a) *Domino Reactions: Concepts for Efficient Organic Synthesis*, (Ed. L. F. Tietze) Wiley-VCH, Weinheim, **2014**. (b) *Domino Reactions in Organic Synthesis*, (Eds. L. F. Tietze, G. Brasche, K. M. Gericke), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
22. L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115.
- 23 (a) L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 131. (b) J. C. Wasilke, S. J. Obrey, R. T. Baker, G. C. Bazan, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1001.

---

## Capítulo 2

# Antecedentes

---

### 2.1. Nanocatálisis

Los procesos catalíticos proveen estrategias rentables para la transformación de sustratos hacia compuestos de interés industrial y comercial, tales como fármacos, aditivos alimentarios, fragancias y agroquímicos.<sup>1</sup> La catálisis se puede clasificar en catálisis homogénea y heterogénea, siendo la última la más empleada a nivel industrial debido a la fácil separación de los productos al finalizar la reacción catalítica, a pesar de que generalmente presentan bajas actividades y selectividades y, requieren condiciones de reacción severas para ser catalizadores efectivos,<sup>2</sup> en comparación a la catálisis homogénea la cual presenta altas actividades y selectividades bajo condiciones de reacción suaves pero la separación de los productos es difícil y costosa.<sup>3</sup> Por lo tanto, se han buscado sistemas catalíticos alternativos a los convencionales que combinen las ventajas de la catálisis homogénea y heterogénea con el propósito de llevar a cabo procesos catalíticos con alta economía atómica, altas actividades y selectividades, fácil separación de los productos aunado a un menor impacto ambiental, desarrollando así, metodologías más limpias. En ese sentido, el área de la nanocatálisis ha surgido como una alternativa debido a que las nanopartículas de metales de transición poseen propiedades catalíticas porque combinan las propiedades de los catalizadores homogéneos (actividades y selectividades altas, condiciones de reacción suaves) y de los catalizadores heterogéneos (fácil recuperación/reciclaje del sistema catalítico).<sup>4</sup> Las nanopartículas

poseen un gran porcentaje de átomos en la superficie que reaccionan con los sustratos, mostrando actividades y selectividades en reacciones catalíticas.<sup>5</sup> Lo más interesante de las MNPs es que son potencialmente separables del medio de reacción, permitiendo así la obtención de los productos y el reciclaje del catalizador.<sup>6</sup> Es por esto que las nanopartículas metálicas se han aplicado en diferentes procesos catalíticos, principalmente, en reacciones de hidrogenación<sup>7,8</sup> y de acoplamiento C-C.<sup>9</sup> El inicio del empleo de nanopartículas metálicas en catálisis fue en el siglo XIX con la fotografía (AgNPs) y la descomposición de peróxido de hidrógeno (PtNPs).<sup>10</sup> En 1940 Nord reportó la reducción de nitrobenzeno con nanopartículas de paladio y de platino,<sup>11</sup> y en 1970 Parravano reportó la transferencia de hidrógeno entre benceno y ciclohexano, y la transferencia de oxígeno entre CO y CO<sub>2</sub> empleando AuNPs.<sup>12</sup> Seguido a esto, Haruta estudió la oxidación de CO catalizada por nanopartículas de oro con O<sub>2</sub> a temperaturas bajas.<sup>13</sup> En los años 70's Bond y Sermon<sup>14</sup> e Hirai y colaboradores<sup>15</sup> estudiaron la hidrogenación de olefinas catalizada por AuNPs. En los años 80's los estudios catalíticos con NPs se enfocaron en la catálisis redox, fotocatálisis,<sup>16</sup> hidrogenación de sustratos insaturados y oxidación.<sup>17</sup> A mediados de los 90's Reetz fue pionero en el estudio de PdNPs como catalizadores en reacciones de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki entre el acrilato de butilo y iodobenceno, y entre estireno y bromuros de arilo.<sup>18</sup>

## 2.2. Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas son cúmulos formados por átomos de metales de transición, los cuales tienen dimensiones nanométricas. Estos cúmulos pueden contener desde pocas decenas de átomos metálicos hasta miles, variando así sus diámetros entre 1 y 100 nm.<sup>19</sup> Debido a que las propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas<sup>20</sup> y catalíticas<sup>5</sup> de las nanopartículas son muy diferentes a las del macrocristal, átomos aislados y moléculas, las nanopartículas metálicas no solo se han empleado

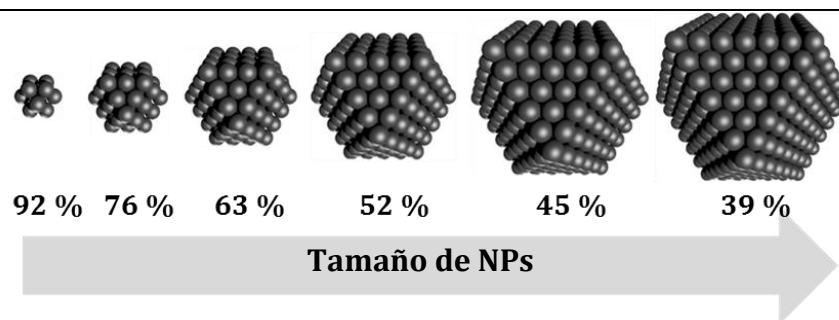
como sistemas catalíticos sino que también han sido de gran interés en otras áreas. Por ejemplo como sensores químicos,<sup>21</sup> dispositivos electrónicos,<sup>22</sup> ópticos<sup>23</sup> y magnéticos.<sup>24</sup> Particularmente, en el área de nanoelectrónica se han estudiado las propiedades de transporte eléctrico de diferentes nanopartículas de oro<sup>25</sup> con el fin de obtener dispositivos cada vez más pequeños que transmitan y almacenen información. Por otro lado, se han usado NiNPs como tintas conductoras, capacitores cerámicos multicapas y en celdas solares.<sup>26</sup> Las nanopartículas de plata se han empleado en cosméticos y en bactericidas, ya que incrementan la actividad antibacterial de antibióticos tales como vancomycin y amoxicilina en *S. aureus* y *E. coli*.<sup>27</sup> También se han utilizado MNPs en aplicaciones clínicas y biomédicas como dispositivos de reconocimiento molecular, mejorando el mecanismo de transferencia de electrones en biosensores amperométricos.<sup>28</sup> En fotocatalisis, se ha observado que la actividad catalítica mejora al emplear nanopartículas metálicas con semiconductores (Au/TiO<sub>2</sub>), ya que la interfase de contacto del metal con el semiconductor influye en la energía y carga de la interfase en los procesos de transferencia dentro de la partícula.<sup>29</sup> En electrocatalisis, se han empleado nanopartículas metálicas en la detección de moléculas de importancia biológica, por ejemplo se han usado nanopartículas de rodio en la detección electroquímica del Citocromo C por medio de un electrodo de carbono, mejorando la transferencia de electrones entre el electrón y el Citocromo C.<sup>30</sup>

Como se mencionó en la sección 2.1, las nanopartículas metálicas han tenido gran acogida en catálisis, ya que tienen una gran cantidad de átomos en la superficie respecto al número de átomos en el interior, lo que se refleja en el aumento del área superficial por unidad de volumen ( $A/V$ ) al disminuir el tamaño de la partícula,<sup>31</sup> siendo ésta la consecuencia más significativa de la escala nanométrica. Si se divide un objeto macroscópico en partes más pequeñas, por ejemplo un cubo de hierro de 1 cm<sup>3</sup>, el porcentaje de átomos en la superficie sería solamente de 10<sup>-5</sup> %, pero si el cubo se divide en cubos más pequeños con un borde de 10 nm, el porcentaje de átomos

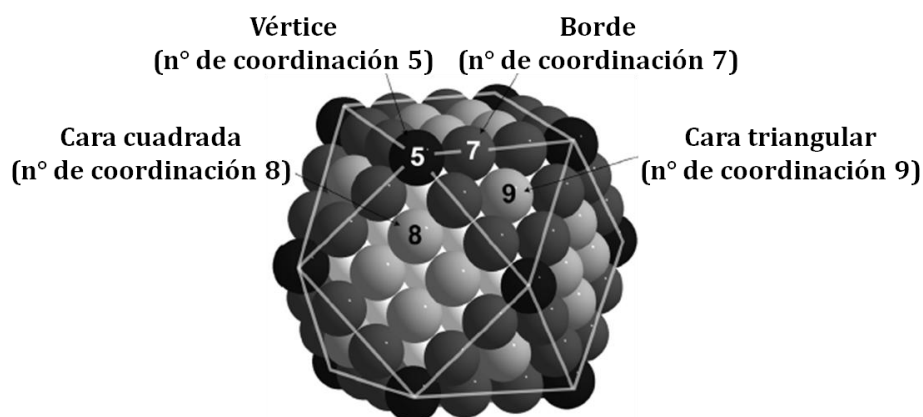
incrementaría al 10 %.<sup>32</sup> Se ha observado experimentalmente que las propiedades catalíticas de AuNPs (3 nm) a baja temperatura, aumenta respecto a la optimización del tamaño de las nanopartículas en términos de la relación superficie-volumen.<sup>33,34</sup> Por ejemplo, el porcentaje de átomos en la superficie de una nanopartícula metálica con una forma cubooctaédrica, la cual es generada por el poliedro contenido en los planos [111] y [100] de un empaquetamiento cúbico centrado en las caras (*fcc*),<sup>35</sup> y que es común en nanopartículas de oro, paladio y platino,<sup>36</sup> puede ser estimada del número de capas.<sup>34</sup> Cuando el número de capas se incrementa de 1 a 9, tal como se muestra en la tabla 2.1 para PtNPs, el diámetro de las nanopartículas incrementa de 0.8 a 5.1 nm y a su vez, tiene lugar la disminución del número de átomos en la superficie, pasando de 92 % a 28 %.

Además, los números de coordinación de los átomos de la superficie en diferentes posiciones varían de acuerdo a la posición de éstos (Figura 2.1). En general, la regla es que el número de coordinación de los átomos en los vértices es menor que el de los bordes, y ambos son más pequeños que el número de coordinación de una cara. En un modelo cubooctaédrico de tres capas, los números de coordinación son 9, 8, 7, 5 para los planos [111], [100], los bordes y los vértices respectivamente.<sup>37</sup> Lo anterior implica que la reactividad de los centros metálicos en la superficie sigue el orden vértices > bordes > planos<sub>100</sub> > planos<sub>111</sub>.

**Tabla 2.1.** Número de átomos en superficie en relación con el número total de átomos en nanopartículas de Pt.<sup>34</sup>



N° capas ( $n$ )	N° total de átomos	N° átomos superficie ( $=10n^2 + 2$ )	% átomos en superficie	Diámetro (nm) ( $=2n + 1$ )
0	1	-	-	0.3
1	13	12	92	0.8
2	55	42	76	1.4
3	147	92	63	1.9
4	309	162	52	2.4
5	561	252	45	3.0
6	923	362	39	3.5
7	1415	492	35	4.1
8	2057	642	31	4.6
9	2869	812	28	5.1



**Figura 2.1.** Diferentes tipos de átomos en la superficie de una estructura cubooctaédrica de tres capas y sus respectivos número de coordinación.<sup>38</sup>

El tamaño de las nanopartículas metálicas influye en la actividad y selectividad de una reacción,<sup>39</sup> por ejemplo, en la hidrogenación de furanos, pirrol y crotonaldehído los cuales son sustratos ideales para estudiar la selectividad de MNPs de una reacción de hidrogenación<sup>40</sup> porque estos sustratos tienen varias rutas de hidrogenación y por lo tanto pueden dar varios productos. El grupo de Somorjai reportó la hidrogenación de furano, el cual puede ser convertido a dihidrofurano, tetrahydrofurano, butanol e incluso propileno, con PtNPs de diferentes tamaños (1, 3.5 y 7 nm), siendo el dihydrofurano el que se formó con mayor selectividad cuando se emplearon las PtNPs más pequeñas (1 nm).<sup>40a</sup> De igual manera, en la hidrogenación de pirrol y de crotonaldehído catalizada por PtNPs, se observó un efecto similar respecto al tamaño de las partículas.<sup>40b</sup>

Otra característica de las MNPs que influye en el desempeño catalítico de éstas es su morfología. El-Sayed y colaboradores han estudiado la relación de la forma de las nanopartículas con su actividad catalítica. Un ejemplo, es el estudio de PtNPs con formas tetraédricas (4.8 nm), cúbicas (7.1) y esféricas (4.9) en la reacción de transferencia de electrones entre los iones hexacianoferrato (III) y tiosulfato,<sup>41</sup> en la

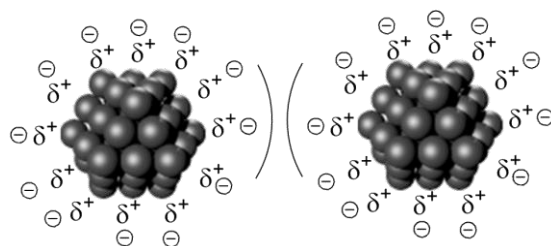


cual se determinó que las PtNPs tetraédricas fueron las más activas, seguidas por las PtNPs esféricas, y las menos activas fueron las cúbicas, correlacionado la actividad catalítica con los átomos en la superficie de los bordes y vértices, siendo las PtNPs tetraédricas las que presentan mayor porcentaje de átomos en estos sitios.

### 2.3. Estabilización de nanopartículas de metales de transición

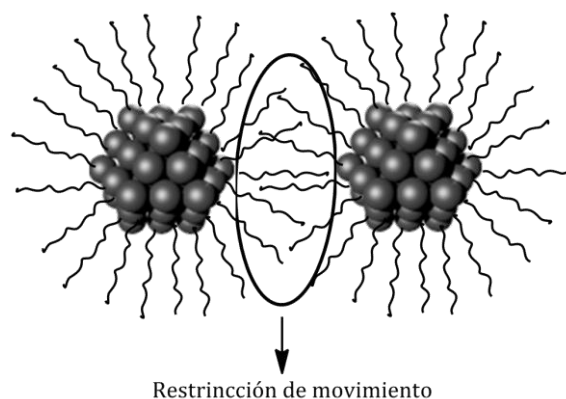
Las nanopartículas son inestables termodinámicamente frente al macrocristal y por lo tanto tienden a la aglomeración, lo que conlleva a la pérdida de las propiedades asociadas a su tamaño nanométrico.<sup>42</sup> Por ejemplo en catálisis, la aglomeración de las partículas conduce a la disminución o pérdida completa de la actividad catalítica debido a que al aumentar drásticamente el tamaño de las partículas, disminuye el área superficial y a su vez el número de átomos en la superficie (Tabla 2.1). Por lo tanto, es necesario emplear agentes estabilizantes que prevengan la aglomeración de las nanopartículas y de este modo evitar la modificación o pérdida de sus propiedades catalíticas. En general, existen cuatro métodos para estabilizar a las nanopartículas metálicas, estos son: a) estabilización electrostática, b) estabilización estérica, c) estabilización electroestérica y d) estabilización por coordinación. A continuación se menciona cada tipo de estabilización.

a) *Estabilización electrostática*: este tipo de estabilización está basada en la repulsión coulombica entre partículas, la cual es causada por una capa doble eléctrica que es formada por iones adsorbidos en la superficie de la partícula (que es frecuentemente electrofílica) y sus correspondientes contraiones (teoría de DLVO “Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek”).<sup>43</sup> Generalmente se emplean haluros, carboxilatos y polioxoaniones como iones estabilizantes. La repulsión coulombica generada evita la aglomeración de las nanopartículas. En la figura 2.2 se representa este tipo de estabilización.<sup>42a</sup>



**Figura 2.2.** Estabilización electrostática inducida por iones.

b) *Estabilización estérica:* se genera cuando se emplean moléculas orgánicas voluminosas que actúan como capas protectoras sobre la superficie metálica, disminuyendo la interacción entre las nanopartículas debido a la restricción del movimiento en el espacio intermolecular (por impedimento estérico), evitando la aglomeración de las nanopartículas.<sup>43a</sup> En la figura 2.3 se representa este tipo de estabilización.

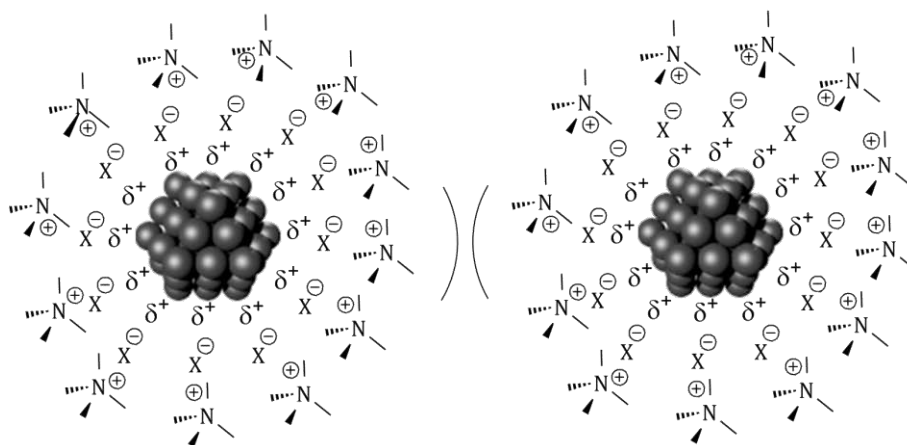


**Figura 2.3.** Estabilización estérica.

Los polímeros y los copolímeros son los responsables de este tipo de estabilización, además pueden contener átomos donadores que se coordinan débilmente a la superficie metálica.<sup>42</sup> El PVP, poli(N-vinil-2-pirrolidona) ha sido uno de los polímeros más empleados como estabilizante de nanopartículas metálicas las cuales se han

aplicado como catalizadores en diferentes reacciones.<sup>44</sup> Otro tipo de compuestos que proporcionan una estabilización estérica, son los dendrímeros los cuales son macromoléculas con topología bien definida y que estabilizan a las nanopartículas por encapsulamiento de éstas; un ejemplo de estos es el PAMAM (poliamidoamina).<sup>45</sup>

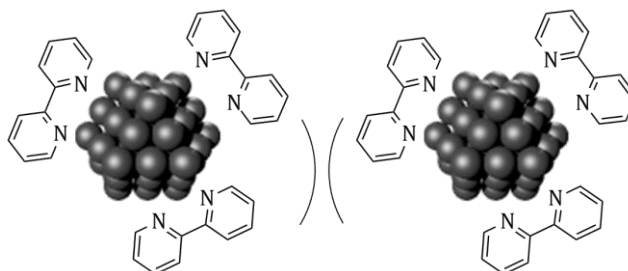
c) *Estabilización electroestérica*: este tipo de estabilización resulta de la combinación de la estabilización electrostática y la estérica. Generalmente, es dada por tensoactivos iónicos los cuales tienen un grupo polar que genera una capa doble eléctrica (como en la estabilización electrostática) y una cadena lateral voluminosa responsable de generar una capa estérica.<sup>46</sup> Las sales orgánicas con grupos voluminosos también proporcionan este tipo de estabilización, siendo comúnmente empleadas sales de amonio,<sup>47,48</sup> citratos<sup>49</sup> y líquidos iónicos. En la figura 2.4 se ejemplifica este tipo de estabilización.



**Figura 2.4.** Estabilización electroestérica.

d) *Estabilización por coordinación de ligantes*: Esta estabilización ocurre por la coordinación del átomo donador (P, N, O y S) de un ligante a la superficie de la nanopartícula metálica, siendo similar a la estabilización estérica pero se toma por separado porque además existe una interacción covalente entre el átomo donador y la

superficie metálica.<sup>42</sup> En la figura 2.5 se ejemplifica la coordinación de un ligante estabilizante a una MNP.

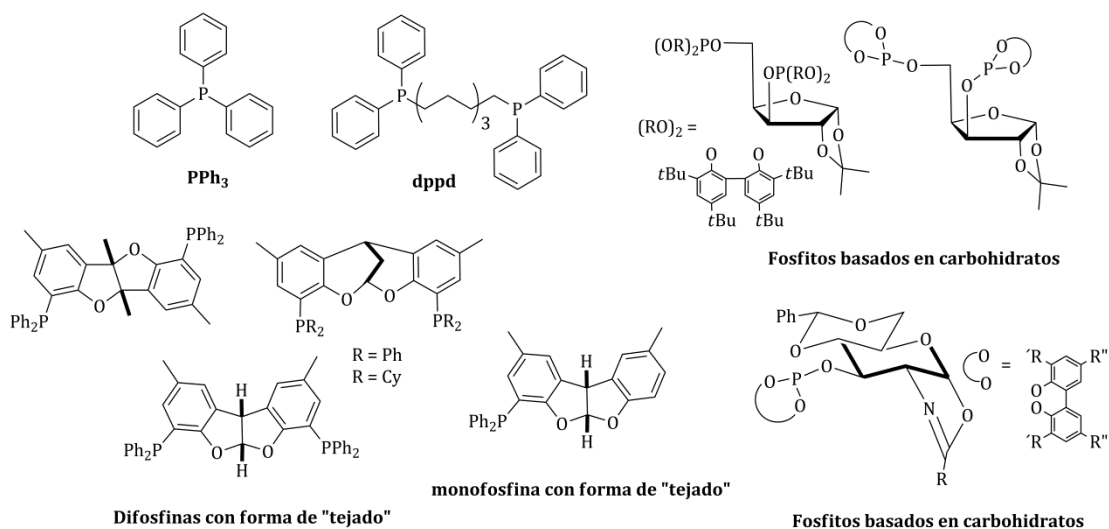


**Figura 2.5.** Estabilización por coordinación de ligantes.

El empleo de ligantes como estabilizantes, se enfoca en la definición molecular de los sistemas catalíticos, la cual se basa en que el ligante permite un buen control de la modulación molecular para optimizar los parámetros que determinan la eficiencia de las reacciones catalíticas.<sup>50</sup> Existe una gran variedad de ligantes estabilizantes,<sup>51</sup> tales como monofosfinas,<sup>52</sup> difosfinas,<sup>53</sup> fosfitos,<sup>54</sup> alquilaminas,<sup>55</sup> piridinas,<sup>56</sup> bipyridinas<sup>57</sup> y alquiltioles,<sup>58</sup> principalmente.

Las fosfinas simples proporcionan una buena estabilización a las MNPs con formas definidas y de tamaños pequeños debida a sus habilidades coordinativas, siendo donadores  $\sigma$ /aceptores  $\pi$  fuertes.<sup>51a</sup> El grupo de Chaudret ha preparado nanopartículas de paladio<sup>53</sup> y de platino<sup>59</sup> estabilizadas por trifenilfosfina, ( $\text{PPh}_3$ ) obteniendo partículas pequeñas con tamaños medios entre 1.2 y 1.3 nm. Las PtNPs se obtuvieron con diferentes formas, icosaédrica y cubooctaédrica, dependiendo de la cantidad de ligante adicionado (relación molar  $\text{PPh}_3/\text{Pt} = 0.7, 0.6, 0.4, 0.2$ ). El grupo de Chaudret también ha empleado difosfinas, como la 1,4-*bis*(difenilfosfino)decano, dppd, y la 1,4-*bis*(difenilfosfino)butano, dppb, como estabilizantes de nanopartículas de paladio<sup>60</sup> y de rutenio,<sup>61</sup> generando partículas dispersas, con tamaños pequeños y una distribución de tamaño estrecha. Así mismo, Sawai y colaboradores prepararon

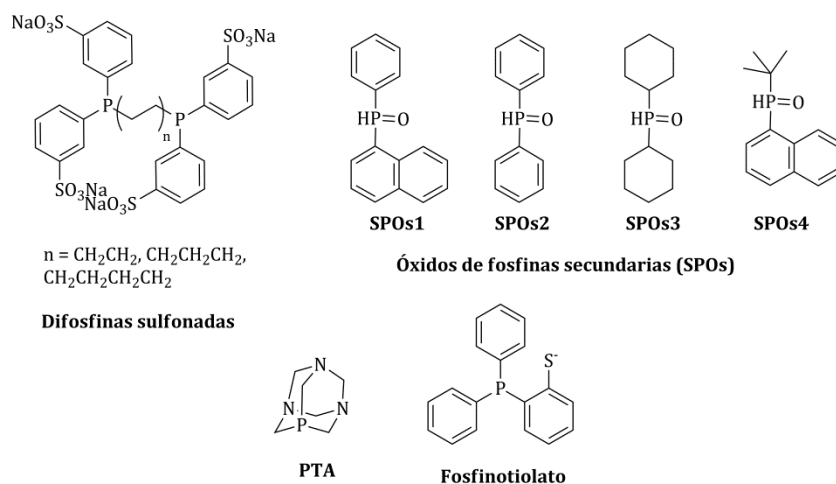
PdNPs estabilizadas con mono y *bis*-fosfinas ópticamente activas, obteniendo PdNPs con diámetros entre 1.2 y 1.7 nm, con formas esféricas y de tamaños regulares.<sup>62</sup> Claver y colaboradores sintetizaron RhNPs, RuNPs e IrNPs en presencia de difosfitos quirales derivados de carbohidratos como agentes estabilizantes.<sup>54a</sup> Los diámetros obtenidos fueron entre 1.6 y 4 nm con formas esféricas, siendo las de RhNPs las que presentaron un menor tamaño con una distribución de tamaño estrecha y dispersas. Dichas nanopartículas se emplearon como catalizadores en la hidrogenación asimétrica de *o*- y *m*-metilanol, siendo las RhNPs las más activas y las IrNPs las menos activas.<sup>54a</sup> En todos los casos se obtuvo un *ee* del 6 %.<sup>54</sup> van Leeuwen y colaboradores han empleado difosfinas y monofosfinas con forma de “tejado” como estabilizantes de nanopartículas de rutenio, obteniendo partículas con tamaños pequeños con diámetros de 1.1 a 2.1 nm, dispersas y una tendencia esférica en su forma. Ellos evidenciaron a través de experimentos de RMN de sólidos (HRMAS-<sup>1</sup>H, HRMAS HSQC <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P) que dichas fosfinas sufren hidrogenación de sus grupos aromáticos durante la síntesis de las RuNPs. Estos sistemas fueron evaluados como catalizadores en la reacción de hidrogenación de *o*-metilanol alcanzando conversiones del 100 %.<sup>63</sup> En la figura 2.6 se muestran las estructuras los ligantes mencionados.



**Figura 2.6.** Ligantes fosfina empleados como estabilizantes de MNPs.

El grupo de Philippot reportó el uso de difosfinas sulfonadas solubles en agua como estabilizantes de nanopartículas de rutenio.<sup>64</sup> La longitud de la cadena entre los átomos de fósforo (Figura 2.7) no tuvo un efecto significativo en el tamaño de las partículas siendo éste de 1.5 nm, pero el incremento de la cantidad de ligante presente conllevó a la obtención de RuNPs más pequeñas alcanzando diámetros de 1.2 nm. Dichas nanopartículas presentaron buena actividad y selectividad en la hidrogenación acuosa de estireno y fueron recicladas hasta tres veces sin perder su actividad y selectividad.

Philippot también reportó la síntesis de RuNPs y de PtNPs estabilizadas por el ligante soluble en agua PTA (1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano) (Figura 2.7),<sup>65</sup> presentando tamaños pequeños entre 0.9 nm (PtNPs) y 1.4 nm (RuNPs) con distribuciones de tamaños estrechas. Las RuNPs mostraron actividad moderada en la hidrogenación de olefinas y arenos.



**Figura 2.7.** Otros ligantes fosfina para la estabilización de MNPs.

van Leeuwen y colaboradores reportaron el uso de óxidos de fosfinas secundarias (SPOs) como estabilizantes de nanopartículas de rutenio<sup>66</sup> y de oro<sup>67</sup>. Las RuNPs

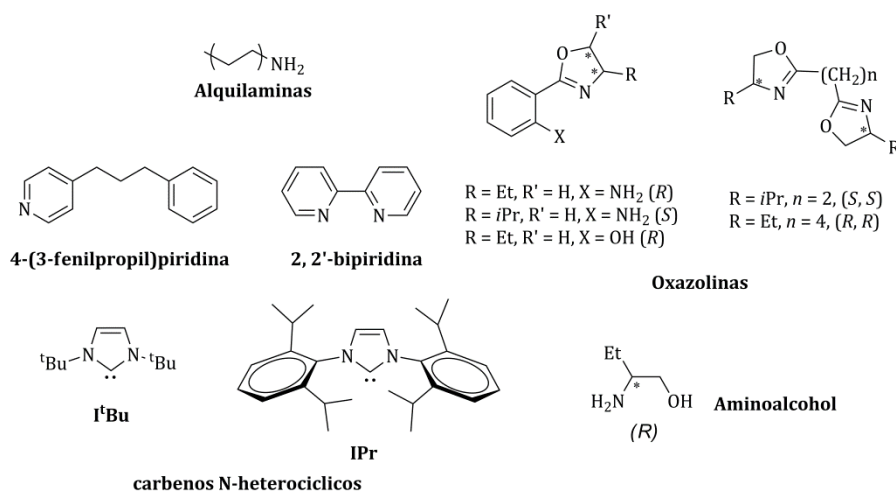
estabilizadas por cuatro diferentes SPOs (Figura 2.7), presentaron tamaños pequeños entre 1 y 2 nm, dispersas y con distribuciones de tamaño estrechas. Estos sistemas fueron altamente activos en la hidrogenación de tolueno, ciclohexeno, benceno y acetofenona, alcanzando conversiones de hasta el 100 %. El sistema AuNPs/SPOs4 (Figura 2.7) presentaron un tamaño de  $1.24 \pm 0.16$  nm, siendo un catalizador muy activo en la hidrogenación de aldehídos dando conversiones y selectividades mayores al 95 %.

van Leeuwen y colaboradores también estudiaron la estabilización de nanopartículas de cobre con ligantes fosfinotiolato (Figura 2.7). Dichos sistemas presentaron diámetros medios entre 1.2 y 1.6 nm y tamaños irregulares. Estos sistemas liberan hidrógeno bajo calentamiento y con irradiación con luz visible, teniendo una potencial aplicación como materiales de almacenamiento de hidrógeno.<sup>68</sup>

Los ligantes donadores por nitrógeno, como las aminas de cadena larga también se han utilizado como estabilizantes de las MNPs. La coordinación de estos ligantes a la superficie metálica es débil (donadores  $\sigma$  débiles), por lo tanto muestran poco control sobre el tamaño, forma y dispersión de las partículas.<sup>69</sup> Chaudret y colaboradores han preparado RuNPs estabilizadas por la hexadecilamina, las partículas presentaron una forma elongada, distribuciones de tamaño anchas y una tendencia a la aglomeración.<sup>55</sup>

Gómez y Philippot han reportado la síntesis de PtNPs y RuNPs estabilizadas por aminoalcoholes y una familia de oxazolinas quirales. Las nanopartículas de platino estabilizadas por aminoalcoholes tuvieron tamaños medios de 1.2 y 1.8 nm con diferentes formas como dendritas, tubulares y esféricas.<sup>70</sup> Las nanopartículas de rutenio estabilizadas por aminoalcoholes y oxazolinas quirales presentaron tamaños pequeños (1.6 a 2.5 nm), dispersas aunque con tendencia a la aglomeración. Dichas partículas presentaron actividad en la reacción de transferencia de hidrógeno de acetofenona pero con bajo *ee* (10 % *ee*).<sup>71</sup>

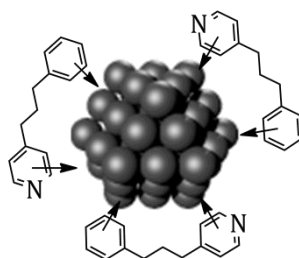
van Leeuwen y colaboradores han explorado carbenos N-heterocíclicos ItBu y IPr (Figura 2.8) como estabilizantes de nanopartículas de rutenio, las cuales mostraron diámetros medios de  $1.7 \pm 0.2$  nm, una distribución de tamaño monomodal y tamaños regulares. Estos sistemas son muy activos en la hidrogenación de arenos (metilanosoles, acetofenona y benceno) alcanzando conversiones de hasta el 100 %.<sup>72</sup> En la figura 2.8 se muestran las estructuras de los ligandos nitrogenados mencionados.



**Figura 2.8.** Ligandos nitrogenados empleados para la estabilización de MNPs.

Gómez y colaboradores emplearon el ligante 4-(3-fenilpropil)piridina, PPy, como estabilizante de nanopartículas de rutenio. Se obtuvieron partículas pequeñas ( $1.3 \pm 0.3$  nm), dispersas, de tamaños regulares y con una tendencia esférica en su forma, en contraste con las partículas obtenidas cuando se emplea como estabilizante piridina, que se aglomeran lo que indica que el grupo fenilo es determinante en la estabilización de las nanopartículas. Mediante estudios de RMN <sup>1</sup>H se determinó que el ligante se coordina a la superficie metálica primero a través de su fragmento piridina pero lentamente, el grupo fenilo se coordina a la superficie metálica mediante interacciones  $\pi$ - $\pi$ .<sup>56</sup> En la figura 2.9 se muestra el modo de estabilización del ligante PPy.





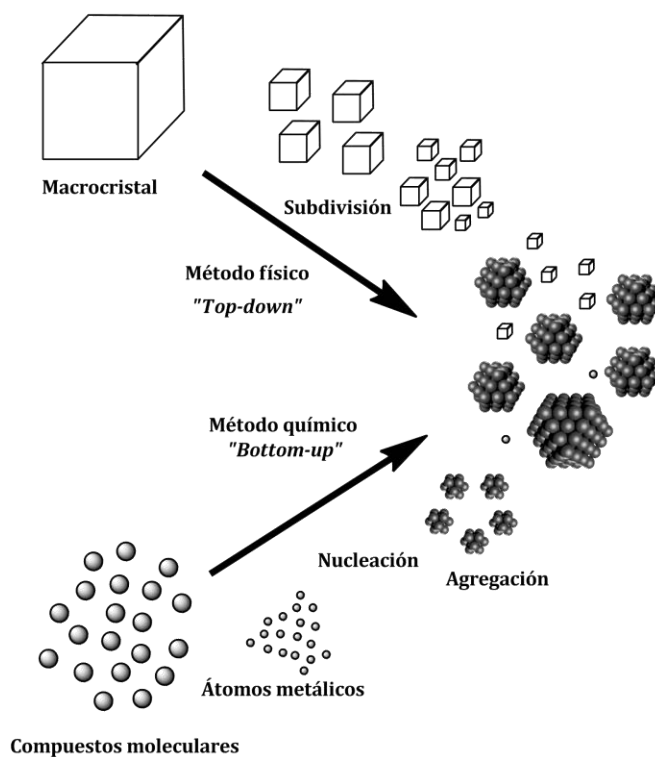
**Figura 2.9** Modo de estabilización del ligante 4-(3-fenilpropil)piridina.<sup>56</sup>

Como se mencionó al inicio, los alquiltioles también se han empleado como estabilizantes de MNPs, estos se coordinan fuertemente (donadores  $\sigma$  fuertes/aceptores  $\pi$ ) a la superficie metálica conllevando a un control sobre el tamaño forma y dispersión de las nanopartículas.<sup>51a</sup> Chaudret y colaboradores han preparado PtNPs estabilizadas por octanotiol, éstas presentaron tamaños pequeños (1.2 nm), formas regulares y distribuciones de tamaño estrechas.<sup>58</sup> Así mismo, Chakroune y colaboradores prepararon nanopartículas de rutenio estabilizadas por dodecanotiol, obteniendo partículas con tamaños pequeños (2 y 4 nm), monodispersas, distribuciones de tamaño estrechas y tamaños regulares.<sup>73</sup> Corthey y colaboradores, han empleado también dodecanotiol para la estabilización de nanopartículas de paladio, obteniendo partículas con un tamaño medio de 3 nm y una distribución de tamaño estrecha.<sup>74</sup> No solo se han utilizado tioles alquílicos como estabilizantes de MNPs, Battocchio y colaboradores prepararon nanopartículas de oro estabilizadas por tioles aromáticos, en particular se empleó el 4-trimetilsililetinil-1-acetilbencenotiol, con el cual se obtuvieron partículas con tamaños entre 5-8 nm y dispersas.<sup>75</sup>

#### 2.4. Síntesis de nanopartículas metálicas

Así como existen diferentes métodos de estabilización de nanopartículas tal como se describió en la sección anterior, también se han desarrollado diversas metodologías

para la preparación de éstas con las que se pueden controlar la forma, el tamaño, y la dispersión de las nanopartículas. Por supuesto, los puntos clave en la preparación de las nanopartículas metálicas son la reproducibilidad, el control del tamaño y la composición de éstas. Teniendo en cuenta lo anterior, se han desarrollado diversas metodologías sintéticas las cuales se pueden clasificar en dos grupos principales: métodos físicos y métodos químicos. El método físico consiste en la subdivisión del agregado metálico o macrocristal mediante la adición de una energía física y es llamado comúnmente “*top-down*”. El método químico, que es el más empleado, consiste en la nucleación y crecimiento de las nanopartículas a partir de átomos metálicos provenientes de compuestos moleculares y se conoce como “*bottom-up*”. En la figura 2.10 se esquematiza de manera general cada metodología.<sup>76</sup>



**Figura 2.10.** Síntesis de nanopartículas metálicas.<sup>76</sup>

Dentro de los métodos físicos existe una gran variedad de procedimientos como por ejemplo: ablación láser,<sup>77</sup> ablación iónica,<sup>78</sup> condensación de vapores metálicos<sup>79</sup> y mecano-síntesis.<sup>80</sup> A continuación se mencionan dichas estrategias.

*Ablación láser:* En esta metodología, el macrocristal es sometido a un láser el cual puede ser de itrio-aluminio, dando lugar a la formación de las nanopartículas. El tamaño y la calidad de las nanopartículas pueden ser modificadas mediante la variación de los parámetros del láser o por el cambio de la presión del gas-ambiente. Esta técnica proporciona la obtención de nanopartículas con alta pureza por lo tanto, ha sido utilizada ampliamente. Por ejemplo, con este método se han obtenido PtNPs<sup>77</sup> sin embargo, tiene como desventaja la complejidad del equipo requerido y su costo.<sup>81</sup>

*Ablación iónica:* En esta técnica, el macrocristal es bombardeado dentro de una cámara de alto vacío con un haz de iones. Generalmente la fuente de iones empleada es argón, debido a que es un gas inerte y no va a reaccionar con el metal lo que permite obtener MNPs libres de contaminantes. Al igual que la ablación láser, presenta como ventaja la pureza de las MNPs obtenidas, pero como desventaja el alto gasto energético y el alto costo de la instrumentación empleada.<sup>44</sup>

*Condensación de vapores metálicos:* Esta técnica consiste en la evaporación del macrocristal y su condensación rápida. Durante la preparación de las MNPs se emplea un gas inerte con el propósito de evitar la oxidación del metal. Los tamaños de las nanopartículas se pueden modificar con la variación de la temperatura y el flujo del gas. Una de las ventajas de este método es que se obtienen nanopartículas sin contaminantes, pero al igual que la ablación láser, se requiere de equipos muy complejos y costosos.<sup>82</sup>

*Mecano-síntesis:* Esta metodología está basada en la molienda del macrocristal con tamaños macro o micrométrico mediante el uso de molinos de alta eficiencia. Las

partículas obtenidas se clasifican con filtros para obtener las nanopartículas resultantes. Esta técnica presenta como desventaja la posible acumulación de defectos en las nanopartículas metálicas y el poco control del tamaño de las nanopartículas, por ejemplo se pueden obtener nanopartículas de Fe y Cu con tamaños irregulares que van desde 20 nm hasta 50 nm.<sup>80</sup> Este método es uno de los menos complejos en instrumentación y por ende de bajo costo en comparación con las otras metodologías mencionadas.<sup>83</sup>

De manera general los métodos de ablación permiten la obtención de nanopartículas metálicas con alta pureza y un buen control en el tamaño y la forma, pero desafortunadamente la instrumentación necesaria es muy compleja y requiere de condiciones especiales de trabajo (por ejemplo, ultra vacío) siendo en consecuencia procedimientos costosos.<sup>46b</sup>

En contraste a los métodos físicos, los químicos son los más empleados debido a su bajo costo ya que no requieren instrumentación compleja y a que proporcionan un control sobre el tamaño de las nanopartículas.<sup>76</sup> Dentro de los métodos “bottom-up” se encuentra: reducción química de una sal metálica,<sup>84</sup> descomposición fotoquímica,<sup>85</sup> descomposición electroquímica,<sup>86</sup> descomposición térmica,<sup>87</sup> descomposición sonoquímica,<sup>88</sup> y descomposición de precursores organometálicos.<sup>89</sup> En las metodologías químicas se parte de compuestos moleculares metálicos donde los átomos metálicos son reducidos y/o quedan libres para iniciar el proceso de nucleación y crecimientos de las nanopartículas metálicas. A continuación se mencionan las metodologías químicas más empleadas para la preparación de MNPs.

*Reducción química de una sal metálica:* Desde que Michael Faraday elucidó el método para síntesis de nanopartículas metálicas en dispersiones acuosas,<sup>90</sup> se han preparado nanopartículas metálicas por reducción química de una sal metálica,<sup>91</sup> siendo esta metodología la más empleada para la síntesis de MNPs debido a que permite tener un

control en el tamaño. Esta metodología consiste en la reacción de una sal metálica con un agente reductor como hidracinas, citratos, alcoholes o borohidruros con el propósito de reducir el metal e iniciar el proceso de nucleación de las MNPs. La reacción es llevada a cabo en disolución en presencia de un agente estabilizante para evitar la aglomeración de las partículas. Un aspecto negativo de esta técnica es la contaminación de la superficie metálica por subproductos de la reacción de reducción química, lo que puede afectar la reactividad de las MNPs así como reproducibilidad de sus propiedades.<sup>92</sup> Sin embargo, hoy en día es un método muy empleado debido a su sencillez y versatilidad en la preparación de MNPs.<sup>76,93</sup>

*Descomposición fotoquímica:* esta metodología consiste en la incidencia de una determinada longitud de onda sobre un compuesto molecular metálico donde el enlace metal-ligante es fotolábil, conllevando a la reducción del metal. Se han preparado NiNPs de 5 nm al incidir radiación UV a una disolución del compuesto  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  en tolueno.<sup>94</sup>

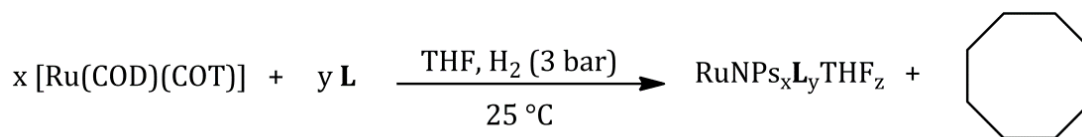
*Descomposición electroquímica:* esta consiste en la disolución del metal del ánodo en el medio a través de su disolución y en la migración de los iones metálicos  $\text{M}^{n+}$  hacia el cátodo los cuales se reducen en el cátodo. Este procedimiento tiene como ventaja que no hay generación de subproductos de la reacción y por lo tanto, se obtienen superficies limpias. Además, presenta un control sobre el tamaño de las nanopartículas por la variación de los parámetros de intensidad de la corriente, tiempo de reacción, distancia de electrodos y el disolvente.<sup>18a</sup>

*Descomposición térmica:* esta metodología se basa en la descomposición de compuestos metálicos carbonílicos con temperatura dando lugar a la formación de nanopartículas metálicas.<sup>42a</sup> Gracias a que la energía de disociación del enlace M-CO es baja no se requieren temperaturas altas y es posible adicionar un agente estabilizante para controlar el tamaño de las nanopartículas. El proceso Mond para la purificación

de níquel extraído de minerales emplea este procedimiento.<sup>95</sup> También se han preparado CoNPs a partir de la descomposición del compuesto  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  a 110 °C.<sup>96</sup>

*Descomposición sonoquímica:* en esta metodología se forman radicales, por ejemplo de agua y de alcoholes, mediante el paso de ultrasonido de alta intensidad a través de medios líquidos, el cual da lugar a la formación, crecimiento y explosión de burbujas en un medio líquido produciéndose un aumento en la temperatura por la compresión adiabática. Los radicales formados al estar en contacto con iones metálicos son capaces de reducirlos y generar nanopartículas.<sup>97</sup> Las condiciones de reacción son un poco severas por lo que pocos agentes estabilizantes son estables bajo estas condiciones, teniendo como consecuencia un pobre control sobre el tamaño de las nanopartículas.

*Descomposición de precursores organometálicos:* este método es uno de los más empleados y exitosos en la preparación de MNPs, debido a que proporciona un excelente control en el tamaño, forma y dispersión de las nanopartículas, además se pueden obtener superficies limpias y es reproducible, por lo que ha sido muy empleada para la preparación de nanopartículas de metales de transición MNPs con aplicaciones en catálisis. Esta metodología consiste en la descoordinación de los ligantes presentes en el precursor organometálico, los cuales se coordinan débilmente al metal, bajo condiciones suaves de reacción, procediendo en un solo paso por la reducción de los ligantes presentes (Esquema 2.1).<sup>89</sup>



**L** = ligante estabilizante

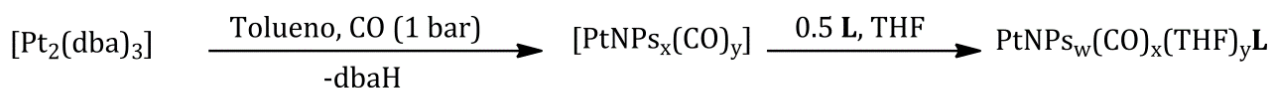
**Esquema 2.1.** Descomposición de precursores organometálicos en un paso con  $\text{H}_2$ .

El esquema 2.1 muestra la preparación de nanopartículas de rutenio por descomposición con hidrógeno,<sup>54a</sup> la cual es dada por la reducción de ligantes con hidrógeno (un solo paso) y para esto es ideal que los compuestos contengan ligantes olefínicos, poliolefínicos o alílicos que puedan ser hidrogenados, de tal manera que los átomos metálicos queden “desnudos” dando lugar a la nucleación de las nanopartículas y el crecimiento de éstas. En esta metodología, a medida que se descompone el precursor organometálico, es decir al momento en que se está hidrogenando el ligante olefínico, se estabilizan las nanopartículas formadas con el agente estabilizante (ligantes o polímeros) que se adiciona.<sup>91</sup>

Los precursores se deben descomponer bajo condiciones suaves de presión y temperatura. Cuando se realiza en medio orgánico, las nanopartículas se pueden preparar a temperatura ambiente, mientras que cuando se preparan en otro medio como líquido iónico, es necesario un aumento de la temperatura para aumentar la solubilidad del hidrógeno en el líquido iónico y así que proceda la descomposición.

Los compuestos olefínicos son los precursores más atractivos para la hidrogenación, produciendo alcanos que son compuestos inertes en la superficie de las partículas. También se pueden emplear compuestos con ligantes alílicos los cuales se hidrogenan fácilmente bajo condiciones de reacción suaves. Para la preparación de las MNPs por este método, se han empleado precursores tales como  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ ,<sup>98</sup>  $[\text{Ru}(\text{COT})(\text{COD})]$ ,<sup>99</sup>  $[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{13})(\text{COD})]$  y  $[\text{Rh}(\text{COT})(\text{COD})]$ .<sup>100</sup> Los compuestos del tipo  $[\text{M}(\text{dba})_2]$  ( $\text{M} = \text{Pd}$  y  $\text{Pt}$ ),<sup>59</sup> y que contengan el ligante acac (acac = acetilacetato) como  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{COD})]$ ,  $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$  y  $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ <sup>59</sup> también se descomponen bajo condiciones suaves de reacción produciendo nanopartículas, pero la hidrogenación de sus ligantes resulta en productos que se pueden coordinar a la superficie metálica como dbaH, acacH o su diol correspondiente, los cuales pueden o no perturbar a la superficie de la nanopartícula.<sup>92c</sup>

La síntesis de las nanopartículas también puede darse en dos pasos, para esto se emplea CO el cual desplaza al ligante del compuesto organometálico, sustituyéndolo para dar lugar a un intermediario inestable. En el esquema 2.2 se presenta la preparación de nanopartículas de platino en dos pasos.<sup>59</sup> En esta metodología forma un intermediario donde el monóxido de carbono actúa como estabilizante para luego ser desplazado por un ligante que también va a estabilizar a las NPs.



L = ligante estabilizante

**Esquema 2.2.** Descomposición de precursores organometálicos en dos pasos.

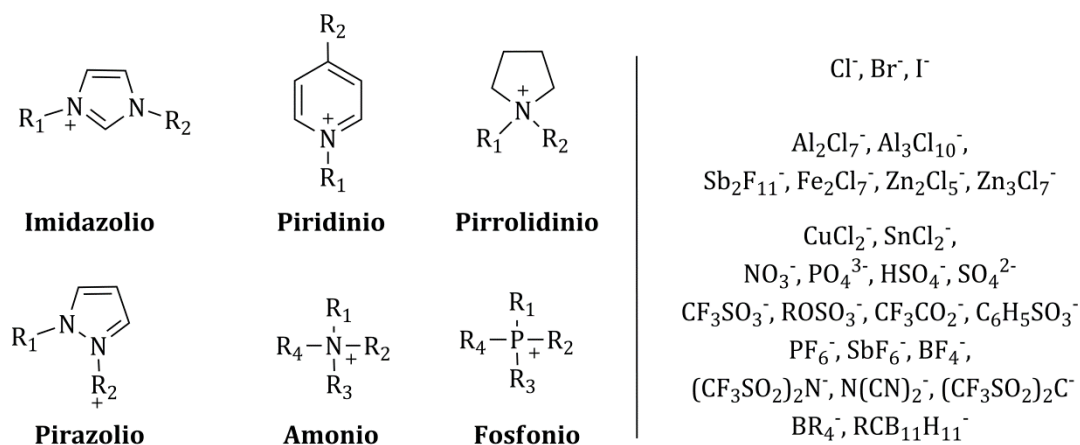
## 2.5. Nanopartículas de metales de transición en líquidos iónicos

Los líquidos iónicos pueden actuar como agentes estabilizantes de las nanopartículas metálicas para prevenir la aglomeración, conllevando a obtener sistemas nanoparticulados dispersos, con tamaños regulares y por lo general con formas esféricas. Los líquidos iónicos constituyen además una alternativa como medios de reacción en catálisis amigables con el medio ambiente permitiendo la recuperación del sistema catalítico y la fácil separación de los productos debido a su limitada miscibilidad con agua y disolventes orgánicos.<sup>101</sup>

Los líquidos iónicos son sales orgánicas con puntos de fusión menores a los 100 °C, siendo muchas de éstas líquidas a temperatura ambiente.<sup>102</sup> Estas sales están compuestas por un catión orgánico asociado a un anión que se coordina débilmente el cual generalmente es inorgánico.<sup>103</sup> La mayoría de los cationes reportados están basados en nitrógeno y en fósforo, aunque también se han desarrollado líquidos



iónicos basados en arsénico, antimonio y azufre.<sup>102a</sup> Este centro cuaternario tiene al menos un sustituyente diferente de los otros.<sup>104</sup> Los aniones pueden ser haluros,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{NTf}_2^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ , entre otros. En la figura 2.11 se ejemplifican los cationes y aniones mencionados.

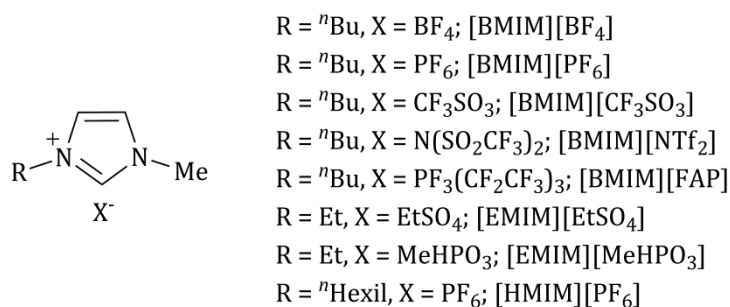


**Figura 2.11.** Principales cationes y aniones de líquidos iónicos descritos en la literatura.<sup>102b</sup>

Los líquidos iónicos poseen propiedades fisicoquímicas extraordinarias respecto a los disolventes orgánicos convencionales lo que los hace altamente atractivos como medios de reacción. Estas propiedades son: puntos de fusión bajos, no son volátiles debido a la despreciable presión de vapor, y por lo tanto, no generan vapores tóxicos como los disolventes orgánicos convencionales, no son inflamables, no son corrosivos,<sup>104</sup> son térmicamente estables iniciando su descomposición (calculada de análisis de TGA) a temperaturas mayores a 350 °C, poseen una ventana electroquímica y de conductividad amplia, (para conductividad es 0.1 a 20 mS  $\text{cm}^{-1}$  y para electroquímica de 4.5 a 5 V siendo mayor que electrolitos acuosos), presentan densidades entre 1 a 1.6  $\text{g cm}^{-3}$ ,<sup>105</sup> y viscosidades entre 66 y 1110 cP a 20 y 25 °C. Dichas propiedades son modulables por la combinación precisa de sus aniones y cationes, existiendo una infinidad de posibilidades, especialmente cuando se

considera una estimación de  $10^6$  combinaciones posibles de los aniones y cationes conocidos que forman los líquidos iónicos.<sup>106</sup>

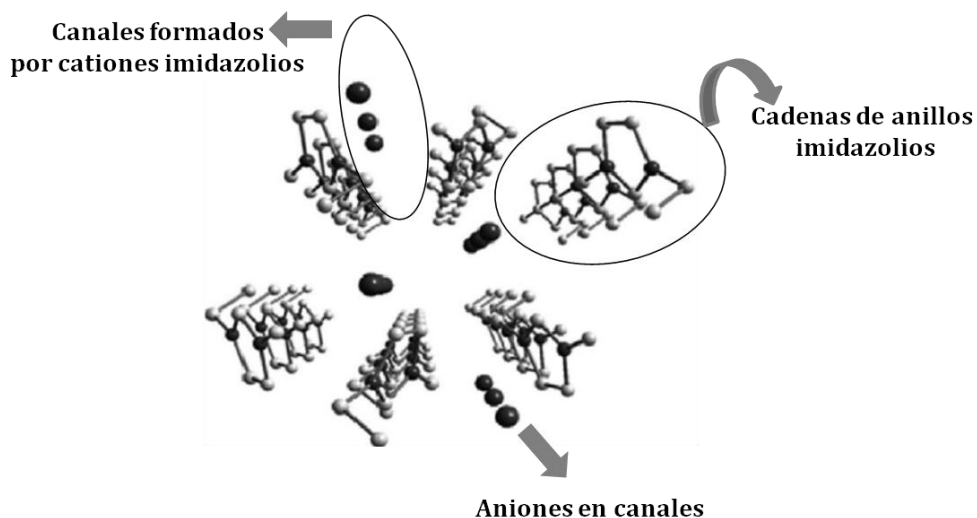
Los líquidos iónicos base imidazol han sido ampliamente estudiados y empleados en catálisis, en particular se han usado como estabilizantes de nanopartículas metálicas,<sup>102b,107</sup> debido a que forman una capa protectora alrededor de la nanopartícula la cual es formada por agregados supramoleculares entre los cationes y aniones del LI, dando una protección estérica y electrónica contra la aglomeración de las partículas. Los líquidos iónicos base imidazol resultan comúnmente de la asociación de un catión 1,3-dialquilimidazolio con aniones débilmente coordinantes (Figura 2.12).



**Figura 2.12.** Ejemplos de líquidos iónicos basados en el catión 1-alkil-3-metilimidazolio.<sup>107a,b</sup>

Estos líquidos iónicos se diferencian de las sales de amonio clásicas en que poseen estructuras pre-organizadas, principalmente a través de enlaces de hidrógeno<sup>108</sup> los cuales inducen una direccionalidad estructural (efecto del LI), en contraste a los agregados de las sales clásicas los cuales tienen estructuras organizadas por cargas.<sup>107b</sup> Por definición los líquidos iónicos son fluidos “supramoleculares” debido a que forman redes extendidas de enlaces de hidrógeno. En particular, la organización estructural de las sales 1,3-dialquilimidazolio (DAI) siguen una tendencia típica, formando una red extendida de aniones y cationes conectados por enlaces de

hidrógeno en fase condensada.<sup>109</sup> Las unidades monoméricas están compuestas por un catión imidazolio rodeado de tres aniones, y a su vez, cada anión está rodeado de tres imidazolios. Los arreglos 3D de estos líquidos iónicos se generan por medio de las cadenas de los anillos imidazolios las cuales generan canales en los que se encuentran los aniones.<sup>110</sup> En la figura 2.13 se muestra el arreglo estructural de los líquidos iónicos imidazolios.



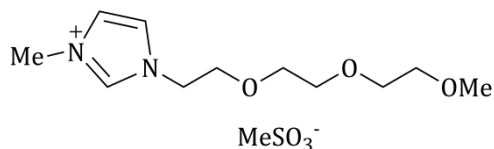
**Figura 2.13.** Arreglo supramolecular de los líquidos iónicos base imidazolio mostrando los canales donde los aniones (esferas) están acomodados.<sup>110</sup>

Las nanopartículas metálicas preparadas en líquidos iónicos imidazolios pueden ser estabilizadas por agregados iónicos del tipo  $\{[(DAI)_x X^{x-n}]^{n+} [(DAI)_{x-n} (X)_x]^{n-}\}_m$ , (DAI = 1,3-dialquilimidazolio, X = anión), más que por aniones y cationes aislados. Por lo tanto, la teoría de DVLO para la estabilización electrostática que describe un balance de fuerzas repulsivas coulombicas opuestas a las atractivas de van der Waals, no puede ser aplicada para estos sistemas tal como lo señaló Finke y Ott,<sup>111</sup> debido a que el modelo DLVO no tiene en cuenta contraiones con cargas múltiples y para sistemas estabilizados estéricamente.<sup>111,112</sup>

La formación de los agregados  $[(DAI)_x X^{x-n}]^{n+} [(DAI)_{x-n} (X)_x]^{n-}$  podría indicar que la coordinación probable del líquido iónico imidazolio a la superficie de la nanopartícula sea por el anión del líquido.<sup>113</sup> Lo anterior ha sido demostrado experimentalmente, con nanopartículas de platino en el líquido iónico [EMIM][BF<sub>4</sub>], ya que se determinó que el anión BF<sub>4</sub><sup>-</sup> es el que interacciona con la superficie metálica esto mediante estudios de SAXS y de XPS.<sup>114</sup> Para IrNPs preparadas en los líquidos iónicos [BMIM][BF<sub>4</sub>] y [BMIM][PF<sub>6</sub>], también se determinó que la interacción del líquido iónico con las NPs es a través de los aniones fluorados.<sup>115</sup> Así mismo, los espectros de XPS correspondiente a PdNPs y PtNPs estabilizadas por los LIs [BMIM][BF<sub>4</sub>] y [BMIM][PF<sub>6</sub>] indican que para las nanopartículas de paladio la energía de enlace del orbital Pd 3d corresponden a dos estados de oxidación para el paladio, Pd(0) y Pd(II), debido a las interacciones Pd-Pd y Pd(II)-F; y que para las PtNPs la energía de enlace del orbital Pt 4f corresponden a tres estados de oxidación, Pt(0), Pt(II) y Pt(IV) debidas a las interacciones Pt-Pt, Pt-F, Pt-O y Pt-O-F, las dos últimas interacciones debidas a la presencia de oxígeno en la muestra.<sup>116</sup> Por otro lado, la espectroscopia de Raman demuestra la interacción directa del anión con la superficie metálica de AgNPs estabilizadas por el líquido iónico [BMIM][BF<sub>4</sub>]. Esto mediante el incremento de la intensidad de la banda correspondiente a BF<sub>4</sub><sup>-</sup> para el sistema AgNPs/[BMIM][BF<sub>4</sub>], lo cual es consistente con el análisis por XPS realizado al orbital Ag 3d que mostró dos estados de oxidación, Ag(0) y Ag(I), indicando la interacción con el anión BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.<sup>117</sup> De igual manera, el análisis de XPS para nanopartículas aisladas de Ir, Rh, Pt, Ru y Pd preparadas en líquidos iónicos que contienen los aniones PF<sub>6</sub><sup>-</sup> y BF<sub>4</sub><sup>-</sup> mostraron la interacción del líquido con la superficie metálica, la cuales fueron M-O (metal-óxido) y M-F (metal-anión).<sup>115</sup> Todos los ejemplos anteriores señalan claramente la coordinación de los aniones de los líquidos iónicos a la superficie metálica, mostrando que la superficie metálica es ligeramente positiva.

Sin embargo, existe la duda de que la estabilización de las nanopartículas metálicas siempre sea debida a la carga positiva de la superficie metálica, ya que estudios

experimentales sugieren que la interacción del líquido iónico con la nanopartícula puede ocurrir a través del catión.<sup>118</sup> Los resultados por SERS realizados a AuNPs dispersadas en un líquido iónico imidazolio funcionalizado con un grupo éter (Figura 2.14), sugieren que la interacción de la superficie de nanopartículas relativamente grandes (7.5 nm) con el líquido iónico ocurre a través del catión imidazolio.<sup>118</sup>

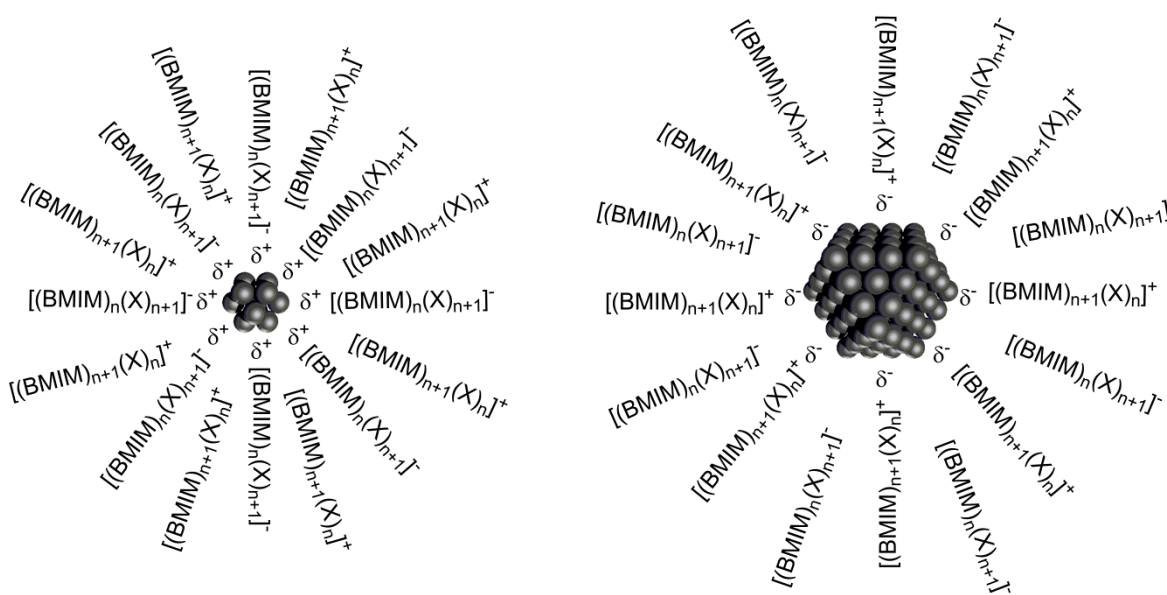


**Figura 2.14.** Líquido iónico imidazolio funcionalizado con un grupo éter.

El análisis de SERS no mostró una interacción significativa entre el anión del LI (MeSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y las AuNPs ya que la señal del anión en Raman no aumentó en su intensidad con la presencia de las NPs. De igual manera, el análisis de SERS realizado a AgNPs preparadas en el líquido iónico [BMIM][BF<sub>4</sub>] mostró la interacción del catión imidazolio con la superficie metálica.<sup>119</sup> Los estudios de RMN <sup>2</sup>H realizados durante la formación de IrNPs mediante la reducción con D<sub>2</sub> del precursor [Ir(COD)(MeCN)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] en el líquido iónico [BMIM][NTf<sub>2</sub>] con 1,8-*bis*(dimetilamino)naftaleno, mostraron que la posición 2 del catión imidazolio forma carbenos heterocíclicos (NHCs) a partir del LI en presencia de IrNPs.<sup>120</sup> El análisis de XPS realizado a nanopartículas de iridio preparadas en el líquido iónico [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] mostró que la energía de enlace del C2 del anillo imidazolio se desplaza a valores más bajos con respecto al líquido iónico puro, esto significa un aumento en su carácter nucleofílico que es causado por el carácter básico del anión [EtSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] que al interaccionar con el protón ácido del imidazolio, ocurre la polarización del enlace C2-H y posterior formación de enlaces NHC-Ir.<sup>121</sup> Para AuNPs y PtNPs estabilizadas por líquidos iónicos funcionalizados por un grupo amino, se ha demostrado por XPS la interacción del catión imidazolio con la

NP, esto debido al desplazamiento a menores energías de la energía de enlace para el orbital C 1s y N 1s, sugiriendo interacciones entre el catión y la MNP (M = Au, Pt).<sup>122</sup>

De acuerdo a los ejemplos mencionados de los resultados obtenidos experimentalmente realizados a MNPs en LIs imidazolios no funcionalizados y funcionalizados, la interacción del líquido iónico imidazolio con la superficie metálica que conlleva a la estabilización de las MNPs tiene lugar de dos maneras, a través del anión o del catión del líquido iónico, en función de los tamaños de las nanopartículas, de la funcionalización del líquido iónico y de la labilidad del hidrógeno del catión imidazolio. En la figura 2.15 se ejemplifica los dos modos de estabilización.



**Figura 2.15.** Interacción de MNPs con los agregados supramoleculares. Partículas pequeñas estabilizadas por agregados aniónicos (Izquierda); partículas más grandes estabilizadas por agregados catiónicos (derecha).<sup>107b</sup>

Teniendo en cuenta que los líquidos iónicos imidazolios actúan como estabilizantes de las MNPs y a que representan medios de reacción alternativos a los orgánicos

convencionales, permitiendo la separación de los productos y el posible reciclado del sistema catalítico, se han preparado una gran variedad de nanopartículas metálicas estabilizadas este tipo de líquidos iónicos, la cuales se han empleado como catalizadores en una gran variedad de reacciones tales como hidrogenación, hidroformilación, reacciones de acoplamiento C-C, principalmente. En la tabla 2.2 se muestran algunos ejemplos de aplicaciones catalíticas de MNPs en líquidos iónicos imidazolios, relacionadas con este trabajo.

**Tabla 2.2.** Ejemplos de reacciones catalíticas promovidas por nanopartículas metálicas en LI imidazolios.

<b>MNPs</b>	<b>LI</b>	<b>Reacción catalítica</b>	<b>Ref.</b>
<b>RuNPs</b>	[BMIM][PF <sub>6</sub> ], [BMIM][BF <sub>4</sub> ], [BMIM][OTf <sub>2</sub> ],[HMIM][NTf <sub>2</sub> ], [BMIM][NTf <sub>2</sub> ], [DMIM][BF <sub>4</sub> ], [DMIM][NTf <sub>2</sub> ]	Hidrogenación de arenos	123
<b>RuNPs</b>	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	Hidrogenación de arenos alquilsustituídos	124
<b>RuNPsL</b> L = 1- octilamina, 1- hexadecilamina	[EtMIM][NTf <sub>2</sub> ], [BMIM][NTf <sub>2</sub> ], [HMIM][NTf <sub>2</sub> ], [OcMIM][NTf <sub>2</sub> ], [DMIM][NTf <sub>2</sub> ]	Hidrogenación de tolueno	125
<b>RuNPs</b>	[BMIM][PF <sub>6</sub> ],	Hidrogenación de 1- hexeno	126
<b>RuNPs</b>	[BMIM][NTf <sub>2</sub> ], [BMIM][BF <sub>4</sub> ]	Hidrogenación de ciclohexeno	127

<b>MNPs</b>	<b>LI</b>	<b>Reacción catalítica</b>	<b>Ref.</b>
<b>RuNPs</b>	[BMIM][NTf <sub>2</sub> ], [BMIM][BF <sub>4</sub> ]	Hidrogenación de 1,3-ciclohexeno	127
<b>RuNPsL</b> L = TPPTS	[EtMIM][TolSO <sub>3</sub> ], [BMIM][TolSO <sub>3</sub> ], [HMIM][TolSO <sub>3</sub> ], [OcMIM][TolSO <sub>3</sub> ],	Hidrogenación asimétrica de cetonas aromáticas	128
<b>RuNPs</b>	[RMIM][NTf <sub>2</sub> ]	Hidrogenación de compuestos aromáticos con nitrilos	129
<b>CoNPs</b>	[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	Hidrogenación de ciclohexeno	130
<b>CoNPs</b>	[DMIM][NTf <sub>2</sub> ], [BMIM][NTf <sub>2</sub> ]	Síntesis Fischer- Tropsch	131
<b>RhNPs</b>	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	Hidrogenación de arenos	132
<b>RhNPs</b>	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	Ciclodehidrogenación de citral	133
<b>RhNPs</b>	[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	Hidroformilación de olefinas	134
<b>IrNPs</b>	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	Hidrogenación de arenos	132
<b>IrNPs</b>	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	Hidrogenación de alquenos	135

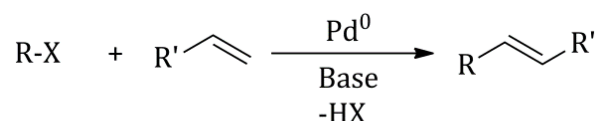


<b>MNPs</b>	<b>LI</b>	<b>Reacción catalítica</b>	<b>Ref.</b>
<b>IrNPs</b>	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	Hidrogenación de cetonas	136
<b>NiNPs</b>	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	Hidrogenación de ciclohexeno	137
<b>NiNPs</b>	[MMRIM][Y] (R = 3-aminopropil, Y = Br <sup>-</sup> , OAc <sup>-</sup> )	Hidrogenación de alquenos	138
<b>NiNPs</b>	[MMRIM][Y] (R = 3-aminopropil, Y = Br <sup>-</sup> , OAc <sup>-</sup> )	Hidrogenación de compuestos aromáticos nitro sustituidos	139
<b>PdNPs</b>	[BBI][BF <sub>4</sub> ], [BBI][Br]	Acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki	140
<b>PdNPs</b>	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	Acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki	141
<b>PdNPsL</b> L = polietilenglicol	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	Acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki	142
<b>PdNPs</b>	Lis imidazolio funcionalizados con nitrilos, [(CCN) <sub>2</sub> IM]Cl	Acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki	143
<b>PdNPsL</b> L = anhídrido de norbon-5-eno-2,3-dicarboxil	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	Acoplamiento C-C de Suzuki-Miyaura	144

<b>MNPs</b>	<b>LI</b>	<b>Reacción catalítica</b>	<b>Ref.</b>
<b>PdNPs</b>	Lis imidazolio funcionalizados con nitrilos, [(CCN) <sub>2</sub> IM]Cl	Acoplamiento C-C de Suzuki-Miyaura	143
<b>PdNPs</b>	[BBIM][BF <sub>4</sub> ]	Acoplamiento C-C de Sonogashira	145
<b>PdNPs</b>	[OcMIM][BF <sub>4</sub> ]	Acoplamiento C-C de Ullman	146
<b>PdNPs</b>	[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	Hidrogenación de 1,3-butadieno	116
<b>PdNPs</b>	[RMIM][NTf <sub>2</sub> ] (R = 1-butironitrilo)	Hidrogenación de alquinos	147
<b>PdNPs/PVP</b>	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	Hidrogenación de 1,3-ciclooctadieno, alcohol alílico, <i>trans</i> -cinamaldehído y 3-hexin-1-ol	148
<b>PdNPs</b>	[MMRIM][PF <sub>6</sub> ] (R = N,N-bis(2-piridil)-propilamido)	Hidrogenación de cinamaldehído y de citral	149
<b>PtNPs</b>	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	Hidrogenación de olefinas y arenos	150
<b>PtNPs/PVP</b>	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	Hidrogenación de olefinas	151
<b>PtNPs</b>	[RMIM][Br] (R = 3-aminopropil)	Oxidación electrocatalítica de oxígeno y metanol	152

## 2.6. Reacción de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki con nanopartículas metálicas en líquidos iónicos

La reacción de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki catalizada por paladio es la ruta más eficiente para la obtención de haluros o triflatos de arilos o vinilos.<sup>153</sup> Esta reacción estudiada de manera independiente por Richard Heck y Tsutomu Mizoroki a inicios de los años setentas,<sup>154</sup> consiste en la formación de un enlace C-C entre dos centros de carbono con hibridación  $sp^2$ , uno de los cuales es una  $\alpha$ -olefina y el otro es un compuesto orgánico que contiene un grupo saliente como bromo, iodo, fragmentos pseudohalógeno (tosilato, mesilato, triflato y sales de diazonio) (Esquema 2.3),<sup>155</sup> siendo promovida por una gran variedad de catalizadores de Pd(0) y Pd(II)<sup>156</sup> donde Pd(OAc)<sub>2</sub> es el compuesto de paladio más empleado como precursor catalítico con una gran variedad de ligantes con átomos donores por N, O, P y S, siendo el ligante PPh<sub>3</sub> el más empleado.<sup>157</sup>

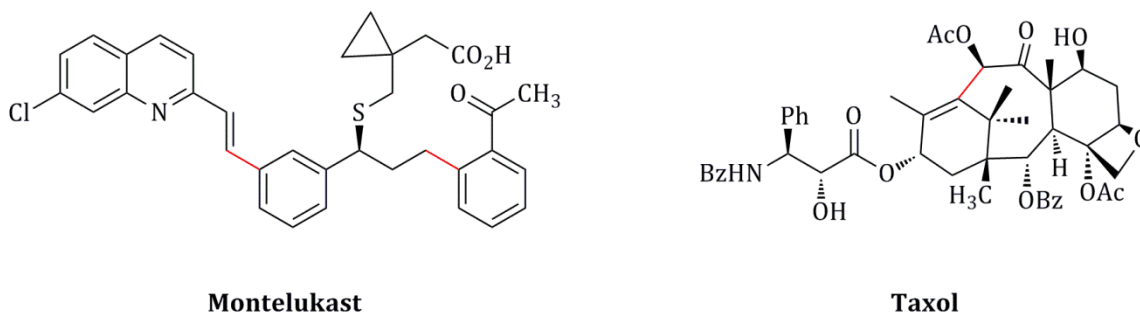


X = haluro o triflato etc.  
 R = arilo, bencilo o vinilo  
 R' = arilo, ester acrilato, etc.

**Esquema 2.3.** Representación general de la reacción de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki.

Mediante la reacción de Heck-Mizoroki es posible la funcionalización de moléculas con sustituyentes diferentes, los cuales necesitan reacciones de pasos múltiples para su preparación. Por lo tanto, la lista de transformaciones orgánicas que se pueden llevar a cabo con esta reacción es enorme.<sup>158</sup> En los años ochenta y noventa, se inició

su aplicación a nivel industrial para la obtención de fármacos y agroquímicos.<sup>154</sup> Esta reacción es importante en al menos una de las etapas en la síntesis de fármacos tales como el Montelukast empleado para el tratamiento de asma bronquial<sup>159</sup> y el Taxol que se emplea para el tratamiento del cáncer de mama.<sup>160</sup> En la figura 2.16 se muestran las estructuras de los compuestos mencionados.



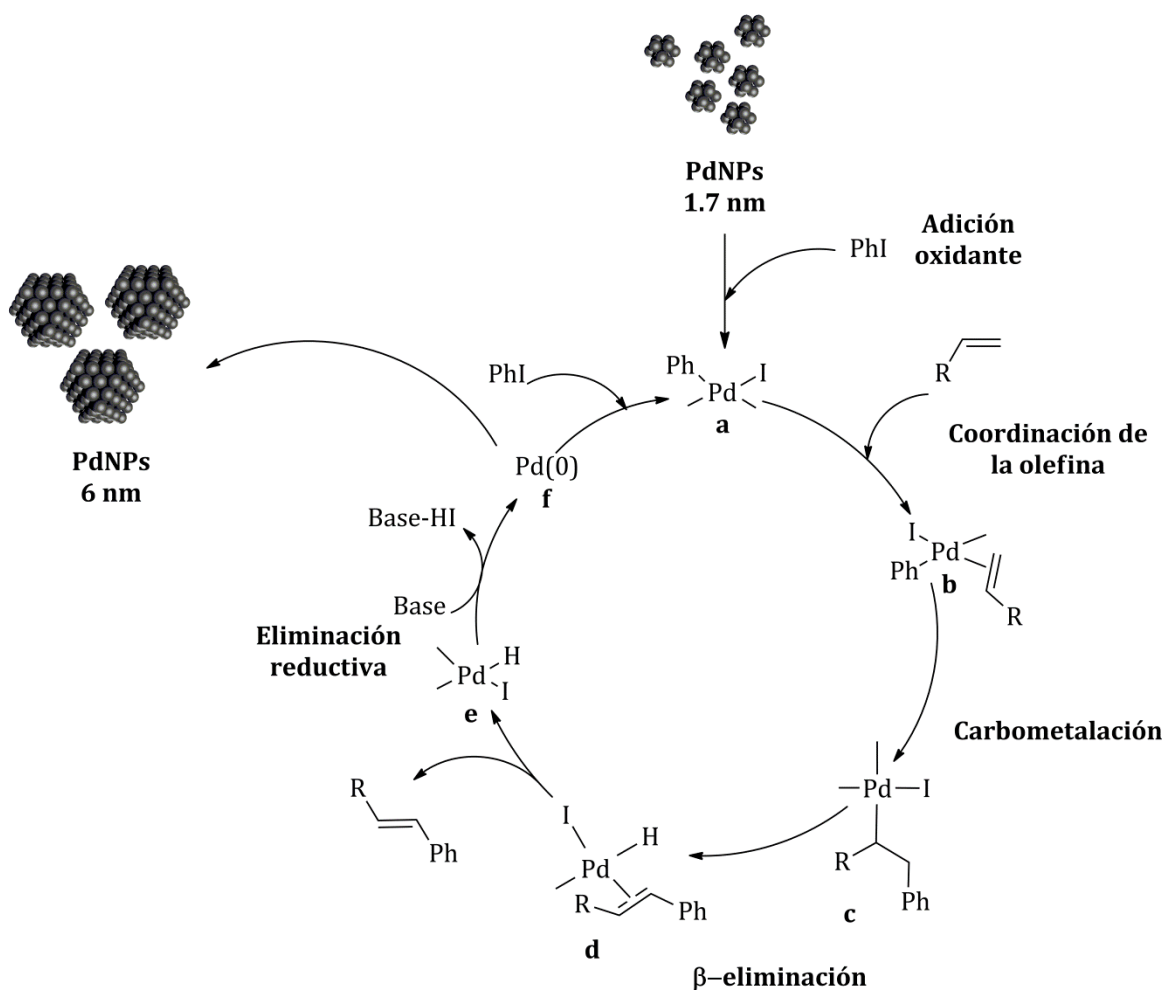
**Figura 2.16.** Montelukast y Taxol. Los enlaces en rojo indican los enlaces formados mediante una reacción de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki.

El uso de nanopartículas como catalizadores para la reacción de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki fue reportado por primera vez 1996 por Beller y colaboradores<sup>161</sup> usando PdNPs estabilizadas por bromuro de tetraoctilamonio, que catalizaron la reacción de acoplamiento entre estireno y acrilato de butilo con una carga baja de catalizador (0.05 %), las nanopartículas mostraron buena actividad catalítica. La ventaja que tienen las nanopartículas como catalizadores, respecto al macrocristal, es su alta actividad catalítica y en algunos casos excelente selectividad;<sup>155</sup> y respecto a los catalizadores moleculares la ventaja que tienen, es que las MNPs son activas en cantidades mucho menores que los compuestos moleculares, y además permiten la separación de los productos al finalizar la reacción.<sup>162</sup> Posteriormente, Reetz empleó PdNPs como catalizadores eficientes en la reacción de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki a temperatura alta (160°C).<sup>18e</sup> También se prepararon PdNPs estabilizadas con co-polímeros y dendrímeros.<sup>18e</sup>

Dupont y colaboradores<sup>141</sup> demostraron que en la reacción de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki, las nanopartículas de paladio actúan como reservorios de especies moleculares catalíticamente activas y responsables de la catálisis; mediante estudios TEM y de ICP-MS realizados a las PdNPs en [BMIM][PF<sub>6</sub>], antes y después del acoplamiento C-C entre iodobenceno y *n*-butilacrilato. Antes de la reacción catalítica, las nanopartículas mostraron un tamaño medio de  $1.7 \pm 0.3$  nm, formas esféricas y tamaños irregulares. Después de la catálisis, donde se obtuvieron conversiones cercanas al 90%, a 80 °C en 14 horas, las NPs presentaron un tamaño medio de  $6.0 \pm 0.7$  nm, formas esféricas y tamaños irregulares. Además, el análisis de ICP-MS realizados después de la catálisis, evidenció una pérdida significativa de paladio. Estos resultados indicaron que las nanopartículas de paladio dispersadas en líquido iónico, actúan como reservorio de especies moleculares catalíticamente activas. Para explicar la formación de dichas especies, se propone tiene lugar la adición oxidante del haluro de arilo sobre la superficie metálica. En el esquema 2.4 se muestra una ruta propuesta del mecanismo general para la reacción de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki promovida por PdNPs. Las especies moleculares oxidadas inmediatamente se desprenden de la superficie de las nanopartículas y entran al ciclo catalítico clásico para la reacción de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki (especie **a**). Después de la adición oxidante, tiene lugar la coordinación de la olefina a la especie de Pd(II), especie **b**, la cual genera a la especie **c** por medio de una reacción de carbometalación. Posteriormente, se genera el producto acoplado y la especie **c**.<sup>163</sup> La regeneración de las PdNPs se da porque primero ocurre una eliminación reductiva en presencia de una base dejando a Pd(0) disponible para que regrese a formar nanopartículas.

La especie formada de Pd(0), **f**, puede continuar en el ciclo catalítico o puede volver a formar parte del reservorio es decir a las nanopartículas, esto depende si están presentes o no ligantes que estabilicen fuertemente las especies moleculares de paladio, como por ejemplo carbenos metálicos que se pueden generar por desprotonación del catión imidazolio del líquido iónico debido a la presencia de la

base, o como ligandos orgánicos que actúen como estabilizantes de las nanopartículas inmobilizadas en líquidos iónicos.<sup>164</sup>



**Esquema 2.4.** Ruta posible para la reacción de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki promovida por PdNPs dispersas en LIs imidazolio.

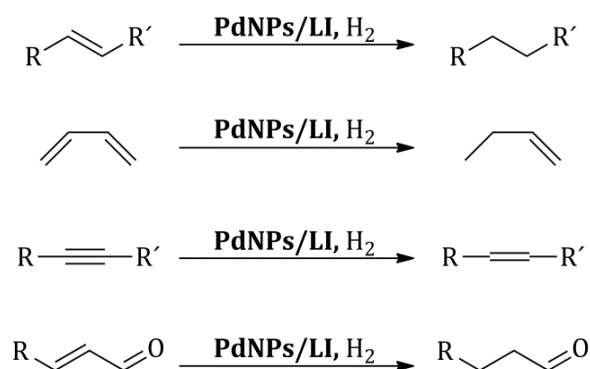
El empleo de PdNPs en líquidos iónicos imidazólicos como sistemas catalíticos en la reacción de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki ha sido amplio.<sup>107a</sup> Por ejemplo Dupont y colaboradores<sup>141</sup> usaron PdNPs (0.001 % de Pd) estabilizadas por LIs imidazólicos, aunque hubo pérdida de paladio, cuya cantidad varía durante el curso de la reacción, catalizó exitosamente la reacción de Heck entre ioduros de arilos y

acrilato de butilo. También se han evaluado PdNPs en un líquido iónico imidazolio funcionalizado, [RMIM][OH] (R = EtC(O)Me), las cuales presentaron un tamaño medio de 5 nm, en la reacción de Heck entre haluros de arilo y olefinas a temperaturas relativamente bajas (80 °C).<sup>165</sup>

Deshmukh publicó el primer resultado del papel del LI en la reacción de Heck,<sup>166</sup> los líquidos iónicos imidazolios [BBIM], promovieron un aumento significativo en la velocidad de reacción de Heck con PdNPs. Además, durante la reacción catalítica también tiene lugar la formación de especies carbénicas (NHC) provenientes por la desprotonación del C2 del anillo imidazolio, lo cual es favorecido por la presencia de una base que es necesaria para llevar a cabo la reacción.<sup>167</sup>

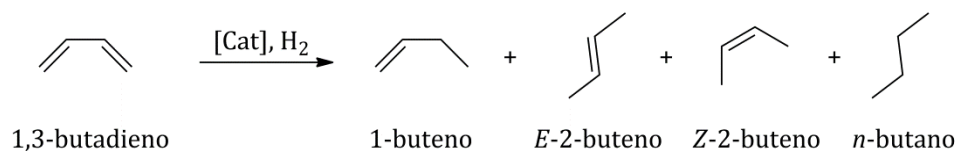
## 2.7. Reacción de hidrogenación con nanopartículas metálicas en líquidos iónicos

La reacción de hidrogenación de compuestos insaturados ha sido estudiada ampliamente en catálisis debido a la importancia de los productos resultantes que tienen interés industrial y comercial. (Esquema 2. 5).<sup>7e</sup>



**Esquema 2.5.** Reacciones de hidrogenación catalizadas por PdNPs/LI.<sup>7e</sup>

Se evaluaron PdNPs ( $4.9 \pm 0.8$  nm) como sistema catalítico en la hidrogenación selectiva de 1,3-butanodieno a butenos, alcanzando selectividades del 97 % hacia butenos (1-buteno, *E*-2-buteno y *Z*-2-buteno). El 1-buteno es el producto mayoritario con una selectividad del 72 % en un 99 % de conversión del 1,3-butadieno (Esquema 2.6).<sup>116</sup>



**Esquema 2.6.** Productos de la hidrogenación parcial y total de 1,3-butandieno.

La selectividad hacia 1-buteno señala la alta reactividad de la superficie de las nanopartículas y no una reactividad molecular, esto debido a que no se determinaron productos de isomerización de 1-buteno. Los procesos de isomerización en reacciones de hidrogenación de dienos, son característicos de especies moleculares, ya que la adición de la especie molecular Pd-hidruro al dieno genera el intermediario estable  $\pi$ -alilo.<sup>168</sup> Por lo tanto, la hidrogenación parcial de dienos puede ser empleada para evaluar si en la reacción de hidrogenación las PdNPs se comportan como reservorio de especies moleculares o como superficie, ya que la actividad y selectividad es diferente para cada caso.<sup>7e</sup> Cuando el catalizador tiene reactividad de superficie, se asume que la reacción procede a través del mecanismo Horioti-Polanyi, donde la selectividad del producto es definida por la afinidad del producto parcialmente hidrogenado con la superficie metálica.<sup>168</sup>

También se han preparado PdNPs en líquidos iónico imidazolios ([BMIM][PF<sub>6</sub>] y [BMIM][OTf]), empleándose CO<sub>2</sub> supercrítico para eliminar los ligantes residuales que pueden generar durante su síntesis PdNPs/[BMIM][PF<sub>6</sub>] y así como para la extracción de los productos al finalizar la reacción de hidrogenación de acetofenona



para la obtención de 1-feniletanol.<sup>169</sup> Con estos sistemas se alcanzaron conversiones hasta del 98 %.

Por otro lado, PdNPs preparadas en un líquido iónico imidazolio funcionalizado, hexafluorofosfato de 2,3-dimetil-1-[3-*N,N*-bis(2-piridil)-propilamido]imidazolio [BM<sub>2</sub>DPA][PF<sub>6</sub>], fueron dispersas, y se evaluaron en la hidrogenación de 2-ciclohexen-1-ona siendo el sistema eficiente y reciclado hasta por 7 veces.<sup>170</sup>

También se han preparado PdNPs en LIs base imidazolio con ligantes como estabilizantes adicionales, por ejemplo, PdNPs en el LI [BMIM][PF<sub>6</sub>] fueron estabilizadas con fenantrolina (Phen).<sup>171</sup> Se obtuvieron NPs con diámetros de 2 a 5 nm. Fueron muy activas en la hidrogenación de ciclohexeno. El sistema fue reciclado por 10 veces sin perder actividad significativa. Así mismo, se prepararon PdNPs en el LI [BMIM][PF<sub>6</sub>] con PVP como estabilizante adicional, obteniéndose partículas de 3 nm las cuales fueron evaluadas en la hidrogenación de ciclohexeno con una conversión total del sustrato.<sup>172</sup>

En la tabla 2.3 se muestran algunos ejemplos de reacciones de hidrogenación de diferentes sustratos (olefínas, acetonas, aldehídos) catalizadas por PdNPs en líquidos iónicos imidazolios no funcionalizados y funcionalizados así como con ligantes como agentes estabilizantes adicionales.

**Tabla 2.3.** Ejemplos de reacciones de hidrogenación catalizada por PdNPs en líquidos iónicos imidazolios.

LI	Sustrato	Producto	T (°C)	T (h)	Conv. (%)	Ref.
[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	1,3-butadieno	1-buteno	40	6	99	116a
[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	Acetofenona	1-feniletanol	25	4	98	169
[BMIM][OTf]	Acetofenona	1-feniletanol	25	4	33	169
[BM <sub>2</sub> IM][PF <sub>6</sub> ]/L	Cinamaldehído	Aldehído + alcohol	35	2	75	170
[BM <sub>2</sub> IM][PF <sub>6</sub> ]/L	Cinamaldehído	Aldehído	35	2	36	170
[BM <sub>2</sub> IM][PF <sub>6</sub> ]/L	2-ciclohexen-1-ona	Ciclohexanona	35	3	100	170
[BMIM][PF <sub>6</sub> ]/Phen	Ciclohexeno	Ciclohexano	40	5	100	171
[BMIM][PF <sub>6</sub> ]/Phen	1,3-ciclohexadieno	Ciclohexeno, ciclohexano	40	2	95	171
[BMIM][PF <sub>6</sub> ]/PVP	Ciclohexeno	Ciclohexano	40	1	100	172
[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	Propenoato de bencilo	Propanoato de bencilo	25	20	97	173
[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	1-benciloxi-2-alilbenceno	1-benciloxi-2-propilbenceno	25	22	98	173
[BMIM][SbF <sub>6</sub> ]	Olefinas	Alcanos	20	0.08	100	174

## 2.8. Procesos catalíticos multietapas

Los procesos multietapas o “*one-pot*” han tenido gran auge debido a que son estrategias sustentables para la síntesis de compuestos de interés industrial porque representan un ahorro significativo de recursos y energía con menor generación de residuos.<sup>175</sup> Un proceso multietapas se define como una serie de reacciones sin

separación y purificación de intermedios que se forman y reaccionan de manera sucesiva (Esquema 2.7).<sup>175b</sup>



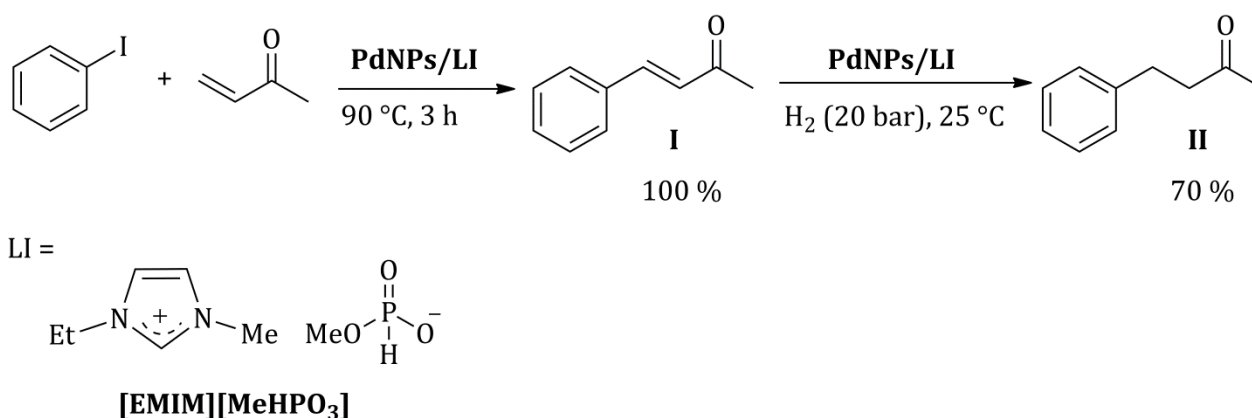
A, B = compuestos de partida  
 C, E = adición de un reactivo, catalizador o cambio de condición de reacción  
 D = intermedio que no se aísla  
 F = producto final

### Esquema 2.7. Procesos multietapas.

Los procesos multietapas se pueden clasificar en secuenciales, tándem o domino y cascada. Los procesos secuenciales son aquellos en los cuales un reactivo, mediador o catalizador es añadido después de la primera transformación sin aislar el primer producto formado, y en donde las condiciones de reacción pueden cambiar de una etapa a otra.<sup>175c,175d</sup> Dentro de los procesos multietapas también se encuentran los tipo tándem, los cuales se caracterizan porque todos los reactivos se adicionan desde el inicio del proceso, llevándose a cabo todas las etapas de reacción bajo las mismas condiciones de reacción.<sup>175e</sup> Los procesos cascadas son un tipo de procesos tándem pero la diferencia es que es intramolecular, las reacciones sucesivas tienen lugar entre los enlaces del mismo sustrato.<sup>175b</sup>

Los procesos multietapas son más eficientes si se llevan a cabo con catalizadores de metales de transición dado que se suman las ventajas de la catálisis como son excelentes actividades y selectividades y alta economía atómica.<sup>176</sup> Las nanopartículas de metales de transición representan una alternativa como catalizadores en este tipo de procesos debido a su carácter dual homogéneo-heterogéneo, es decir que se pueden comportar como reservorio de especies moleculares o presentar reactividad de superficie, esto de acuerdo a las condiciones de reacción con que sea llevada a cabo la reacción catalítica.<sup>177</sup> Recientemente, se evaluaron nanopartículas de paladio sin

ligante preparadas en los líquidos iónicos imidazolio [BMIM][PF<sub>6</sub>] y [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] y se evaluaron en el proceso secuencial de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/hidrogenación.<sup>177</sup> El empleo del líquido iónico [BMIM][PF<sub>6</sub>] resultó en un sistema inactivo para la reacción de hidrogenación debido a la formación de especies moleculares carbónicas estables durante la reacción de acoplamiento C-C, el cual fue promovido por la adición de una base fuerte, siendo esta necesaria para que la reacción proceda. En cambio, con el líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] fue posible llevar a cabo el proceso multietapas debido a que dicho líquido iónico permitió la regeneración de las nanopartículas después de la reacción de acoplamiento C-C. Por lo tanto, las nanopartículas regeneradas fueron reactivas en la hidrogenación del doble enlace del producto acoplado (Esquema 2.8).



**Esquema 2.8.** Reacción multietapas secuencial acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/hidrogenación.<sup>177</sup>

El procesos secuencial acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/Hidrogenación a partir de iodobenceno y 3-buten-2-ona, permite la obtención de fenilbutenonas, compuestos de importancia industrial ya que pueden ser empleados como fragancias, por ejemplo la 4-(*p*-metoxifenil)buten-2-ona y la 4-(*p*-hidroxifenil)buten-2-ona son productos perfumados con fragancia a frambuesa.<sup>178</sup>

## Referencias bibliográficas

1. (a) S. Bhaduri, D. Mukesh en *Homogeneous Catalysis, Mechanisms and Industrial Application*, John Wiley & Sons, New Jersey, **2014**, Capt. 1, Pág. 2. (b) J. G. de Vries, S.D. Jackson, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 2009.
2. *Bridging Heterogeneous and homogeneous Catalysis Concepts, Strategies and Applications*, (Eds. C. Li, Y. Liu), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, Pág. XV.
- [3] *Catalysis From A to Z, A Concise Encyclopedia*, (Eds. B. Cornils, W.A. Herrmann, C-H. Wong, H-W. Zanthoff), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, Vol. 1, Pág. 410.
4. (a) I. Favier, D. Madec, M. Gómez, en *Nanomaterials in Catalysis* (Eds. P. Serp, K. Philippot), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, Pág. 203-226. (b) A. Schätz, O. Reiser, W. J. Stark, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 8950. (c) C. A. Witham, W. Huang, C. -K. Tsung, J. N. Kuhn, G. A. Somorjai, F. D. Toste, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 36. (d) G. A. Somorjai, H. Frei, J. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16589. (e) J. Durand, E. Teuma, M. Gómez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3577. (f) D. Astruc, F. Lu, J. Ruiz Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7852.
5. (a) *Nanomaterials in Catalysis* (Eds. P. Serp, K. Philippot), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**. (b) *Nanocatalysis* (Eds. H. Ulrich, L. Uzi) Springer, Series Nanoscience and Technology, **2007**. (c) B. Zhou, S. Han, R. Raja, G. A. Somorjai en *Nanotechnology in Catalysis*, Klumer Academic/Plenum Publisher, New York, **2003**.
6. B. -L. S. Dahl, J. E. Maddux, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2228.
7. (a) P. Lara, K. Philippot, *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4, 2445. (b) L. M. Rossi, N. J. S. Costa, F. P. Silva, R. V. Gonçalves, *Nanotech. Rev.* **2013**, 2, 597. (c) S. Noël, B. Léger, A. Ponchel, K. Philippot, A. Denicourt-Nowicki A. Roucoux, E. Monflier, *Catal. Today* **2014**, 235, 20. (d) H. -J. Freund, N. Nilius, T. Risse, S. Schaueremanna, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 8148. (e) L. Luza, A. Gual, J. Dupont, *ChemCatChem* **2014**, 6, 702. (f) M. Guerrero, N. T. T. Chau, S. Noel, A. Denicourt-Nowicki, F. Hapiot, A. Roucoux, E. Monflier, K. Philippot, *Curr. Org. Chem.* **2013**, 17, 364. (g) J. D. Scholten, *Curr. Org. Chem.* **2013**, 17, 348. (h) A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 5262.
8. (a) J. D. Scholten, J. Dupont, *Hydrogenation with Nanoparticles Using Supported Ionic Liquids*, en *Supported Ionic Liquids*, (Eds. R. Fehrmann, A. Riisager, M. Haumann), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, Cap. 13, Pág. 263. (b) E. A. Karakhanov, A. L. Maksimov, A. V. Zolotukhina, Y. S. Kardashev, *Russ.Chem.Bull. Int. Ed.* **2013**, 62, 1465. (c) Y. Yu, Z. Hou, *Curr. Org. Chem.* **2013**, 17, 336. (d) W. Zhu, Z. Hou, *Curr. Inorg. Chem.* **2012**, 2, 213. (e) A. Gual, C. Godard, S. Castellón, C. Claver, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 11499. (f) A. Roucoux, A. Nowicki, K. Philippot en *Nanoparticles and Catalysis*, (Ed. D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, Capt. 11, Pág. 349-384.
9. (a) J. D. Scholten, B. A. D. Neto, P. A. Z. Suarez, J. Dupont, *Ionic Liquids as Versatil Media for Chemical Reactions*, en *Environmentally, Friendly synthesis Using Ionic Liquids*, (Eds. J. Dupont, T. Itoh, P. Lozano, S.V. Malhotra), CRS Press, Boca Raton, **2015**, Cap. 6, Pág. 109. (b) C. Deraedt, D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 47, 494. (c) P. Prediger, Y. Génisson, C. R. Duarte Correia, *Curr. Org. Chem.* **2013**, 17, 238. (d) C. I. M. Santos, J. F. B. Barata, M. A. F. Faustino, C. Lodeiro, M. G. P. M. S. Neves, *RSC Adv.* **2013**, 3, 19219. (e) A. Balanta, C. Godard, C. Claver, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4973. (f) M. H. G. Precht, J. D. Scholten, J. Dupont, *Palladium Nanoscale Catalysts in Ionic Liquids: Coupling and Hydrogenation Reactions*, en *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*, (Ed. A. Kokorin), InTech, Rijeka, **2011**, Cap. 16, Pág. 396. (g) M. H. G. Precht, J. D. Scholten, J. Dupont, *Molecules*, **2010**, 15, 3441.
10. J. S. Bradley en *Clusters and Colloids* (Ed. G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**, Capt. 6, Pág. 459
11. (a) L. D. Rapino, F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 2745. (b) L. D. Rapino, F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 3268. (c) K. E. Kavanagh, F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 2121.
12. D. Y. Cha, G. Parravano, *J. Catal.* **1970**, 18, 320.
13. (a) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, 405. (b) M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Lijima, *J. Catal.* **1989**, 115, 301. (c) M. Haruta, S. Tsuboda, T. Kobayashi, H. Kagehama, M. J. Genet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7852.
14. G. C. Bond, P. A. Sermon, *Gold Bull.* **1973**, 6, 102.

15. (a) H. Hirai, Y. Nakao, N. J. Toshima, *Macromol. Sci. Chem. A* **1978**, *12*, 1117. (b) H. Hirai, Y. Nakao, N. J. Toshima, *Macromol. Sci. Chem. A* **1979**, *13*, 727.
16. (a) A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller, H. Kagan, *Nouv. J. Chim.* **1978**, *2*, 547. (b) A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2858. (c) A. Henglein, J. Lillie, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1059. (d) K. Kurihara, J. H. Fendler, I. J. Ravet, *J. Mol. Catal.* **1986**, *34*, 325. (e) M. Boutonnet, J. Kizling, R. Touroude, G. Maire, P. Stenius, *Appl. Catal.* **1986**, *20*, 163. (f) Y. Degani, I. J. Willner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 37. (g) I. Willner, R. Maidan, D. Mandler, H. DQrr, G. DKrr, K. Zengerle, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6080.
17. (a) J. S. Bradley, E. W. Hill, M. E. Leonowitz, H. Witzke, *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 59. (b) C. Larpent, H. Patin, *J. Mol. Catal.* **1988**, *44*, 191.
18. (a) M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7401. (b) M. T. Reetz, S. A. Quaiser, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2240. (c) M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser en *Active Metals: Preparation, Characterization, Applications* (Ed. A. FQrstner), Wiley-VCH, Weinheim, **1996**, Pág. 279. (d) M. T. Reetz, R. Breinbauer, K. Wanninger, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4499. (e) M. T. Reetz, G. Lohmer, *Chem. Commun.* **1996**, 1921.
19. J. D. Aiken III, Y. Lin, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *114*, 29.
20. D. M. Muraviev, J. Macanás, M. Farre, M. Muñoz, J. Alegret, *Sens. Actuators B* **2006**, *118*, 408.
21. (a) J. N. Anker, Y. -E. K. Lee, R. Kopelman, *J. Magn. Magn. Mater.* **2014**, *362*, 229. (b) O. S. Wolfbeis, *Nach. Chem.* **2014**, *62*, 157. (c) G. S. Aluri, A. Motayed, A. V. Davydov, M. V. Rao en *Handbook of Functional Nanomaterials*, (Ed. A. Mahmood), Nova Science Publishers Inc., Hauppauge, **2014**, Vol. 1, Pág. 269.
22. (a) A. Kamyshny, S. Magdassi, *Small*, **2014**, *10*, 3515. (b) P. Xu, X. Han, B. Zhang, Y. Dua, H. -L. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1349. (c) U. Banin, Y. Ben-Shahar, K. Vinokurov, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 97.
23. K. J. Moreno, I. Moggio, E. Arias, I. Llarena, S. E. Moya, R. F. Ziolo, H. Barrientos, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9*, 3987.
24. O. V. Kharissova, B. I. Kharisov, V. M. Jimenez-Pérez, B. Muñoz-Flores, U. Ortiz-Mendez, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 22648.
25. G. Schmid, U. Simon, *Chem. Commun.* **2005**, *6*, 697. (b) G. Schmid, *Adv. Eng. Mater.* **2001**, *3*, 737.
- [26] S.G Kim, Y. Terashi, A. Purwanto, K. Okuyama, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2009**, *337* 96.
27. (a) Y. Ju-Nam, J. R. Lead, *Sci. Total Environ.* **2008**, *400*, 396. (b) J. S. Kim, E. M. Kuk, K. N. Yu, *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* **2007**, *3*, 95. (c) H. J. Jeon, S. C. Yi, S. G. Oh, *Biomaterials* **2003**, *24*, 4921.
28. K. Habermüller, M. Mosbach, W. Schuhmann, *J. Anal. Chem.* **2000**, *366*, 560.
29. P. V. Kamat, D. Meisel, *Curr. Opin. Coll. Sci.* **2002**, *7*, 282.
30. K. S. Lokesh, Y. Shivaraj, B. P. Dayananda, S. Chandra, *Bioelectrochem.* **2009**, *75*, 104.
31. G. Cao en *Nanostructures and Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications*, Imperial College Press, **2004**.
32. C. Nützenadel, A. Züttel, D. Chartouni, G. Schmid, L. Schlapbach, *Eur. Phys. J. D.* **2000**, *8*, 245.
33. B. R. Cuenya, *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 3127.
34. K. An, G. A. Somorjai, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1512.
35. C. P. Poole Jr en *Introducción a la Nanotecnología*, Editorial Reverté, S.A., Barcelona, **2007**, Pág. 10-20.
36. D. Michael P. Mingos en *Gold Clusters, Colloids and Nanoparticles II*, (Eds. Michael P. Mingos), Springer, New York, **2014**, Pág. 1.
37. V. Ragaini, R. Carli, C. L. Bianchi, D. Lorenzetti, G. Predieri, P. Moggi, *Appl. Catal. A: Chem.* **1996**, *139*, 31.
38. Y. Li, E. Boone, M. A. El-Sayed, *Langmuir* **2002**, *18*, 4921.
39. (a) J. A. Baeza, L. Calvo, M. A. Gilarranz, A. F. Mohedano, J. A. Casas, J. J. Rodriguez, *J. Catal.* **2012**, *293*, 85. (b) V. V. Pushkarev, K. An, S. Alayoglu, S. K. Beaumont, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **2012**, *292*, 64.
40. (a) C. J. Kliewer, C. Aliaga, M. Bieri, W. Huang, C. -K. Tsung, J. B. Wood, K. Komvopoulos, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13088. (b) C. J. Kliewer, M. Bieri, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9958. (c) C. -K. Tsung, J. N. Kuhn, W. Huang, C. Aliaga, L. -I. Hung, G. A. Somorjai, P. Yang, *J.*

- Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5816. (d) J. N. Kuhn, W. Huang, C. -K. Tsung, Y. Zhang, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14026.
41. R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7194.
42. (a) A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757. (b) *Metal Nanoparticles in Catalysis and Materials Science. The Issue of size control* (Ed. B. Corain, G. Schmid, N. Toshima), Elsevier, Amsterdam, **2008**.
43. (a) H. Bönemann, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *10*, 2455. (b) J. S. Bradley en *Clusters and Colloids*, (Ed. G. Schmidt), Wiley-VCH, Weinheim, **1994**, Pág. 469.
44. N. Toshima en *Fine Particles Sciences and Technology-From micro to New Particles* (Ed. E. Pellizzetti), Kluwer, Dordrecht, **1996**.
45. (a) Y. -G. Ji, L. Wu, Lei, Dendrimers (Eds. H. B. Harris, B. L. Turner) Nova Science Publishers Inc., Hauppauge, **2014**, Pág. 249. (b) Q. M. Kainz, O. Reiser, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 667.
46. (a) Y. Lin, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8335. (b) J. D. Aiken III, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *145*, 1.
47. (a) J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Commun.* **1999**, *6*, 535. (b) J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 618.
48. A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, *Catal. Today.* **2014**, DOI 10.1016/j.cattod.2014.05.031.
49. P. Wagener, A. Schwenke, S. Barcikowski, *Langmuir* **2012**, *28*, 6132.
50. D. Astruc, en *Nanoparticles and Catalysis*, (Ed. D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, Cap. 1, Pág. 16.
51. (a) P. Iara, K. Philippot, B. Chaudret, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 28. (b) M. J. -L. Tschan, O. Diebolt, P. W. N. M. van Leeuwen, *Top. Catal.* **2014**, *57*, 1054.
52. C. Amiens, D. de Caro, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11638.
53. T. Pery, K. Pelzer, G. Buntkowsky, K. Philippot, H. -H. Limbach, B. Chaudret, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 605.
54. (a) A. Gual, C. Godard, K. Philippot, B. Chaudret, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, S. Castellón, C. Claver, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 769. (b) I. Favier, M. Gómez, G. Muller, M.R. Axet, S. Castellón, C. Claver, S. Jansat, B. Chaudret, K. Philippot, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2459. (c) S. Jansat, M. Gómez, K. Philippot, E. Guiu, C. Claver, S. Castellón, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1592.
55. C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M.-J. Casanove, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584.
56. I. Favier, S. Massou, E. Teuma, K. Philippot, B. Chaudret, M. Gómez, *Chem. Commun.* **2008**, 3296.
57. B. Leger, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, H. Olivier-Bourbigou, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 153.
58. F. Dassenoy, K. Philippot, T. O. Ely, C. Amiens, P. Lecante, E. Snoeck, A. Mosset, M. -J. Casanove, B. Chaudret, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 703.
59. A. Rodriguez, C. Amiens, B. Chaudret, M. -J. Casanove, P. Lecante, J. S. Bradley, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1978.
60. E. Ramirez, S. Jansat, K. Philippot, P. Lecante, M. Gómez, A. M. Masdeu-Bulto, B. Chaudret, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4681.
61. J. García-Antón, M. R. Axet, S. Jansat, K. Philippot, B. Chaudret, T. Pery, G. Buntkowsky, H. H. Limbach, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2104. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2074.
62. K. Sawai, R. Tatum, T. Nakahodo, H. Fujihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6917.
63. D. Gónzalez-Gálvez, P. Nolis, K. Philippot, B. Chaudret, P. W. N. M. van Leeuwen, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 317.
64. N. Guerrero, A. Roucoux, A. Denicourt-Nowicki, H. Bricout, E. Monflier, V. Colliere, K. Fajerweg, K. Philippot, *Catal. Today* **2012**, *183*, 34.
65. (a) P. J. Debouttière, Y. Coppel, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, B. Chaudret, K. Philippot, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *8*, 1229. (b) P. J. Debouttière, V. Martinez, B. Chaudret, K. Philippot, *Dalton Trans.* **2009**, 10172.
66. E. Rafter, T. Gutmann, F. Löw, G. Buntkowsky, K. Philippot, B. Chaudret, P. W. N. M. van Leeuwen, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 595.

- 
67. I. Cano, A. M. Chapman, A. Urakawa, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2520.
68. M. A. Huertos, I. Cano, N. A. G. Bandeira, J. Benet-Bucholz, C. Bo, P. W. N. M. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16121.
69. (a) O. Metin, V. Mazumder, S. Ozkar, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1468. (b) Y. Liu, C. Wang, Y. Wei, L. Zhu, D. Li, J. S. Jiang, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, S. Sun, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1614.
70. M. Gómez, K. Philippot, V. Collière, P. Lecante, G. Muller, B. Chaudret, *New. J. Chem.* **2003**, *27*, 114.
71. S. Jansat, D. Picurelli, K. Pelzer, K. Philippot, M. Gómez, G. Muller, P. Lecante, B. Chaudret, *N. J. Chem.* **2006**, *30*, 115.
72. D. González-Galvéz, P. Lara, O. Rivada-Wheelaghan, S. Conejero, B. Chaudret, K. Philippot, P. W. N. M. van Leeuwen, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *3*, 99.
73. N. Chakroune, G. Viau, S. Ammar, L. Poul, D. Veautier, M. M. Chehimi, C. Mangeney, F. Villain, F. Fiévet, *Langmuir*, **2005**, *21*, 6788.
74. G. Corthey, A. A. Rubert, A. L. Picone, G. Casillas, L. J. Giovanetti, J. M. Ramallo-López, E. Zelaya, G. A. Benitez, F. G. Requejo, M. J. Yacamán, R. C. Salvarezza, M. H. Fonticelli, *J. Phys. Chem. C.* **2012**, *116*, 9830.
75. C. Battocchio, F. Porcaro, S. Mukherjee, E. Magnano, S. Nappini, I. Fratoddi, M. Quintiliani, M. V. Russo, G. Polzonetti, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8159.
76. N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.* **1998**, 1179.
77. V. Johaneck, M. Laurin, J. Hoffmann, S. Schauermaier, A. W. Grant, B. Kasemo, J. Libuda, H. J. Freund, *Surf. Sci.* **2004**, *561*, L218.
78. L. Benz, X. Tong, P. Kemper, Y. Lilach, A. Kolmakov, H. Metiu, M. T. Bowers, S. K. Buratto, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 081102.
79. A. M. Boies, J. T. Roberts, S. L. Girshick, B. Zhang, T. Nakamura, A. Mochizuki, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 295604.
80. B. W. McMahon, J. P. L. Perez, J. Yu, J. A. Boatz, S. L. Anderson, *ACS Appl. Mater. Interf.* **2014**, *6*, 19579.
81. L. Longstreth-Spoor, P. C. Gibbons, K. F. Kelton, R. Kalyanaraman. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 5981.
82. M. T. Swihart, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* **2003**, *8*, 127.
83. K. Imamura, M. Inagaki, S. Naka. *J. Mater. Sci.* **1984**, *19*, 1397.
84. E. Kirubha, P. K. Palanisamy, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, *13*, 2289.
85. K. Hamaguchi, H. Kawasaki, R. Arakawa, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, *367*, 167.
86. Y. Cheng, C. Yu, T. Lo, Y. Liu, *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 1107.
87. K. Esumi, M. Suzuki, T. Tano, K. Torigoe, K. Meguro, *Colloids Surf.* **1991**, *55*, 9.
88. D. V. Radziuk, D. G. Shchukin, H. Möhwald, *Ultrasonics Sonochem.* **2011**, *18*, 853.
89. (a) C. Amiens, B. Chaudret, D. Ciuculescu-Pradines, V. Colliere, K. Fajerweg, P. Fau, M. Kahn, A. Maisonnat, K. Soulantica, K. Philippot, *New. J. Chem.*, **2013**, *37*, 3374. (b) B. Chaudret, *C.R. Physique* **2005**, *6*, 117. (c) K. Philippot, B. Chaudret, *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 1019.
90. M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, *147*, 145.
91. (a) A. Roucoux, K. Philippot en *Handbook of homogeneous hydrogenation*, (Ed. G. Vries), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**. (b) M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 638.
92. Chaudret en *Synthesis and surface reactivity of organometallic Nanoparticles*, (Eds. C. Copéret, B. Chaudret), Springer-Verlag, **2006**, *16*, 233.
93. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025.
94. S. H. Hoon, M. Kilner, G. J. Russell, *J. Magn. Magn. Mater.* **1983**, *39*, 107.
95. P. H. Hess, J. P. H. Parker, *J. Appl. Polym. Sci.* **1966**, *10*, 1915.
96. E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11480.
97. R. A. Caruso, M. Ashokkumar, F. Grieser, *Langmuir* **2002**, *18*, 2312.
98. T. O. Ely, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Verelst, M. Respaud, J. M. Broto, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 526.
99. C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M. -J. Casanove, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584.



100. M. Raspaud, M. J. Broto, H. Rakoto, A. R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. O. Ely, C. Amiens, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 2925.
101. J. A. Dahl, B. L. S. Maddux, J. E. Hutchison, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2228.
102. (a) J. P. Hallet, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508. (b) H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Movan, *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, *373*, 1.
103. J. D. Scholten, B. A. D. Neto, P. A. Z. Suarez, J. Dupont, *Ionic Liquids as Versatil Media for Chemical Reactions, en Enviromentally, Friendly synthesis Using Ionic Liquids*, (Eds. J. Dupont, T. Itoh, P. Lozano, S.V. Malhotra), CRS Press, Boca Raton, **2015**, Cap. 6, Pág. 110.
104. F. Liu, M. B. Abrams, R. T. Baker, W. Tumas, *Chem. Commun* **2001**, 433.
105. R. A. Mantz, P. C. Trulove, en *Ionic Liquids in Synthesis* (Eds. P. Wasserscheid, T. Welton), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, Pág. 72.
106. H. Weingartner, C. Cabrele, C. Herrmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 415.
107. (a) J. D. Scholten, B. C. Leal, J. Dupont, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 184. (b) J. Dupont, J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1780. (c) M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4988.
108. (a) S. Tsuzuki, H. Tokuda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16474. (b) C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. McMath, D. T. Bowron, A. K. Soper, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 273. (c) J. Dupont, P. A. Z. Suarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2441.
109. B. A. D. Neto, L. S. Santos, F. M. Nachtigall, M. N. Eberlin, J. Dupont, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7251.
110. J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341.
111. L. S. Ott, R. G. Finke, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 1075.
112. (a) B. W. Ninham, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, *83*, 1. (b) M. Bostrom, D. R. M. Williams, B. W. Ninham, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 168103.
113. J. Dupont, D. de Oliveira Silva, en *Nanoparticles and Catalysis*, (Ed. D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, Capt. 6, Pág. 195.
114. H. Chen, S. Dong, *Langmuir* **2007**, *23*, 12503.
115. G. S. Fonseca, G. Machado, S. R. Teixeira, G. H. Fecher, J. Morais, M. C. Alves, J. Dupont, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *301*, 193.
116. (a) A. P. Umpierre, G. Machado, G. H. Fecher, J. Morais, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1404. (b) C. W. Scheeren, G. Machado, S. R. Teixeira, J. Morais, J. B. Domingos, J. Dupont, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 13011.
117. S. W. Kang, K. Char, Y. S. Kang, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1308.
118. H. S. Schrekker, M. A. Gelesky, M. P. Stracke, C. M. L. Schrekker, G. Machado, S. R. Teixeira, J. C. Rubim, J. Dupont, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *316*, 189.
119. J. C. Rubim, F. A. Trindade, M. A. Gelesky, R. F. Aroca, J. Dupont, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19670.
120. L. S. Ott, M. L. Cline, M. Deetlefs, K. R. Seddon, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5758.
121. F. Bernardi, J. D. Scholten, G. H. Fecher, J. Dupont, J. Morais, *Chem. Phys. Lett* **2009**, *479*, 113.
122. H. Zhang, H. Cui, *Langmuir* **2009**, *25*, 2604.
123. (a) E. T. Silveira, A. P. Umpierre, L. Rossi, G. Machado, J. Morais, G.V. Soares, I. J. R. Baumvol, S. R. Teixeira, P. F. P. Fichtner, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3734. (b) M. H. G. Prechtel, M. Scariot, J. D. Scholten, G. Machado, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8995. (c) M. H. G. Prechtel, P. S. Campbell, J. D. Scholten, G. B. Fraser, G. Machado, C. C. Santini, J. Dupont, Y. Chauvin, *Nanoscale*, **2010**, *2*, 2601.
124. G. S. Fonseca, E. T. Silveira, M. A. Gelesky, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 847.
125. G. Salas, C. C. Santini, K. Philippot, V. Collière, B. Chaudret, B. Fenet, F.P. Fazzini, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4660.
126. (a) L. M. Rossi, G. Machado, F. P. P. Fichtner, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Catal. Lett.* **2004**, *92*, 149. (b) L. M. Rossi, J. Dupont, G. Machado, P. F. P. Fichtner, C. Radtke, I. J. R. Baumvol, S. R. Teixeira, *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 904.

127. P. S. Campbell, C. C. Santini, F. Bayard, Y. Chauvin, V. Collière, A. Podgoršek, M. F. Costa Gomes, *J. Catal.* **2010**, *275*, 99.
- D. Marquardt, C. Vollmer, R. Thomann, P. Steurer, R. Meulhaupt, E. Redel, C. Janiak, *Carbon* **2011**, *49*, 1326.
128. J. Wang, J. Feng, R. Qin, H. Fu, M. Yuan, H. Chen, X. Li, *Tetrahedron: Asymmetr.* **2007**, *18*, 1643.
129. M. H. G. Precht, J. D. Scholten, J. Dupont, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *313*, 74.
130. E. Redel, J. Kramer, R. Thomann, C. Janiak, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1069.
131. (a) M. Scariot, D. O. Silva, J. D. Scholten, G. Machado, S. R. Teixeira, M. A. Novak, G. Ebeling, J. Dupont, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9075. (b) D. O. Silva, J. D. Scholten, M. A. Gelesky, S. R. Teixeira, A. B. C. Dos Santos, E. F. Souza-Aguiar, J. Dupont, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 291.
132. G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 3263.
133. X. -Y. Quek, Y. Guan, R. A. van Santen, E. J. M. Hensen, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1264.
134. A. J. Bruss, A. M. Gelesky, G. Machado, J. Dupont, *J. Mol. Catal.* **2006**, *252*, 212.
135. J. Dupont, G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228.
136. (a) G. S. Fonseca, J. D. Scholten, J. Dupont, *Synlett* **2004**, *9*, 1525. (b) L. S. Ott, S. Campbell, K. R. Seddon, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10335.
137. P. Migowski, S. R. Teixeira, G. Machado, M. C. M. Alves, J. Geshev, J. Dupont, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2007**, *156-158*, 195.
138. Y. Hu, Y. Yu, X. Zhao, H. Yang, B. Feng, H. Li, Y. Qiao, X. Wang, L. Hua, Z. Pan, X. Zhao, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1178.
139. Y. Hu, Y. Yu, X. Zhao, H. Yang, B. Feng, H. Li, Y. Qiao, L. Hua, Z. Pan, Z. Hou, *Sci. China Chem.* **2010**, *53*, 1541.
140. R. R. Deshmukh, R. Rajagopal, K. V. Srinivasan, *Chem. Commun.* **2001**, *17*, 1544.
141. (a) C. C. Cassol, A. P. Umpierre, G. Machado, S. I. Wolke, J. Dupont, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3298. (b) C. S. Consorti, F. R. Flores, J. Dupont, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12054.
142. G. Zhang, H. Zhou, J. Hu, M. Liu, Y. Kuang, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1428.
143. D. Zhao, Z. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15876.
144. F. Fernández, B. Cordero, J. Durand, G. Muller, F. Malbosc, Y. Kihn, E. Teuma, M. Gómez, *Dalton Trans.* **2007**, 5572.
145. A. R. Gholap, K. Venkatesan, R. Pasricha, T. Daniel, R. J. Lahoti, K. V. Srinivasan, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4869.
146. L. Durán Pachon, C. J. Elsevier, G. Rothenberg, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1705.
147. R. Venkatesan, M. H. Precht, J. D. Scholten, R. P. Pezzi, G. Macahdo, J. Dupont, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3030.
148. P. Dash, N. A. Dehm, R. W. J. Scott, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *286*, 114.
149. L. Adak, K. Chattopadhyay, B. C. Ranu, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3982.
150. C. W. Scheeren, G. Machado, J. Dupont, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4738.
151. X. -D. Mu, D. G. Evans, Y. Kou, *Catal. Lett.* **2004**, *97*, 151.
152. F. Li, F. Li, J. Song, J. Song, D. Han, L. Niu, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 351.
153. A. Jutand en *The Mizoroki-Heck Reaction*, (Ed. M. Oestreich), John Wiley & Sons, U.K., **2009**, Capt. 1, Pág. 1.
154. X. Wu, P. Anbarasan, H. Neuman, M. Beller *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9047.
155. T. Asefa, A. V. Biradar, S. Das, K. K. Sharma, R. Silva, en *Nanocatalysis: Synthesis and Applications*, (Ed. V. Polshettiwar), John Wiley & Sons, New Jersey, **2013**, Capt. 2, Pág. 11.
156. P. Migowski, J. Dupont *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 32.
157. H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1133.
158. V. Farina, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1553.
159. A. O. King, N. Yasuda, *Topics Organomet. Chem.* **2004**, *6*, 205.
160. J. J. Masters, J. T. Link, L. B. Snyder, W. B. Young, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1723.

- 
161. M. Beller, H. Fischer, K. Kühlein, C.P. Reisinger, W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 257.
162. C. Deraedt, D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 494.
163. P. W. N. M. van Leeuwen en *Homogeneous Catalysis, Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2004**.
164. T. J., Geldbach, P. J. Dyson, *Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3552.
165. A. D. Sawant, D. G. Raut, N.B. Darvatkar, U. V. Desai, M. M. Salunkhe, *Catal. Commun.* **2010**, 12, 273.
166. R. R. Deshmukh, R. Rajagopal, K. V. Srinivasan, *Chem. Commun.* **2001**, 17, 1544.
167. (a) F. Bernardi, J. D. Scholten, G. H. Fecher, J. Dupont, J. Morais, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 479, 113. (b) H. Lebel, M. K. Janes, A. B. Charette, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16. (c) L. J. Xu, W. P. Chen, J. L. Xiao, *Organometallics* **2000**, 19, 1123.
168. (a) C. Vollmer, C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2039. (b) N. Yan, C. X. Xiao, Y. Kou, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1179.
169. F. Jutz, J. M. Anderson, A. Baiker, *J. Catal.* **2009**, 268, 356.
170. Y. Hu, H. M. Yang, Y. C. Zhang, Z. S. Hou, X. R. Wang, Y. X. Qiao, H. Li, B. Feng, Q. F. Huang, *Catal. Commun.* **2009**, 10, 1903.
171. J. Huang, T. Jiang, B. X. Han, H. X. Gao, Y. H. Chang, G. Y. Zhao, W. Z. Wu, *Chem. Commun.* **2003**, 1654.
172. X. D. Mu, D. G. Evans, Y. A. Kou, *Catal. Lett.* **2004**, 97, 151.
173. J. Le Bras, D. K. Mukherjee, S. Gonzalez, M. Tristany, B. Ganchegui, M. Moreno-Manas, R. Pleixats, F. Henin, J. Muzart, *New J. Chem.* **2004**, 28, 1550.
174. Y. S. Chun, J. Shin, C. E. Song, S. G. Lee, *Chem. Commun.* **2008**, 942.
175. (a) *Domino Reactions: Concepts for Efficient Organic Synthesis* (Ed. L. F. Tietze) Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2014**. (b) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 115. (c) L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 131. (d) J. C. Wasilke, S. J. Obrey, R. T. Baker, G. C. Bazan, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1001. (e) L. F. Tietze, G. Brasche, K. M. Gericke en "*Domino Reactions in Organic Synthesis*", Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
176. (a) C. Grondal, M. Jeanty, D. Enders, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 167. (b) J. Zhou, *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 422. (c) D. Enders, C. Grondal, M. R. M. Hüttl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1570. (d) A. Ajamaian, J. L. Gleason, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3754.
177. S. Jansat, J. Durand, I. Favier, F. Malbosc, C. Pradel, E. Teuma, M. Gómez, *ChemCatChem* **2009**, 1, 244.
178. R. Fischer, W. Koernig, (Badische-Anilin and Soda-Fabrik AG) *German Patent DE 2145308*, **1973**.

---

## Capítulo 3

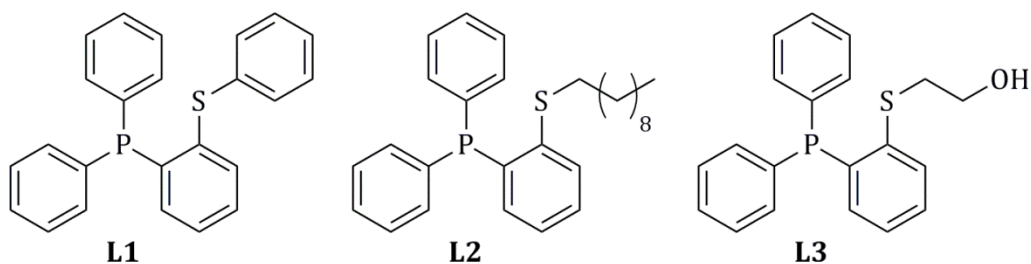
# Planteamiento del problema, hipótesis y objetivos

---

### 3.1. Planteamiento del problema

Las nanopartículas de metales de transición inmovilizadas en líquidos iónicos representan una alternativa como catalizadores respecto a los catalizadores moleculares y de superficie, ya que son capaces de combinar las ventajas que ofrecen los catalizadores homogéneos y los heterogéneos. Cuando se emplean ligantes orgánicos como estabilizantes de nanopartículas de metales de transición es de gran importancia modular las propiedades coordinativas de éstos, debido a que afectan tanto la estabilización como la actividad catalítica de las MNPs. La coordinación débil de los ligantes a la superficie de las MNPs, resulta en una estabilización pobre que conduce a la formación de aglomerados metálicos; mientras que una coordinación fuerte mejora la estabilización y como resultado se tiene un adecuado control sobre el tamaño, la forma y la dispersión de las MNPs. Sin embargo, para aplicaciones en catálisis una fuerte coordinación podría favorecer la formación de especies moleculares estables catalíticamente activas por el secuestro de átomos metálicos, destruyendo al sistema nanoparticulado; o bien, los ligantes fuertemente coordinados con un alto impedimento estérico podrían bloquear los sitios activos de la superficie impidiendo la interacción de ésta con el sustrato a transformar. Por lo tanto, la modulación de la coordinación de los ligantes estabilizantes de la superficie de las nanopartículas es un reto en la nanocatálisis cuando es llevada a cabo por

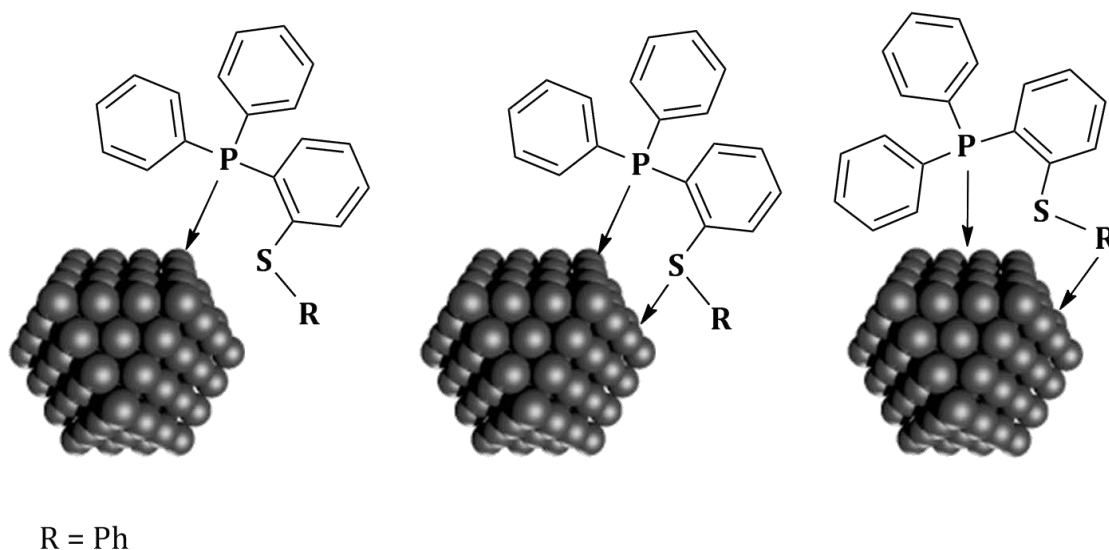
MNPs. Una posible solución a esta problemática es el empleo de ligantes hemilábiles,<sup>1</sup> es decir, ligantes que contienen átomos donadores con diferentes propiedades coordinativas, permitiendo la estabilización de las nanopartículas y a la vez, la generación de sitios vacantes disponibles para la coordinación del sustrato sin la descoordinación completa del ligante. En este proyecto se propuso el empleo de ligantes tioéter-fosfina (Figura 3.1) los cuales combinan las propiedades coordinantes fuertes hacia centros metálicos en bajos estados de oxidación que posee la trifenilfosfina (fuerte donador  $\sigma$ /aceptor  $\pi$ ), con la coordinación moderada que ejerce el grupo tioéter (débil donador  $\sigma$ /aceptor  $\pi$ ).



**Figura 3.1.** Ligantes tioéter-fosfina.

Con el propósito de estudiar el efecto de diferentes sustituyentes en el grupo tioéter tanto en la estabilización como en la reactividad catalítica de las nanopartículas, se decidió evaluar tres ligantes tioéter-fosfina. Dichos ligantes se pueden coordinar a la superficie metálica a través de interacciones  $\sigma/\pi$  por los átomos donadores de fósforo y de azufre. Además, el ligante **L1** puede presentar una interacción  $\pi$ - $\pi$  entre el anillo aromático y orbitales tipo  $\pi$  del paladio, y así conferir mayor estabilización a las nanopartículas. Con el ligante **L2**, no se prevé que el sustituyente alquilo se coordine pero se espera una estabilización estérica adicional entre las nanopartículas evitando la aglomeración a través de la cadena hidrocarbonada larga. Finalmente, el ligante **L3** contiene una cadena etilénica funcionalizada con un OH, el cual podría interactuar débilmente con la superficie metálica o con el líquido iónico para mejorar la

estabilización de las nanopartículas de paladio en este medio. En la figura 3.2 se ilustran las posibles interacciones de los ligantes tioéter-fosfina con la superficie de las nanopartículas.



**Figura 3.2.** Posibles formas de interacción entre los ligantes tioéter-fosfina y la superficie metálica.

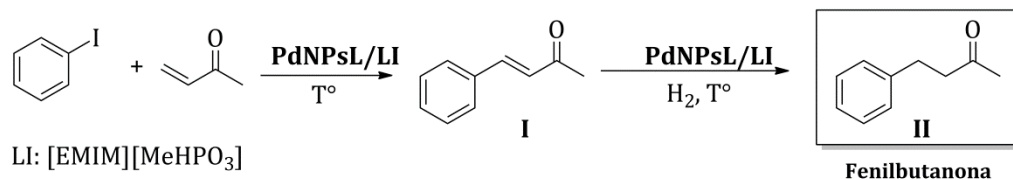
Se eligieron nanopartículas de paladio gracias a que este metal es activo en diferentes transformaciones catalíticas que normalmente son llevadas a cabo por catalizadores homogéneos o heterogéneos, enfatizando el carácter dual de las nanopartículas de metales de transición,<sup>2</sup> lo que les permite comportarse como catalizadores moleculares o multisitios de acuerdo a las condiciones de reacción; como por ejemplo en reacciones de acoplamiento C-C<sup>3</sup> y en reacciones de hidrogenación<sup>4</sup> donde comúnmente se emplean catalizadores de paladio homogéneos<sup>5</sup> y heterogéneos,<sup>6</sup> respectivamente.

Por lo tanto, se decidió estudiar la reactividad de las nanopartículas de paladio en líquido iónico cuando son estabilizadas por ligantes tioéter-fosfina, y conocer el efecto

de estos ligantes en sus propiedades como catalizadores en el proceso multietapas de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/hidrogenación (Esquema 3.1a), el cual es de gran interés ya que a través de éste se pueden obtener fenilbutanonas (**II**), compuestos base para la preparación de fragancias como la 4-(*p*-metoxifenil)butan-2-ona y la 4-(*p*-hidroxifenil)butan-2-ona con aroma a frambuesa las cuales son empleadas como aditivos alimenticios.<sup>7</sup> Este tipo de compuestos se preparan a nivel industrial por medio de una reacción de alquilación de Friedel-Crafts, usando catalizadores ácidos los cuales son poco selectivos generando subproductos (Esquema 3.1b).<sup>7a</sup> Por lo tanto, preparar fenilbutanonas mediante un proceso catalítico multietapas del tipo acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/hidrogenación catalizada por MNPs en líquidos iónicos, es una alternativa más limpia para la obtención del producto deseado evitando la generación de subproductos y así minimizando los pasos de purificación.<sup>7</sup>

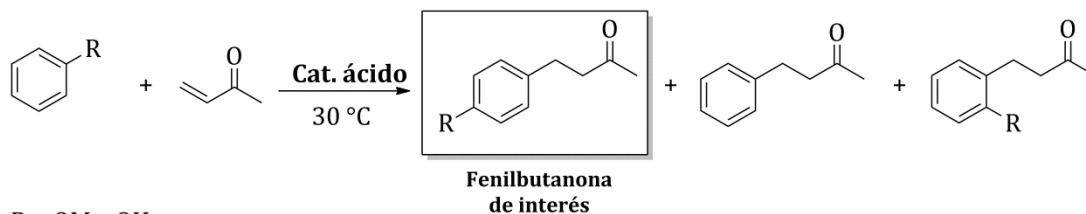
#### a) Ruta catalítica

Reacción secuencial de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/hidrogenación



#### b) Ruta convencional

Alquilación de Friedel-Crafts

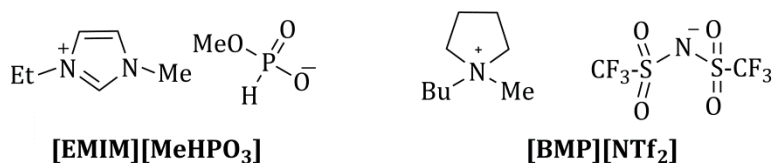


R = OMe, OH

Cat. ácido = H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o HCl

**Esquema 3.1.** Síntesis de fenilbutanona **II** (aroma a frambuesa). a) Propuesta de proceso catalítico multietapas. b) Síntesis industrial.

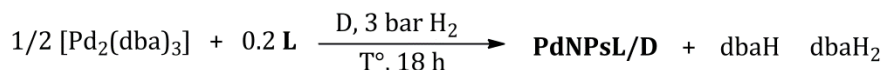
Se propone el uso del líquido iónico imidazolio [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] como: estabilizante adicional de las nanopartículas, fase inmovilizadora y medio de reacción, lo que facilitará la separación de los productos al finalizar la reacción catalítica. Adicionalmente, debido al carácter básico del anión del líquido iónico mencionado, [MeHPO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, éste actúa como base en la reacción de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki. La presencia de una base es necesaria para que la reacción catalítica de acoplamiento C-C proceda, por lo que el empleo de [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] evita la adición de una base externa, la cual podría desprotonar el catión imidazolio y formar especies carbénicas N-heterocíclicas (NHC) que se coordinen a la superficie de las nanopartículas,<sup>8</sup> lo que conllevaría a la formación de especies moleculares estables. Con fines comparativos, también se propuso el empleo del líquido iónico base pirrolidinio, [BMP][NTf<sub>2</sub>], el cual no tiene carácter básico y su uso es como medio de reacción y fase inmovilizadora de las nanopartículas pero que en presencia de una base no genera especies NHC-M. En la figura 3.3 se muestran las estructuras de los líquidos iónicos mencionados.



**Figura 3.3.** Líquidos iónicos [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] y [BMP][NTf<sub>2</sub>].

Para la formación de las nanopartículas de paladio se propone la metodología de descomposición de precursores organometálicos ya que proporciona mejor control sobre el tamaño, forma, composición y dispersión de las MNPs.<sup>9</sup> En el esquema 3.2 se muestra la reacción de descomposición de [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] bajo hidrógeno molecular en presencia del ligante tioéter-fosfina.





**D** = THF, 25 °C; LI, 50 °C

**LI** = [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>], [BMP][NTf<sub>2</sub>]

**L** = **L1**, **L2** o **L3**

**Esquema 3.2.** Descomposición del precursor organometálico [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] para la síntesis de PdNPs.

Las síntesis de las nanopartículas se propone en THF y en líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>], con el fin de comparar el efecto de los ligantes tioéter-fosfina en la estabilización de las nanopartículas de paladio tanto en disolvente orgánico como en líquido iónico. Se seleccionó realizar la síntesis de PdNPs en THF ya que en este disolvente es posible investigar la interacción de los ligantes estabilizantes con la superficie metálica y por ende, conocer la naturaleza de los estabilizantes presentes en estos sistemas nanoparticulados.

### 3.2. Hipótesis

Los ligantes tioéter-fosfina proporcionarán una buena estabilización a las nanopartículas de paladio debido a que éstos pueden interactuar con la superficie metálica a través de sus átomos donadores (P y S) por interacciones  $\sigma/\pi$ , y por el grupo sustituyente en el átomo de azufre, el cual le podría conferir una estabilidad adicional a las nanopartículas de paladio dando lugar a la obtención de partículas con tamaños pequeños, regulares, formas definidas y una buena dispersión. A su vez, estos ligantes por ser hemilábiles, durante el proceso multietapas acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/hidrogenación, permitirán la generación de sitios vacantes disponibles

para la coordinación del sustrato y así llevar a cabo la reacción catalítica sin la descoordinación completa del ligante y sin la generación de especies moleculares estables o el bloqueo de los sitios activos de las PdNPs, favoreciendo la actividad catalítica de éstas y la obtención del producto 4-fenil-3-butenona (**II**) (Esquema 3.1a).

### 3.1. Objetivos

Los objetivos propuestos para este trabajo de investigación fueron:

#### 3.3.1. Objetivo general

Evaluar nanopartículas de paladio estabilizadas por ligantes tioéter-fosfina e inmovilizadas en líquido iónico como catalizadores en procesos multietapas.

#### 3.3.2. Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar nanopartículas de paladio estabilizadas por los ligantes tioéter-fosfina **L1**, **L2** y **L3** preparadas en THF y en el líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>].
- Estudiar la interacción de los ligantes tioéter-fosfina con la superficie de paladio de las nanopartículas.
- Evaluar nanopartículas de paladio estabilizadas por los ligantes tioéter-fosfina e inmovilizadas en el líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>], como catalizadores en el proceso multietapas de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/hidrogenación.

## Referencias bibliográficas

1. P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 680.
2. (a) I. Favier, D. Madec, M. Gómez, en *Nanomaterials in Catalysis*, (Eds: K. Philippot, P. Serp), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, Cap. 5, Pág. 228. (b) S. Jansat, J. Durand, I. Favier, F. Malbosc, C. Pradel, E. Teuma, M. Gómez, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 244. (c) J. Durand, E. Teuma, M. Gómez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3577.
3. (a) J. D. Scholten, B. A. D. Neto, P. A. Z. Suarez, J. Dupont, *Ionic Liquids as Versatil Media for Chemical Reactions*, en *Enviromentally, Friendly synthesis Using Ionic Liquids*, (Eds. J. Dupont, T. Itoh, P. Lozano, S.V. Malhotra), CRS Press, Boca Raton, **2015**, Cap. 6, Pág. 109. (b) P. Prediger, Y. Génisson, C. R. Duarte Correia, *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 238. (c) C. I. M. Santos, J. F. B. Barata, M. A. F. Faustino, C. Lodeiro, M. G. P. M. S. Neves, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 19219. (d) A. Balanta, C. Godard, C. Claver, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4973. (e) M. H. G. Prechtel, J. D. Scholten, J. Dupont, *Palladium Nanoscale Catalysts in Ionic Liquids: Coupling and Hydrogenation Reactions*, en *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*, (Ed. A. Kokorin), InTech, Rijeka, **2011**, Cap. 16, Pág. 396. (f) M. H. G. Prechtel, J. D. Scholten, J. Dupont, *Molecules*, **2010**, *15*, 3441.
4. (a) J. D. Scholten, J. Dupont, *Hydrogenation with Nanoparticles Using Supported Ionic Liquids*, en *Supported Ionic Liquids*, (Eds. R. Fehrmann, A. Riisager, M. Haumann), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, Cap. 13, Pág. 263. (b) L. Luza, A. Gual, J. Dupont, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 702. (c) E. A. Karakhanov, A. L. Maksimov, A. V. Zolotukhina, Y. S. Kardashev, *Russ.Chem.Bull. Int. Ed.* **2013**, *62*, 1465. (d) Y. Yu, Z. Hou, *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 336. (e) J. D. Scholten, *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 348. (f) M. Guerrero, N. T. Than Chau, S. Noël, A. Denicourt-Nowicki, F. Hapiot, A. Roucoux, E. Monflier, K. Philippot, *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 364. (g) W. Zhu, Z. Hou, *Curr. Inorg. Chem.* **2012**, *2*, 213. (g) A. Gual, C. Godard, S. Castellón, C. Claver, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11499.
5. J. G. de Vries, en *Organometallics as Catalysts in the Fine Chemical Industry*, (Eds. M. Beller, H. -U. Blaser), Springer, Heidelberg, **2012**, Pág. 1.
6. F. Parra da Silva, L. Marcia Rossi, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 3314.
7. (a) R. Fischer, W. Koernig, (Badische-Anilin and SodaFabrick AG), Patente Alemana, DE 2,145,308, **1973**. (b) M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M. Mifsud, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1949.
8. J. D. Scholten, G. Ebeling, J. Dupont, *Dalton Trans.* **2007**, 5554.
9. (a) C. Amiens, B. Chaudret, D. Ciuculescu-Pradines, V. Colliere, K. Fajerweg, P. Fau, M. Kahn, A. Maisonnat, K. Soulantica, K. Philippot, *New. J. Chem.*, **2013**, *37*, 3374. (b) B. Chaudret, *C.R. Phys.* **2005**, *6*, 117. (c) K. Philippot, B. Chaudret, *C.R. Chim.* **2003**, *6*, 1019.

---

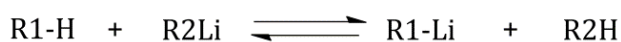
## Capítulo 4

# Síntesis y caracterización de ligantes tioéter-fosfina

---

### 4.1. Introducción

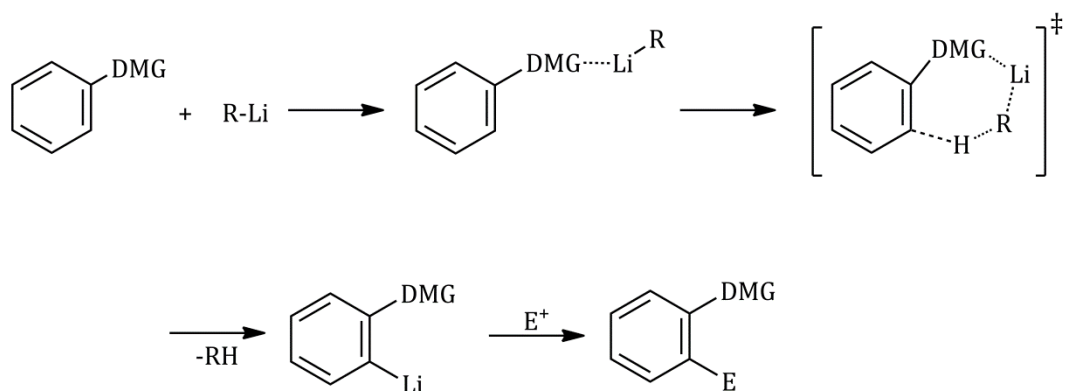
La síntesis de compuestos aromáticos 1,2-disustituídos mediante una reacción de metalación *orto* dirigida (DoM) constituye una herramienta muy útil para la obtención de éstos de manera regioespecífica.<sup>1</sup> La reacción de DoM consiste en la desprotonación de una posición *orto* al heteroátomo del grupo director de metalación (DMG).<sup>1b</sup> De manera general, una reacción de metalación con litio tiene lugar por el intercambio de un hidrógeno ácido del producto de partida (R1-H) y un átomo de litio proveniente de un compuesto organolitio (R2-Li),<sup>2</sup> siendo esta una reacción ácido-base que requiere que el hidrógeno que se va a sustituir sea más ácido que el alcano resultante para desplazar el equilibrio hacia la derecha, empleándose generalmente reactivos organolitios de naturaleza alquílica tales como *n*-BuLi, *sec*-BuLi y *tert*-BuLi (Esquema 4.1).<sup>3</sup>



**Esquema 4.1.** Reacción de metalación con litio.

El grupo director de metalación (DMG) es una base de Lewis que interacciona con el catión de litio que es un ácido de Lewis, teniendo lugar la desprotonación de la

posición *orto* en el anillo aromático. El compuesto arililitado puede reaccionar con un electrófilo en la posición litiada (Esquema 4.2).<sup>1b</sup> Para que esto sea efectivo, los grupos DMG deben ser capaces de coordinarse efectivamente a la especie alquil-litio para establecer un efecto CIPE (*complex induced proximity effect*) y a la misma vez, deben ser electrófilos pobres para evitar que reaccionen mediante un ataque nucleofílico por parte de la especie alquil-litio.<sup>4</sup>

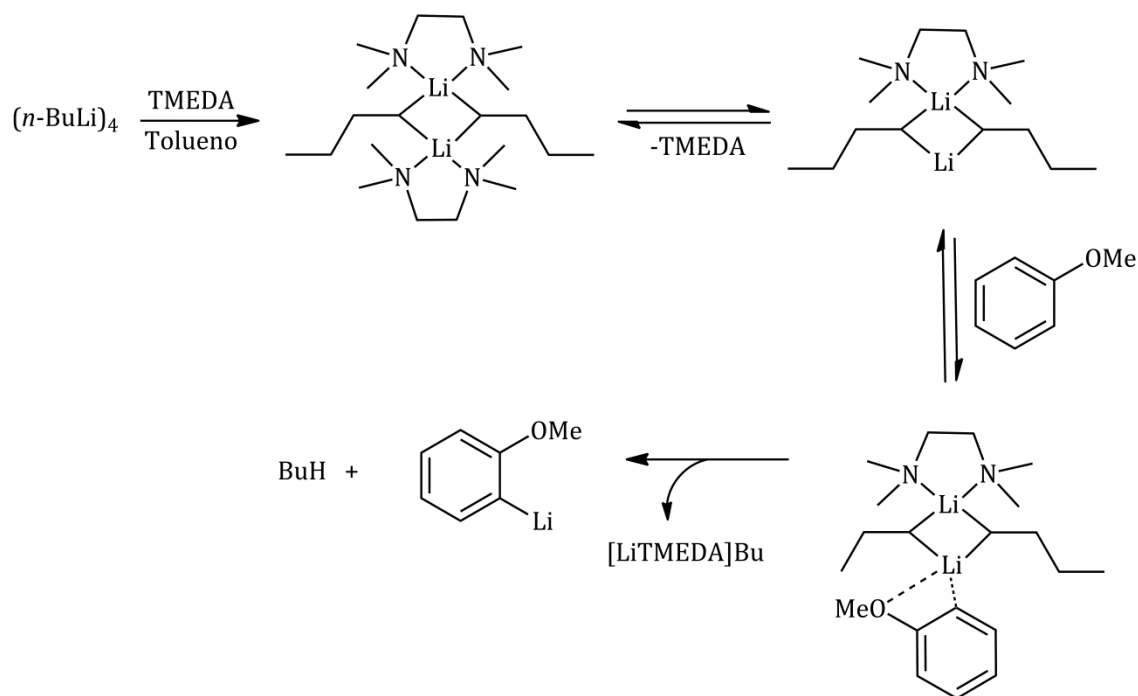


DMG = grupo director de metalación

E<sup>+</sup> = electrófilo

**Esquema 4.2.** Desprotonación de un sustrato orgánico con un reactivo organolítico.<sup>4</sup>

Los reactivos alquil-litios *n*-BuLi, *sec*-BuLi y *tert*-BuLi son bases potentes que existen como agregados en disolución,<sup>1b</sup> necesitando aminas activantes para romperlos y acelerar la reactividad, lo cual se debe al incremento de la basicidad. La TMEDA (*N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina) es la amina más empleada con este propósito, comportándose como un ligante quelatante que estabiliza al compuesto organometálico intermedio.<sup>5</sup>



**Esquema 4.3.** Activación de  $n\text{-BuLi}$  con TMEDA.

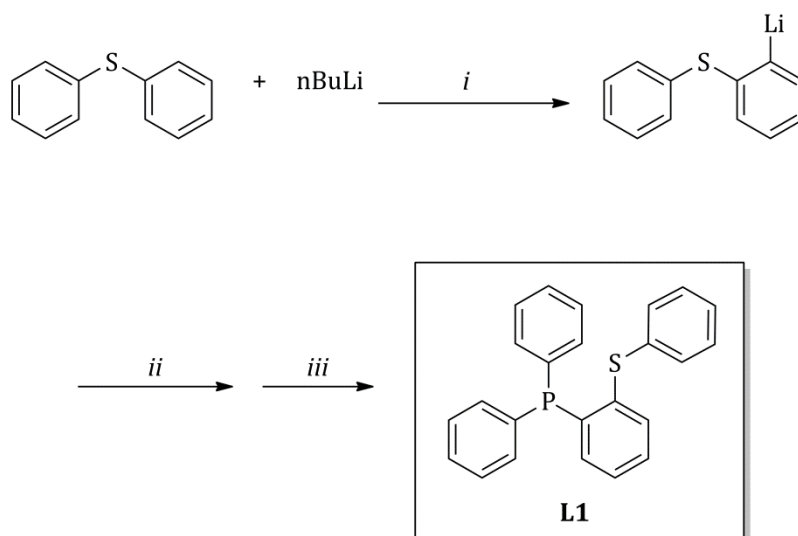
La metalación *orto* dirigida se puede emplear efectivamente para la preparación de tioéter-fosfinas y fosfinatiol, partiendo de un sustrato aromático que contenga un grupo tioéter o tiol, respectivamente.<sup>3</sup> La reacción procede de forma general por la desprotonación y litiación selectiva del esqueleto aromático en la posición *orto* y su posterior reacción con una clorofosfina. Un ejemplo claro de la aplicación de DoM reportado en la literatura, es la obtención de 2-fosfinobencenotioles reportada por Block y colaboradores<sup>6</sup> quienes prepararon por primera vez una gran variedad de 2-fosfino y 2-fosfinilbencenotioles con rendimientos moderados, a partir de tiofenol el cual se lítia en la posición *orto* pero también en el sustituyente  $-\text{SH}$ , procediendo la reacción a través de especies dimetaladas.<sup>7</sup>

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, en este capítulo se muestra la síntesis de los ligantes tioéter-fosfina **L1**, **L2** y **L3** mediante una reacción de DoM. **L1** se preparó a partir de disulfuro de difenilo el cual se litia en una sola posición *orto*,

mientras que la síntesis de **L2** y **L3** se hizo a partir de tiofenol, sustrato para la obtención de la fosfinatiol (**PSH**), siendo este último preparado a través de especies dimelataadas. Dichos ligantes fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja, espectrometría de masa y RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$ , y empleados como estabilizantes de nanopartículas de paladio preparadas tanto en THF como en líquido iónico tal como se mostrará en los capítulos posteriores.

#### 4.2. Síntesis del ligante tioéter-fosfina **L1**

El ligante **L1** se preparó tal como ha sido descrito en la tesis doctoral de I. Tello [3], partiendo del sulfuro de difenilo el cual sufre una *orto*-litiación con *n*-BuLi seguido del correspondiente acoplamiento *in-situ* con la clorodifenilfosfina ( $\text{PPh}_2\text{Cl}$ ) (Esquema 4.4).



**Esquema 4.4.** Síntesis del ligante tioéter-fosfina **L1**. *i*: TMEDA, Hexano,  $15\text{ }^\circ\text{C}$  (1 h),  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (36 h); *ii*:  $\text{PPh}_2\text{Cl}$ ,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  (1 h),  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (48 h); *iii*:  $\text{HCl}$  10 %,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

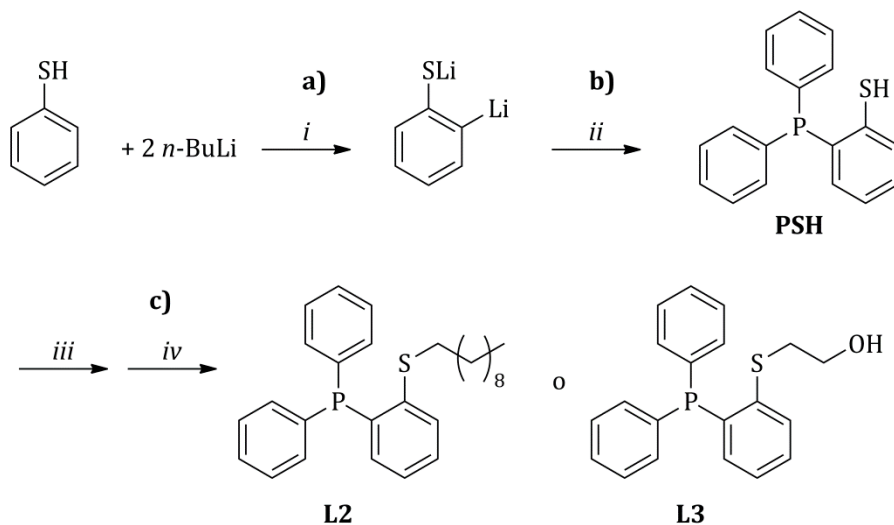
La adición de *n*-BuLi y de la clorofosfina se hizo a temperaturas bajas debido a su alta reactividad. Sin embargo, transcurrida la adición la reacción procedió a temperatura ambiente durante tiempos de reacción largos, con el propósito de aumentar el rendimiento de la reacción. Como se mencionó en la sección anterior, la adición de la TMEDA se hace para estabilizar el complejo con el litio de tal manera que el grupo butilo queda libre para extraer el hidrógeno de la posición *orto* al átomo de azufre, permitiendo la sustitución electrofílica por parte del átomo de litio. Ésta sustitución electrofílica se puede dar en las dos posiciones *orto* al azufre del difenilo, dependiendo de la relación molar entre éste y el *n*-BuLi, por lo que es preciso adicionar la cantidad exacta para generar el ligante **L1** (un equivalente de *n*-BuLi). En esta reacción, puede tener lugar la formación del compuesto dilitiado ya que no se protege alguna de las posiciones *orto*, estando las dos posiciones disponibles para la reacción de litiación, lo cual explicaría el bajo rendimiento para la obtención de **L1**. Se empleó hexano como disolvente debido a que éste tiene una polaridad casi nula y es poco reactivo hacia especies iónicas, favoreciendo la coordinación del catión de litio. Con la adición de la clorodifenilfosfina se sustituye el átomo de litio por la difenilfosfina, siendo la fuerza directriz de la reacción la formación del cloruro de litio. Finalmente, para obtener el ligante tioéter-fosfina y la sal correspondiente, se acidificó el compuesto litiado con HCl<sub>(ac)</sub>. La purificación del ligante se hizo por cromatografía en columna, empleándose como eluyente una mezcla de éter de petróleo/acetato de etilo (98:2). El ligante se obtuvo como un polvo blanco y con un rendimiento global del 39 %.

#### 4.3. Síntesis de los ligantes tioéter-fosfina L2 y L3

Los ligantes tioéter-fosfina **L2** y **L3** se prepararon tal como se muestra en el esquema 4.5, partiendo del tiofenol el cual sufre una *orto*-litiación con *n*-BuLi seguido del correspondiente acoplamiento *in-situ* con la clorodifenilfosfina (PPh<sub>2</sub>Cl). Los pasos a) y b) están descritos en la literatura<sup>6</sup> y el paso c) es la ruta de síntesis propuesta por

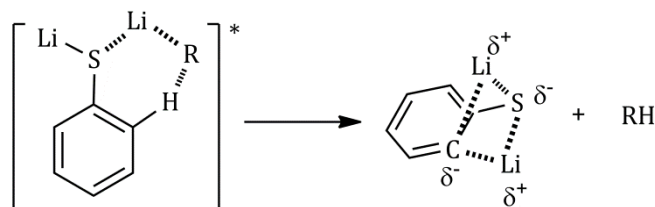


nuestro grupo de investigación CATOL, para obtención de ligantes tioéter-fosfina a partir del fosfinatiol, **PSH**.<sup>8</sup>



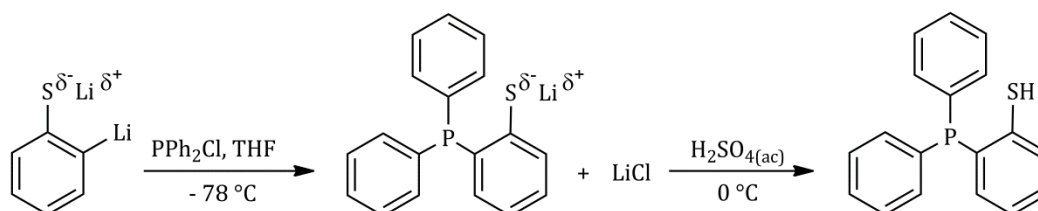
**Esquema 4.5.** Ruta de síntesis de los ligantes tioéter-fosfina **L2** y **L3**. *i*: TMEDA, CH<sub>x</sub>, 0 °C (1 h), 25 °C (24 h); *ii*: PPh<sub>2</sub>Cl, THF, -78 °C (1 h), 25 °C (16 h); *iii*: NaH, THF, 0 °C (10 min.), 25 °C (2h); *iv*: RBr, THF, 25 °C (2 h) para **L2**, RBr = Br(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>, para **L3**, R = Br(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH.

En el paso a) se empleó como disolvente ciclohexano porque es no polar lo que favoreció la coordinación de los cationes de litio al tiofenol y formar el complejo dilitiado (Esquema 4.6), que procede vía un estado de transición tetracéntrico.<sup>9</sup>



**Esquema 4.6.** Estado de transición tetracéntrico del complejo de litio.<sup>9</sup>

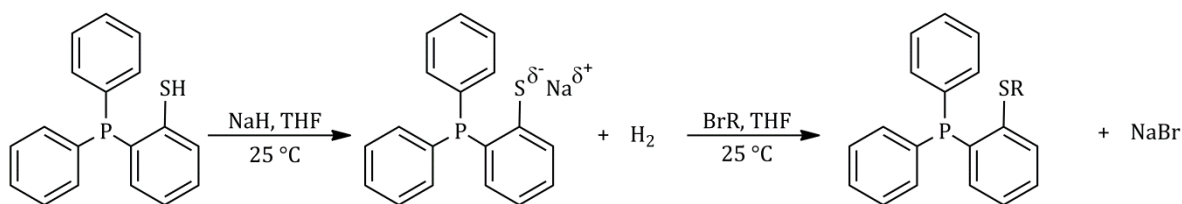
En el paso b) se observa la sustitución de un átomo de litio por la difenilfosfina, siendo la fuerza directriz de la reacción la formación de cloruro de litio. Para obtener el fosfinatiol y la sal correspondiente se acidifica con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ac). En el esquema 4.7. se muestra la síntesis del compuesto **PSH**.



**Esquema 4.7.** Obtención del compuesto fosfinatiol, **PSH**.

El compuesto **PSH** se purificó del crudo de reacción mediante lavados con metanol frío (3 x 20 mL). El compuesto se filtró y se secó a vacío, obteniendo un polvo blanco y con un rendimiento global del 69 %. La estructura del compuesto se comprobó por IR, RMN  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  (Anexos A1 a A3).

A partir de la fosfinatiol, en el paso c) se adicionó hidruro de sodio como base para desprotonar la función -SH, formando el fosfinatiolato el cual reacciona con el haluro de alquilo correspondiente para obtener a los ligantes tioéter -fosfina **L2** y **L3**. En el esquema 4.8 se muestra el procedimiento descrito.



**L2**, R =  $(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$   
**L3**, R =  $(\text{CH}_2)_2\text{OH}$

**Esquema 4.8.** Obtención ligantes tioéter-fosfina **L2** y **L3**.

Los ligantes se purificaron por cromatografía en columna; para **L2** se empleó como eluyente una mezcla de Hx/AcOEt (15:1) y para **L3** una mezcla de Hx/AcOEt (4:1). El ligante **L2** se obtuvo como un aceite blanco y con un rendimiento del 95 %, mientras que el ligante **L3** se obtuvo como un polvo blanco con un rendimiento del 67 %.

#### 4.4. Caracterización de los ligantes tioéter-fosfina L1, L2 y L3

##### 4.4.1 Espectroscopia de infrarrojo

En infrarrojo, los ligantes tioéter-fosfina presentaron las vibraciones comunes debido a que presentan la misma estructura base (trifenilfosfina), pero también se observaron las vibraciones correspondientes a los sustituyentes del azufre. Los espectros de infrarrojo se muestran en el anexo A4, en los cuales se observan claramente las bandas características de los anillos aromáticos tanto de estiramiento como de deformación de la estructura general de los ligantes.

A continuación se muestra el análisis de los espectros de infrarrojo por regiones en el espectro IR.

##### *Región 3500-1400 cm<sup>-1</sup>*

La banda presente alrededor de 3050 cm<sup>-1</sup> en cada uno de los ligantes, se asigna a la vibración de estiramiento del enlace C-H de los anillos aromáticos. Entre 1580 y 1430 cm<sup>-1</sup> se observan tres bandas intensas las cuales son asignadas a las vibraciones de los enlaces C=C de los anillos aromáticos. Para los ligantes **L2** y **L3** los grupos alquílicos muestran las bandas correspondientes a la vibración de estiramiento asimétrica ( $\nu_{as}$  ~2926 cm<sup>-1</sup>) y simétrica de estos grupos ( $\nu_s$  ~2853 cm<sup>-1</sup>). Para el ligante **L3** se observa una banda ancha a 3417 cm<sup>-1</sup> de estiramiento, correspondiente al enlace O-H

presente en el ligante. El ligante **L1** presenta una banda cercana de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al enlace O-H de moléculas de agua del KBr con que se preparó la pastilla, ya que éste es muy higroscópico y muchas veces no es fácil eliminar el agua.

#### *Región 1300-900 $\text{cm}^{-1}$*

Entre  $1250$  y  $950\text{ cm}^{-1}$  aparecen las bandas del balanceo en el plano para el enlace C-H de los anillos aromáticos. Estas bandas son de baja intensidad y se observan en los cuatro ligantes. Para **L3** cerca de  $1075$ - $1000\text{ cm}^{-1}$  aparece dos bandas las cuales son correspondientes a la vibración de estiramiento del enlace C-O.

#### *Región 800-400 $\text{cm}^{-1}$*

Alrededor de  $800\text{ cm}^{-1}$  están presentes las bandas correspondientes a la mono y *orto*-disustitución de los anillos aromáticos. A  $750$  y  $690\text{ cm}^{-1}$  aparecen dos bandas intensas que son asignadas a la vibración de balanceo fuera del plano del enlace C-H y C=C de los anillos aromáticos respectivamente, que indican la monosustitución de los anillos aromáticos. La banda de la *orto*-disustitución debería aparecer alrededor de  $770$ - $735\text{ cm}^{-1}$  pero ésta se encuentra traslapada por las bandas de la monosustitución. Alrededor de  $500\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda intensa que corresponde a la vibración de estiramiento del enlace P-C que está presente en todos los ligantes.

En la región de  $600$ - $800\text{ cm}^{-1}$  se esperaría la banda correspondiente al enlace S-C para todos los ligantes, pero esta señal es débil y se encuentra traslapada por las bandas de deformación fuera del plano de los anillos aromáticos.

En la tabla 4.1 se resume la asignación de las bandas de los espectros de IR para los ligantes tioéter-fosfina.

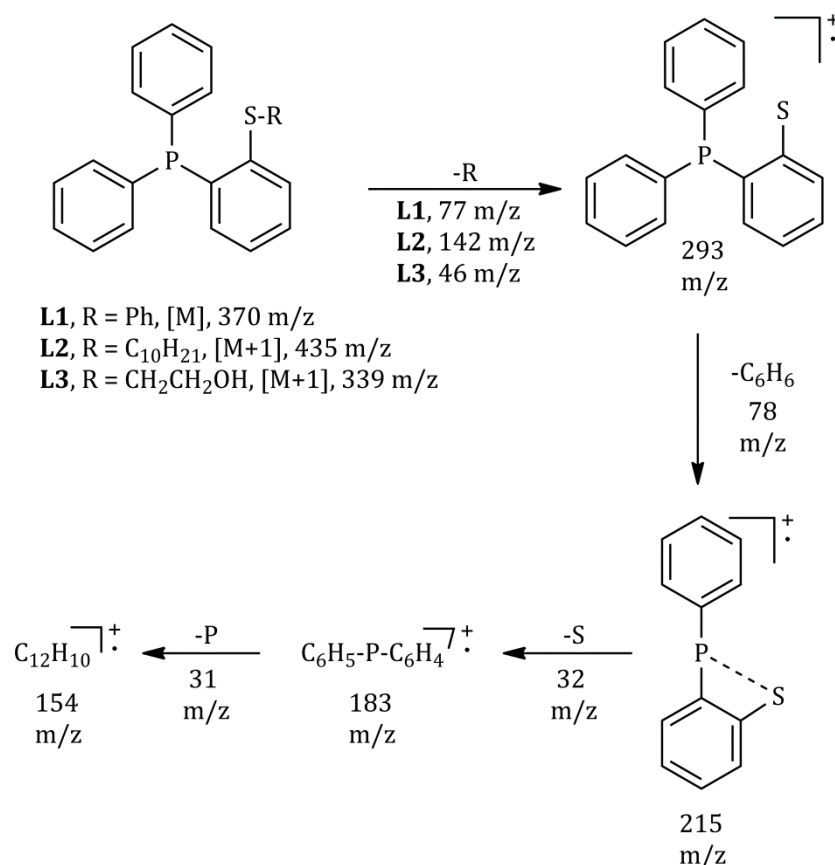
**Tabla 4.1.** Bandas de absorción en el IR de los ligantes tioéter-fosfina.

Asignación	Bandas (cm <sup>-1</sup> )		
	L1	L2	L3
<b>v OH</b>	-	-	3434
<b>v C-H<sub>arom.</sub></b>	3050	3051	3052
<b>v<sub>as</sub> C-H<sub>alif.</sub></b>	-	2923	2924
<b>v<sub>s</sub> C-H<sub>alif.</sub></b>	-	2852	2866
<b>v C=C<sub>arom.</sub></b>	1646, 1476, 1434	1571, 1477, 1433	1570, 1476, 1432
<b>δ<sup>ip</sup> C-H<sub>arom.</sub></b>	1248, 1092	1264, 1094	1258, 1091
<b>v C-O-H</b>	-	-	1062, 1040
<b>δ<sup>oop</sup> C-H<sub>arom.</sub></b>	746	743	741
<b>monosustitución</b>			
<b>δ<sup>oop</sup> C-H<sub>arom.</sub> o-</b>	-	-	-
<b>disustitución</b>			
<b>δ<sup>oop</sup> C=H<sub>arom.</sub></b>	698	695	692
<b>monosustitución</b>			
<b>v P-C</b>	500	501	504

#### 4.4.2 Espectrometría de masas

Para el ligante **L1** se empleó la técnica de impacto electrónico (EM-IE, Anexos A5 y A6) observándose el ión molecular [M] correspondiente al peso molecular del ligante. De igual manera se encuentra la señal propia al fragmento de construcción del ligante (**PS**, 293 m/z) formado por la pérdida del grupo fenilo unido al átomo de azufre. La fragmentación subsecuente es la misma que para el compuesto fosfinatiol. Para los ligantes **L2** y **L3** se utilizó la técnica EM-FAB<sup>+</sup> (Anexo A7 y A8), observándose para cada uno de éstos las especies protonadas, [M+1] correspondiente a la masa molecular más un hidrógeno. En cada caso se presenta la señal asignada al fragmento de construcción del ligante (**PS**, 293 m/z), lo que indica que el grupo unido al átomo

de azufre se pierde ( $C_{10}H_{21}$  para **L2** y  $CH_2CH_2OH$  para **L3**). Las fragmentaciones siguientes son iguales debido a que presentan el mismo patrón, siendo comparable al patrón de fragmentación de la fosfinatiol. En el esquema 4.8 se muestra la ruta de fragmentación propuesta para los ligantes tioéter-fosfina.



**Esquema 4.9.** Fragmentación propuesta para los ligante tioéter-fosfina.

En la tabla 4.2 se resumen las fragmentaciones principales observadas para los ligantes tioéter-fosfina.

**Tabla 4.2.** Principales fragmentos observados por FAB<sup>+</sup>-MS y EI-MS de baja resolución para los ligantes tioéter-fosfina.

<b>L1</b>		<b>L2</b>		<b>L3</b>	
Fragmento	m/z	Fragmento	m/z	Fragmento	m/z
C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> PS	370	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> PS [M+1]	435	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> OPS [M+1]	339
C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> PS	293	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> PS	293	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> PS	294
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> PS	215	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> PS	215	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> PS	215
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> P	183	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> P	183	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> P	183

El análisis por espectrometría de masas de alta resolución se verificó la fórmula química para cada ligante. En la tabla 4.3 se resumen las relaciones atómicas.

**Tabla 4.3.** Relaciones atómicas de los ligantes tioéter-fosfina: espectrometría de masas alta resolución EI y FAB<sup>+</sup>.

Ligante	m/z (determinado/calculado <sup>a</sup> )	Error (ppm)	Composición
<b>L1</b>	370.0940 [M]/ 370.09 [M]	0.91	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> PS
<b>L2</b>	435.2270 [M+1]/ 434.22 [M]	2.32	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> PS
<b>L3</b>	339.0967 [M+1]/ 338.09 [M]	-2.37	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> OPS

<sup>a</sup> m/z calculado se determinó con el programa ChemDraw Ultra.

#### 4.4.3 Resonancia magnética nuclear

Los ligantes tioéter-fosfina se caracterizaron por RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>31</sup>P. A continuación se muestran los espectros correspondientes para cada ligante.

#### 4.4.3.1 Resonancia magnética nuclear de protón

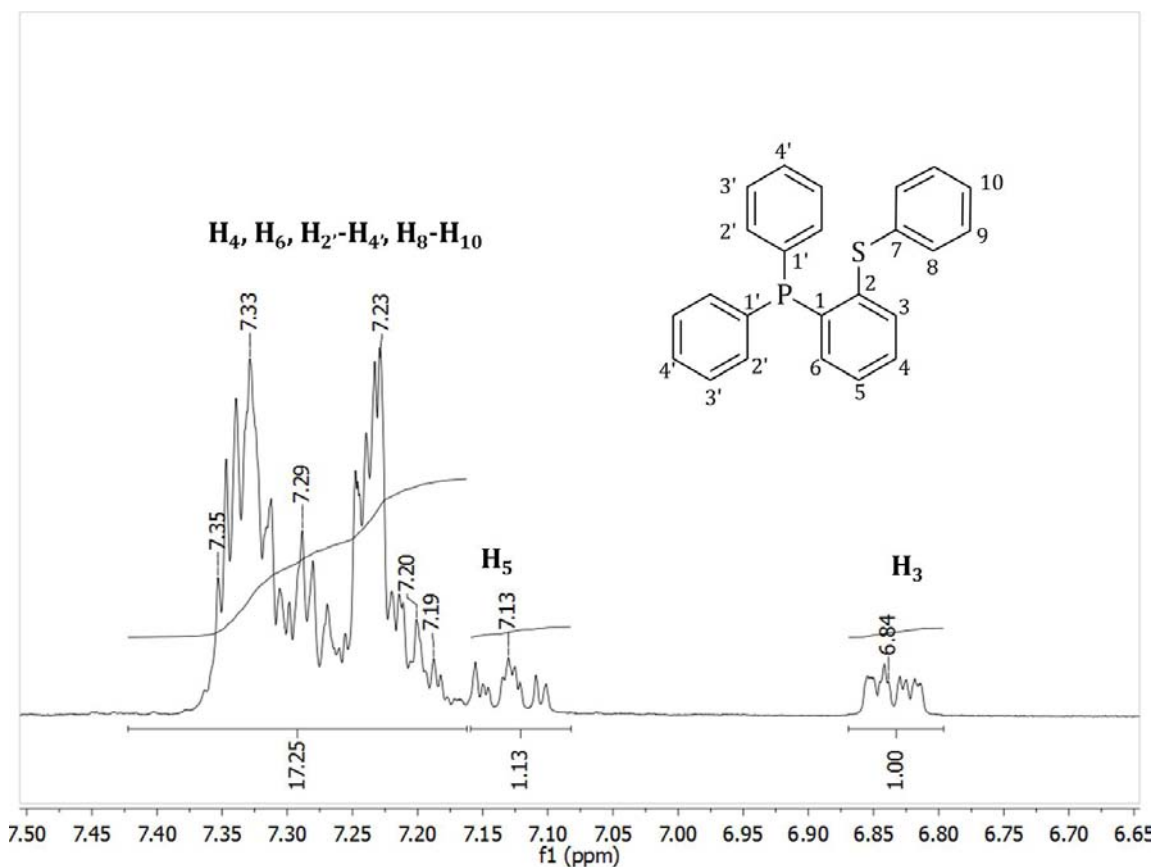
##### *RMN $^1\text{H}$ para **L1***

El ligante **L1** solo contiene protones aromáticos en su estructura, por lo tanto se observaron señales en la región aromática entre 6.81 ppm y 7.35 ppm tal como está reportado en la literatura.<sup>3</sup> Para realizar una adecuada asignación se llevaron a cabo experimentos de RMN 2D HSQC y HMBC ya que a pesar de que el ligante **L1** está reportado, no habían sido asignados sus protones.

Las señales de los protones del fenilo que se encuentra en el azufre, se traslapan con las señales correspondientes a los protones de los anillos aromáticos monosustituídos de la fosfina. En la figura 4.1 se muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  para **L1** con su respectiva asignación, las señales de los protones  $\text{H}_4$  y  $\text{H}_6$  del anillo disustituído también están traslapadas con las señales de los protones de los anillos monosustituídos de la fosfina.

En la tabla 4.4 se resumen los desplazamientos químicos para el ligante **L1** con sus correspondientes asignaciones y constantes de acoplamiento.



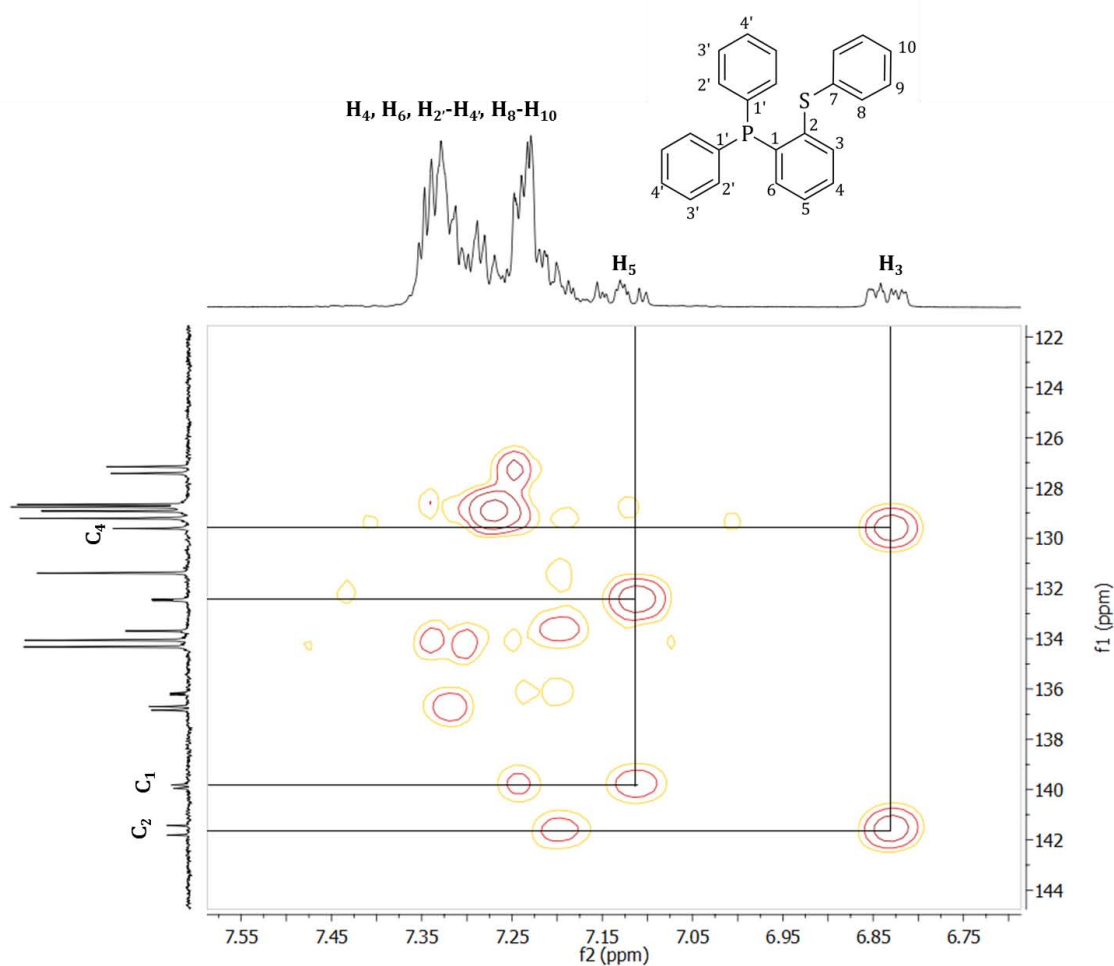


**Figura 4.1.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para **L1**.

**Tabla 4.4.** Datos de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para el ligante **L1**.

Asignación	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	$^n\text{J}_{\text{H-H(P)}}$ (Hz)				
			H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>6</sub>	P
H <sub>3</sub>	6.84	ddd	7.6	1.4	0.6	3.4	
H <sub>5</sub>	7.13	td		7.8	1.2	0.3	
H <sub>4</sub> -H <sub>6</sub> , H <sub>8</sub> -H <sub>10</sub>	7.29	m					

La asignación de los protones H<sub>3</sub> y H<sub>5</sub> del anillo disustituido se hizo con base al espectro bidimensional de HMBC realizado, tal como se muestra en la figura 4.2.



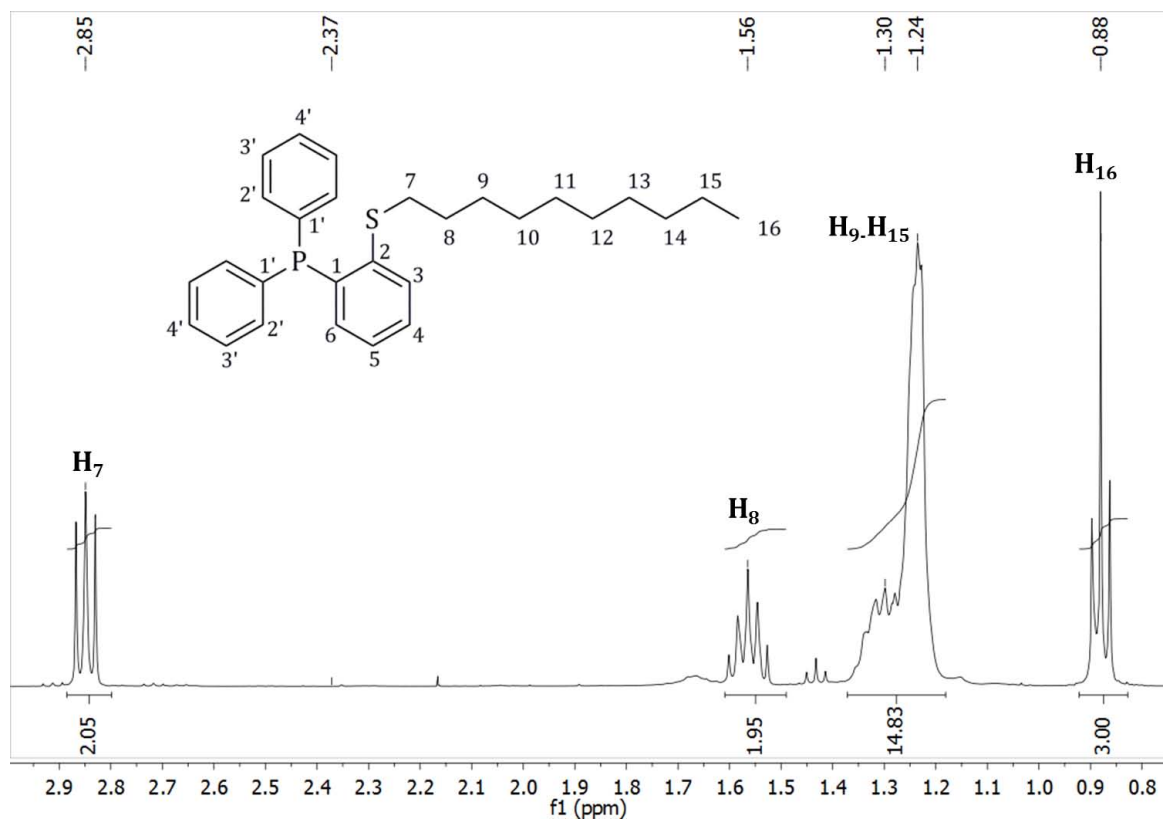
**Figura 4.2.** Espectro de HMBC (CDCl<sub>3</sub>) para L1.

#### RMN <sup>1</sup>H para L2

El ligante L2 contiene protones aromáticos y alifáticos, por lo que se analizó cada zona por separado. Para realizar una adecuada asignación se llevaron a cabo experimentos de RMN 2D HSQC y HMBC.

## Parte alifática

En la figura 4.3 se muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  con la respectiva asignación de sus señales. En la tabla 4.5 se resumen los desplazamientos químicos.

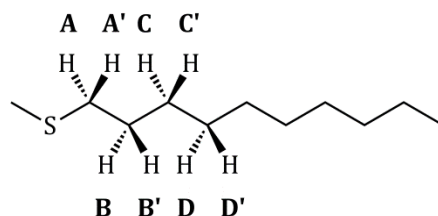


**Figura 4.3.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para **L2**, zona alifática.

**Tabla 4.5.** Datos de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para el ligante **L2**, zona alifática.

Asignación	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad
H <sub>7</sub>	2.85	-
H <sub>8</sub>	1.56	-
H <sub>9</sub> -H <sub>15</sub>	1.24	m
H <sub>16</sub>	0.88	t

Para la adecuada asignación de los protones H<sub>7</sub>-H<sub>10</sub>, se propuso un patrón magnético AA'BB'C<sub>2</sub>D<sub>2</sub> el cual se muestra en la figura 4.4.

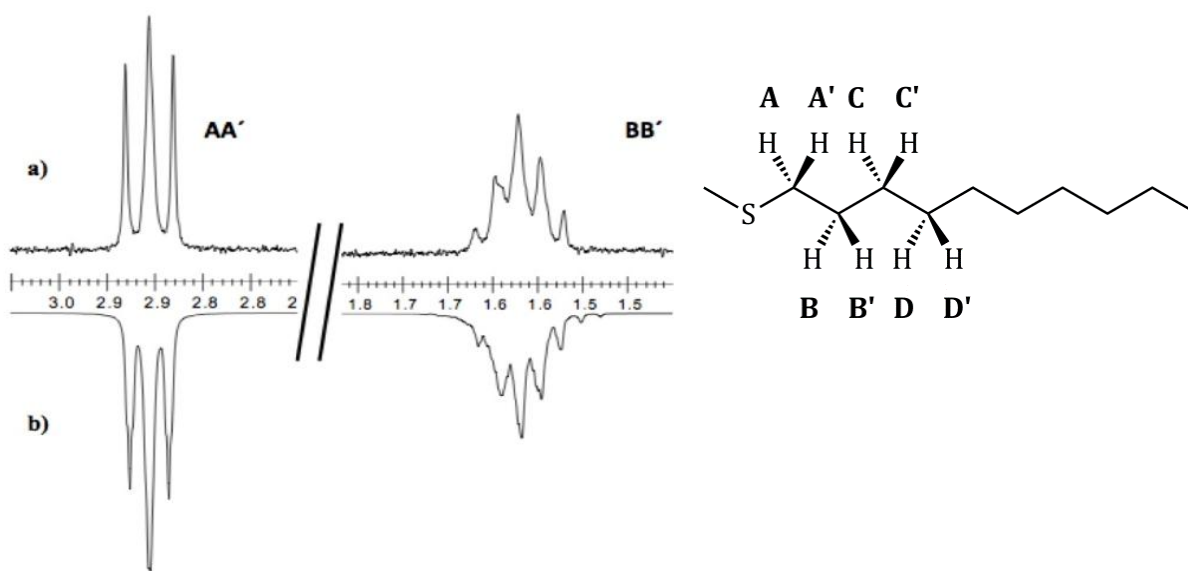


**Figura 4.4.** Patrón magnético AA'BB'C<sub>2</sub>D<sub>2</sub> propuesto para los protones H<sub>7</sub>-H<sub>10</sub> de **L2**.

En la tabla 4.6 se presentan los desplazamientos químicos para los protones alifáticos y sus correspondientes constantes de acoplamiento las cuales son consistentes con la simulación del patrón magnético propuesto para H<sub>7</sub> y H<sub>8</sub> de la parte alifática del ligante **L2** (Figura 4.5). Dicho patrón magnético fue simulado en el programa gNMR.

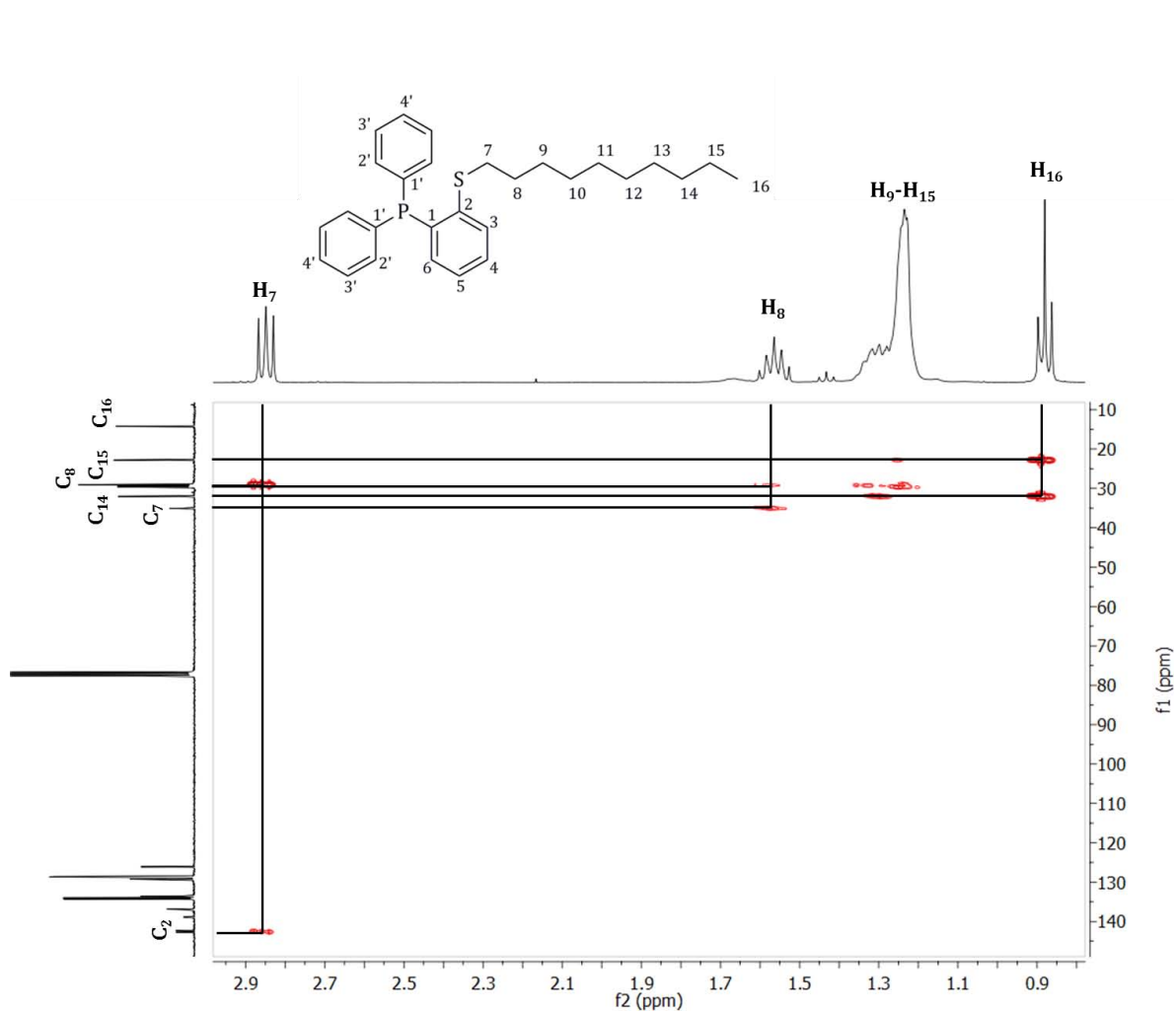
**Tabla 4.6.** Datos de RMN <sup>1</sup>H para la zona alifática del ligante **L2**.

Asignación	$\delta(\text{ppm})$	${}^nJ_{\text{H-H}}(\text{Hz})$			
		A	A'	B	B'
A	2.85	-	-	-	-
A'	2.85	13.85	-	-	-
B	1.58	3.51	7.16	-	-
B'	1.56	7.53	6.41	-13.32	-
C	-	-0.49	0.71	8.43	6.40
C'	-	-0.40	0.69	8.06	6.41
D	-	-0.84	-1.23	-5.25	2.61
D'	-	-0.84	-1.25	-1.59	0.41



**Figura 4.5.** Señales de RMN  $^1\text{H}$  de la parte AA'(H<sub>7</sub>) y BB'(H<sub>8</sub>) del ligante L2. a) Espectro experimental. b) Espectro simulado en gNMR.

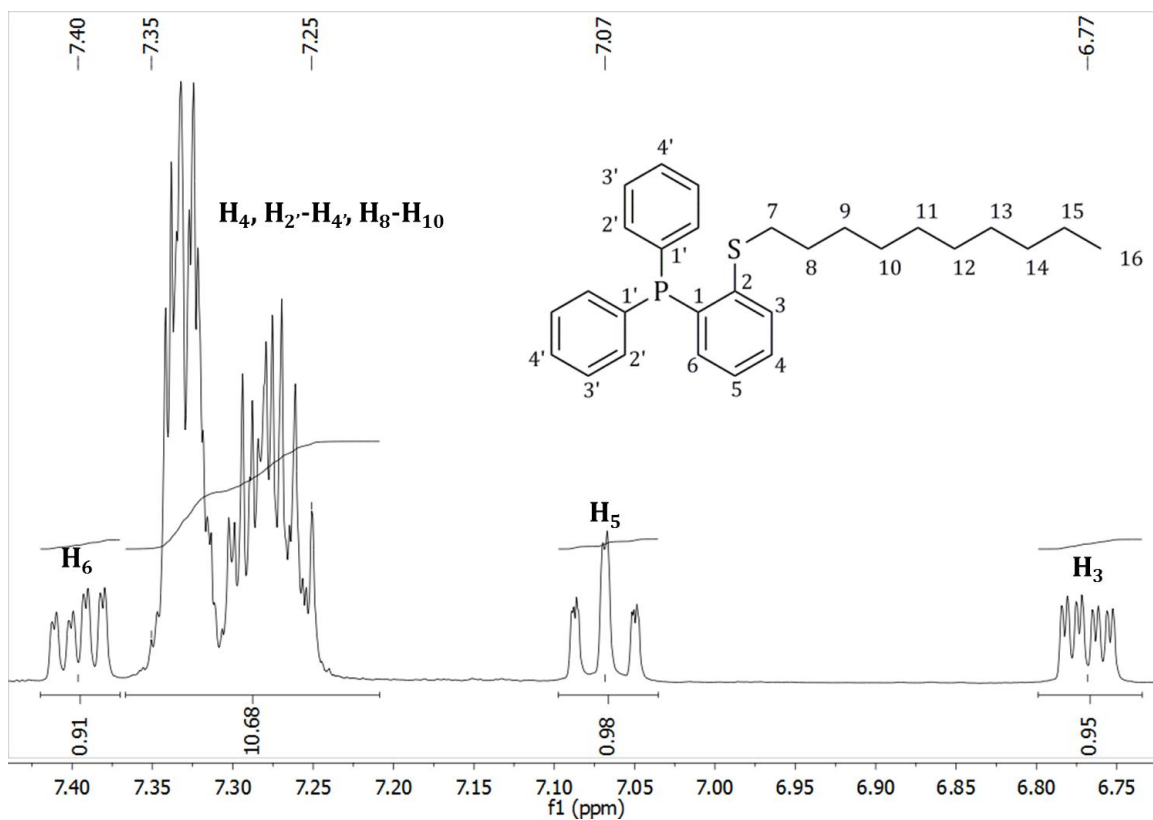
En la figura 4.6 se presenta el espectro bidimensional de HMBC correspondiente a la zona alifática del ligante L2. Mediante este espectro, se corroboró la asignación de los protones H<sub>7</sub> y H<sub>8</sub>, H<sub>14</sub>, H<sub>15</sub> y H<sub>16</sub>, y se logró identificar las señales a los carbonos correspondientes.



**Figura 4.6.** Espectro de HMBC (CDCl<sub>3</sub>) para **L2**, zona alifática.

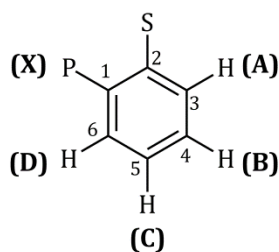
#### Parte aromática

En la figura 4.7 se muestra el espectro de RMN <sup>1</sup>H correspondiente para la zona aromática del ligante **L2**. Para la asignación de los protones aromáticos del anillo disustituido se propuso un patrón magnético ABCDX.



**Figura 4.7.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para **L2**, zona aromática.

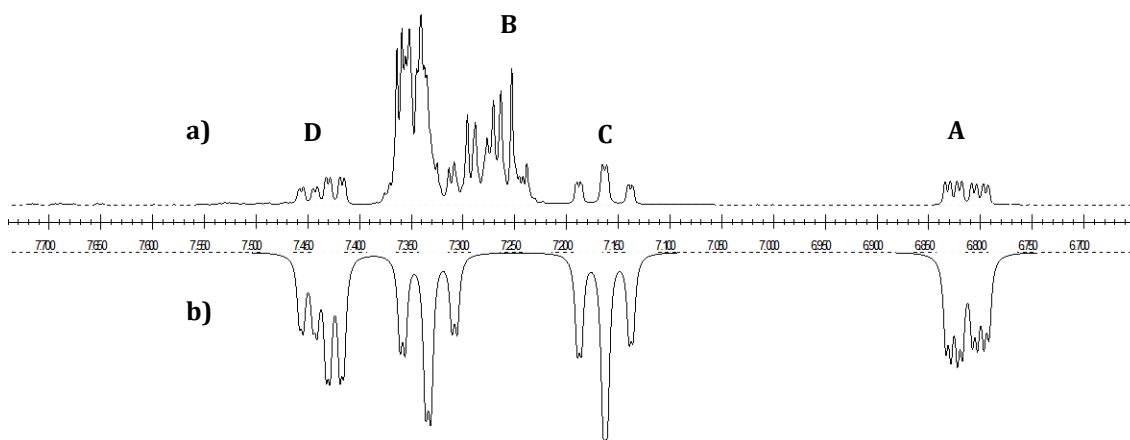
En la tabla 4.7 se presentan los desplazamientos químicos para los protones aromáticos y sus correspondientes constantes de acoplamiento las cuales son consistentes con la simulación del patrón magnético propuesto para el ligante **L2** realizado en gNMR (Figura 4.8).



**Tabla 4.7.** Datos de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para la zona aromática de **L2**<sup>a</sup>.

Asignación	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	$^n\text{J}_{\text{H-H(P)}}$ (Hz)				
			A	B	C	D	X (P)
A	6.77	ddd	-	7.5	1.2	-	3.9
B <sup>a</sup>	7.29 <sup>b</sup>	td <sup>c</sup>	7.5	7.5	-	-	-
C	7.07	td	-	7.5	-	7.7	-
D	7.40	ddd	-	1.2	7.7	-	4.2

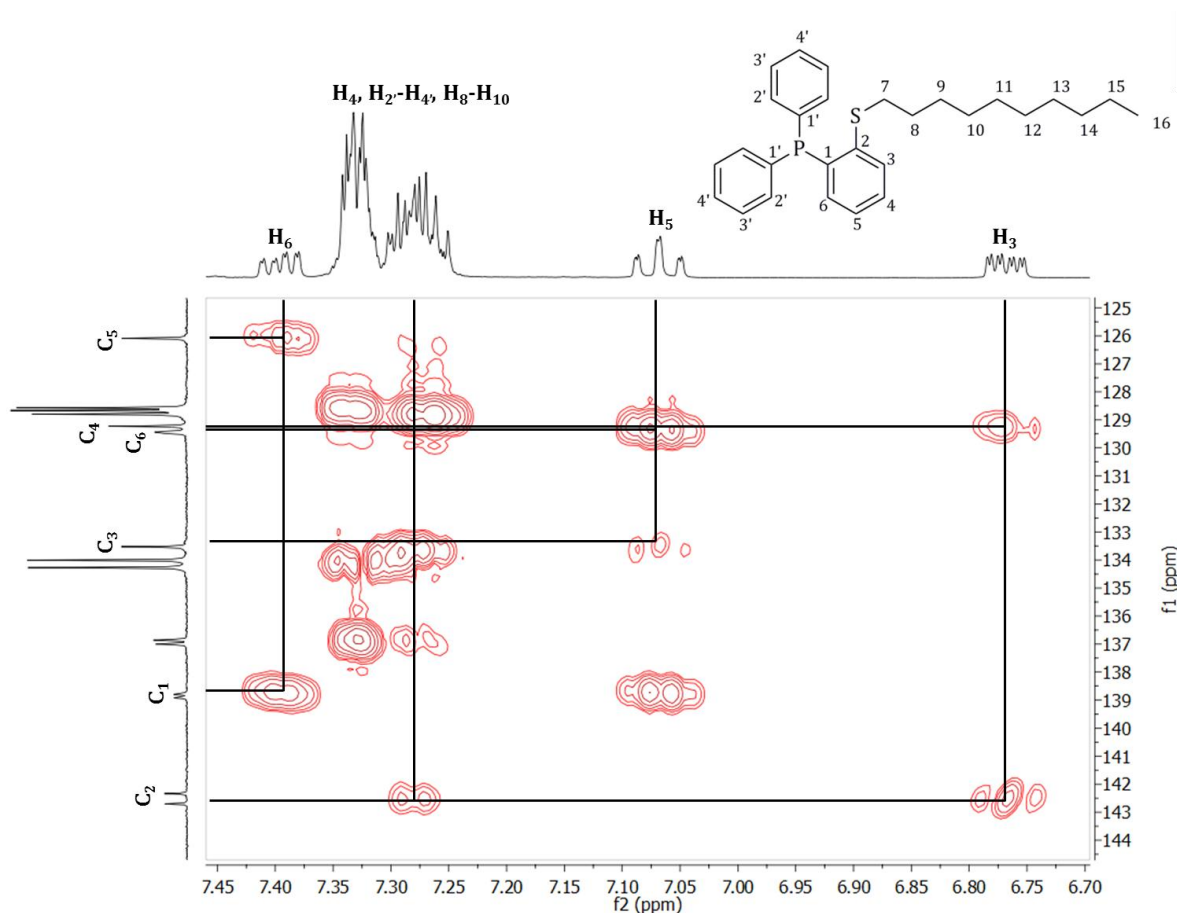
<sup>a</sup>Obtenidos del espectro experimental y por simulación en gnmr. <sup>b</sup>La señal se encuentra traslapada con el multiplete en 7.33 ppm correspondiente para los protones de los anillos monosustituídos de la fosfina.



**Figura 4.8.** Región aromática para **L2**. a) Espectro experimental. b) Espectro simulado en gNMR.



En la figura 4.9 se presenta el espectro bidimensional de RMN HMBC correspondiente a la zona aromática para el ligante **L2**. Mediante este espectro, se diferenció entre los protones H<sub>3</sub> y H<sub>6</sub>, así como H<sub>5</sub> y H<sub>4</sub> del anillo disustituido los cuales presentan la misma multiplicidad. Igualmente, se hizo la asignación de los carbonos tal como se mostrará más adelante.



**Figura 4.9.** Espectro de HMBC (CDCl<sub>3</sub>) para **L2**, zona aromática.

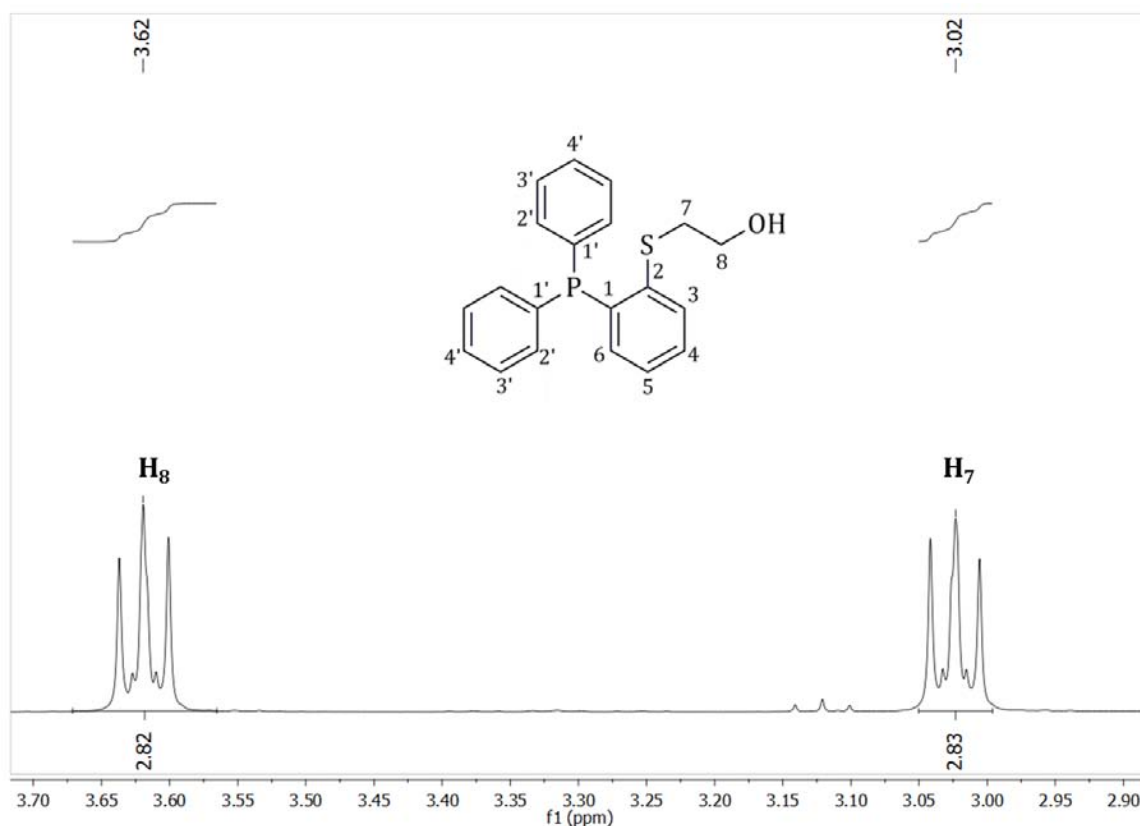
#### RMN <sup>1</sup>H para **L3**

El ligante **L3** contiene protones aromáticos así como alifáticos por lo que el análisis del espectro de RMN <sup>1</sup>H se realizó por separado. Para hacer una adecuada asignación se llevaron a cabo experimentos de RMN 2D HSQC y HMBC.

## Parte alifática

En esta zona se observaron dos señales correspondientes a los protones H<sub>7</sub> y H<sub>8</sub>, pero no se observa la señal correspondiente al protón del OH ya que este, está en intercambio rápido con el disolvente.

En la figura 4.10 se presenta el espectro de RMN <sup>1</sup>H de la zona alifática para **L3** y en la tabla 4.8 se resumen dichos desplazamientos.

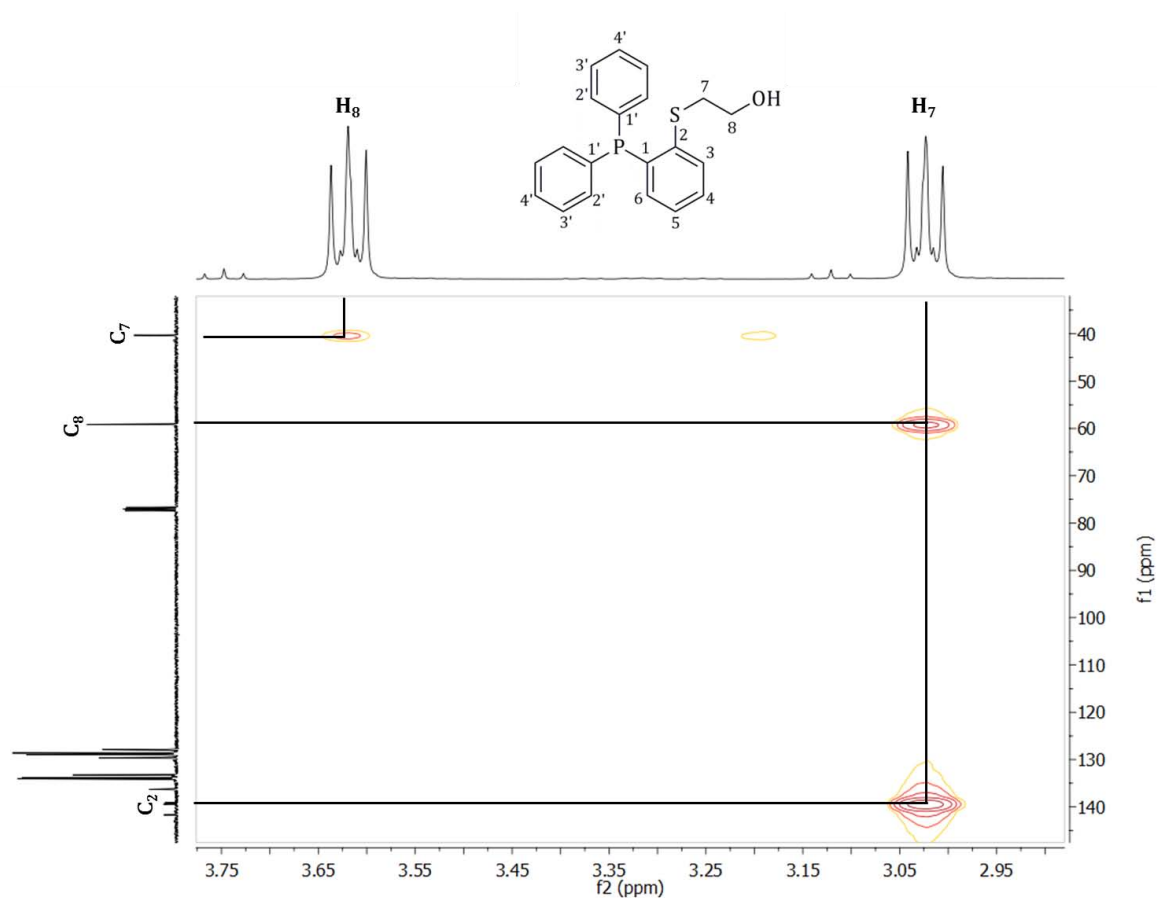


**Figura 4.10.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) para **L3**, zona alifática.

**Tabla 4.8.** Datos de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para el ligante **L3**, zona alifática

Asignación	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	$J_{\text{H-H}}$ (Hz)
H <sub>7</sub>	3.02	t	5.4
H <sub>8</sub>	3.62	t	5.4

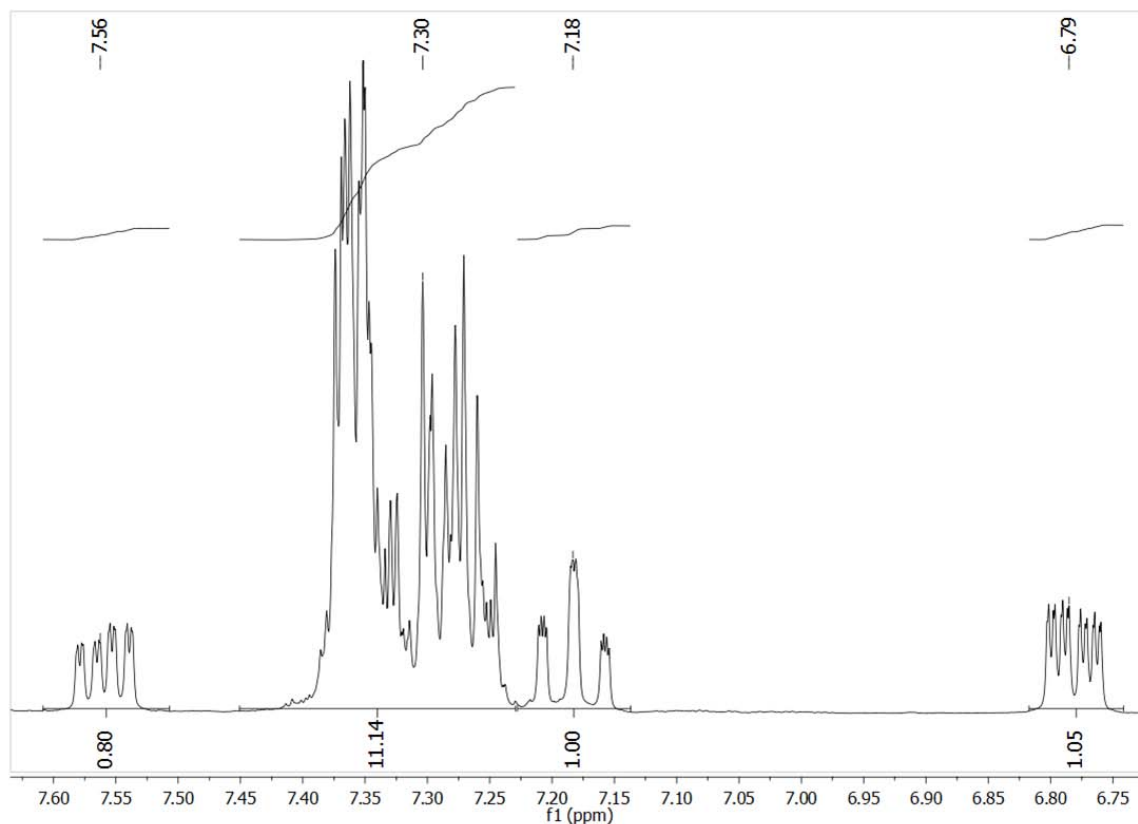
La asignación de H<sub>7</sub> y H<sub>8</sub> se hizo de acuerdo al espectro de HMBC (Figura 4.11), en este espectro se puede observar que H<sub>7</sub> se acopla con el carbono C<sub>2</sub> a tres enlaces y C<sub>8</sub> a dos enlaces, mientras que H<sub>8</sub> solamente se acopla con C<sub>7</sub>.



**Figura 4.11.** Espectro de HMBC ( $\text{CDCl}_3$ ) para **L3**, zona alifática.

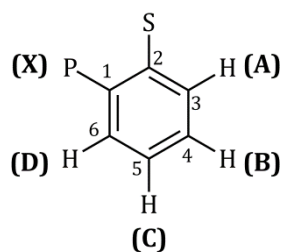
## Parte aromática

En la figura 4.12 se muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  correspondiente para la zona aromática del ligante **L3**. Para la asignación de los hidrógenos aromáticos del anillo disustituido se propuso un patrón magnético ABCDX de manera similar que para el ligante **L2** mostrado en la sección anterior.



**Figura 4.12.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para **L3**, zona aromática.

En la tabla 4.9 se presentan los desplazamientos químicos para los protones aromáticos y sus correspondientes constantes de acoplamiento de acuerdo al patrón magnético propuesto.

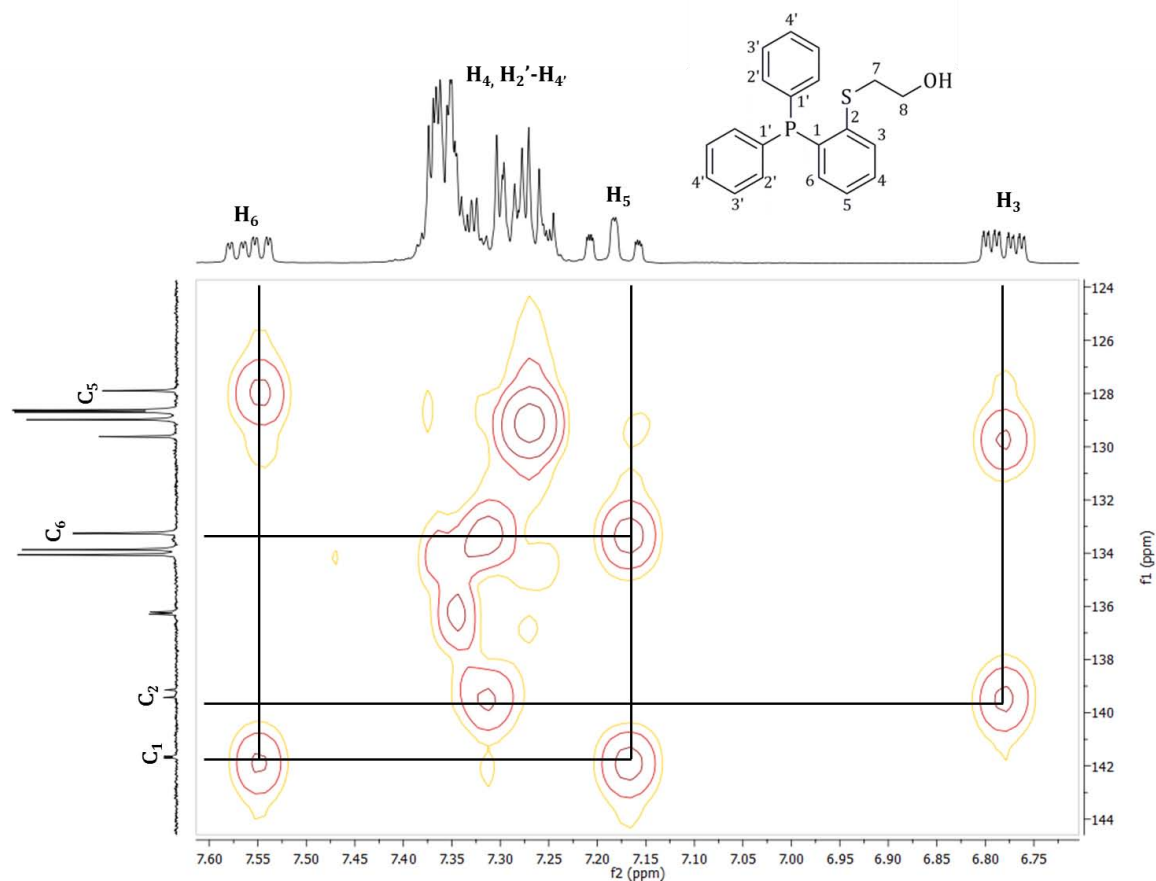


**Tabla 4.9.** Datos de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para **L3**, zona aromática.

Asignación	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	$^n\text{J}_{\text{H-H(P)}}$ (Hz)				
			A	B	C	D	X (P)
A	6.79	ddd	-	7.8	1.3	-	3.4
B	7.18	td	1.3	-	7.8	-	3.4
C	7.30 <sup>a</sup>	td <sup>b</sup>	7.5	-	7.5	-	-
D	7.56	ddd	-	1.2	7.8	-	4.2

<sup>a</sup>La señal se encuentra traslapada con el multiplete en 7.33 ppm correspondiente para los protones de los anillos monosustituidos de la fosfina. <sup>b</sup>La multiplicidad debe corresponder a un triplete dobleteado.

Los hidrógenos  $\text{H}_3$  y  $\text{H}_6$  se diferenciaron a través del espectro de HMBC el cual se muestra en la figura 4.13. En este espectro se puede observar que  $\text{H}_3$  se acopla a dos enlaces con los carbonos  $\text{C}_2$  y  $\text{C}_4$ , mientras que  $\text{H}_6$  se acopla a los carbonos  $\text{C}_1$  y  $\text{C}_5$  a dos enlaces.



**Figura 4.13.** Espectro de HMBC ( $\text{CDCl}_3$ ) para **L3**, zona aromática.

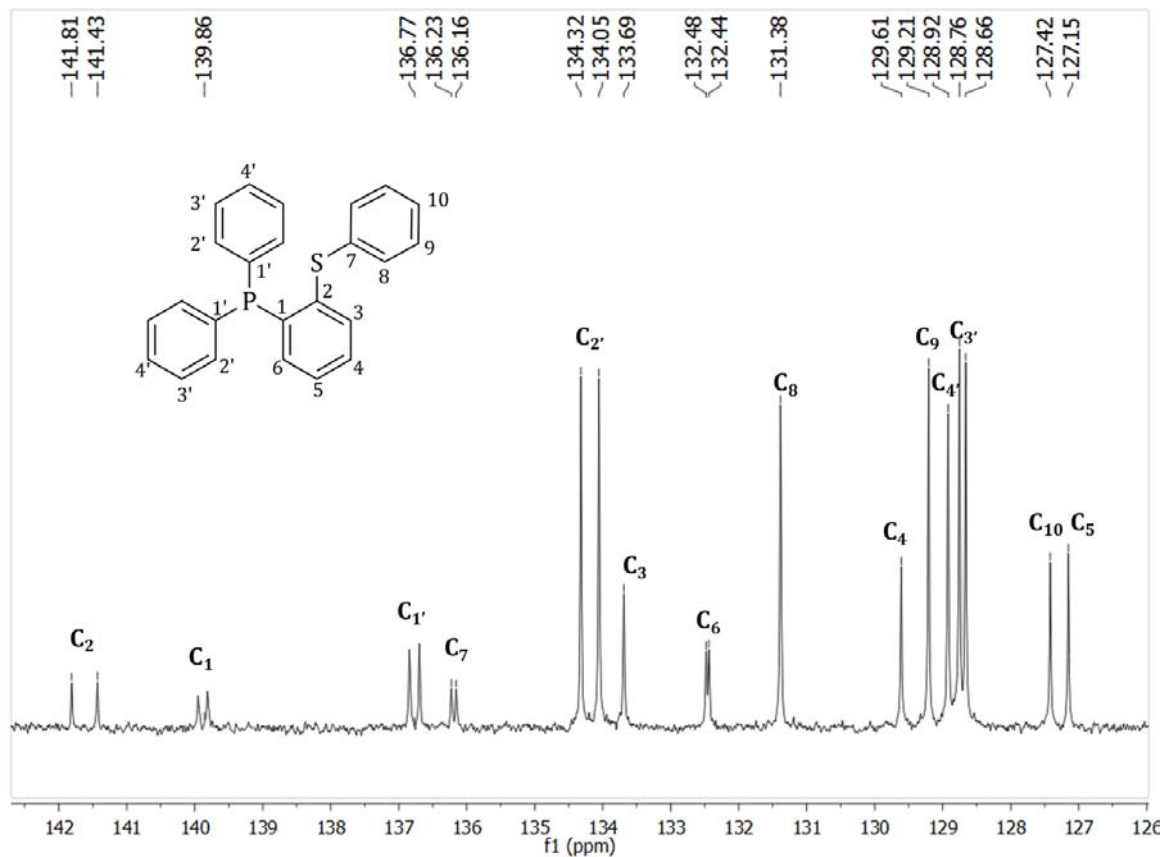
#### 4.4.3.3. Resonancia magnética nuclear de carbono

La asignación de las señales de los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  para los ligantes **L1**, **L2** y **L3**, se hizo con base a las constantes de acoplamiento C-P y a los experimentos de RMN bidimensionales de HMBC y HSQC.

#### RMN $^{13}\text{C}$ para **L1**

De manera general los ligantes presentan dos anillos aromáticos de la fosfina iguales y uno diferente, el cual se encuentra sustituido con un átomo de fósforo y en posición *orto* un átomo de azufre, el cual para el ligante **L1** tiene un grupo fenilo lo que

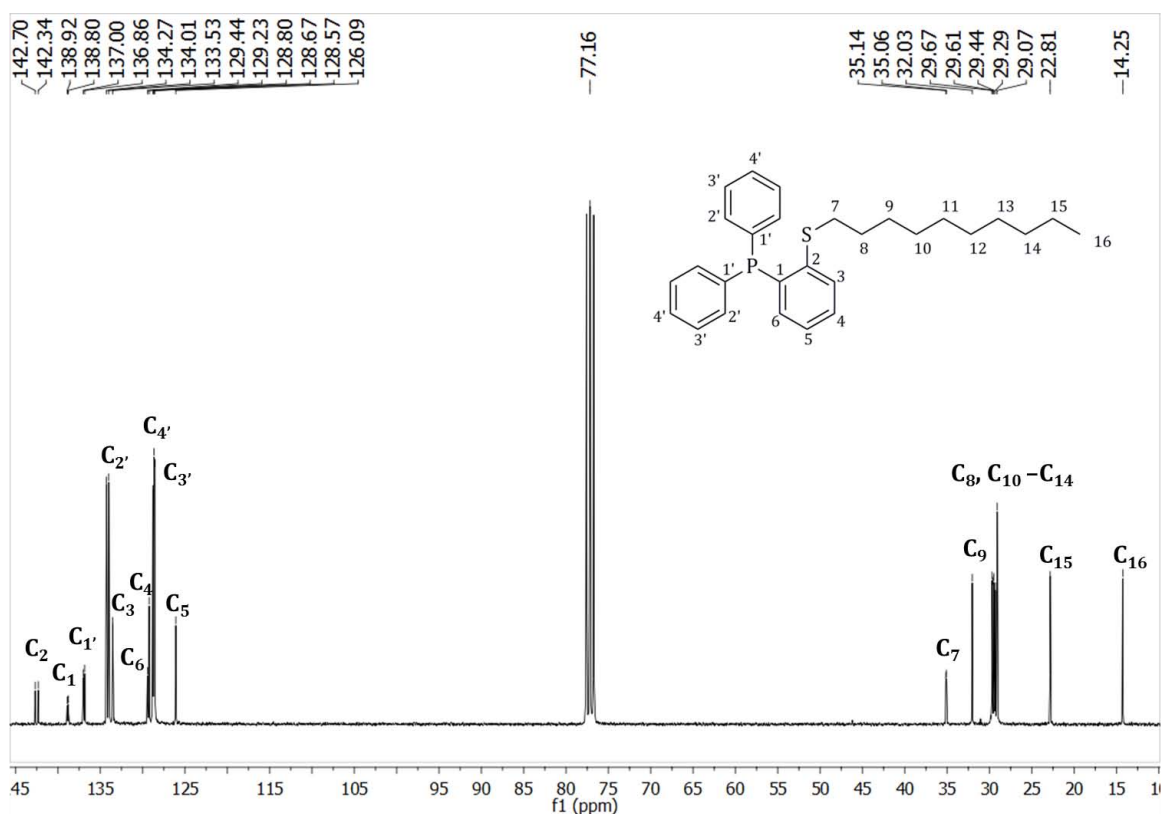
mostraría tres grupos de señales diferentes. De acuerdo al espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para **L1**, y a la asignación realizada con base a los espectros bidimensionales de HMBC (Figuras 4.2) y de HSQC (Anexos A9), fue posible diferenciar 14 señales (todas en la región aromática): 4 de éstas se asignaron a los anillos monosustituídos (una señal para los carbono  $\text{C}_{1'}$ , una para los carbono  $\text{C}_{2'}$ , otra para los carbono  $\text{C}_{3'}$  y una para los carbono  $\text{C}_{4'}$ ); otras seis señales corresponden a los carbonos del anillo disustituído ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ ) y las otras cuatro correspondientes al grupo fenilo enlazado al átomo de azufre ( $\text{C}_7$ - $\text{C}_{10}$ ). En la figura 4.14 se muestra el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para el ligante **L1** con la respectiva asignación de las señales.



**Figura 4.14.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para **L1**.

RMN  $^{13}\text{C}$  para **L2**

El ligante **L2** presenta dos anillos aromáticos monosustituidos iguales y uno disustituido, teniendo este último posee una cadena alifática de 10 carbonos. Teniendo en cuenta lo anterior en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  presenta tres grupos de señales diferentes (dos grupos en la zona aromática y uno en la zona alifática). De acuerdo al espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para **L2**, y a la asignación realizada con base a los espectros bidimensionales de HMBC (Figuras 4.6 y 4.9) y de HSQC (Anexos A10 y A11), fue posible diferenciar 10 señales para la zona aromática tanto de los anillos monosustituidos (4 para las señales de los carbono  $\text{C}_{1'}$ ,  $\text{C}_{2'}$ ,  $\text{C}_{3'}$  y  $\text{C}_{4'}$  y seis señales para los carbonos del anillo disustituido  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ ); y 10 señales para la zona alifática correspondiente para la cadena ( $\text{C}_7$ - $\text{C}_{16}$ ). En la figura 4.15 se muestra el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para el ligante **L2** con la respectiva asignación de las señales.

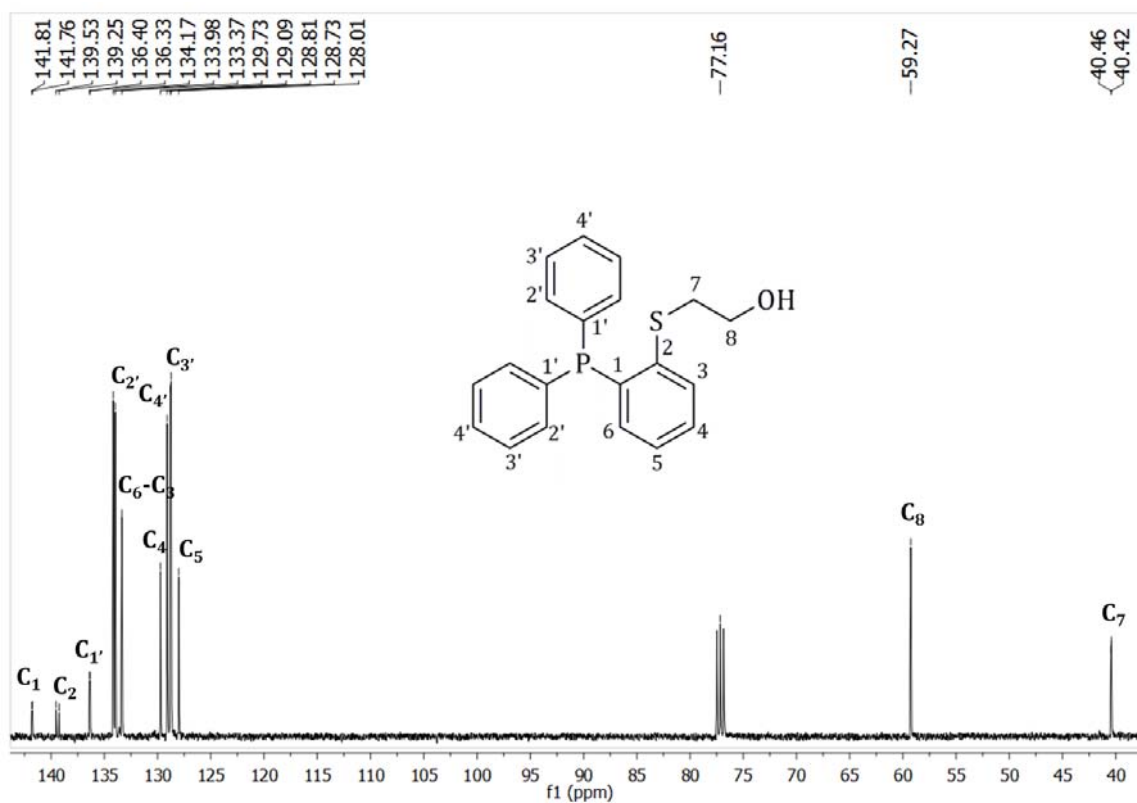


**Figura 4.15.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para **L2**.



RMN  $^{13}\text{C}$  para **L3**

Al igual que **L2**, el ligante **L3** presenta dos anillos aromáticos monosustuidos iguales y uno disustituido el cual posee una cadena etilénica con una función OH, por lo que el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  muestra tres grupos de señales diferentes (dos grupos en la zona aromática y uno en la zona alifática). De acuerdo al espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para **L3**, y a la asignación realizada con base a los espectros bidimensionales de HMBC (Figuras 4.11 y 4.13) y de HSQC (Anexos A12 y A13), fue posible diferenciar 10 señales para la zona aromática tanto de los anillos monosustuidos (4 para las señales de los carbono  $\text{C}_{1'}$ ,  $\text{C}_{2'}$ ,  $\text{C}_{3'}$  y  $\text{C}_{4'}$  y seis señales para los carbonos del anillo disustituido  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ ); y 2 señales para la zona alifática correspondiente para la cadena con la función OH ( $\text{C}_7$ - $\text{C}_8$ ). En la figura 4.16 se muestra el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para el ligante **L3** con la respectiva asignación de las señales.

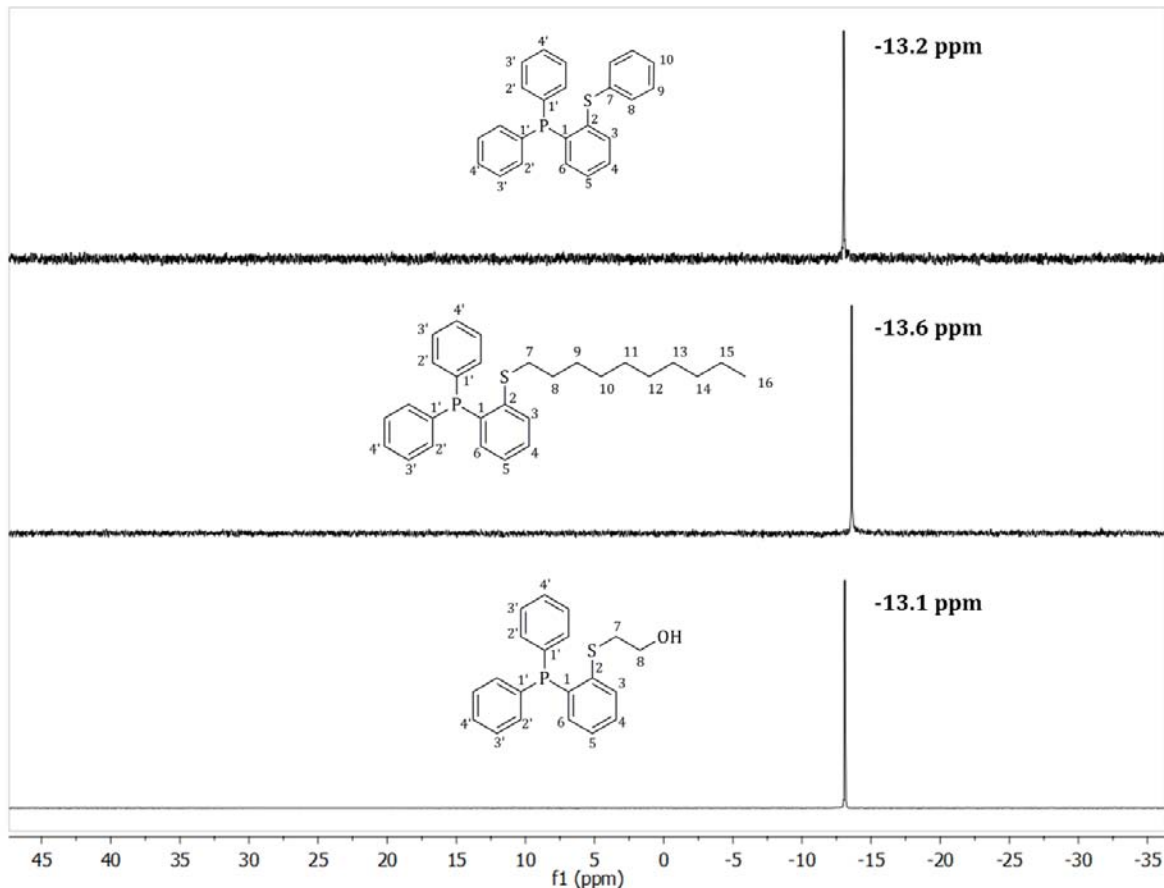


**Figura 4.16.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para **L3**.

#### 4.4.3.3. Resonancia magnética nuclear de fósforo

Los espectros de resonancia magnética nuclear de los tres ligantes tioéter-fosfina muestran un singulete para cada uno de ellos, presentando un desplazamiento químico muy similar al fosfinatiol (**PSH**, RMN  $^{31}\text{P}$   $\delta = -12.3$  ppm). Esto indica que no hay un efecto significativo en la densidad electrónica por parte de los sustituyentes sobre el átomo de fósforo.<sup>8</sup>

A continuación se presentan los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  para ligantes **L1**, **L2** y **L3**, figura 4.17.



**Figura 4.17.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para **L1**, **L2** y **L3**.

#### 4.5. Conclusiones

La reacción de metalación *orto* dirigida fue una ruta de síntesis apropiada para la obtención del ligante tioéter-fosfina **L1** y del compuesto **PSH** con rendimientos moderados.

La estrategia de síntesis a partir del compuesto **PSH**, implementada por nuestro grupo de investigación, es una herramienta versátil que permite la obtención de manera sencilla y con rendimientos altos de una variedad de ligantes tioéter-fosfina con diferentes sustituyentes en el átomo de azufre.

Los ligantes tioéter-fosfina **L1**, **L2** y **L3** se caracterizaron completamente por IR, espectrometría de masas de baja y alta resolución y por RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$ , lo que permitió evidenciar la estructura de los ligantes.

El sustituyente en el átomo de azufre de los ligantes tioéter-fosfina no afecta la densidad electrónica sobre el átomo de fósforo, por lo que se espera que las propiedades coordinativas de éste no se vean afectadas.

#### Referencias bibliográficas.

1. (a) C. G. Hartung, V. Snieckus en *Modern Arene Chemistry*, (Ed. D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, Cap. 10, Pág. 330. (b) V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879.
2. H. Gilman, J. W. Morton, *Org. React.*, **1954**, *9*, 286. (b) J. M. Mullan, R. L. Bebb, *Chem. Rev.*, **1969**, *69*, 693.
3. I. Tello-López en *Nuevas Fosfinas Hemilábiles y sus Complejos de Pd, Pt y Rh para la Carbonilación Selectiva de Olefinas*, Tesis de Doctorado, Universitat Autònoma de Barcelona, **2010**.
4. (a) M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2206. (b) P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 356.
5. T. Stey, D. Stalke, *Lead Structures in Lithium Organic Chemistry* en *The Chemistry of Organolithium Compounds Part 1*, (Eds. Z. Rappaport, I. Marek), John Wiley & Sons, New Jersey, **2004**, Cap. 2, Pág. 55.
6. E. Block, G. Ofori-Okai, J. J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2327.
7. D. Figuly, K. Loop, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 654.

---

8. A. M. López-Vinasco, M. Bruce, P. González-Aguirre, A. Rosas-Hernández, C. Amador-Bedolla, E. Martin, *Synthesis* **2010**, *23*, 4101.

9. D. Figuly, K. Loop, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 658.

---

## Capítulo 5

# Nanopartículas de paladio estabilizadas por ligantes tioéter-fosfina preparadas en THF

---

### 5.1. Introducción

Cuando se emplean nanopartículas de metales de transición como sistemas catalíticos, la estabilización de éstas es un factor determinante en sus propiedades catalíticas, y para ello se han utilizado diferentes tipos de estabilizantes como polímeros, dendrímeros, tensoactivos<sup>1</sup> y ligantes orgánicos.<sup>2</sup> El uso de estos últimos puede permitir además, la modulación de las propiedades electrónicas y estéricas de la superficie metálica<sup>3</sup> lo cual es fundamental para aplicaciones catalíticas.<sup>4</sup> Sin embargo, y como se abordará en este capítulo, la interacción de los átomos donadores con la superficie metálica puede provocar la modificación de los ligantes a través de la activación de sus enlaces.

Dentro de las activaciones de enlace reportadas se encuentra la ruptura del enlace C-S, la cual es relevante en la reacción de hidrosulfuración donde los sustratos más estudiados han sido tiofeno y sus derivados<sup>5</sup> y tioéteres,<sup>6</sup> siendo estos últimos de gran interés debido a sus posibles aplicaciones en química sintética.<sup>7</sup> La activación del enlace C-S comúnmente es promovida por complejos moleculares de metales de transición,<sup>8</sup> pero también por entidades heterogéneas como son los cúmulos metálicos soportados por ejemplo, de platino<sup>9</sup> y de MoS<sub>2</sub>,<sup>10</sup> superficies metálicas

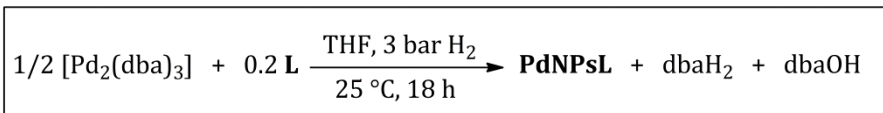
de níquel<sup>11</sup> y de oro,<sup>12</sup> y sistemas nanoparticulados con estabilizantes tiolatos en la superficie los cuales sufren ruptura del enlace C-S, como es el caso de nanopartículas de cobre del tipo  $[\text{Cu}_n(\text{SR})_m]$  que al someterse a un tratamiento térmico generan nanodiscos del tipo  $\text{Cu}_2\text{S}$ .<sup>13</sup> Así mismo, nanopartículas de paladio al interactuar con alquiltioles tiene lugar la ruptura del enlace C-S, quedando sobre la superficie de paladio especies sulfuro, tiolatos y disulfuros.<sup>14</sup>

Otro tipo de activación de enlace estudiada en este trabajo es la del enlace C-P, la cual es útil en la obtención de nanopartículas metálicas con fosfuros como las nanopartículas de  $\text{FeP}$ <sup>15</sup> y de  $\text{InP}$ ,<sup>16</sup> siendo éstas preparadas a partir de una reacción directa del metal correspondiente con una fosfina alquílica a temperaturas altas. También, se ha reportado que cúmulos moleculares de molibdeno,<sup>17</sup> rutenio,<sup>18</sup> osmio,<sup>19</sup> manganeso y renio,<sup>20</sup> promueven la ruptura del enlace C-P bajo condiciones térmicas o fototérmicas.

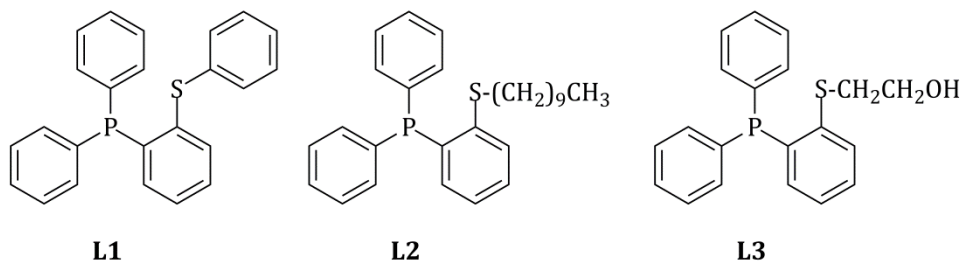
Dado que los ligantes seleccionados en este trabajo contienen enlaces S- $\text{C}_{\text{arilo}}$ , S- $\text{C}_{\text{alquilo}}$  y P- $\text{C}_{\text{arilo}}$ , susceptibles de ser activados por metales de transición y con el interés de conocer la naturaleza de las especies presentes en la superficie de las nanopartículas, surgió la necesidad de investigar como cambiarán los ligantes tioéter-fosfina y si éstos bajo condiciones suaves de reacción sufren modificaciones. Por lo tanto, en este capítulo se describe la síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio estabilizadas por ligantes tioéter-fosfina (**PdNPsL**), así como los estudios de GC-MS realizados a las disoluciones obtenidas después de la formación de **PdNPsL**, el seguimiento por RMN  $^{31}\text{P}$  durante la formación de las **PdNPsL**, las reacciones de sustitución de especies presentes sobre la superficie de **PdNPsL** y el estudio por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) de las mismas.

## 5.2. Síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio estabilizadas por los ligantes tioéter-fosfina L1, L2 y L3

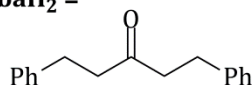
Las nanopartículas de paladio estabilizadas por los ligantes tioéter-fosfina **L1**, **L2** y **L3** preparadas en THF, se sintetizaron empleando la metodología de descomposición de precursores organometálicos a partir del compuesto  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ , usando como atmósfera reductora hidrógeno molecular (3 bar) a temperatura ambiente, en presencia del ligante tioéter-fosfina correspondiente (relación Pd:L = 1:0.2). En el esquema 5.1 se muestra la síntesis de los sistemas nanoparticulados **PdNPsL**.



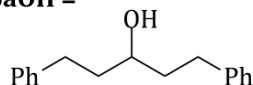
L =



**dbaH<sub>2</sub>** =



**dbaOH** =



**Esquema 5.1.** Síntesis de nanopartículas de paladio estabilizadas por ligantes tioéter-fosfina en THF.

Para que tenga lugar la formación de las nanopartículas, el ligante dba (dibencilidenacetona) presente en  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ , se hidrogena dejando al paladio disponible para iniciar la nucleación y crecimiento de las PdNPs. Al finalizar la reacción, se obtiene una suspensión en THF de color negro de la cual se toma una

muestra para analizarla por TEM y por GC-MS. Para obtener las partículas aisladas y así, llevar a cabo los análisis de IR, reacciones de desplazamiento de ligantes, tratamientos oxidativos y térmicos, y el análisis por XPS, después de evaporar el disolvente las PdNPs se lavaron con pentano seco y degasado para eliminar el ligante dba hidrogenado presente.

Con el propósito de caracterizar los sistemas nanoparticulados **PdNPsL** y conocer el efecto del sustituyente sobre el átomo de azufre de los ligantes tioéter-fosfina, en la estabilización de las nanopartículas de paladio, los sistemas **PdNPsL** fueron estudiados por espectroscopia infrarroja (IR), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia por rayos X por dispersión de energía (EDX).

Los espectros de infrarrojo mostraron las vibraciones características de los ligantes tioéter-fosfina indicando su presencia sobre la superficie metálica, de THF y del ligante dibencilidenacetona mono (dbaH) y dihidrogenado (dbaH<sub>2</sub>) proveniente del precursor [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>], el cual se hidrogena para dejar a los átomos de paladio “desnudos”, y así dar lugar a la nucleación y crecimiento de las nanopartículas. Los espectros de IR para los sistemas **PdNPsL** se muestran en los anexos A14-A16, respectivamente. En la tabla 5.1 se resume las asignaciones de las vibraciones correspondientes para **PdNPsL** y los ligantes tioéter-fosfina libres.

A continuación se presenta el análisis de los espectros de infrarrojo por regiones del espectro IR.

#### *Región 3500-1400 cm<sup>-1</sup>*

En esta zona se observan las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H (~ 3050 cm<sup>-1</sup>) y C=C (1600-1430 cm<sup>-1</sup>) de los anillos aromáticos correspondientes tanto para **PdNPsL** como para **L** libre. Además, para **PdNPsL2** y **PdNPsL3** se aprecian las bandas



pertenecientes a las vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas de los grupos metilenos ( $\sim 2920$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$ ). Para **PdNPsL1** y **PdNPsL2** se observó una banda cercana a  $3400\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la vibración de estiramiento del enlace OH, ya que los espectros fueron tomados en pastilla de KBr, correspondiente al agua que contiene la pastilla de KBr. El espectro para **PdNPsL3** fue tomado por la técnica de ATR con el propósito de evitar que la vibración del enlace OH del agua que podría contener la pastilla de KBr, interfiera con la vibración OH de la función alcohol del ligante **L3**, la cual se observa en  $3248\text{ cm}^{-1}$ . En esta región también se encuentra la banda perteneciente a la vibración de estiramiento del enlace C=O ( $1692\text{ cm}^{-1}$ ) correspondiente al ligante dibencilidenacetona, dbaH<sub>2</sub> y dbaOH.

#### *Región 1300-900 cm<sup>-1</sup>*

En esta región se encuentran las vibraciones de balanceo en el plano de los enlaces C-H perteneciente a los anillos aromáticos de los ligantes tioéter-fosfina libres ( $1250-950\text{ cm}^{-1}$ ). Cuando los ligantes están coordinados a las nanopartículas de paladio, estas señales están traslapadas por la presencia de THF que queda después de la preparación de éstas, observándose para los sistemas **PdNPsL** una banda ancha en  $1120\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de estiramiento para el enlace C-O-C del THF. En esta zona también debe de encontrarse la vibración de estiramiento para C-O-H correspondiente para **PdNPsL3** el cual tiene el grupo funcional OH.

#### *Región 800-400 cm<sup>-1</sup>*

En esta zona están presentes las bandas pertenecientes a la mono y *orto*-disustitución de los anillos aromáticos correspondientes al balanceo fuera del plano de los enlaces C-H. Las bandas presentes en aproximadamente  $740$  y  $690\text{ cm}^{-1}$  indican la monosustitución de los anillos aromáticos. La banda de la *orto*-disustitución aparece en  $720\text{ cm}^{-1}$ . Alrededor de  $540\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda intensa que corresponde a la

**Tabla 5.1.** Bandas de absorción en IR para los sistemas **PdNPsL** y ligantes tioéter-fosfina libres.

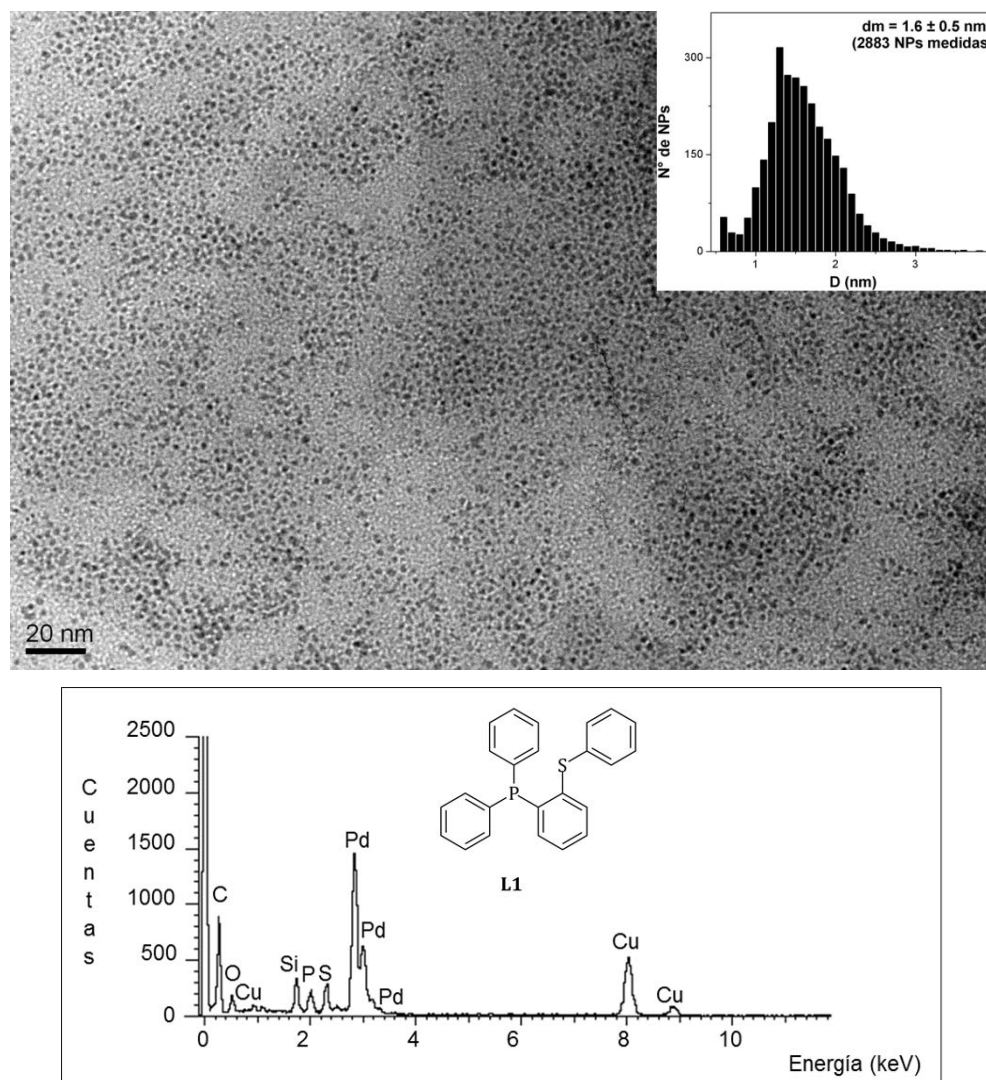
Asignación	Bandas (cm <sup>-1</sup> )					
	L1	PdNPsL1	L2	PdNPsL2	L3	PdNPsL3
<b>v OH</b>	-	-	-	-	3434	3248
<b>v C-H<sub>arom.</sub></b>	3050	3052	3051	-	3052	3035
<b>v<sub>as</sub> C-H<sub>alif.</sub></b>	-	-	2923	2928	2924	2919
<b>v<sub>s</sub> C-H<sub>alif.</sub></b>	-	-	2852	2856	2850	2850
<b>v C=C<sub>arom.</sub></b>	1646, 1476,	1608, 1589,	1571, 1477,	1435	1570, 1476,	1570, 1433
<b>δ<sup>ip</sup> C-H<sub>arom.</sub></b>	1434, 1248, 1092	1436, -	1433, 1264, 1094	-	1432, 1258, 1091	-
<b>v C-O-C (THF)</b>	-	1118	-	1122	-	1112
<b>v C-O-H</b>	-	-	-	-	1062, 1040	1016, 993
<b>δ<sup>oop</sup> C-H<sub>arom.</sub> monosustitución</b>	746	740	743	746	741	739
<b>δ<sup>oop</sup> C-H<sub>arom.</sub> o- disustitución</b>	-	722	-	726	-	720
<b>δ<sup>oop</sup> C=H<sub>arom.</sub> monosustitución</b>	698	694	695	695	692	687
<b>v P-C</b>	500	542	501	544	504	-

vibración de estiramiento del enlace C-P que está presente en **PdNPsL1** y **PdNPsL2** pero no en **PdNPsL3** ya que su espectro fue obtenido 600 cm<sup>-1</sup> por lo que no se puede apreciar esta banda. El desplazamiento de la frecuencia de esta banda en las **PdNPsL**

con respecto al ligante libre indica la coordinación del átomo de fósforo a la superficie metálica.

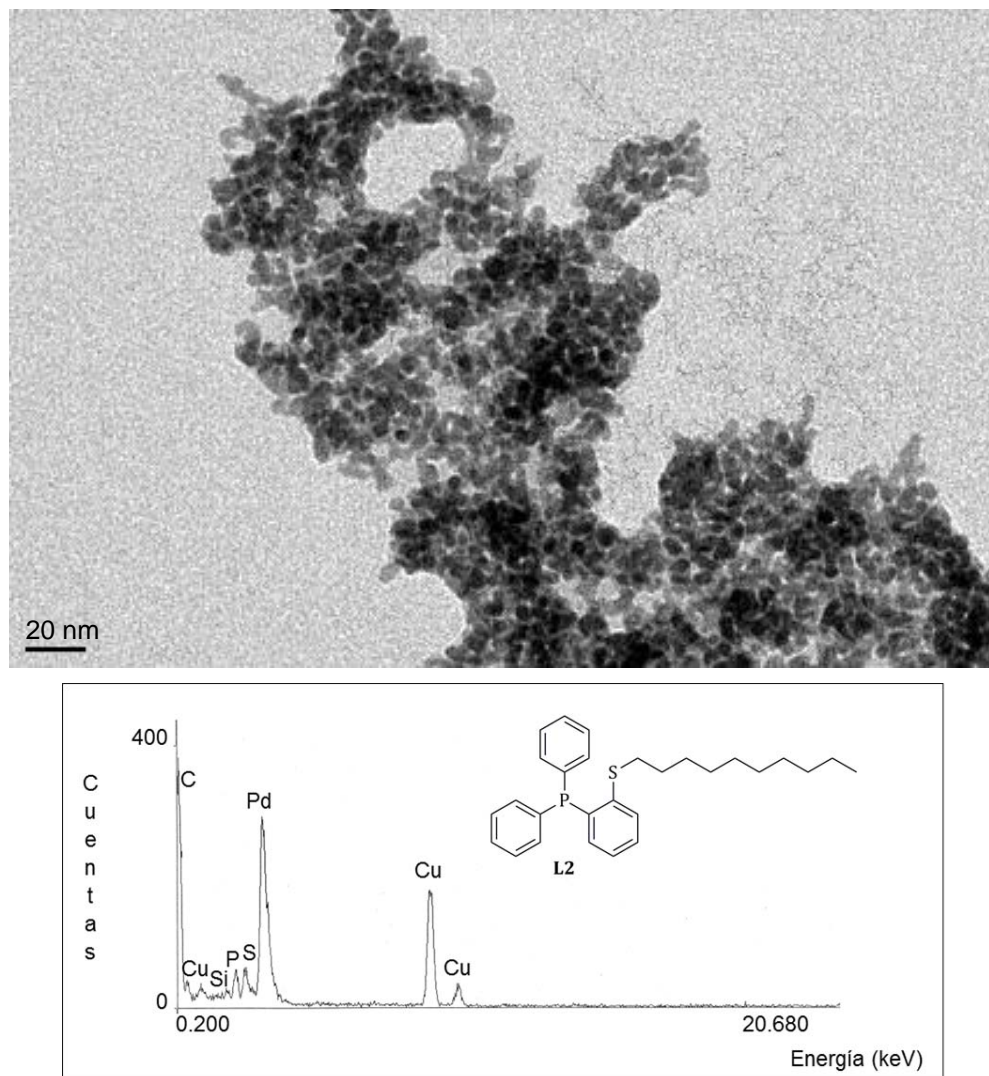
El análisis por microscopía electrónica de transición realizado a los sistemas **PdNPsL**, permitió conocer la tendencia de la forma, la distribución de tamaño y la dispersión de las nanopartículas, evidenciando el efecto del sustituyente sobre el átomo de azufre de los ligantes tioéter-fosfina en la estabilización de las nanopartículas de paladio. Mediante el microanálisis por EDX se determinó la composición química de los sistemas nanoparticulados **PdNPsL**. En las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 se muestran las micrografías de TEM de campo claro obtenidas para cada sistema **PdNPsL** con su respectivo espectro de EDX. En los anexos A17 a A19 se muestran otras imágenes de TEM correspondientes para los sistemas **PdNPsL**.

En la figura 5.1 se muestra una micrografía de TEM para el sistema **PdNPsL1** así como el histograma de distribución de tamaño y el espectro EDX correspondientes. Las nanopartículas presentaron un tamaño medio de  $1.6 \pm 0.5$  nm y una distribución de tamaño estrecha monomodal reflejando tamaños regulares entre las partículas, además presentaron una tendencia esférica en su forma y una buena dispersión. El espectro de EDX mostró la presencia de paladio, azufre y fósforo que son atribuidos a las nanopartículas y al ligante **L1**.



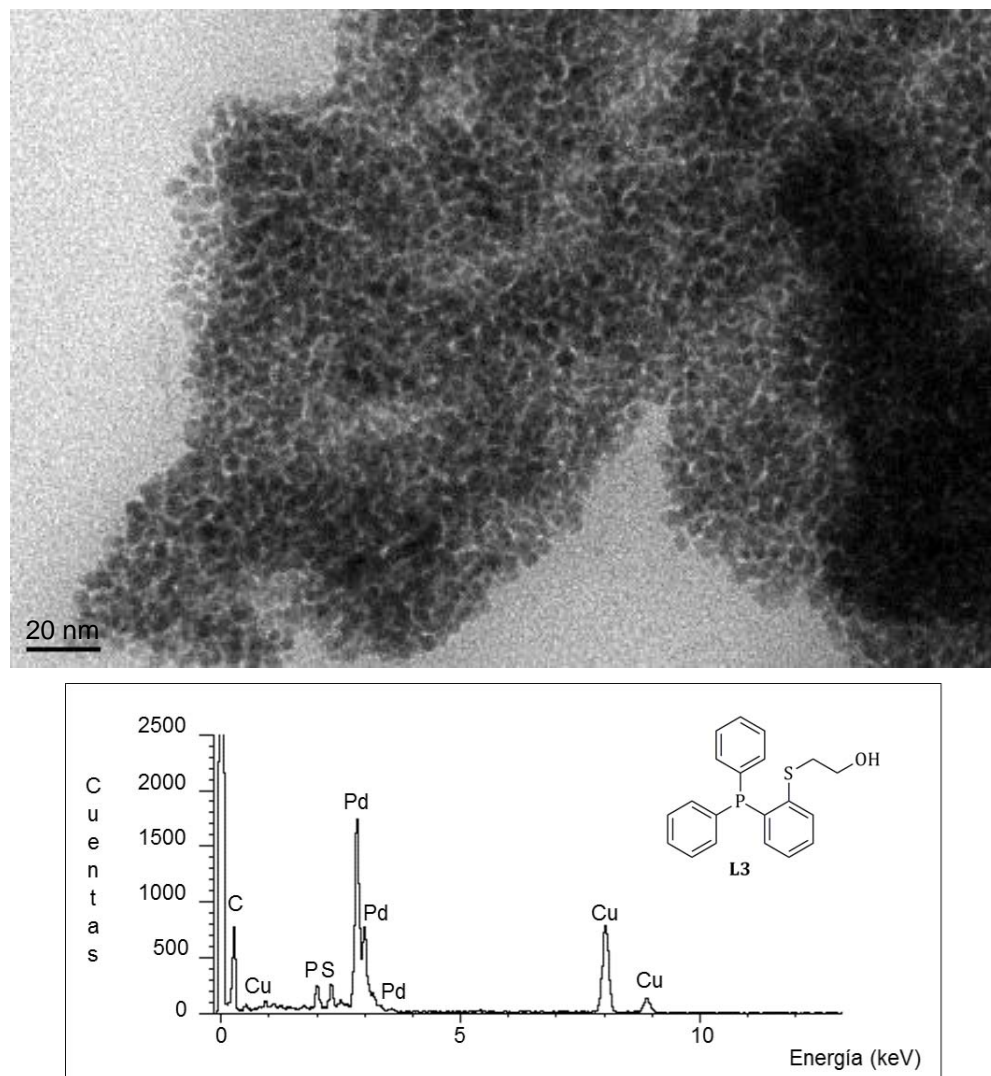
**Figura 5.1.** Micrografía de TEM para **PdNPsL1** con su histograma de distribución de tamaño (arriba). Espectro de EDX para **PdNPsL1** (abajo).

En las figuras 5.2 y 5.3 se muestran las micrográficas de TEM y los espectros de EDX correspondientes para los sistemas **PdNPsL2** y **PdNPsL3**. En las micrográficas se puede observar para ambos sistemas que las nanopartículas están aglomeradas a pesar de que estos ligandos podrían haber proporcionado una estabilización adicional estérica debido a la cadena alifática de **L2**, y a la cadena etilénica con la función OH de **L3**. Por lo anterior, no fue posible determinar el tamaño medio de las partículas.



**Figura 5.2.** Micrografía de TEM para **PdNPsL2** (arriba). Espectro de EDX para **PdNPsL2** (abajo).

El espectro EDX para cada sistema, **PdNPsL2** y **PdNPsL3**, mostró la presencia de paladio, azufre y fósforo que son atribuidos a las nanopartículas y a los ligantes **L2** y **L3**.

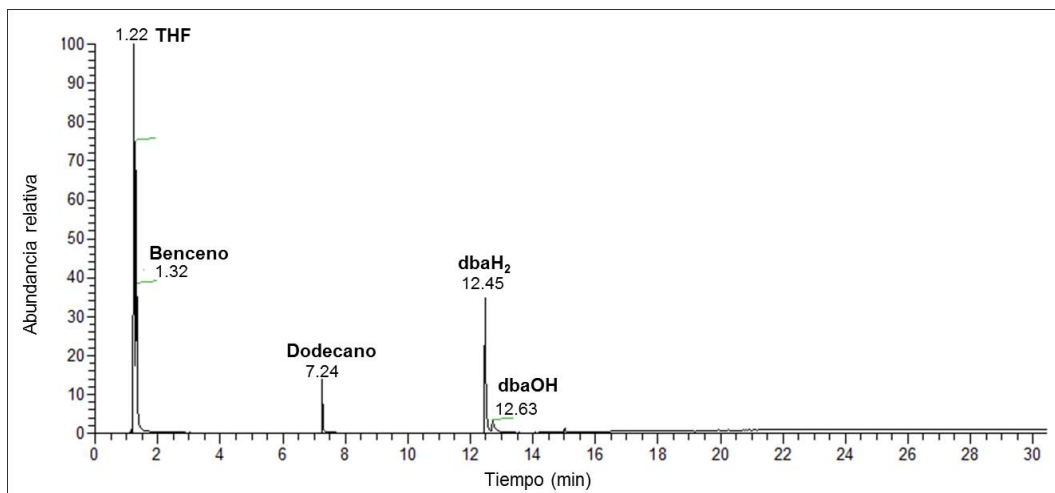


**Figura 5.3.** Micrografía de TEM para **PdNPsL3** (arriba). Espectro de EDX para **PdNPsL3** (abajo).

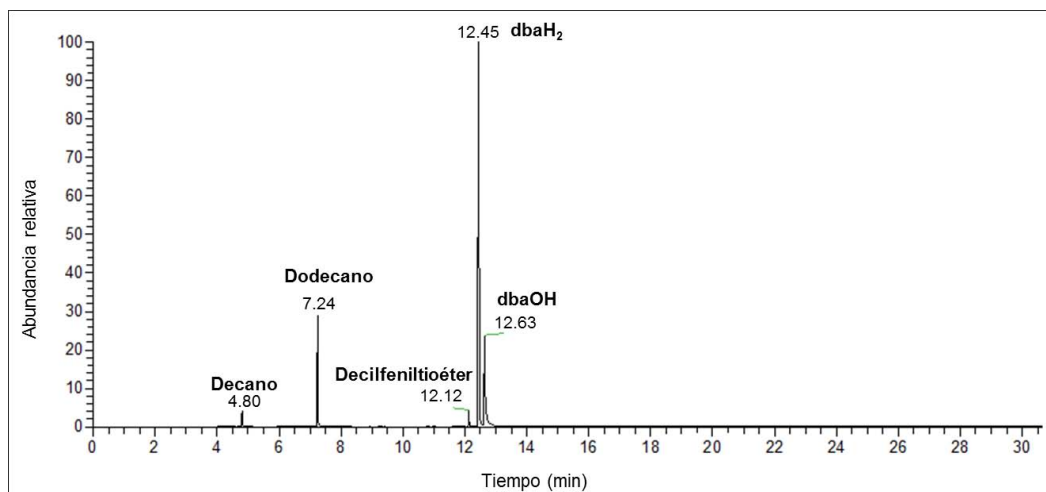
De acuerdo a lo observado por microscopía electrónica de transmisión para los sistemas **PdNPsL**, el sustituyente sobre el átomo de azufre es importante en la estabilización de las nanopartículas, siendo **L1** el que proporciona mejor estabilización a las nanopartículas de paladio, lo que sugiere que las interacciones  $\pi$ - $\pi$  del anillo aromático del tioéter con la superficie metálica es un factor determinante en la estabilización de las nanopartículas.

### 5.3. Análisis por GC-MS después de la formación de las PdNPsL

Con el objetivo de conocer si los productos orgánicos generados después de la formación de las **PdNPsL** se quedan coordinados a la superficie metálica, se llevó a cabo el análisis de los filtrados de THF de por cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS). En el análisis se detectaron fragmentos hidrocarbonados de los ligantes tioéter-fosfina, representando hasta un 28 % de su ruptura. Para **PdNPsL1**, se determinó la presencia de benceno ( $C_6H_6$ ) y para **PdNPsL2** de decano ( $C_{10}H_{22}$ ) y decilfeniltioéter ( $C_{10}SPh$ ). La presencia de estos fragmentos evidenció la ruptura del enlace C-S para el ligante **L1** y de los enlaces C-S y C-P para el ligante **L2**. En consecuencia pueden quedar fragmentos tiolatos, especies sulfuro y los ligantes tioéter-fosfina coordinados a la superficie metálica. Las especies tiolato y sulfuro que pueden estar coordinadas a la superficie metálica son: fosfinitiolato  $PS^-$  ( $PS^-$ : ligante aniónico  $Ph_2P-(C_6H_4-2-S^-)$ ) y sulfuro ( $S^{2-}$ ) para **PdNPsL1** y **PdNPsL2**; feniltiolato ( $-SPh$ ) para **PdNPsL1** y deciltiolato ( $-SC_{10}H_{21}$ ) para **PdNPsL2**. Estas especies se detectaron en la superficie de paladio mediante la técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos (XPS) tal como se describirá en la sección 5.5.2. En las figuras 5.4 y 5.5 se muestran los cromatogramas de gases para los sistemas **PdNPsL1** y **PdNPsL2**, respectivamente, en los que adicionalmente se observa el ligante dba hidrogenado.



**Figura 5.4.** Cromatograma de gases después de la síntesis de PdNPsL1. Se empleó dodecano como estándar externo.



**Figura 5.5.** Cromatograma de gases después de la síntesis de PdNPsL2. Se empleó dodecano como estándar externo.



#### 5.4. Seguimiento por RMN $^{31}\text{P}$ durante la formación de PdNPsL en THF

Con el propósito de identificar las especies orgánicas y organometálicas involucradas durante la síntesis de las nanopartículas de paladio estabilizadas por los ligantes tioéter-fosfina, se llevó a cabo el seguimiento por RMN  $^{31}\text{P}$  durante su formación en THF- $d_8$  a temperatura ambiente. El experimento se realizó en un tubo de RMN con una válvula tipo Young lo que permitió trabajar bajo atmósfera inerte y bajo atmósfera de hidrógeno para dar lugar a la formación de las nanopartículas. Al inicio de la reacción, cuando se mezcló el precursor organometálico  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]_n$  con el ligante tioéter-fosfina (relación Pd:L = 1:0.2) bajo atmósfera inerte; se observaron dos señales entre 31 y 34 ppm. En las figuras 5.6 y 5.7 se muestran los espectros de RMN  $^{31}\text{P}$  realizados durante la formación de los sistemas **PdNPsL** durante 24 horas.

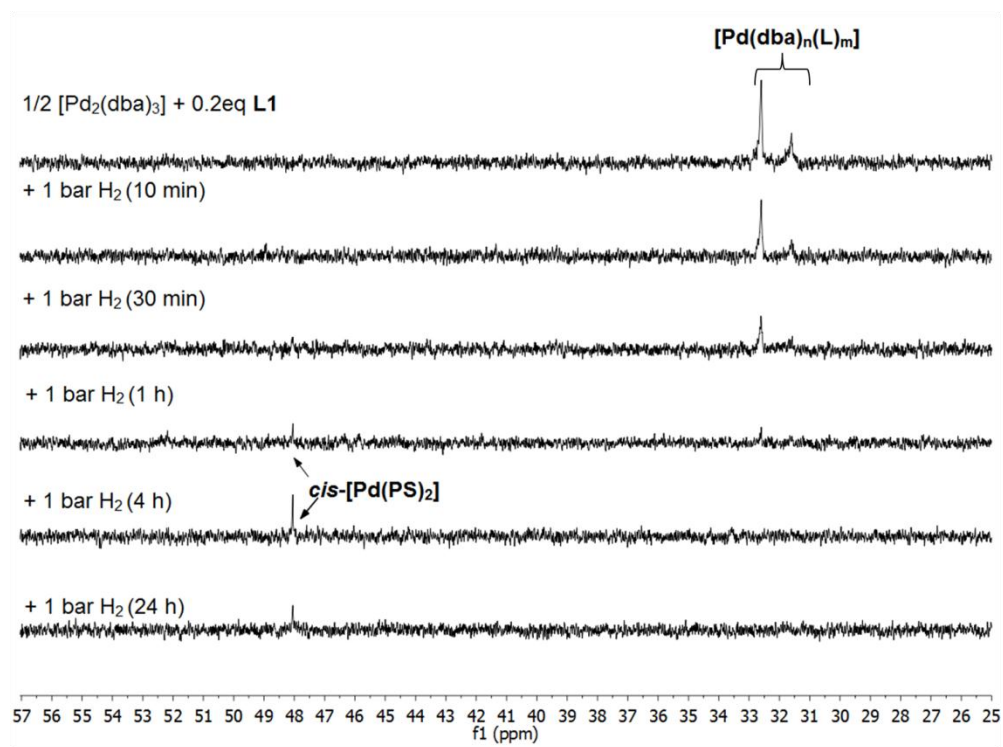
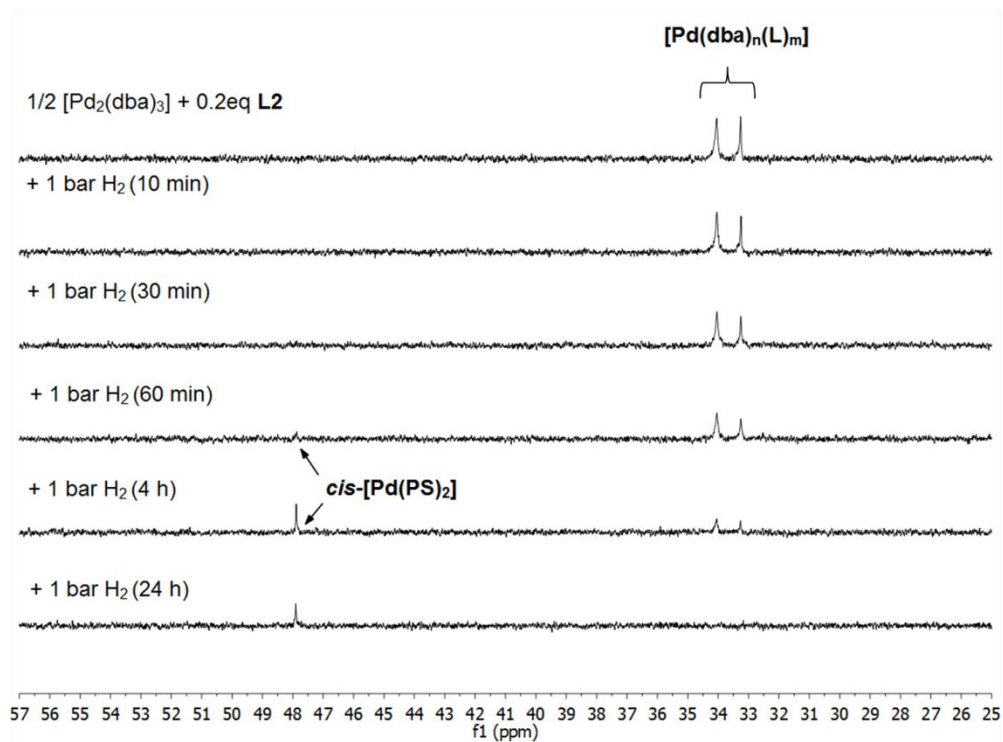


Figura 5.6. Seguimiento por RMN  $^{31}\text{P}$  durante la formación de **PdNPsL1** en THF- $d_8$ .



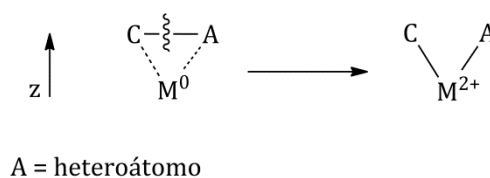
**Figura 5.7.** Seguimiento por RMN  $^{31}\text{P}$  durante la formación de **PdNPsL2** en  $\text{THF-}d_8$ .

Cuando se adicionó hidrógeno al sistema de reacción, todavía se observaban las dos señales entre 31 y 34 ppm, las cuales fueron atribuidas a especies de Pd(0) que contienen a los ligantes tioéter-fosfina, del tipo  $[\text{Pd}(\text{dba})_n(\text{L})_m]$ ; de acuerdo a lo reportado previamente para compuestos relacionados.<sup>21,22</sup> A medida que pasó el tiempo la intensidad de dicha señales fue disminuyendo acompañada del oscurecimiento de la disolución, lo que indicó el inicio de la formación de las nanopartículas. A partir de la primera hora de reacción, apareció una nueva señal en 48 ppm mientras que la suspensión era cada vez más oscura. En la primera hora para **PdNPsL1** y en cuatro horas para **PdNPsL2**, las señales correspondientes para las especies moleculares de Pd(0) prácticamente habían desaparecido, acompañada con la formación de las nanopartículas. La señal en 48 ppm se atribuyó al compuesto de Pd(II) *cis*- $[\text{Pd}(\text{PS})_2]$ .<sup>23</sup> La formación de este compuesto, tiene lugar por la ruptura del enlace  $\text{C}_{\text{arilo}}\text{-S}$  para **L1** y  $\text{C}_{\text{alquilo}}\text{-S}$  para **L2**, mediante la adición oxidante del fragmento

S-R a Pd(0) seguida de la eliminación reductiva de  $C_6H_6$  para **L1** y  $C_{10}H_{22}$  para **L2**. El análisis de GC-MS después del seguimiento evidenció los fragmentos mencionados (Anexos A20 y A21) al igual que lo descrito en la sección 5.3.

Durante el seguimiento por RMN  $^{31}P$  no se observó la formación de complejos moleculares que contengan otras especies fosforadas a las determinadas, sin embargo no se descarta que tenga lugar la formación de fosfinas secundarias del tipo  $HPPH_2$  y  $HPPH(2-SR-C_6H_4)$ , las cuales están coordinadas a la superficie de paladio.

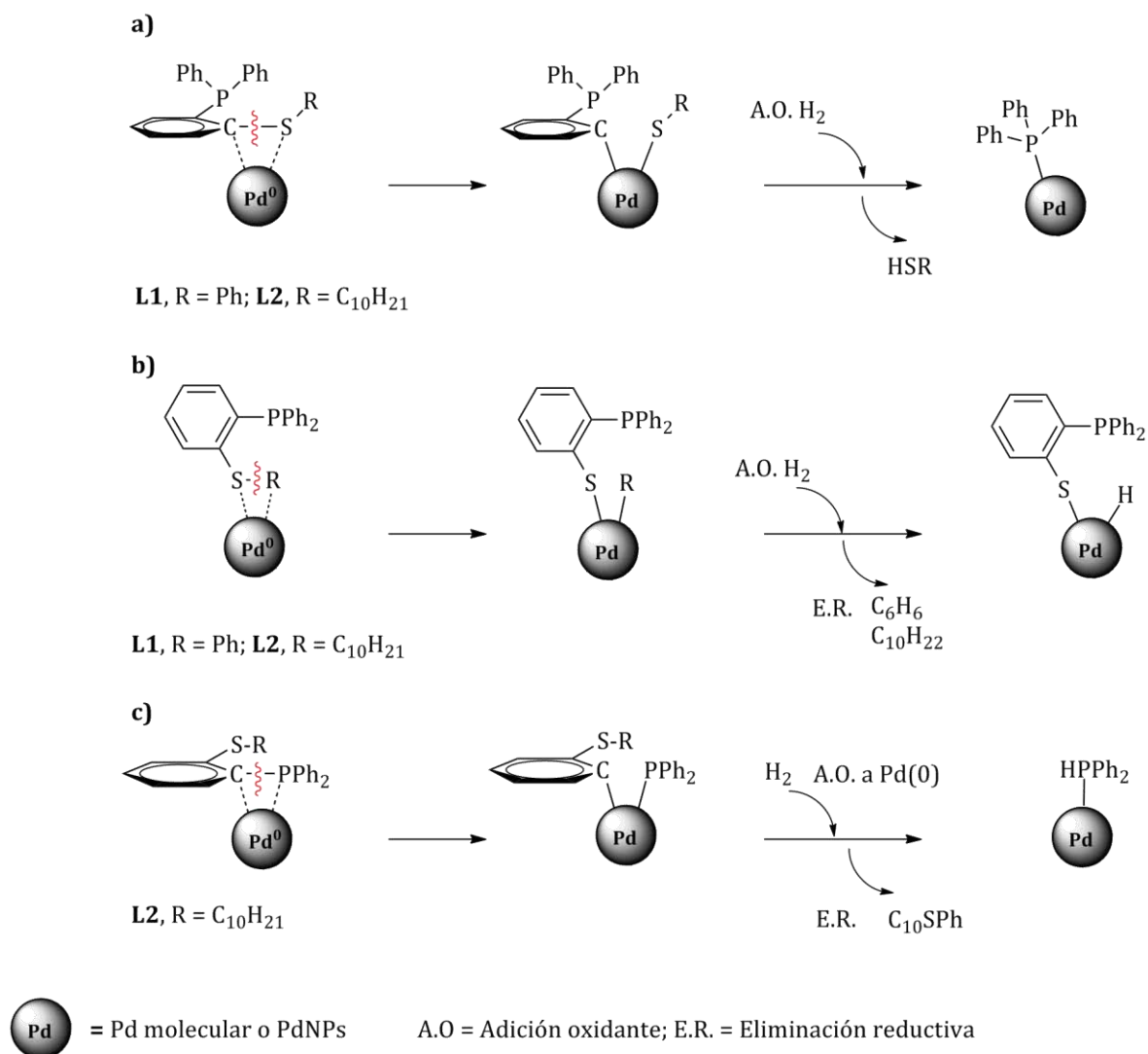
La activación de los enlaces carbono-heteroátomo se lleva a cabo a través de una reacción de adición oxidante, para que esto suceda el enlace debe quedar paralelo al orbital vacío del metal(0), de tal manera que existe una transferencia de densidad electrónica desde el orbital  $\sigma$  en la molécula que va a producirse la activación del enlace hacia el orbital LUMO del metal y a su vez, una retrodonación desde el orbital tipo  $\pi$  lleno ( $dyz$ ,  $dxz$ ) del metal hacia el orbital  $\sigma$  de antienlace del carbono-heteroátomo dicha molécula, debilitando este enlace, y posteriormente su ruptura.<sup>14,24</sup> En la figura 5.8 se ilustra el acercamiento sobre el eje z de un enlace carbono-heteroátomo (A) a un metal (M).



**Figura 5.8.** Reacción de adición oxidante.

Basado en lo anterior, la figura 5.9 ilustra cómo se llevaría a cabo la ruptura de los enlaces C-S y C-P, los cuales dan lugar a fragmentos hidrocarbonados y a especies tiolato y sulfuro que pueden coordinarse a la superficie metálica tal como se mencionó en la sección 5.3. Debido a que la formación de las nanopartículas se hace bajo  $H_2$ , éste

se adiciona a Pd(0) también a través de una adición oxidante generando hidruros en la superficie y posteriormente, mediante una reacción de eliminación reductiva entre R y H se forma tanto benceno como decano. Lo anterior explica que tanto **PPh<sub>3</sub>** y **HPPH<sub>2</sub>** deben ser formados y dado que no se detectaron en disolución (estudio GC-MS), estas moléculas deben estar presentes en la superficie metálica.



**Figura 5.9.** Ruptura de los enlaces C-heteroátomo para los ligantes **L1** y **L2**. a) Ruptura del enlace C<sub>arilo</sub>-S. b) Ruptura del enlace C<sub>arilo</sub>-S y C<sub>alquilo</sub>-S. c) Ruptura del enlace C-P para **L2**.

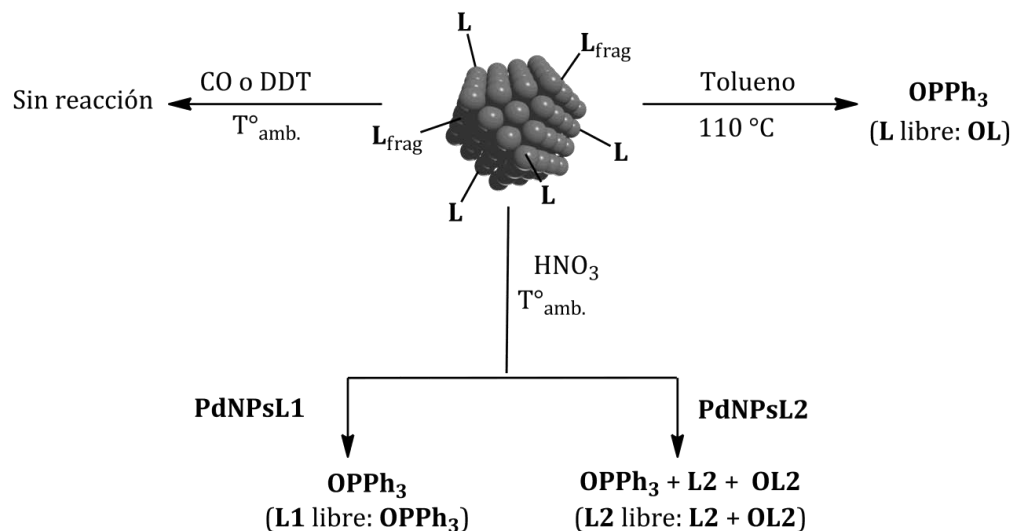
El ligante **L1** no sufre ruptura del enlace C-P del anillo disustituido debido a que probablemente el enlace no queda paralelo a la superficie de paladio para que tenga lugar la adición oxidante y por ende la activación del enlace. Este efecto quizás se deba a la presencia del sustituyente fenilo sobre el átomo de azufre de **L1**, para el que se propuso una interacción con la superficie metálica a través de interacciones  $\pi$ , lo cual puede impedir al enlace C-P quede paralelo a la superficie metálica.

## 5.5. Determinación de los estabilizantes presentes sobre las PdNPs

Conociendo que los ligantes tioéter-fosfina sufren fragmentación parcial por la ruptura de los enlaces C-S y C-P, se llevó a cabo una serie de experimentos con el objetivo de conocer la naturaleza de los estabilizantes presentes en la superficie metálica. Los experimentos realizados fueron: sustitución de ligantes y tratamientos térmicos y oxidativos. Además, se realizó el estudio de la superficie de las nanopartículas mediante la técnica de XPS, la cual permitió analizar la composición de la superficie metálica. A continuación se describen los experimentos realizados.

### 5.5.1. Reacciones de desplazamiento de estabilizantes

En la figura 5.10 se describen las reacciones de desplazamiento de ligantes llevadas a cabo. Para el desplazamiento de los estabilizantes presentes en la superficie de paladio, los sistemas **PdNPsL** se trataron con CO y dodeciltiol (DDT). Se emplearon estos dos ligantes de desplazamiento debido a que pueden enlazarse fuertemente a la superficie metálica. La adición de CO y DDT no produjo el desplazamiento del algún estabilizante presente, lo cual fue verificado por RMN  $^{31}\text{P}$  donde se esperaba alguna señal por desplazamiento de un estabilizante fosforado. Esto indicó que las especies presentes en la superficie de las nanopartículas de paladio están fuertemente coordinadas a ésta.



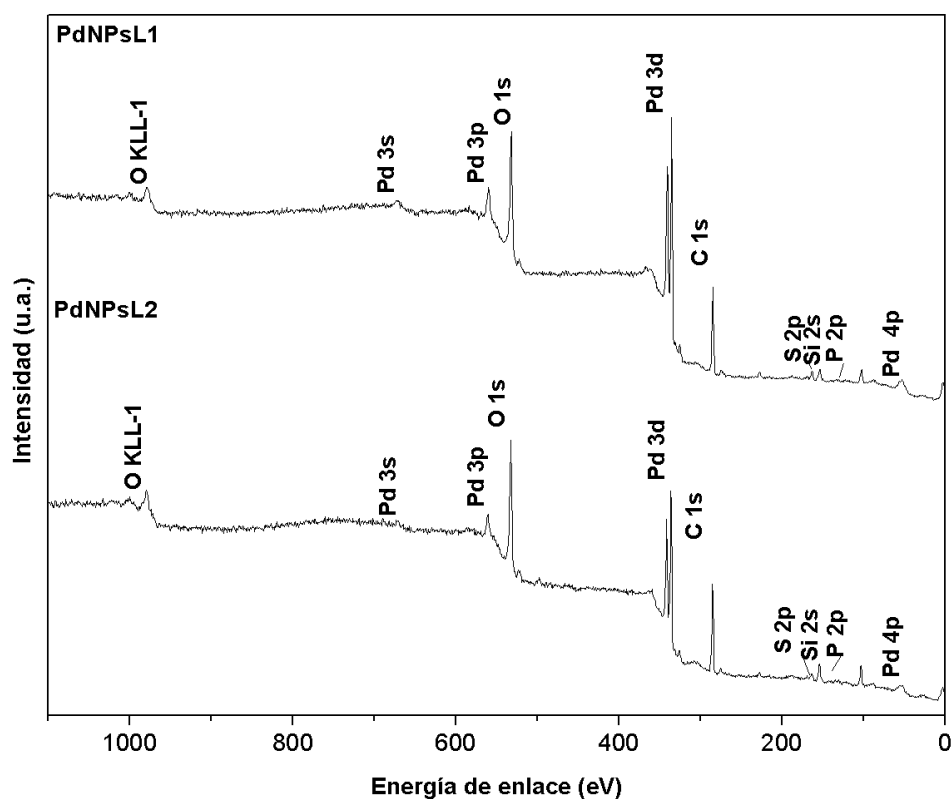
**Figura 5.10.** Reactividad en superficie de **PdNPsL** (L<sub>frag.</sub> es ligante fragmentado proveniente de la ruptura carbono-heteroátomo).

Para forzar el desplazamiento de los estabilizantes, las nanopartículas de paladio estabilizadas por los ligantes tioéter-fosfina se trataron bajo condiciones de reacción severas. Primero se sometieron a un tratamiento térmico, siendo tratadas bajo reflujo de tolueno al aire. El análisis por RMN <sup>31</sup>P (Anexos A22 y A23) evidenció la presencia únicamente de óxido de trifenilfosfina (O=PPh<sub>3</sub>), indicando de manera indirecta la presencia del fragmento **PPh<sub>3</sub>** sobre las nanopartículas, debido a la ruptura del enlace C<sub>arilo</sub>-S para **PdNPsL1** y para **PdNPsL2**. En un experimento alternativo para comprobar que los productos observados no provenían de la ruptura de los ligantes desplazados bajo las condiciones de reacción, los ligantes tioéter-fosfina libres fueron tratados bajo las mismas condiciones de reacción, dieron exclusivamente los óxidos correspondientes para cada ligante tioéter-fosfina sin ruptura de enlaces (Anexos A24 y A25). Lo anterior permitió concluir que el fragmento **PPh<sub>3</sub>** se coordina a la nanopartícula.

En experimentos independientes, los sistemas **PdNPsL** fueron tratados bajo condiciones oxidativas con  $\text{HNO}_3$  concentrado a temperatura ambiente. Después del tratamiento, se detectó **O=PPh<sub>3</sub>**, **L2** y trazas de **OL2** para **PdNPsL2** (Anexo 26). El ligante **L2** libre, sometido bajo las mismas condiciones de reacción mostró baja reactividad, produciendo solo **OL2** (Anexo A27). Éste análisis indirecto sugiere que el ligante tioéter-fosfina **L2** está presente en la superficie metálica. Cuando **PdNPsL1** y **L1** libre se trataron bajo las mismas condiciones oxidativas, para ambos casos se determinó la formación de **O=PPh<sub>3</sub>** (Anexos 28 y 29). La alta reactividad de **L1** impidió evidenciar la presencia de este ligante sobre la superficie de paladio. En conclusión, los resultados anteriores indicaron la presencia de los ligantes tioéter-fosfina y del fragmente **PPh<sub>3</sub>** sobre la superficie de paladio.

#### 5.5.2. Estudio de la superficie de las nanopartículas de paladio por XPS

Con el objetivo de evidenciar la presencia de los fragmentos tiolatos, sulfuro (**PS<sup>-</sup>**, **SPh**, **SC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>** y **S<sup>2-</sup>**) y de los ligantes tioéter-fosfina sobre las nanopartículas de paladio, los sistemas **PdNPsL1** y **PdNPsL2** fueron estudiados por XPS. Esta técnica permite conocer la composición química de una superficie así como el estado de oxidación de los elementos presentes.<sup>25</sup> En la figura 5.11 se presenta el espectro de barrido para los sistemas **PdNPsL** en el cual se observa la presencia de carbono, paladio y azufre. La señal correspondiente al fósforo fue de muy baja intensidad pero su presencia se corroboró por EDX tal como se mencionó al inicio de este capítulo.



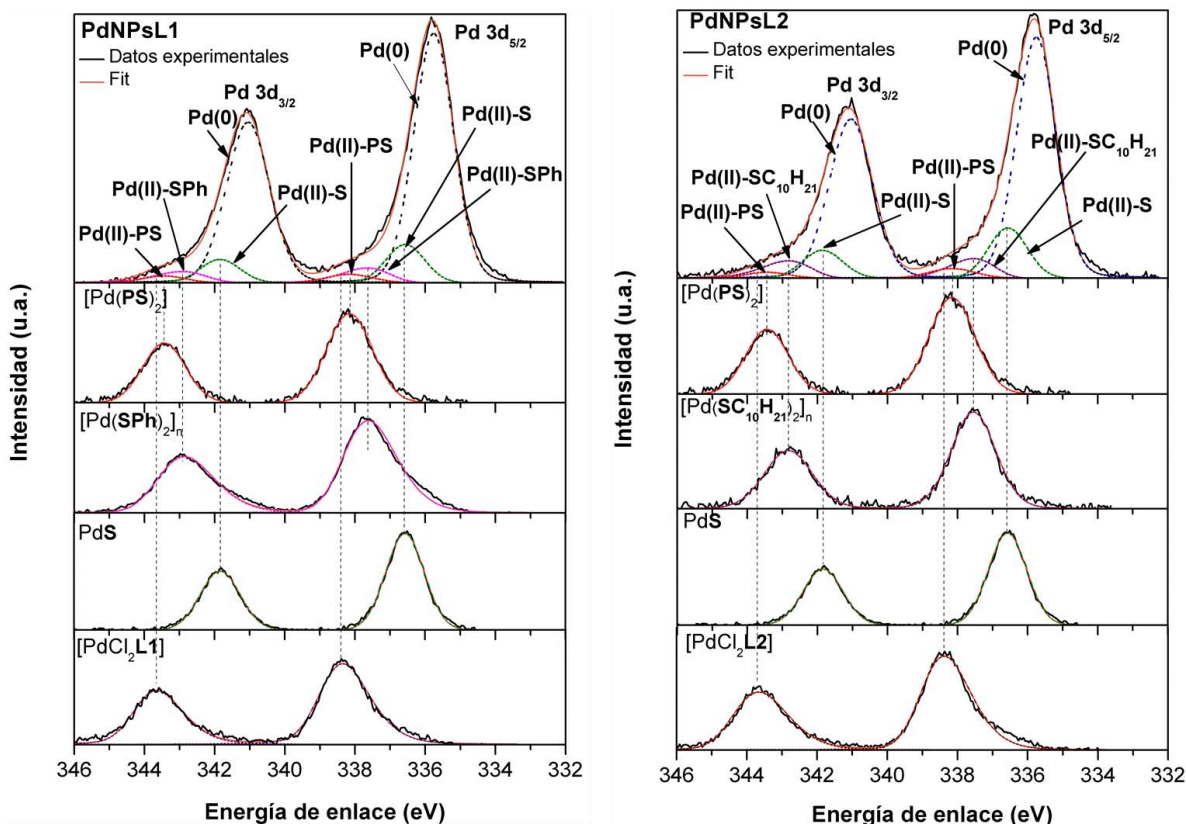
**Figura 5.11.** Espectros de XPS de barrido para **PdNPsL1** (arriba) y **PdNPsL2** (abajo).

También se realizaron los espectros de alta resolución para los orbitales 3d del paladio y 2p del azufre, no se pudo realizar el análisis de alta resolución para los orbitales del fósforo debido a la baja intensidad de la señal.

En la figura 5.12 se muestran los espectros de XPS de alta resolución para el orbital 3d del paladio correspondientes a los sistemas **PdNPsL**. El análisis de estos espectros permitió proponer la presencia de dos estados de oxidación para el paladio, Pd(II) y Pd(0). Lo anterior está de acuerdo a lo observado por XPS para nanopartículas de paladio estabilizadas por [BMIM][PF<sub>6</sub>], donde se determinaron los mismos estados de oxidación, siendo Pd(0) el de mayor contribución en la zona del orbital 3d del Pd.<sup>26</sup> Con el análisis de deconvolución realizado se proponen cuatro componentes para los



estados de oxidación mencionados; tres corresponden al estado de oxidación de Pd(II) y un al estado de oxidación de Pd(0).



**Figura 5.12.** Espectros de XPS de alta resolución para el orbital 3d del Pd para **PdNPsL1** (izquierda) y para **PdNPsL2** (derecha) con sus respectivos compuestos de referencia.

La asignación de cada componente se hizo con base en compuestos de referencia tal como se muestra en la figura 5.13. Para esto, se emplearon compuestos que contienen a las especies de azufre coordinadas a Pd(II); en concordancia a las fracciones de los ligantes tioéter-fosfina observadas por GC-MS. Los compuestos de referencia fueron:  $[\text{Pd}(\text{SPh})_2]_n$ ,<sup>27</sup>  $[\text{Pd}(\text{SC}_{10}\text{H}_{21})_2]_n$ ,<sup>28</sup>  $[\text{Pd}(\text{PS})_2]$ ,<sup>23</sup> y PdS los cuales fueron preparados en este trabajo. Para referenciar la componente de Pd(0) se emplearon los valores

reportados en la literatura para paladio metálico<sup>29</sup> y para nanopartículas de paladio(0).<sup>30</sup> Las energías de enlace (BE) en las componentes del estado de oxidación de Pd(II) se encuentran entre 336 y 338 eV (Pd 3d<sub>5/2</sub>) y la BE para el estado de oxidación de Pd(0) se encuentra en 335 eV (Pd 3d<sub>5/2</sub>). La primera componente localizada en 338.16 eV (Pd 3d<sub>5/2</sub>), se atribuye a Pd(II) coordinado a la especie fosfinitiolato **PS**<sup>-</sup>, Pd(II)-**PS**, la cual proviene de la ruptura del enlace C<sub>arilo</sub>-S y C<sub>alquilo</sub>-S para **L1** y para **L2**, respectivamente. La segunda componente ubicada en 336.57 eV (Pd 3d<sub>5/2</sub>) se atribuye a Pd(II) coordinado a **S**<sup>2-</sup>. La tercera componente se atribuye a Pd(II) coordinado al tiolato **SR** correspondiente para cada ligante, el cual proviene de la ruptura del enlace C<sub>arilo</sub>-S; en el caso de **PdNPsL1** corresponde a Pd(II) coordinado al feniltiolato **SPh** (337.65 eV, Pd 3d<sub>5/2</sub>); mientras que para **PdNPsL2** a Pd(II) coordinado al deciltiolato **SC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>** (337.55 eV, Pd 3d<sub>5/2</sub>). La cuarta componente corresponde a nanopartículas de paladio con estado de oxidación cero, dicha componente tiene mayor contribución que las de Pd(II), dado que la ruptura de los ligantes fue parcial (28 %) y a que en la síntesis de las nanopartículas la relación Pd:L fue de 1:0.2, por lo tanto la mayoría del paladio presenta estado de oxidación cero. En esta zona, se propone que están coordinados los ligantes tioéter-fosfina, ya que las energías de enlace en el espectro de Pd 3d, de los compuestos de Pd(II) que contienen a estos ligantes, [PdCl<sub>2</sub>**L1**]<sup>31</sup> y [PdCl<sub>2</sub>**L2**],<sup>28</sup> no concuerdan con el análisis de deconvolución realizado. Además, el fragmento **PPh<sub>3</sub>**, el cual fue evidenciado previamente, también debería encontrarse en esta zona; esto de acuerdo con lo reportado para Pd(0)-**PPh<sub>3</sub>** en [Pd(**PPh<sub>3</sub>**)<sub>4</sub>] (BE = 335.3 eV, Pd 3d<sub>5/2</sub>).<sup>32</sup> Por lo tanto, la zona de Pd(0) corresponde a las nanopartículas de paladio con estado de oxidación cero que contienen a los ligantes tioéter-fosfina y al fragmento **PPh<sub>3</sub>**, lo que es consistente con lo evidenciado en los experimentos de desplazamientos de estabilizantes realizados en la sección 5.1.1.

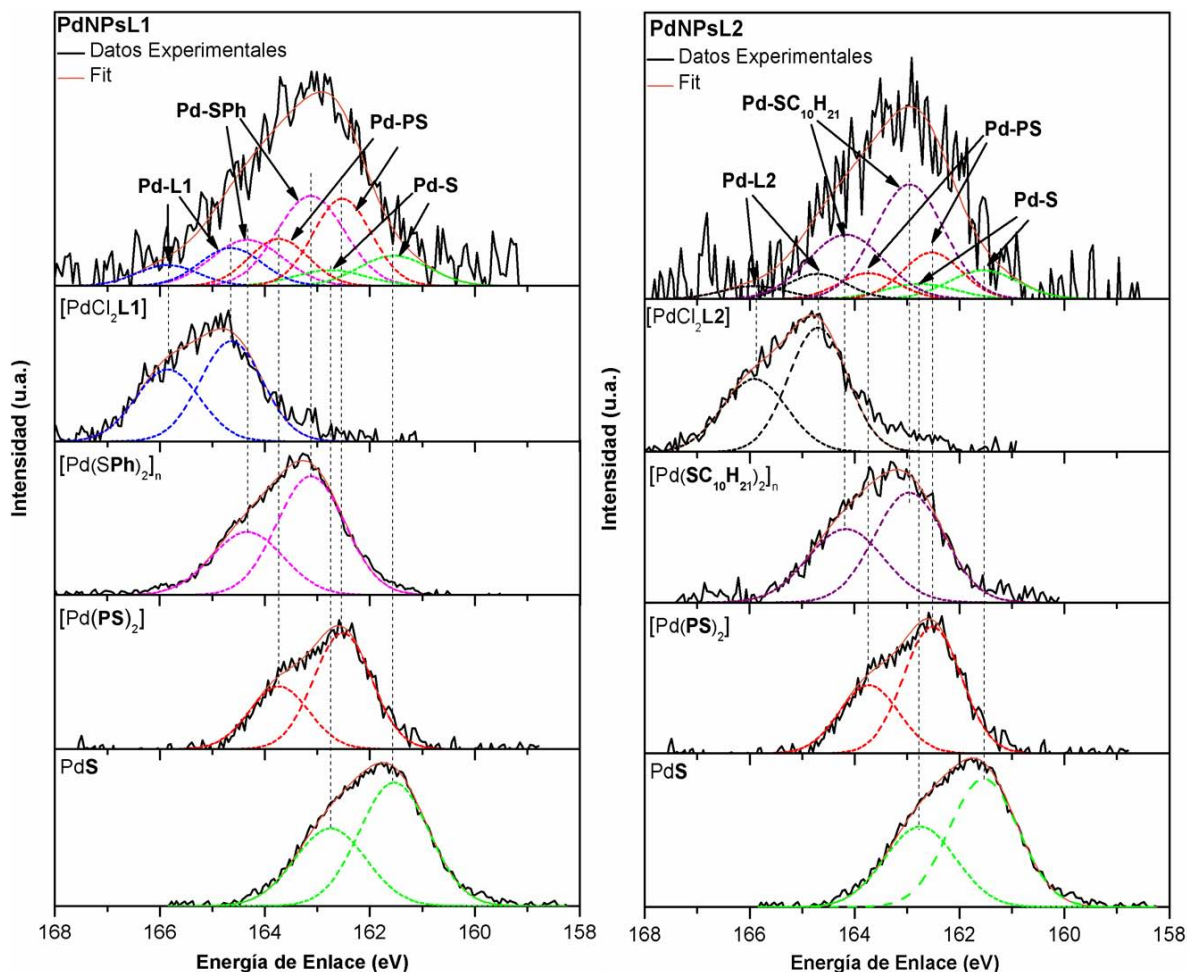
En la tabla 5.2 se resumen las energías de enlace para cada componente asignada de los sistemas **PdNPsL1** y **PdNPsL2**.

**Tabla 5.2.** Energías de enlace determinadas por XPS para el orbital 3d del Pd.

Asignación	<b>PdNPsL1</b>		<b>PdNPsL2</b>	
	Pd 3d (BE, eV) <sup>a</sup>		Pd 3d (BE, eV) <sup>a</sup>	
	5/2	3/2	5/2	3/2
Pd(0); Pd(0)- <b>L</b> ;	335.76	341.05	335.76	341.05
Pd(0)- <b>PPh<sub>3</sub></b> <sup>b</sup>	335.3	340.6	335.3	340.6
Pd(II)- <b>PS</b>	338.16	343.44	338.16	343.44
Pd(II)- <b>RS</b> <sup>-</sup>	337.65	342.93	337.55	342.83
<b>PdS</b>	336.57	341.85	336.57	341.85

<sup>a</sup> Posiciones de la energía de enlace de los espectros XPS en **PdNPsL1** y **PdNPsL2** del orbital 3d de Pd. La incertidumbre estimada para la BE es del 5 %.<sup>b</sup> Tomado de la referencia [32].

En la figura 5.13 se muestran los espectros de XPS de alta resolución del orbital 2p del azufre correspondientes para los sistemas **PdNPsL**. El análisis de deconvolución mostró cuatro componentes y para la identificación de cada una de estas, se emplearon los compuestos de referencia que contienen a las especies de azufre determinadas: [Pd(**SPh**)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>,<sup>27</sup> [Pd(**SC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>**)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>,<sup>28</sup> [Pd(**PS**)<sub>2</sub>],<sup>23</sup> [PdCl<sub>2</sub>**L1**],<sup>31</sup> [PdCl<sub>2</sub>**L2**]<sup>28</sup> y Pd**S**. En ambos sistemas, **PdNPsL1** y **PdNPsL2**, la energía de enlace de la primera componente corresponde al ligante tioéter-fosfina; para **PdNPsL1**, **L1** está en 164.64 eV (S 2p<sub>3/2</sub>), y para **PdNPsL2**, **L2** está en 164.70 eV (S 2p<sub>3/2</sub>). La segunda y tercera componente pertenecen a dos especies tiolato diferentes. Una de ellas común en ambos sistemas, y corresponde al fosfotiolato, **PS**<sup>-</sup>, (162.52 eV, S 2p<sub>3/2</sub>). La otra especie tiolato es diferente para cada sistema; para **PdNPsL1** corresponde al feniltiolato, **SPh** (163.12 eV, S 2p<sub>3/2</sub>), mientras que para **PdNPsL2** pertenece al deciltiolato **SC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>** (162.95 eV, S 2p<sub>3/2</sub>). La cuarta componente de azufre, tanto para **PdNPsL1** como para **PdNPsL2**, corresponde a la especie sulfuro, **S**<sup>2-</sup> (161.54 eV, S 2p<sub>3/2</sub>). Los valores de las energías de enlace determinados son consistentes con los reportados en la literatura para este tipo de especies azufradas.<sup>33</sup>



**Figura 5.13.** Espectros de XPS de alta resolución para el orbital 2p del S para **PdNPsL1** (izquierda) y para **PdNPsL2** (derecha) con sus respectivos compuestos de referencia.

La asignación de las componentes en el orbital 2p del azufre corrobora la presencia de los ligantes tioéter-fosfina sobre las nanopartículas de paladio.

En la tabla 5.3 se resumen las energías de enlace para cada componente en los sistemas **PdNPsL1** y **PdNPsL2**.

**Tabla 5.3.** Energías de enlace determinadas por XPS en el orbital 2p de S.

Asignación	<b>PdNPsL1</b>		<b>PdNPsL2</b>	
	S 2p (BE, eV) <sup>a</sup>		S 2p (BE, eV) <sup>a</sup>	
	3/2	1/2	3/2	1/2
<b>L</b>	164.64	165.85	164.70	165.91
Tiolato <b>PS</b> <sup>-</sup>	162.52	163.73	162.52	163.73
Tiolato <b>R-S</b> <sup>-</sup>	163.12	164.33	162.95	164.16
<b>PdS</b>	161.54	162.75	161.54	162.75

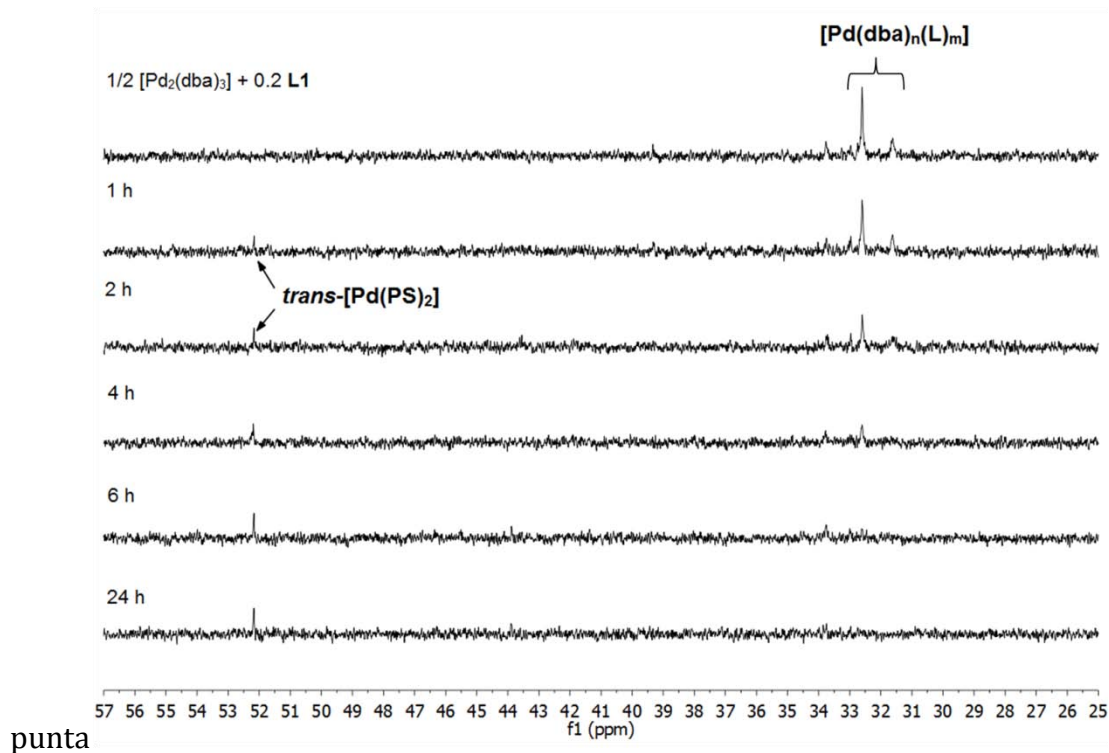
<sup>a</sup> Posiciones de la energía de enlace de los espectros XPS en **PdNPsL1** y **PdNPsL2** del orbital 2p del S. La incertidumbre estimada para es del 5 %.

De acuerdo al conjunto de estudios realizados, el análisis de GC-MS después de la síntesis de los sistemas **PdNPsL**, el seguimiento por RMN <sup>31</sup>P durante la formación de **PdNPsL**, las reacciones de desplazamiento de estabilizantes y el estudio por XPS a las **PdNPsL** se determinó la presencia de las especies tiolato (**PS**<sup>-</sup>, **SPh**<sup>-</sup>, **SC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>**), sulfuro (**S<sup>2-</sup>**), **PPh<sub>3</sub>** y de los ligantes tioéter-fosfina.

## 5.6. Determinación de la naturaleza de las especies responsables de la ruptura de los enlaces carbono-heteroátomo

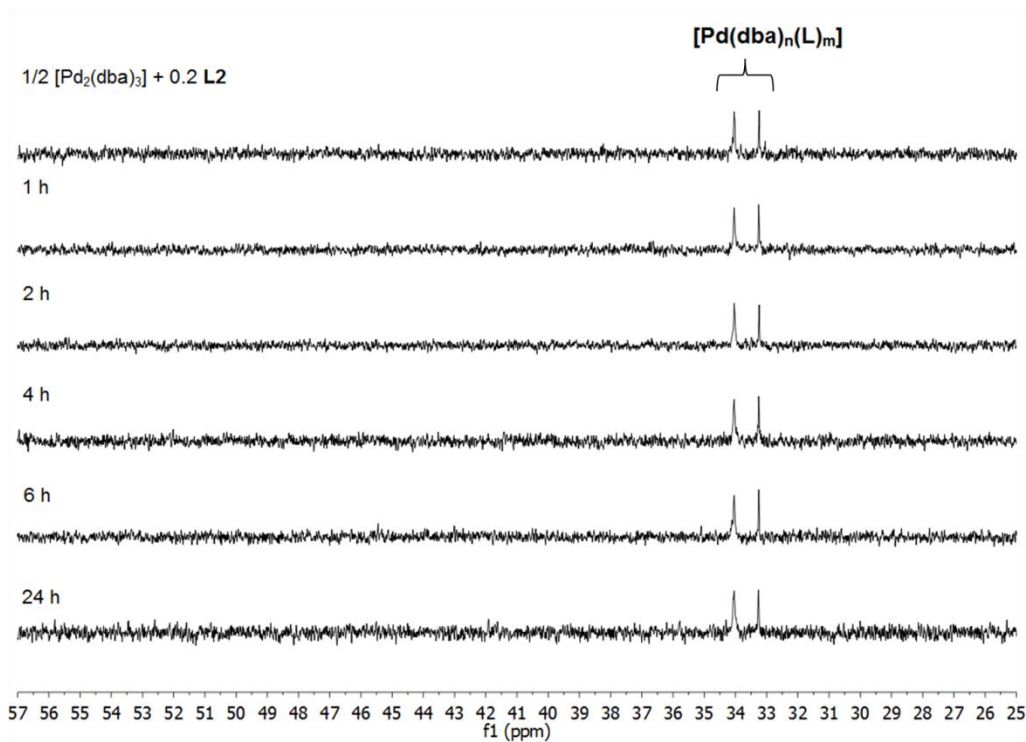
Con el propósito de determinar la naturaleza de las especies de paladio responsables de la activación de los enlaces carbono-heteroátomo, se llevaron a cabo experimentos de reactividad entre especies moleculares y superficie de paladio con los ligantes tioéter-fosfina. El análisis por RMN <sup>31</sup>P realizado a la reacción entre [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] y los ligantes tioéter-fosfina (Pd:L = 1:0.2) en ausencia de hidrógeno, mostró la formación de las especies de paladio(0) coordinadas a los ligantes tioéter-fosfina del tipo [Pd(dba)<sub>n</sub>(L)<sub>m</sub>] (señales entre 31 y 34 ppm). En las figuras 5.14 y 5.15 se muestra el seguimiento realizado para cada sistema **PdNPsL**. La disolución que contenía a los

compuestos con **L1** se oscureció, cambiando de un color púrpura a negra, acompañada de la desaparición de las señales iniciales en RMN  $^{31}\text{P}$ . Después de cuatro horas apareció una nueva señal en 52 ppm, indicando la formación del compuesto de Pd(II) *trans*-[Pd(PS) $_2$ ],<sup>23</sup> estando de acuerdo con la detección de benceno por GC-MS (Anexo A30).



**Figura 5.14.** Seguimiento por RMN  $^{31}\text{P}$  durante la reacción entre  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  y **L1** en ausencia de  $\text{H}_2$ .

En contraste, el seguimiento por RMN  $^{31}\text{P}$  realizado a la reacción entre  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  y el ligante **L2** (Figura 5.15) no mostró ningún cambio en las señales atribuidas a  $[\text{Pd}(\text{dba})_n(\text{L})_m]$  después de 24 horas. Estos resultados en ausencia de hidrógeno molecular, indicaron que solo el sistema Pd/**L1** conduce a la formación de nanopartículas, lo cual también sugiere que la activación del enlace C-S es inducida por este tipo de especies.



**Figura 5.15.** Seguimiento por RMN  $^{31}\text{P}$  durante la reacción entre  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  y **L2** en ausencia de  $\text{H}_2$ .

Respecto a la reactividad en superficie, se seleccionó Pd/C como la superficie modelo, La reacción entre Pd/C y los ligantes tioéter-fosfina en THF a temperatura ambiente y 3 bar de  $\text{H}_2$ , condujo a la fragmentación de los ligantes tioéter-fosfina (7 %). El análisis por GC-MS de las fases orgánicas después de la reacción, mostró la formación de difeniltioéter y decilfeniltioéter para **L1** y para **L2** respectivamente; siendo estos productos el resultado de la ruptura del enlace C-P (2 %). También se detectó benceno y decano correspondientes a la activación de los enlaces  $\text{C}_{\text{arilo}}\text{-S}$  y  $\text{C}_{\text{alquilo}}\text{-S}$ , para **L1** y **L2** respectivamente, en un porcentaje del 5 % (Anexos 31 y 32). Los resultados obtenidos con Pd/C concuerdan con lo observado con el sistema Pd/**L1**, respecto a que entidades heterogéneas son las posibles especies responsables de la ruptura de los enlaces carbono-heteroátomo. Sin embargo, los sistemas nanoparticulados son más activos en estas reacciones.

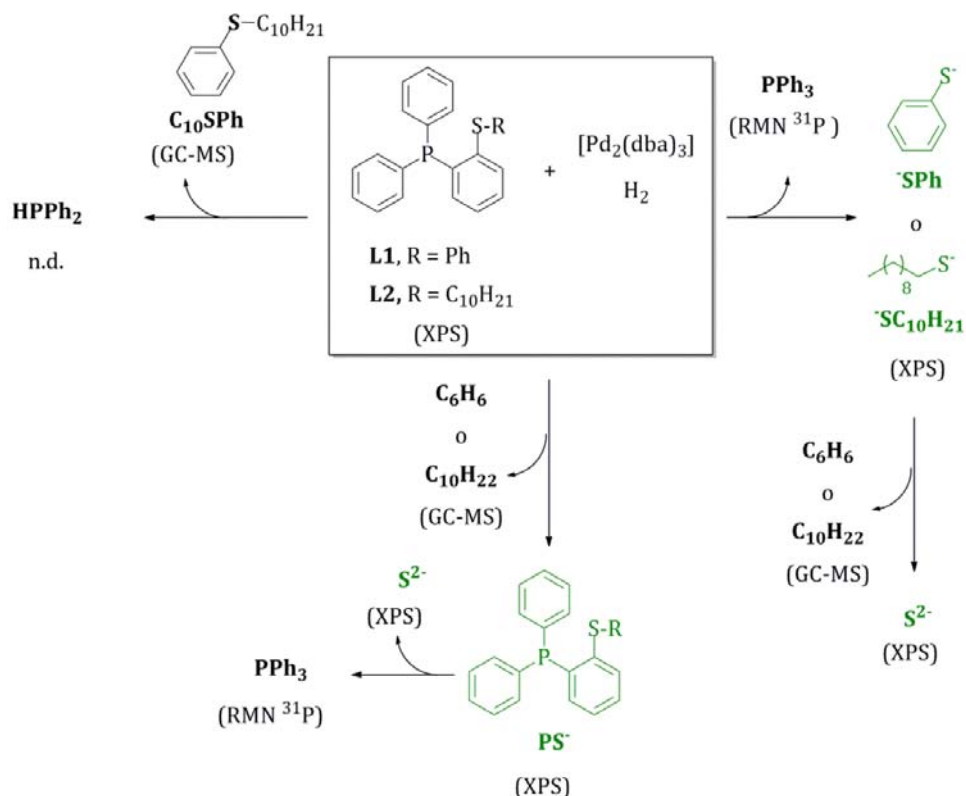
## 5.7. Conclusiones

El ligante tioéter-fosfina **L1** es un buen estabilizante de las nanopartículas de paladio, generando partículas pequeñas ( $1.6 \pm 0.5$  nm) y dispersas en comparación con los ligantes **L2** y **L3**. Esto demuestra que el sustituyente en el átomo de azufre produce un gran efecto en la estabilización de las nanopartículas, siendo el grupo fenilo a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  con la superficie metálica lo que favorece una mejor estabilización.

Durante la síntesis de las nanopartículas de paladio, los ligantes tioéter-fosfina sufrieron fragmentación parcial a través de la ruptura de los enlaces C-S y C-P. Mediante el conjunto de estudios realizados: análisis de GC-MS después de la formación de las NPs; seguimiento por RMN  $^{31}\text{P}$  durante la formación de los sistemas **PdNPsL**; reacciones de desplazamiento de los estabilizantes y análisis por XPS de **PdNPsL** se evidenció la presencia de los fragmentos hidrocarbonados de los ligantes tioéter-fosfina así como la presencia de estos ligantes y sus fragmentos tiolatos, sulfuro y fosfina sobre la superficie metálica. De acuerdo a estos análisis se propone una ruta de fragmentación para los ligantes tioéter-fosfina **L1** y **L2** durante la síntesis de las nanopartículas de paladio (Esquema 5.2).

De acuerdo a la ruta de fragmentación propuesta para los ligantes tioéter-fosfina, el fragmento **HPPH<sub>2</sub>** debe estar coordinado a la superficie metálica a pesar de que no fue determinado por XPS. Este fragmento debe formarse por la ruptura del enlace C-P para **L2** en **PdNPsL2**, ya que se detecta el decilfeniltioéter por GC-MS.





**Esquema 5.2.** Fragmentación parcial de los ligantes tioéter-fosfina promovida por paladio. En verde se indican las especies coordinadas a la superficie de las PdNPs.

Las especies responsables de la ruptura de los enlaces carbono-heteroátomo son entidades heterogéneas que se forman durante la síntesis de **PdNPsL** en THF, la cuales son más reactivas en este tipo de activación que materiales heterogéneos como Pd/C.

## Referencias bibliográficas

- (a) A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757. (b) *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications* (Eds. D. L. Feldheim, C. A. Foss, Jr.), Marcel Dekker, New York, **2002**. (c) D. Astruc, F. Lu, J. Ruiz Aranzaes, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852.
- (a) M. J. -L Tschan, O. Diebolt, P. W. N. M. van Leewen, *Top. Catal.* **2014**, *57*, 1054. (b) P. Lara, K. Philippot, B. Chaudret, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 28.

3. (a) I. Favier, S. Massou, E. Teuma, K. Philippot, B. Chaudret, M. Gómez, *Chem. Commun.* **2008**, 3296. (b) I. Favier, P. Lavedan, S. Massou, E. Teuma, K. Philippot, B. Chaudret, M. Gómez, *Top. Catal.* **2013**, *56*, 1253. (c) P. Lara, K. Philippot, B. Chaudret, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 28.
4. (a) *Nanocatalysis* (Ed. U. Heiz, U. Landman) Springer, Berlin, **2007**. (b) *Nanoparticles and catalysis* (Ed. D. Astruc) Wiley-VCH, Weinheim, **2008**. (c) *Nanomaterials in Catalysis* (Eds. K. Philippot, P. Serp) Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
5. (a) D. A. Vicic, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10855. (b) D. A. Vicic, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7606. (c) D. Buccella, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8617. (d) M. R. Grochowski, T. Li, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12412.
6. (a) C. A. Bradley, L. F. Veiros, P. J. Chirik, *Organometallics* **2007**, *26*, 3191. (b) T. Schaub, M. Backes, O. Plietzsch, U. Radius, *Dalton Trans.* **2009**, 7071. (c) S. Kundu, B. E. R. Snyder, A. P. Walsh, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *Polyhedron* **2013**, *58*, 99.
7. F. Pan, H. Wnag, P. -X. Shen, J. Zhao, Z. J. Shi, *Chem.Sci.* **2013**, *4*, 1573.
8. L. Wang, W. He, Z. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 599.
9. H. -M. Wang, E. Iglesia, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1166.
10. J. V. Lauritsen, M. Nyberg, J. K. Norskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, *J. Catal.* **2004**, *224*, 94.
11. S. M. Kane, J. L. Gland, *Surf. Sci.* **2000**, *468*, 101.
12. J. Noh, E. Ito, M. Hara, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *342*, 513.
13. D. Mott, J. Yin, M. Engelhard, R. Loukrakpam, P. Chang, G. Miller, I.-T. Bae, N. C. Das, C. Wang, J. Luo, C.-J. Zhong, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 261.
14. G. Corthey, A. A. Rubert, A. L. Picone, G. Casillas, L. J. Giovanetti, J. M. Ramallo-López, E. Zelaya, G. A. Benitez, F. G. Requejo, M. J. Yacamán, R. C. Salvarezza, M. H. Fonticelli, *J. Phys. Chem. C.* **2012**, *116*, 9830.
15. J. -H. Chen, M. -F. Tai, K. -M. Chi, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 296.
16. P. K. Khama, K. -W. Jun, K. B. Hong, J. -O. Baeg, G. K. Mehrotra, *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *92*, 54.
17. I. Amor, M. E. García, M. A. Ruiz, D. Sáez, H. Hamidov, J. C. Jeffery, *Organometallics* **2006**, *25*, 4857.
18. (a) M. J. -L. Tschan, F. Cherioux, L. Karmazin-Brelot, G. Suess-Fink, *Organometallics* **2005**, *24*, 1974. (b) S. Kandala, C. Hammons, W. H. Watson, X. Wang, M. G. Richmond, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 1620. (c) X. Tan, B. Li, S. Xu, H. Song, B. Wang, *Organometallics* **2011**, *30*, 2308.
19. (a) S. E. Kabir, Md. A. Miah, N. C. Nitai, G. M. G. Hussain, K. I. Hardcastle, E. Nordlander, E. Rosengberg, *Organometallics* **2005**, *24*, 3315. (b) W. -Y. Yeh, K. -Y. Tsai, *Organometallics* **2010**, *29*, 604.
20. Md. N. Uddin, M. A. Mottalib, N. Begum, S. Ghosh, A. K. Raha, D. T. Haworth, *Organometallics* **2009**, *28*, 1514.
21. (a) C. Amatore, A. Fuxa, A. Jutand, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1474. (b) C. Amatore, G. Broecker, A. Jutand, F. Khalil, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5176.
22. O. I. Elizalde en *Estudio de especies Pd/fosfinotioéter en medio orgánico y líquido iónico involucradas en la reacción de acoplamiento C-C tipo Heck*, Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F, **2014**.
23. J. Real, E. Prat, A. Polo, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniella, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 221.
24. G. O. Spessard, G. L. Miessler, en *Organometallic Chemistry*, Prentice-Hall, New Jersey, **1997**, Pág. 161.
25. (a) A. F. Carley, en *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Eds. K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilshner, E. J. Kramer, S. Mahajan, P. Veyssière), Elsevier, Oxford, **2001**. 8991.

- 
- (b) C. C. Chusuei, D. W. Goodman, en *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (Ed: R. A. Meyers), Academic Press, New York, **2003**, 921.
26. A. P. Umpierre, G. Machado, G. H. Fecher, J. Morais, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1404.
27. F. G. Mann, D. Purdie, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1549.
28. A. M. López-Vinasco, I. Favier, C. Pradel, L. Huerta, I. Guerrero-Ríos, E. Teuma, M. Gómez, E. Martin *Dalton Transactions*, **2014**, *43*, 9038.
29. (a) M. C. Militello, S. J. Simko, *Surf. Sci. Spectra* **1994**, *3*, 387. (b) C. D. Wagner, A. V. Naumking, A. Kraut-Vass, J. W. Allis, *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standar Reference Database 20*, V. 4.1 (Web version) <http://srdata.nist.gov/xps/>, (Marzo **2015**).
30. (a) S. V. Vasilyeva, M. A. Vorotyntsev, I. Bezverkhyy, E. Lesniewska, O. Heintz, R. Chassagnon, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19878. (b) K. M. Des hmukh, Z. S. Qureshi, K. D. Bhatte, K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva-Rao, B. M. Bhanage, *New. J. Chem.* **2011**, *35*, 2747. (c) L. Li, J. Wang, T. Wu, R. Wang, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7842.
31. I. Tello-López en *Nuevas Fosfinas Hemilábiles y sus Complejos de Pd, Pt y Rh para la Carbonilación Selectiva de Olefinas*, Tesis de Doctorado, Universitat Autònoma de Barcelona, **2010**.
32. X. Feng, Z. Zhao, F. Yang, T. Jin, Y. Ma, M. Bao, *J. Organometal. Chem.* **2011**, *696*, 1479.
33. D. Nilsson, S. Watcharinyanon, M. Eng, L. Li, E. Moons, L. S. O. Johansson, M. Zharnikov, A. Shaporenko, B. Albinsson, J. Martensson, *Langmuir* **2007**, *23*, 6170.

---

## Capítulo 6

# Nanopartículas de paladio estabilizadas por ligantes tioéter-fosfina en líquido iónico y su aplicación en procesos catalíticos multietapas

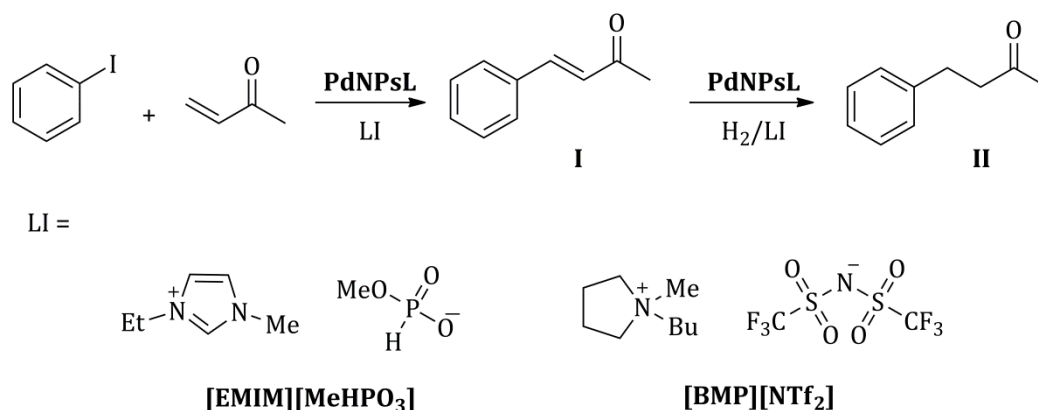
---

### 6.1. Introducción

Debido al carácter dual homogéneo-heterogéneo que presentan las nanopartículas de metales de transición y a su gran fracción de átomos en superficie, éstas han sido ampliamente usadas para transformaciones catalíticas,<sup>1</sup> siendo de gran importancia tener control sobre su composición, tamaño, forma y dispersión.<sup>2</sup> Como se mencionó en el capítulo anterior, se emplean agentes estabilizantes tales como ligantes orgánicos.<sup>3</sup> Los átomos donadores de los ligantes orgánicos se coordinan a la superficie metálica siendo capaces de estabilizar a las nanopartículas pero también de modificar las propiedades catalíticas de éstas.<sup>3</sup> También se han empleado líquidos iónicos<sup>4</sup> que además de ser capaces de estabilizar a MNPs a través de la formación de agregados supramoleculares entre sus cationes y aniones, para el caso de los LIs imidazolios,<sup>5</sup> representan una alternativa verde como medios de reacción en procesos catalíticos porque permiten la fácil separación de los productos y el posible reciclaje del sistema catalítico.<sup>6</sup> Teniendo en cuenta lo anterior, se han preparado diversos sistemas nanoparticulados con y sin ligantes estabilizantes en líquidos iónicos que se han aplicado como catalizadores principalmente en reacciones

de hidrogenación<sup>7</sup> y de acoplamiento C-C.<sup>8</sup> Se ha empleado fenantrolina,<sup>9</sup> bipyridinas,<sup>10</sup> piridinas,<sup>11</sup> y aminas<sup>12</sup> como ligantes estabilizantes de MNPs en líquidos iónicos. Por ejemplo, nanopartículas de paladio estabilizadas por fenantrolina en el líquido iónico [BMIM][PF<sub>6</sub>], mostraron ser muy activas y selectivas en la hidrogenación de ciclohexeno, 1-hexeno y 1,3-ciclohexadieno, recuperándose el sistema nanoparticulado al finalizar la reacción catalítica;<sup>9</sup> mientras que, nanopartículas de paladio sin ligante en el mismo líquido iónico tendieron a la aglomeración después de la reacción de hidrogenación de 1,3-butadieno.<sup>13</sup> Así mismo, con nanopartículas de rodio (RhNPs) estabilizadas por bipyridina preparadas en [BMIM][PF<sub>6</sub>] se observó que el ligante no tiene una influencia significativa en la estabilización de las nanopartículas pero sí en la reactividad de éstas, mostrando una disminución en la selectividad hacia la hidrogenación de arenos en comparación a RhNPs sin bipyridina en el mismo líquido iónico.<sup>14</sup> De acuerdo a estos ejemplos, se observa que los ligantes afectan la reactividad de las nanopartículas reflejándose en sus propiedades catalíticas. Las nanopartículas de metales de transición en líquidos iónicos también pueden ser aplicadas como catalizadores en procesos multietapas, los cuales son estrategias sustentables para la síntesis de compuestos de interés industrial. Estos procesos pueden ser secuenciales o tándem dependiendo de las condiciones de reacción con las que sea llevado a cabo el proceso.<sup>15</sup>

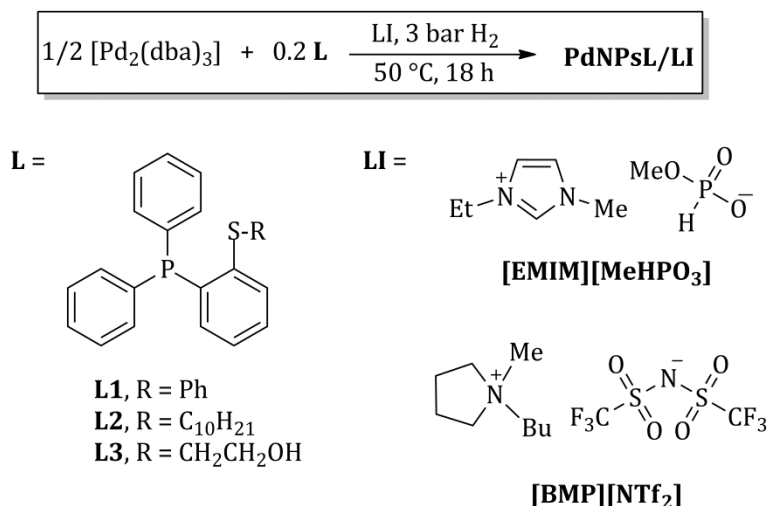
De acuerdo a lo anterior, con el propósito de conocer la influencia de los ligantes tioéter-fosfina y del líquido iónico imidazolio [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] en la estabilización de nanopartículas de paladio y así como en sus propiedades catalíticas, en este capítulo se describe la síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio estabilizadas por ligantes tioéter-fosfina e inmovilizadas en el líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] y con fines comparativos en líquido iónico [BMP][NTf<sub>2</sub>], así como su evaluación catalítica en la reacción de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki y en la reducción de C=C para implementar un proceso multietapas para la obtención de fenilbutanonas, compuestos base para la producción de fragancias (Esquema 6.1).



**Esquema 6.1.** Proceso multietapas acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/reducción de C=C.

## 6.2. Síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio estabilizadas por los ligantes tioéter-fosfina L1, L2 y L3

Las nanopartículas de paladio estabilizadas por los ligantes tioéter-fosfina e inmovilizadas en líquido iónico, **PdNPsL/LI**, se prepararon bajo la metodología de descomposición de precursores organometálicos a partir del compuesto [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>], usando como atmósfera reductora hidrógeno (3 bar), una temperatura de 50 °C y en presencia del ligante tioéter-fosfina correspondiente (relación Pd:L = 1:0.2). Para que la descomposición de [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] en líquidos iónicos ([EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] y [BBMP][NTf<sub>2</sub>]), proceda correctamente, la temperatura se debe elevar con el propósito de aumentar la solubilidad de hidrógeno en el líquido iónico. La formación de las **PdNPsL** ocurre por la reducción del ligante dba, dejando a los átomos “desnudos” para iniciar el proceso de nucleación y crecimiento de las partículas. En el esquema 6.2 se presenta la síntesis de las nanopartículas de paladio estabilizadas por ligantes tioéter-fosfina en líquido iónico.



**Esquema 6.2.** Síntesis de **PdNPsL** en líquido iónico.

Para conocer el efecto del sustituyente del átomo de azufre de los ligantes tioéter-fosfina y del líquido iónico en la estabilización de las nanopartículas de paladio, éstas fueron analizadas por microscopía electrónica de transmisión. De igual manera se analizaron por espectroscopia por rayos X por dispersión de energía (EDX) con el propósito de conocer la composición de los sistemas **PdNPsL/LI**. Al igual que las nanopartículas preparadas en THF, los ligantes tioéter-fosfina podrían interactuar con la superficie metálica a través de interacciones  $\sigma/\pi$  con los átomos donadores de fósforo y de azufre. Además en el caso de **L1**, éste podría interactuar con la superficie metálica mediante el grupo fenilo en el azufre a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$ , así como se mencionó en el capítulo anterior. Mientras que con **L2** podría tener lugar una estabilización adicional estérica, debida a su cadena hidrocarbonada larga; y con **L3** la función OH de su cadena etilénica podría interactuar con el líquido iónico y favorecer la estabilización de las nanopartículas de paladio en dicho medio.

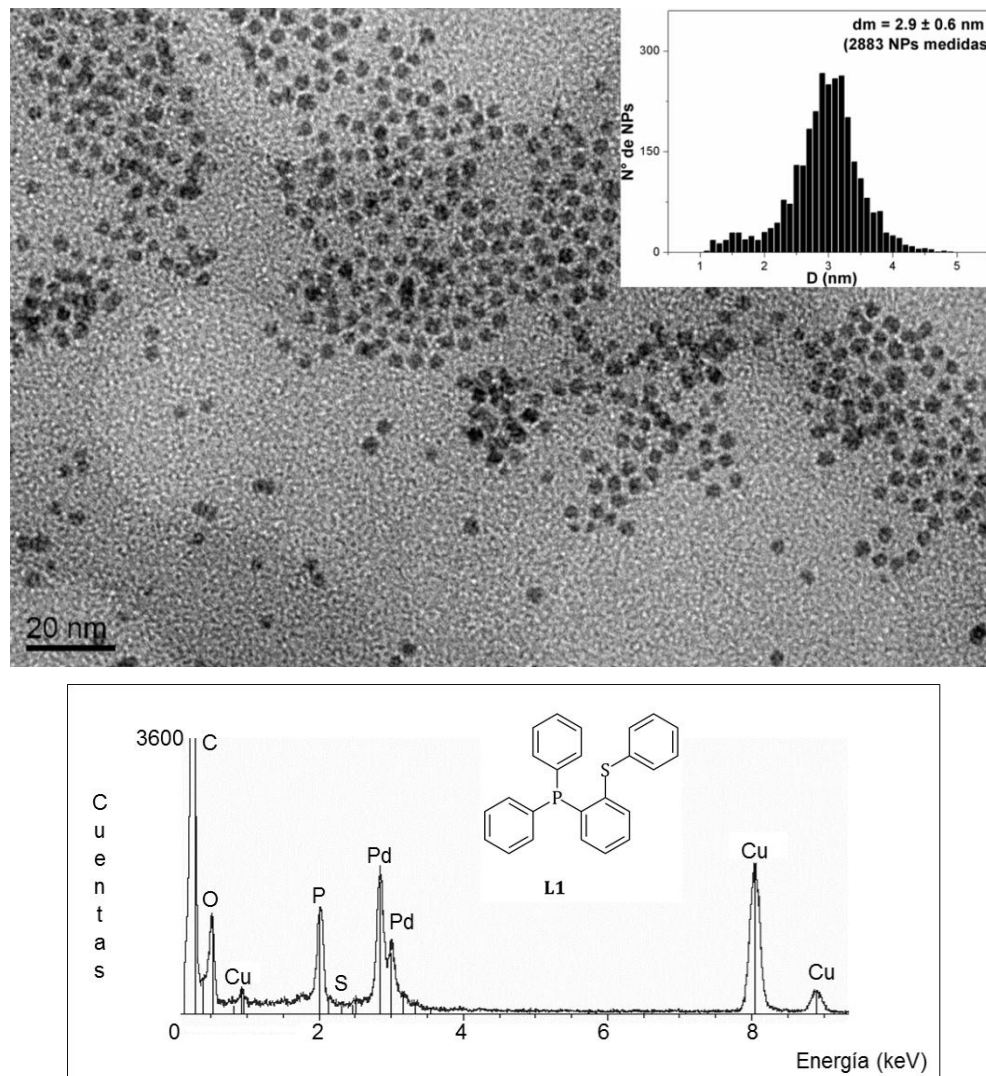
Por microscopía electrónica de transmisión de campo claro se determinó para los sistemas **PdNPsL/LI** su tamaño, forma y dispersión, observándose la influencia del

ligante y del líquido iónico en la estabilización de las nanopartículas. A continuación se detalla lo observado para cada sistema nanopartículado.

En la figura 6.1 se muestra un micrografía de TEM correspondiente para el sistema **PdNPsL1/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]**, su correspondiente histograma de distribución de tamaño y su espectro de EDX, evidenciando este último la presencia de paladio, fósforo, oxígeno y azufre correspondientes al ligante tioéter-fosfina y al líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]. En los anexos A33 a A37 se encuentran algunas micrografías de TEM correspondientes a los sistemas **PdNPsL/LI** y a **PdNPs/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]**.

El ligante **L1** proporcionó una buena estabilización a las nanopartículas de igual manera que en THF, obteniendo partículas dispersas con una tendencia esférica en su forma, una distribución de tamaño monomodal estrecha, un tamaño medio de  $2.9 \pm 0.6$  nm y ordenamientos en dos dimensiones (2D), los cuales pueden ser inducidos por las redes de los enlaces de hidrógeno<sup>16</sup> de los líquido iónicos imidazolios tal como ha sido reportado en la literatura. Por ejemplo, nanopartículas de platino preparadas en el líquido iónico [EMIM][BF<sub>4</sub>] presentaron ordenamientos 2D inducidos por el líquido iónico.<sup>17</sup> Así mismo, nanopartículas de oro en el líquido iónico [BMIM][PF<sub>6</sub>] también presentaron este tipo de ordenamientos.<sup>18</sup> Con el sistema **PdNPsL1** preparado en THF no se observan ordenamientos 2D, lo que sugiere que es el líquido iónico el responsables de éstos.

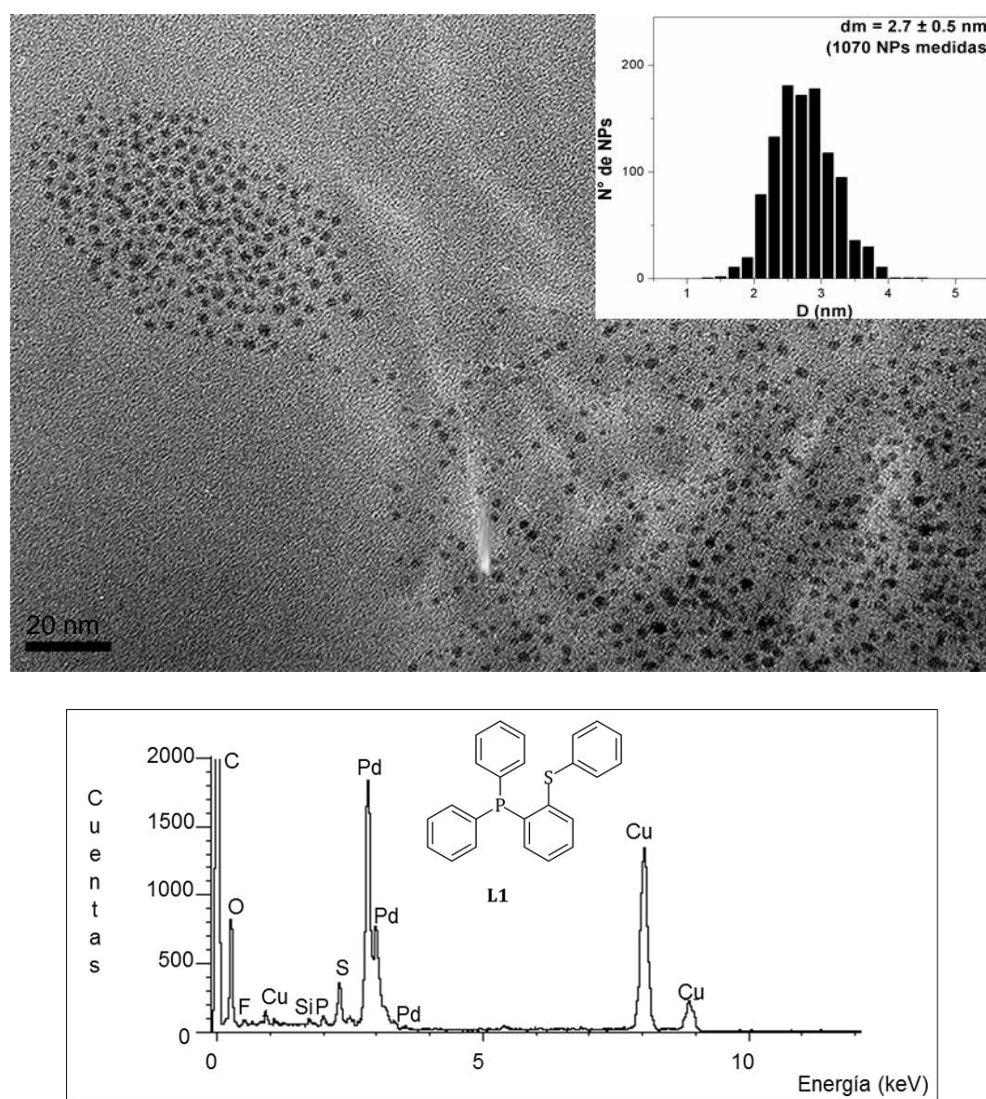




**Figura 6.1.** Micrografía de TEM para PdNPsL1/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] con su histograma de distribución de tamaño (arriba). Espectro de EDX (abajo).

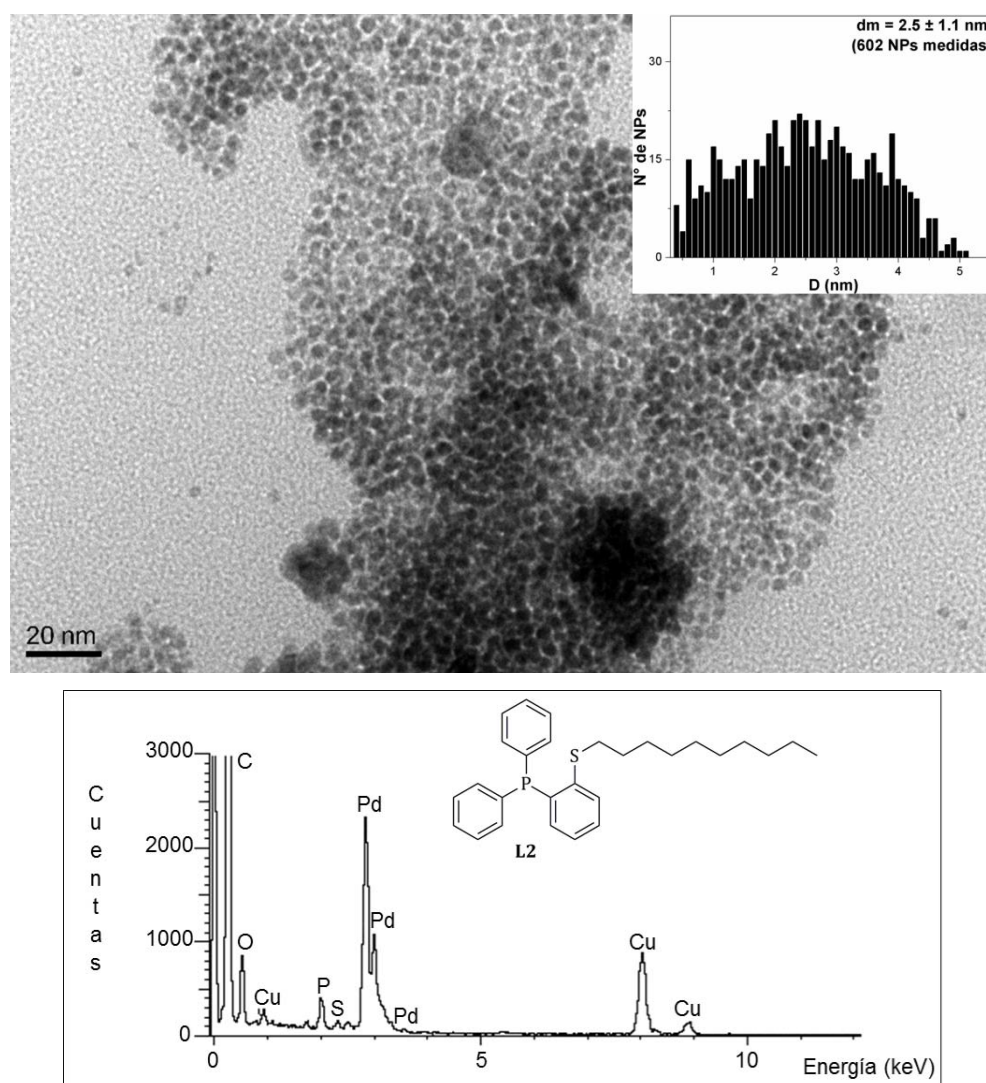
Las nanopartículas preparadas en el líquido iónico base pirrolidinio, [BMP][NTf<sub>2</sub>], estabilizadas por L1 presentaron una tendencia esférica en su forma, tamaños regulares, algunas zonas aglomeradas y un tamaño medio de  $2.7 \pm 0.5$  nm. Con este líquido iónico no se presentaron arreglos 2D, lo que apoya la propuesta que los líquidos iónicos base imidazolio son los que inducen este tipo de arreglos con

nanopartículas metálicas. En la figura 6.2, se presenta una micrografía de TEM correspondiente al sistema **PdNPsL1/[BMP][NTf<sub>2</sub>]** con su respectivo histograma de distribución de tamaño, el cual es monomodal y estrecho. También se muestra el espectro de EDX donde se observa la presencia de paladio, fósforo, azufre y flúor correspondiente tanto para el ligante **L1** y para el líquido iónico [BMP][NTf<sub>2</sub>].



**Figura 6.2.** Micrografía de TEM para **PdNPsL1/[BMP][NTf<sub>2</sub>]** con su histograma de distribución de tamaño (arriba.). Espectro de EDX (abajo).

En la figura 6.3 se muestra una micrografía de TEM, el histograma de distribución de tamaño y el espectro EDX correspondientes para el sistema PdNPsL2/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>].

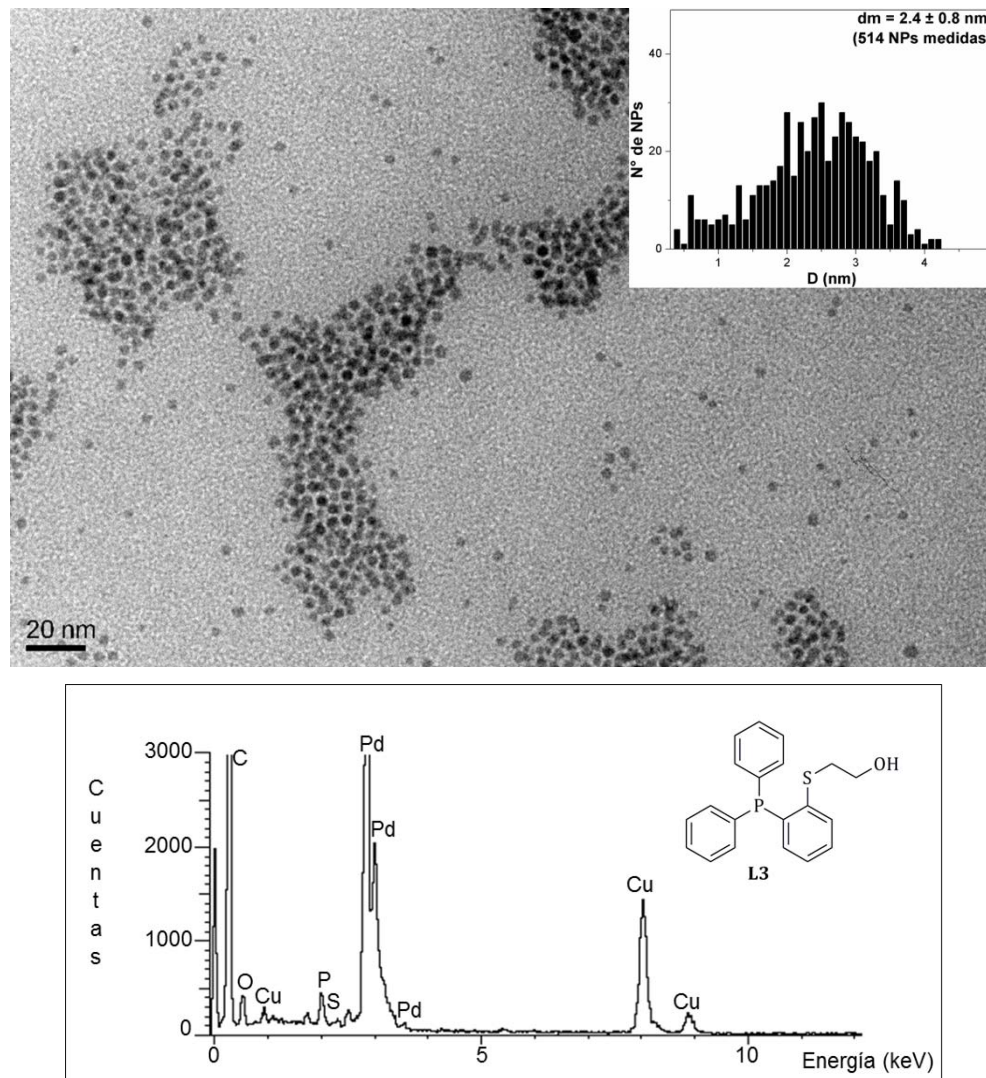


**Figura 6.3.** Micrografía de TEM para PdNPsL2/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] con su histograma de distribución de tamaño (arriba.). Espectro de EDX (abajo).

Las nanopartículas estabilizadas por el ligante **L2** presentaron una tendencia esférica en su forma, zonas aglomeradas, tamaños irregulares, un tamaño medio de  $2.5 \pm 1.1$  nm y un histograma de distribución de tamaño monomodal muy ancho. El espectro de EDX muestra la presencia de paladio, fósforo, oxígeno y azufre correspondiente al líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] y al ligante tioéter-fosfina.

De acuerdo al análisis de TEM para **PdNPsL2/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]**, este sistema presentó una mejor dispersión que el sistema **PdNPsL2** preparado en THF, mostrando el efecto del líquido iónico en la estabilización de las nanopartículas. Sin embargo, el ligante **L2** nuevamente mostró ser un estabilizante pobre de las nanopartículas de paladio en comparación con el ligante **L1**.

En la figura 6.4, se muestra una micrografía de TEM correspondiente para el sistema **PdNPsL3/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]**, su histograma de distribución de tamaño el cual es monomodal y ancho, y su espectro EDX. En la micrografía de TEM se puede observar la estabilización de las nanopartículas de paladio dada por el ligante **L3**, presentando partículas con una buena dispersión en comparación a las preparadas en THF donde se obtuvieron aglomerados. En líquido iónico, los tamaños fueron regulares y exhibieron una tendencia esférica en su forma, presentando un tamaño medio de  $2.4 \pm 0.8$  nm. También se observaron algunas zonas aglomeradas y en otras arreglos 2D, al igual que con el sistema **PdNPsL1/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]**. Estos arreglos 2D son posiblemente inducidos por el líquido iónico y la función OH del ligante **L3** a través de redes de hidrógeno.<sup>16</sup> El espectro de EDX, evidenció la presencia de paladio, fósforo, oxígeno y azufre correspondientes al líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] y al ligante **L3**.

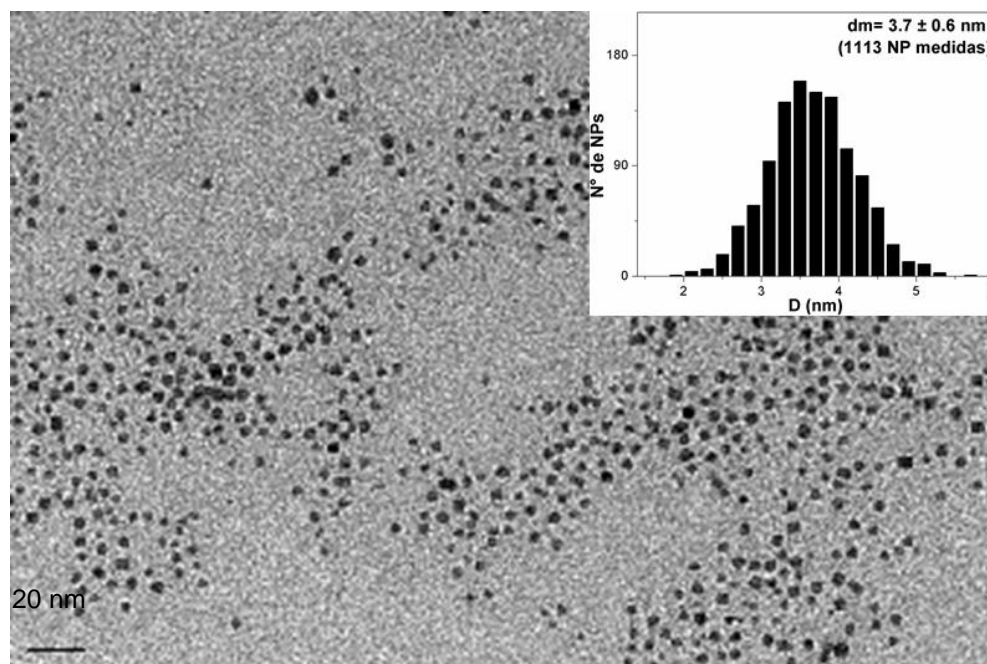


**Figura 6.4.** Micrografía de TEM para PdNPsL3/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] con su histograma de distribución de tamaño (arriba.). Espectro de EDX (abajo).

De acuerdo a los resultados obtenidos para los sistemas PdNPsL/LI, el ligante L1 mostró nuevamente ser mejor estabilizante de las nanopartículas de paladio respecto a los ligantes L2 y L3, lo que confirma que las interacciones  $\pi$  de los anillos aromáticos con la superficie metálica es un factor determinante en la estabilización de las

nanopartículas. Además, se demostró el efecto del líquido iónico en la estabilización de nanopartículas de paladio, induciendo partículas con mejor dispersión y tamaños regulares con los tres ligantes tioéter-fosfina en comparación a las preparadas en THF.

Por otro lado, con el propósito de conocer el efecto de los ligantes tioéter-fosfina sobre la forma, tamaño y dispersión de las partículas se prepararon PdNPs en el líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] sin ligante estabilizante. En la figura 6.5 se muestra una micrografía de TEM correspondiente al sistema **PdNPs/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]** y su histograma de distribución de tamaño.



**Figura 6.5.** Micrografía de TEM para **PdNPs/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]** con su histograma de distribución de tamaño.

El sistema **PdNPs/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]** presentó nanopartículas dispersas aunque con algunas zonas aglomeradas con una tendencia esférica en la forma de las partículas,

tamaños regulares, una distribución de tamaño monomodal estrecha y un ordenamiento 2D debido al líquido iónico. El tamaño medio fue de  $3.7 \pm 0.6$  nm, siendo mayor al de las nanopartículas estabilizadas por los ligantes tioéter-fosfina, lo que sugiere que **L1**, **L2** y **L3** tienen un efecto positivo en el control del tamaño de las nanopartículas (Tabla 6.1).

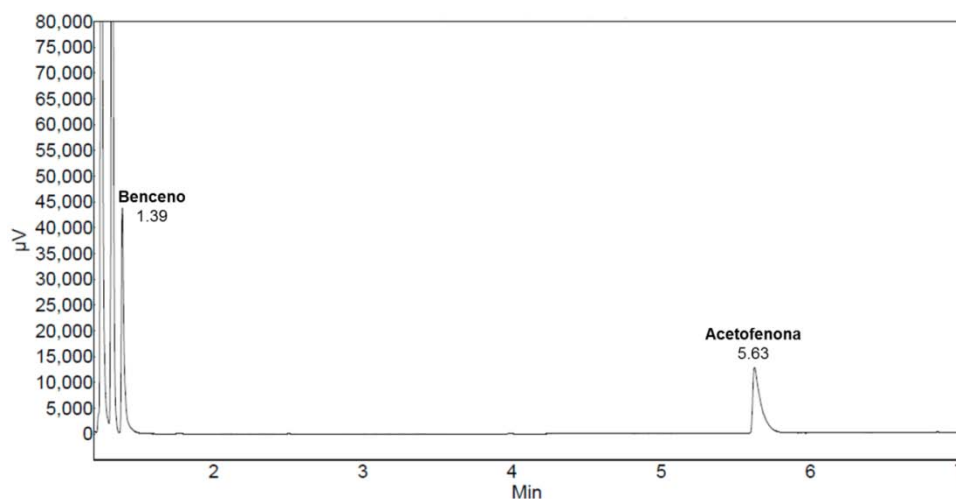
**Tabla 6.1.** Comparación de diámetros medios entre PdNPs preparadas en líquido iónico.

Sistema	Dm(nm)
PdNPsL1/[EMIM][MeHPO <sub>3</sub> ]	$2.9 \pm 0.6$ nm
PdNPsL1/[BMP][NTf <sub>2</sub> ]	$2.7 \pm 0.5$ nm
PdNPsL2/[EMIM][MeHPO <sub>3</sub> ]	$2.5 \pm 1.1$ nm
PdNPsL3/[EMIM][MeHPO <sub>3</sub> ]	$2.4 \pm 0.8$ nm
PdNPs/[EMIM][MeHPO <sub>3</sub> ]	$3.7 \pm 0.6$ nm

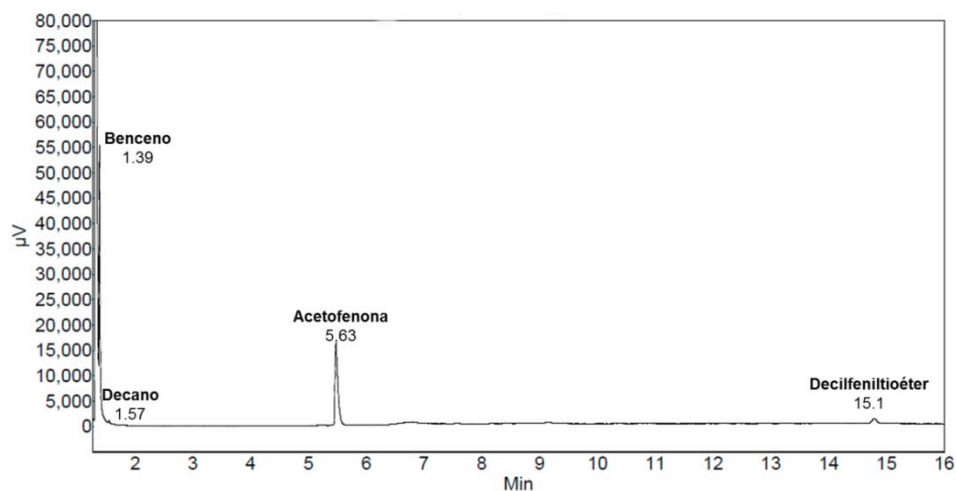
### 6.3. Análisis por GC de las extracciones con Et<sub>2</sub>O de PdNPsL/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]

Con el propósito de conocer si durante la síntesis de las nanopartículas de paladio estabilizadas por los ligantes tioéter-fosfina en el líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>], los ligantes sufren fragmentación a través de la activación de los enlaces C-S y C-P; se realizaron extracciones con Et<sub>2</sub>O a los sistemas PdNPsL/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] al término de la síntesis. En las figuras 6.6, 6.7 y 6.8, se muestran los cromatogramas de GC correspondientes para PdNPsL/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]. Estos mostraron la presencia de benceno para los tres sistemas, adicionalmente para PdNPsL2 se detectó decano y decilfeniltioéter, representando menos del 6 % de fragmentación en comparación al 28 % cuando las PdNPsL fueron preparadas en THF. Lo anterior indica, que los

ligantes tioéter-fosfina se encuentran prácticamente enteros, estabilizando a las nanopartículas.

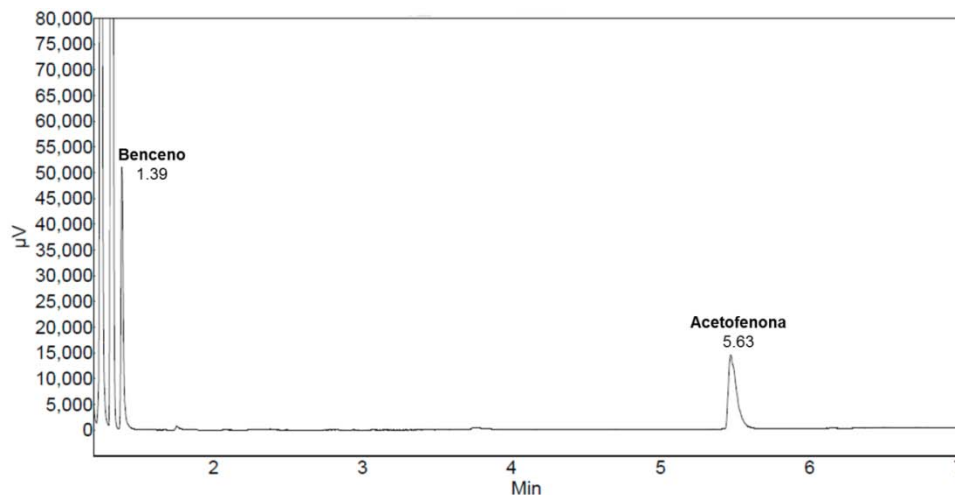


**Figura 6.6.** GC después de la síntesis de PdNPsL1/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]. Se empleó acetofenona como estándar interno.



**Figura 6.7.** GC después de la síntesis de PdNPsL2/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]. Se empleó acetofenona como estándar interno.





**Figura 6.8.** GC después de la síntesis de **PdNPsL3/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]**. Se empleó acetofenona como estándar interno.

El bajo porcentaje de fragmentación de los ligantes tioéter-fosfina, sugiere que el líquido iónico previene que los enlaces C-S y C-P se coloquen de manera adecuada paralela frente a la superficie metálica, evitando así que se lleve a cabo la adición oxidante y por ende, la activación estos enlaces.

#### 6.4. Evaluación catalítica de los sistemas PdNPsL/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]

Se llevó a cabo la evaluación catalítica de los sistemas **PdNPsL/LI** en las reacciones de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki y reducción de C=C.

##### 6.4.1. Reacción de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki catalizada por paladio

La evaluación catalítica los sistemas **PdNPsL/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]** en la reacción de acoplamiento C-C entre el iodobenceno y la 3-buten-2-ona, resultó en el producto



**Tabla 6.2.** Reacción multietapas de acoplamiento C-C Heck-Mizoroki/reducción C=C catalizada por paladio.<sup>a</sup>

Exp.	Sistema catalítico	T (°C)	Conv. (%) <sup>b</sup>	I/II <sup>b</sup>
1	<b>PdNPsL1/A</b>	90	61	60/40
2	<b>PdNPsL1/A</b>	120	100	80/20
3	<b>PdNPsL1/A</b>	150	100	20/80
4	<b>PdNPsL2/A</b>	90	71	50/50
5	<b>PdNPsL2/A</b>	120	100	78/22
6	<b>PdNPsL3/A</b>	90	61	40/60
7	<b>PdNPsL3/A</b>	120	100	73/27
8 <sup>c</sup>	<b>PdNPsL1/B</b>	120	100	97/3
9	<b>PdNPs/A</b>	120	100	92/8

[a]Condiciones de reacción: 204 mg (1 mmol) de iodobenceno, 0.1 mL (1.2 mmol) de 3-buten-2-ona y 1 mL (0.01 mmol de Pd) de **PdNPsL/LI**. [b]La conversión fue determinada por RMN <sup>1</sup>H. [c]Adición de 348 μL (2.5 mmol) de NEt<sub>3</sub> y 77 μL (1 mmol) de isopropanol. **A** = [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>], **B** = [BMP][NTf<sub>2</sub>].

En general, tanto la conversión como la selectividad hacia el producto acoplado **I** aumentaron al incrementar la temperatura (**I/II**  $\approx$  1/1 a 90 °C; **I/II** = 4/1 a 120 °C), además no se observó un efecto significativo de la naturaleza de los ligantes tioéter-fosfina en la selectividad de la reacción ya que ésta fue muy similar para los diferente sistemas **PdNPsL/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]**. A 90 °C la conversión fue cercana al 60 % (Tabla 6.2, exps. 1, 4 y 6), en cambio a 120 °C la conversión fue completa y la selectividad hacia **I** aumentó (Tabla 6.2, exps. 2, 5 y 7); mientras que cuando se evaluó el sistema **PdNPsL1/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]** a una temperatura de 150 °C, la conversión fue total y la selectividad hacia **II** se incrementó considerablemente siendo la relación de **I/II** de 1/4 (Tabla 6.2, exp. 3).

El sistema **PdNPsL1/[BMP][NTf<sub>2</sub>]** únicamente produjo el producto acoplado **I** (Tabla 6.2, exp. 8), lo que indica que el líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] actúa como donador de hidrógeno para formar al producto **II** a través de una reacción de transferencia de hidrógeno. En este experimento se adicionó isopropanol en un intento de promover la transferencia de hidrógeno pero no fue exitoso. Lo anterior fue consistente con un experimento independiente realizado en nuestro grupo de trabajo en colaboración con el grupo de la Prof. M. Gómez,[20] donde se emplearon nanopartículas de paladio formadas a partir de Pd(OAc)<sub>2</sub> e inmovilizadas en el líquido iónico imidazolio [BMIM][NTf<sub>2</sub>] donde solo se obtuvo el producto **I**; esto permitió concluir que el anión [MeHPO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> del líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] actúa como agente de transferencia de hidrógeno, ya que si el catión imidazolio fuera la fuente de hidrógeno también se hubiera producido **II** de igual manera que con los sistemas nanoparticulados inmovilizados en el líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>].

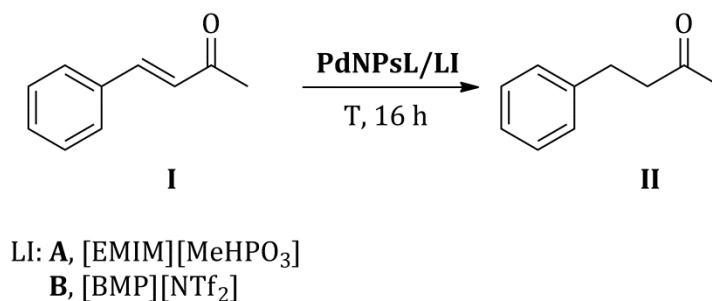
El experimento llevado a cabo con el sistema **PdNPs/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]** sin ligante estabilizante produjo únicamente **I** (Tabla 6.2, exp. 9). Al comparar estos resultados con los obtenidos con **PdNPsL/EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]**, donde se obtuvieron los productos **I** y **II**, se concluye que los ligantes tioéter-fosfina favorecen la reacción de transferencia de hidrógeno entre el anión [MeHPO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> y el producto **I**.

Todos los resultados catalíticos obtenidos apuntan al carácter versátil del anión [MeHPO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, el cual funciona como aceptor (base) y como donador de hidrógeno (agente de transferencia) en el proceso multietapas de acoplamiento C-C Heck-Mizoroki/reducción de C=C que ocurre aparentemente de manera tándem.

#### 6.4.2. Reducción de **I**: reacción de transferencia de hidrógeno catalizada por paladio

Los sistemas **PdNPsL** fueron evaluados en la reacción de transferencia de hidrógeno para formar el producto **II**, a partir de **I** empleando el líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]

como fuente de hidrógeno (Esquema 6.4). También se evaluó nanopartículas estabilizadas por **PPh<sub>3</sub>** con fines comparativos.



**Esquema 6.4.** Reacción de transferencia de hidrógeno.

En todos los casos se obtuvieron disoluciones de color amarillo-naranja a café, lo que apuntó a la formación de especies moleculares. En la tabla 6.3 se muestran los resultados obtenidos corroborando el papel del líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] como agente de transferencia de hidrógeno (Tabla 6.3. exps. 2, 5-8) el cual fue inhibido al adicionar Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Tabla 6.3, exp. 3). De igual manera, cuando se empleó el sistema **PdNPsL1/[BMP][NTf<sub>2</sub>]**, éste fue inactivo y no tuvo lugar la reducción directa de **I** (Tabla 6.3, exp. 4).

A temperaturas altas se obtuvieron conversiones altas además la actividad fue relacionada con la naturaleza del ligante, mostrando la siguiente tendencia **L1 ~ L2 > L3 > PPh<sub>3</sub>** (Tabla 6.3, exps. 5-8). Sorprendentemente, a 90 °C las especies de paladio no fueron activas para producir **II** a partir de **I** cuando se había observado a esa temperatura que la reacción de Heck-Mizoroki produce **I/II** en una relación  $\approx 1/1$ . esto en contraste a los resultados obtenidos en el proceso multietapas donde a 90 °C la selectividad de **I/II** fue casi de 1/1 (Tabla 6.2, exps. 1, 4, 6 vs Tabla 6.3, exp. 1). Este comportamiento sugiere que a 90 °C las reacciones de acoplamiento C-C de Heck-

Mizoroki y de transferencia de hidrógeno en el proceso multietapas no proceden de manera tándem, es decir, que no se forma primero **I** y luego **II**, sino que son reacciones

**Tabla 6.3.** Reacción de transferencia de hidrógeno catalizada por paladio.<sup>a</sup>

Exp.	Sistema catalítico	T (°C)	Conv. (%) <sup>b</sup>
1	<b>PdNPsL/A</b>	90	<5
2	<b>PdNPsL1/A</b>	120	27
3 <sup>c</sup>	<b>PdNPsL1/A</b>	120	<5
4	<b>PdNPsL1/B</b>	120	<5
5	<b>PdNPsL1/A</b>	150	92
6	<b>PdNPsL2/A</b>	150	94
7	<b>PdNPsL3/A</b>	150	75
8 <sup>d</sup>	<b>PdNPs-PPh<sub>3</sub>/A</b>	150	61

[a] Condiciones de reacción: 146 mg (1 mmol) de *trans*-4-fenil-3-buten-2-ona y 1 mL (0.01 mmol de Pd) de **PdNPsL/LI**. [b] Conversión determinada por RMN <sup>1</sup>H. [c] Adición de 265 mg (2.5 mmol) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. [d] Síntesis reportada en la referencia 20. **A** = **[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]**, **B** = **[BMP][NTf<sub>2</sub>]**.

en competencia que comparten un mismo intermediario. La conversión obtenida en la reducción directa de **I** a 120 °C, indica que a temperaturas mayores de 90 °C el proceso multietapas es llevado a cabo de manera tándem (Tabla 6.2, exp. 2 vs. Tabla 6.3, exp. 2). Lo anterior es corroborado por la reacción entre el iodobenceno y la 3-buten-2-ona llevada a cabo a 150 °C y con el sistema **PdNPsL1/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]**, donde hubo conversión completa del sustrato, aunque se esperaba formar únicamente

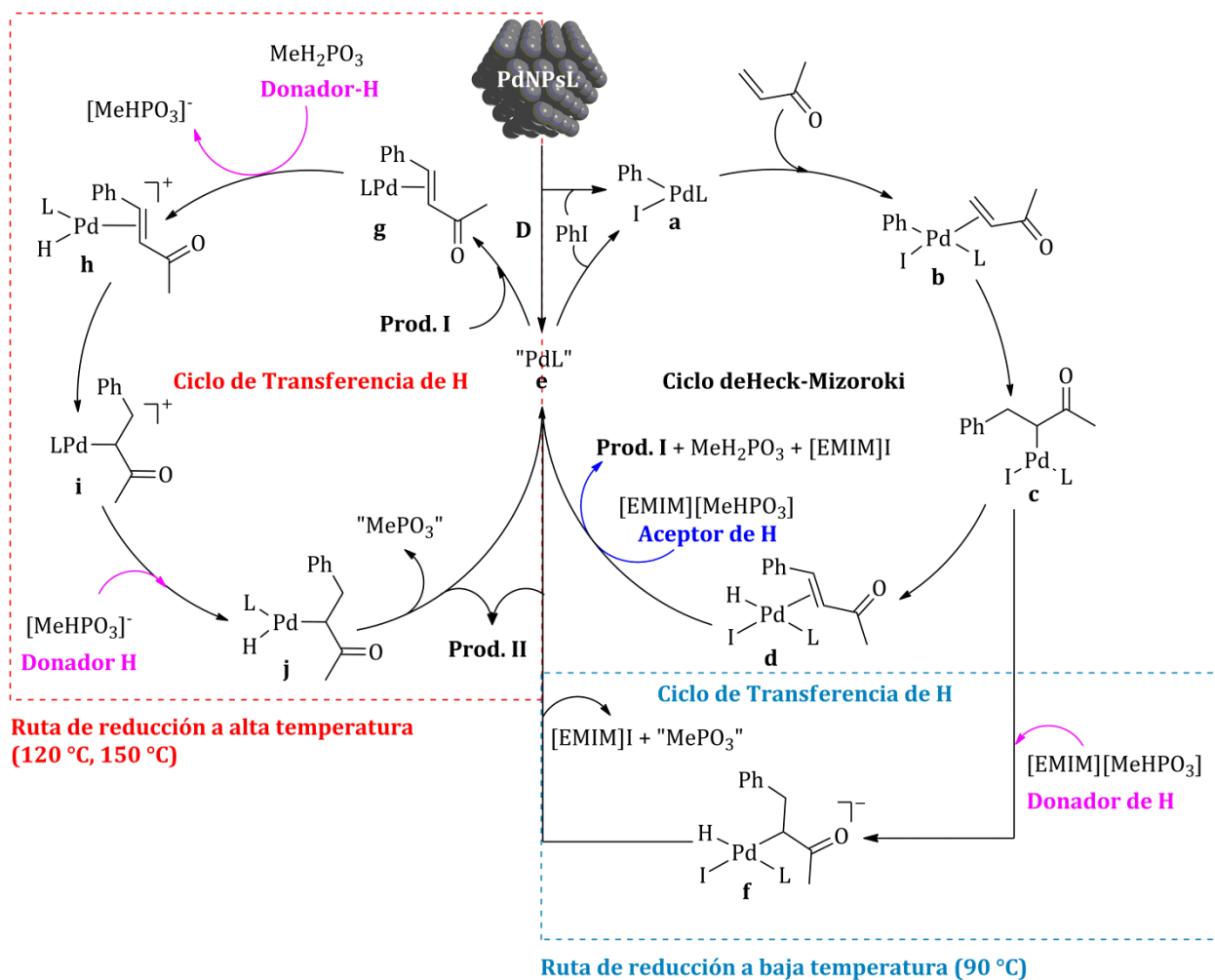
el producto II, se obtuvo una alta selectividad hacia éste (Tabla 6.2, exp. 3; **I/II** = 20/80).

#### 6.4.3. *Mecanismo propuesto para el proceso multietapas de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/reducción de C=C catalizado por paladio*

De acuerdo a todos los resultados catalíticos obtenidos se propone un mecanismo con tres rutas para el proceso multietapas de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/reducción de C=C, el cual depende de la temperatura y el comportamiento donador/aceptor de hidrógeno del líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] (Esquema 6.5).

Las **PdNPsL** fueron reservorios de especies moleculares que se forman por la adición oxidante de iodobenceno a la superficie metálica generando la especie de paladio(II), **a**, o por degradación de las nanopartículas de paladio a causa de la temperatura. Ambos procesos, son asistidos por los ligantes tioéter-fosfina los cuales se pueden coordinar al paladio de manera bidentada o monodentada de acuerdo a los requerimientos coordinativos del paladio, conllevando a la formación de especies moleculares catalíticamente activas.

El ciclo de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki procede por la coordinación de la 3-buten-2-ona al complejo **a**, dando lugar al complejo olefínico **b** el cual por una reacción de carbometalación genera la especie alquil-paladio **c**. Dependiendo de la temperatura y del comportamiento del líquido iónico, la reacción de transferencia de hidrógeno ocurre de manera tándem o en competencia con la reacción de acoplamiento C-C.



**Esquema 6.5.** Mecanismo propuesto para el proceso multietapas catalizado por paladio en el líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>].

Cuando el proceso es llevado a cabo a temperatura relativamente baja (90 °C), la generación de **I** y de **II** ocurre por reacciones en competencia entre el acoplamiento C-C y la transferencia de hidrógeno (recuadro azul), compartiendo a la especie **c** que es intermediaria entre las dos rutas, y la cual puede generar a las especie **d** y **f**. En la ruta de transferencia de hidrógeno (recuadro azul) el anión del líquido iónico [MeHPO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> actúa como donador de hidrógeno generando a la especie **f**, la cual conduce a la

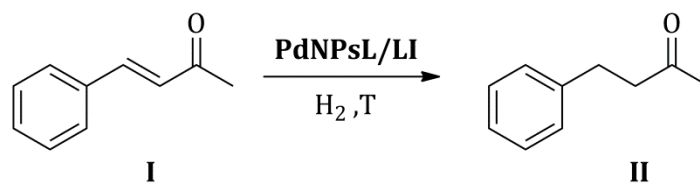


formación del producto **II** por medio de una eliminación reductiva, generando además la especie de Pd(0) **e**, [EMIM]I y la especie neutra MePO<sub>3</sub>. En la ruta en competencia de acoplamiento C-C, el líquido iónico actúa como aceptor de hidrógeno dando lugar a la especie hidruro **d** que se forma por una β-eliminación desde la especie **c**, generando así el ácido conjugado del líquido iónico, MeH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>, el producto **I**, [EMIM]I y la especie **e**. En ambas rutas la especie **e**, debe estar estabilizada por los ligantes tioéter-fosfina.

Al aumentar la temperatura (120 °C y 150 °C) la ruta de reacción del acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki es más rápida que la ruta de transferencia de hidrógeno (recuadro azul) así, la selectividad hacia el producto **I** aumenta. Sin embargo, a temperatura alta también ocurre un mecanismo de transferencia de hidrógeno (recuadro rojo) donde el producto **I** es convertido a **II** de manera tándem a través de la coordinación de **I** a la especie de Pd(0), **e**, generando el complejo olefínico **g**. La especie **g** sufre la adición de un protón proveniente del ácido conjugado del líquido iónico, MeH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>, para dar la especie **h**. Seguidamente, mediante una reacción de hidrometalación tiene lugar la formación de la especie alquil-paladio **i**, donde mediante la donación de hidrógeno del anión [MeHPO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> y una eliminación reductiva se genera el producto **II**, la especie neutra MePO<sub>3</sub> y se regenera la especie de Pd(0) **e**.

#### 6.4.4. *Reacción de hidrogenación catalizada por paladio: catalizador homogéneo vs. catalizador heterogéneo.*

Con el propósito de explorar la influencia de los ligantes tioéter-fosfina **L1**, **L2** y **L3** en la reactividad de las nanopartículas de paladio como catalizadores heterogéneos, se llevó a cabo la reducción del producto acoplado **I** bajo presión de hidrógeno (Esquema 6.6).



LI: **A**, [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]

**Esquema 6.6.** Reacción de hidrogenación de **I** catalizada por paladio.

Tal como se muestra en la tabla 6.4, la presencia de los ligantes sobre las nanopartículas disminuyen la actividad catalítica de las nanopartículas de paladio en la reducción del producto **I**, por lo que fue necesario aumentar tanto la temperatura como la presión de hidrógeno y para aumentar la conversión.

**Tabla 6.4.** Reacción de hidrogenación usando **PdNPsL/A**.<sup>a</sup>

Exp.	Sistema catalítico	T (°C)	H <sub>2</sub> (bar)	Conv. (%) <sup>b</sup>
1	<b>PdNPsL1/A</b>	25	20	<5
2	<b>PdNPs/A</b>	30	20	100
3 <sup>c</sup>	<b>PdNPsL1/A</b>	80	40	74
4 <sup>c</sup>	<b>PdNPsL2/A</b>	80	40	85
5 <sup>c</sup>	<b>PdNPsL3/A</b>	80	40	93

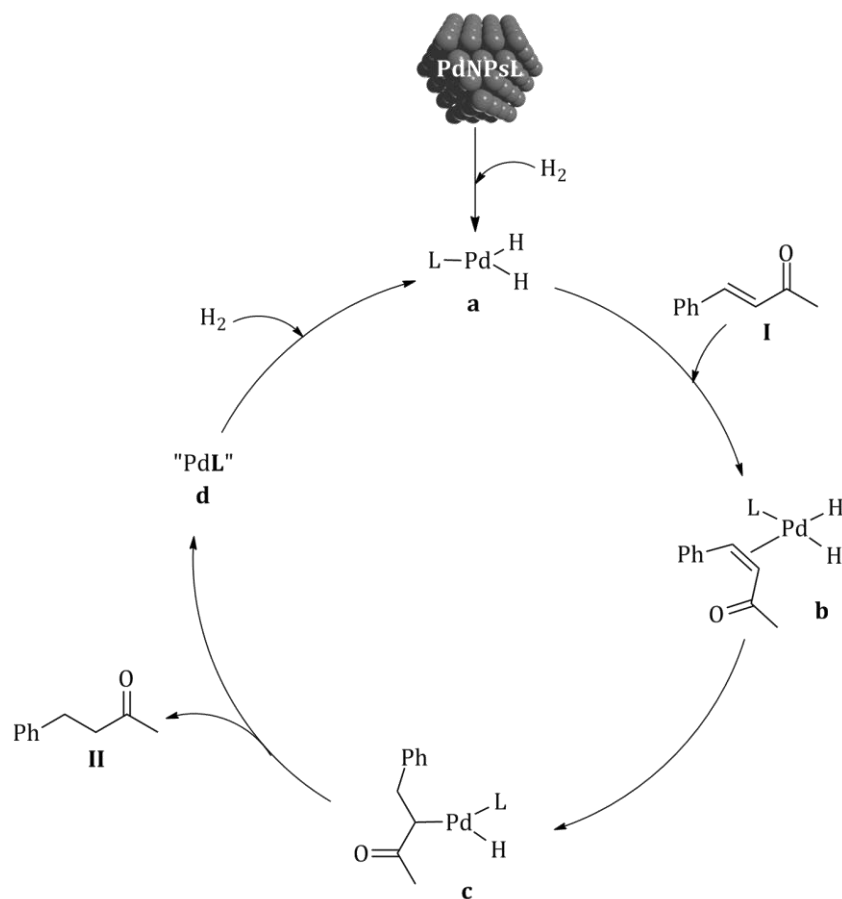
[a] Condiciones de reacción: 146 mg (1 mmol) de *trans*-4-fenil-3-buten-2-ona y 1 mL (0.01 mmol de Pd) de **PdNPsL/A**. [b] Conversión determinada por RMN <sup>1</sup>H. [c] Tiempo de reacción de 24 horas. **A** = [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>].

Bajo condiciones de reacción moderadas (Tabla 6.4, exps. 1 y 2; suspensiones negras durante toda la reacción) la reacción procede de manera heterogénea, mientras que

bajo condiciones de reacción más severas, 80 °C y 40 bar de H<sub>2</sub>, la reacción procede vía molecular ya que se generaron disoluciones de color naranja, indicando la formación de especies moleculares que son favorecidas por la presencia de los ligantes y la temperatura alta (Tabla 6.4, exps. 3-5). El análisis de TEM de estas disoluciones naranjas mostró la ausencia de nanopartículas en el medio lo que confirma la formación de especies moleculares estables.

Cuando los sistemas **PdNPsL/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]** actúan como catalizadores heterogéneos, los ligantes tioéter-fosfina impiden la interacción del sustrato con la superficie metálica, es decir, podrían estar bloqueando los sitios activos de ésta. Cuando los sistemas **PdNPsL/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]** actúan como catalizadores homogéneos se descarta la ruta de transferencia de hidrógeno porque éste proceso no ocurre a temperatura baja ( $\leq 90$  °C) tal como se demostró en la sección 6.4.2, por lo que en este caso el líquido iónico solo actúa como medio de reacción. Por lo tanto, la reducción del producto **I** se propone vía una adición oxidante de H<sub>2</sub> sobre el paladio y debido a la presencia de los ligantes tioéter-fosfina sobre la superficie, tiene lugar el secuestro de átomos de paladio para formar especies moleculares del tipo **L-Pd-hidruro** las cuales son las responsables de la reducción de **I** hacia **II**, generando complejos **LPd(0)** y reiniciando el ciclo catalítico.

En el esquema 6.7 se muestra el mecanismo propuesto para la reacción de hidrogenación catalizada por las especies moleculares de "PdL". El complejo PdL-dihidruro, **a**, genera la especie **b** por la coordinación de **I**. Seguidamente, por medio de una reacción de hidrometalación se forma la especie **c**, la cual mediante una eliminación reductora genera el producto hidrogenado **II** y la especie de Pd(0)L la cual puede entrar nuevamente en el ciclo por la adición oxidante de H<sub>2</sub>. Debido a que los ligantes tioéter-fosfina son hemilábiles, estos se pueden coordinar al paladio de forma bidentada o monodentada de acuerdo a los requerimientos coordinativos del paladio durante el ciclo catalítico.



**Esquema 6.7.** Mecanismo propuesto para la hidrogenación de **I** catalizada por especies moleculares PdL.

## 6.5. Conclusiones

En términos generales, los ligantes tioéter-fosfina proporcionaron un control sobre el tamaño de las nanopartículas preparadas en el líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>], ya que se obtuvieron tamaños medios más pequeños en comparación a las nanopartículas preparadas sin ligante. Además, el ligante tioéter-fosfina **L1** mostró ser nuevamente mejor estabilizante de las nanopartículas de paladio respecto a los

ligantes **L2** y **L3**, lo que enfatiza que la naturaleza del sustituyente en el átomo de azufre influye drásticamente en la estabilización de las nanopartículas.

Se observó el efecto del líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] en la estabilización de las nanopartículas de paladio puesto que en comparación a las nanopartículas preparadas en THF, se obtuvieron partículas dispersas y con distribuciones de tamaño estrechas aunque con tamaños mayores debido a la presencia del líquido iónico.

El bajo porcentaje de fragmentación de los ligantes tioéter-fosfina determinado después de la síntesis de los sistemas **PdNPsL/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]**, indicó que los ligantes están presentes de manera íntegra sobre la superficie metálica, y que el líquido iónico evita que tenga lugar la adición oxidante y por ende, la activación de los enlaces C-S y C-P.

La evaluación catalítica de los sistemas **PdNPsL/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]** en la reacción de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki dio lugar al proceso multietapas de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/reducción de C=C.

Las nanopartículas de paladio estabilizadas por los ligantes tioéter-fosfina, se comportaron como reservorios de especies moleculares, siendo éstas especies las responsables de la actividad catalítica en el proceso multietapas de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/reducción de C=C.

La selectividad hacia el producto **I** o **II** depende del comportamiento “anfotérico” del líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] así como de la temperatura de reacción.

El líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] actúa como medio de reacción, estabilizante de las nanopartículas de paladio, aceptor de hidrógeno y como donador de hidrógeno en el proceso multietapas de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/reducción de C=C.

El proceso multietapas de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/reducción de C=C a temperatura baja (90 °C), ocurre por la competencia entre las reacciones de acoplamiento C-C y transferencia de hidrógeno; mientras que a temperatura alta ( $\geq 120$  °C) ocurre de manera tándem.

En la reducción de **I**, la reacción de transferencia de hidrógeno es catalizada por especies moleculares formadas a temperatura alta (120 °C y 150 °C) y favorecidas por la presencia de los ligantes tioéter-fosfina, mientras que a temperatura baja estas especies no se forman y por lo tanto, la reacción no procede.

En la hidrogenación del producto **I**, bajo condiciones de reacción moderadas, los ligantes disminuyen la actividad catalítica de las nanopartículas de paladio como catalizadores heterogéneos. Mientras que en condiciones severas, los ligantes favorecen la formación de especies moleculares siendo estas las responsables de la actividad catalítica.

## Referencias bibliográficas

1. (a) *Nanoparticles and Catalysis*, (Ed. D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**. (b) *Nanomaterials in Catalysis* (Eds. K. Philippot, P. Serp), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**. (c) L. Luza, A. Gual, J. Dupont, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 702. (d) J. Durand, E. Teuma, M. Gómez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3577.
2. (a) I. Favier, S. Massou, E. Teuma, K. Philippot, B. Chaudret, M. Gómez, *Chem. Commun.* **2008**, 3296. (b) I. Favier, P. Lavedan, S. Massou, E. Teuma, K. Philippot, B. Chaudret, M. Gómez, *Top. Catal.* **2013**, *56*, 1253.
3. P. Lara, K. Philippot, B. Chaudret, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 28.
4. J. Dupont, J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1780.
5. J. D. Scholten, B. C. Leal, J. Dupont, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 184.
6. (a) J. P. Hallet, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508. (b) H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Movan, *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, *373*, 1. (c) C. Vollmer, C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2039. (d) A. Fihri, M. Bouhrara, B. Nekoueishahraki, J. M. Basset, V. Polshettiwar, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5181. (e) C. Janiak, *Z. Naturforsch.* **2013**, *68b*, 1056. (f) K. Schütte, H. Meyer, C. Gemel, J. Barthel, R. A. Fischer, C. Janiak, *Nanoscale* **2014**, *6*, 3116. (g) K. Schütte, A. Doddi, C. Kroll, H. Meyer, C. Wiktor, C. Gemel, G. van Tendelo, R. A. Fischer, C. Janiak, *Nanoscale* **2014**, *6*, 5532.
7. (a) J. D. Scholten, J. Dupont, *Hydrogenation with Nanoparticles Using Supported Ionic Liquids, en Supported Ionic Liquids*, (Eds. R. Fehrmann, A. Riisager, M. Haumann), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, Cap. 13, Pág. 263. (b) E. A. Karakhanov, A. L. Maksimov, A. V. Zolotukhina, Y. S. Kardashev,

- Russ.Chem.Bull. Int. Ed.* **2013**, *62*, 1465. (c) Y. Yu, Z. Hou, *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 336. (d) J. D. Scholten, *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 348. (e) M. Guerrero, N. T. Than Chau, S. Noël, A. Denicourt-Nowicki, F. Hapiot, A. Roucoux, E. Monflier, K. Philippot, *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 364. (f) W. Zhu, Z. Hou, *Curr. Inorg. Chem.* **2012**, *2*, 213. (g) A. Gual, C. Godard, S. Castellón, C. Claver, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11499.
8. (a) J. D. Scholten, B. A. D. Neto, P. A. Z. Suarez, J. Dupont, *Ionic Liquids as Versatil Media for Chemical Reactions*, en *Enviromentally, Friendly synthesis Using Ionic Liquids*, (Eds. J. Dupont, T. Itoh, P. Lozano, S.V. Malhotra), CRS Press, Boca Raton, **2015**, Cap. 6, Pág. 109. (b) P. Prediger, Y. Génisson, C. R. Duarte Correia, *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 238. (c) C. I. M. Santos, J. F. B. Barata, M. A. F. Faustino, C. Lodeiro, M. G. P. M. S. Neves, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 19219. (d) A. Balanta, C. Godard, C. Claver, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4973. (e) M. H. G. Prechtel, J. D. Scholten, J. Dupont, *Palladium Nanoscale Catalysts in Ionic Liquids: Coupling and Hydrogenation Reactions*, en *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*, (Ed. A. Kokorin), InTech, Rijeka, **2011**, Cap. 16, Pág. 396. (f) M. H. G. Prechtel, J. D. Scholten, J. Dupont, *Molecules*, **2010**, *15*, 3441.
9. J. Huang, T. Jiang, B. X. Han, H. X. Gao, Y. H. Chang, G. Y. Zhao, W. Z. Wu, *Chem. Commun.* **2003**, 1654.
10. A. Denicourt-Nowicki, B. Leger, A. Roucoux, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13510.
11. L. Rodriguez-Pérez, C. Pradel, P. Serp, M. Gómez, E. Teuma, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 749.
12. (a) G. Salas, C. C. Santini, K. Philippot, V. Colliere, B. Chaudret, B. Fenet, P. F. Fazzini, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4660. (b) F. Fernández, B. Cordero, J. Durand, G. Muller, F. Malbosc, Y. Kihn, E. Teuma, M. Gómez, *Dalton Trans.* **2007**, 5572.
13. A. P. Umpierre, G. Machado, G. H. Fecher, J. Morais, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1404.
14. B. Leger, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, H. Olivier-Bourbigou, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 153.
15. *Domino Reactions: Concepts for Efficient Organic Synthesis*, (Ed. L. F. Tietze) Wiley.VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2014**.
16. B. Chaudret, *C.R. Physique* **2005**, *6*, 117.
17. H. Cheng, S. Dong, *Langmuir* **2007**, *23*, 12503.
18. O. P. Khatri, K. Adachi, K. Murase, K. Okazaki, T. Torimoto, N. Tanaka, S. Kuwabata, H. Sugimura, *Langmuir* **2008**, *24*, 7785.
19. C. C. Cassol, A. P. Umpierre, G. Machado, S. I. Wolke, J. Dupont *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3298.
20. E. Raluy, I. Favier, A.M. López-Vinasco, C. Pradel, E. Martin, D. Madec, E. Teuma, M. Gómez. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13579.

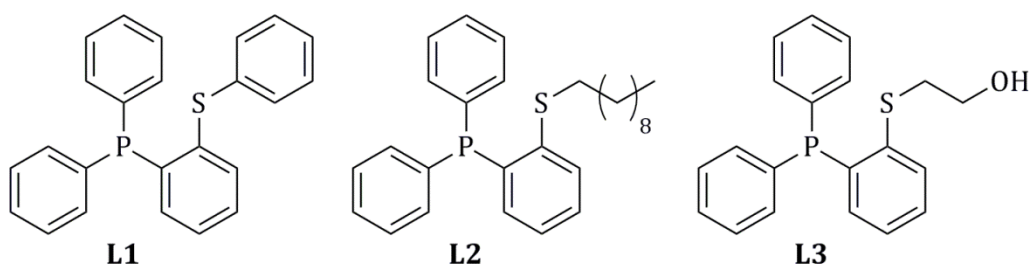
---

## Capítulo 7

# Conclusiones generales

---

En este trabajo de investigación se estudió el efecto de los ligantes tioéter-fosfina (Figura 7.1) en la estabilización de nanopartículas de paladio preparadas tanto en disolvente orgánico como en el líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>], así como su interacción con la superficie de paladio y el efecto en las propiedades catalíticas de las PdNPs.



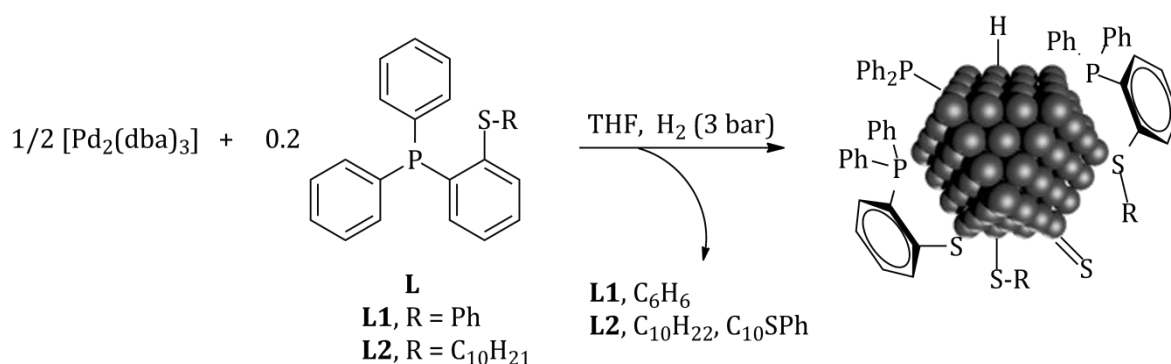
**Figura 7.1.** Estructuras de los ligantes tioéter-fosfina estudiados.

El sustituyente sobre el átomo de azufre de los ligantes tioéter-fosfina es determinante en la estabilización de las nanopartículas de paladio. **L1** es el ligante que provee mejor estabilización de las PdNPs, el cual se propone que puede interactuar por una interacción  $\sigma/\pi$  con el fósforo y el azufre, y además con el grupo fenilo por una interacción  $\pi-\pi$  con la superficie metálica.



Los ligantes tioéter-fosfina sufrieron fragmentación parcial (28 %) a través de la activación de los enlaces C-S para **L1** y, C-S y C-P para **L2** durante la síntesis de las nanopartículas de paladio en THF.

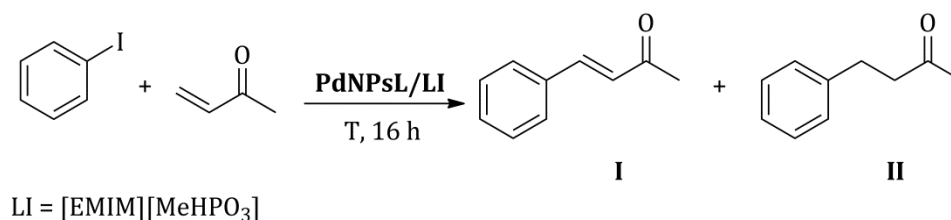
Se determinó la naturaleza de los estabilizantes presentes en la superficie de paladio mostrando la presencia de especies tiolatos y sulfuro (formados por las rupturas de enlace) y de los ligantes tioéter-fosfina (Figura 7.2).



**Figura 7.2.** Naturaleza de los estabilizantes presentes en **PdNPsL** preparados en THF.

Este trabajo es de gran relevancia en el área de nanomateriales ya que la reactividad de la superficie metálica con sus estabilizantes no había sido explorada a detalle. Se demostró que los ligantes empleados como estabilizantes y modificadores de las propiedades catalíticas de las nanopartículas, en realidad pueden ser modificados por la superficie metálica a través de la activación de enlaces, por lo que se sugiere que en el trabajo con este tipo de sistemas se debe aplicar un análisis cuidadoso de lo que sucede en la superficie con las moléculas que se emplean como estabilizantes.

La evaluación catalítica de los sistemas **PdNPsL/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]** en la reacción de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki dio lugar a un proceso multietapas acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/reducción de C=C (Esquema 7.1).



**Esquema 7.1.** Proceso multietapas acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/reducción de C=C.

De acuerdo a los resultados catalíticos obtenidos, se propone que el proceso multietapas ocurre por tres rutas de reacción diferentes para la formación de los productos **I** y **II**, donde el carácter anfotérico del líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] y la temperatura del proceso son factores determinantes en la selectividad hacia uno u otro producto.

Los productos **I** y **II** se pueden formar por reacciones en competencia entre las reacciones de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki y de transferencia de hidrógeno a temperatura baja o de manera *tándem* a temperatura alta.

Los sistemas PdNPsL/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] fueron reservorios de especies moleculares estables, catalíticamente activas, estabilizadas por los ligandos tioéter-fosfina, observándose el efecto de dichos ligandos en las propiedades catalíticas de las PdNPs respecto a sus homólogos sin ligandos donde no se estabilizaron especies moleculares y donde no tuvo lugar la formación del producto **II**.

El proceso catalítico multietapas acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki/reducción de C=C por transferencia de hidrógeno, se puede modular de acuerdo al producto que se quiera obtener. Si se desea obtener solo el producto acoplado **I**, se debe emplear un líquido iónico que no tenga carácter anfotérico; mientras que si se desea obtener el producto hidrogenado **II** se debe trabajar a temperaturas altas (150 °C).

De acuerdo a lo anterior, es posible modular la participación de los líquidos iónicos en una reacción catalítica ya que dependiendo de sus propiedades químicas y también de las condiciones térmicas con que se lleve a cabo la reacción, éstos se pueden involucrar en el ciclo catalítico de la reacción o simplemente actuar como medio de reacción.

Los sistemas **PdNPsL/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]** son catalizadores heterogéneos poco eficientes en la reacción de hidrogenación de **I** bajo condiciones de reacción moderadas, mientras que bajo condiciones de reacción severas, los sistemas **PdNPsL/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]** son reservorios de especies moleculares catalíticamente activas.

La baja actividad catalítica de los sistemas **PdNPsL/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]** como catalizadores heterogéneos en la hidrogenación de **I**, sugiere que los ligantes tioéter-fosfina bloquean los sitios activos de la superficie metálica.

La coordinación de los ligantes tioéter-fosfina a la superficie de las nanopartículas de paladio es fuerte a pesar de la presencia del grupo de tioéter en su estructura lo cual es debido al átomo de fósforo, dando lugar durante el proceso catalítico, a la formación de especies moleculares estables catalíticamente activas, o bien, al bloqueo de los sitios activos de las nanopartículas. Sin embargo, la propuesta de emplear ligantes hemilábiles como modificadores de las propiedades catalíticas de las MNPs queda abierta al empleo de otros ligantes que contengan átomos donores con menor fuerza coordinativa; y además que contengan sustituyentes fenilos los cuales favorecen la estabilización de las nanopartículas.

---

## Capítulo 8

# Desarrollo experimental

---

En este capítulo se describen detalladamente los procedimientos experimentales empleados para el desarrollo de este trabajo de investigación. Este capítulo está dividido en cuatro partes. En la primera se describen las técnicas espectroscópicas y equipos empleados para la caracterización de los compuestos sintetizados así como para los estudios realizados a las **PdNPsL**. La segunda parte corresponde a la descripción de los procedimientos sintéticos seguidos para la síntesis de los ligantes tioéter-fosfina, los compuestos de paladio(II), del líquido iónico [BMP][NTf<sub>2</sub>], así como la síntesis de las nanopartículas de paladio preparadas tanto en THF como en líquido iónico. En la tercer parte se detallan los experimentos de seguimiento por RMN <sup>31</sup>P durante la formación de **PdNPsL** en THF, de desplazamiento de ligantes, tratamientos térmicos y oxidativos realizados a las **PdNPsL**, así como los experimentos de reactividad de [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] y de Pd/C con **L**. Finalmente, en la cuarta parte se describen los procedimientos catalíticos en los que se evaluaron los sistemas **PdNPsL/LI**.

Todos los compuestos fueron preparados bajo atmósfera inerte usando técnicas estándar de Schlenk. Los disolventes empleados se secaron con desecantes convencionales y se destilaron bajo atmósfera inerte previamente a su uso. Todos los reactivos y disolventes empleados están disponibles comercialmente. El líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] también está disponible comercialmente, mientras que el líquido iónico [BMP][NTf<sub>2</sub>] fue sintetizado. Ambos líquidos iónicos fueron secados a vacío y a 60 °C durante 18 horas antes de utilizarlos.

## 8.1. Técnicas y equipos

### 8.1.1. Espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo realizados a los ligantes tioéter-fosfina, a las nanopartículas de paladio y los compuestos de paladio(II) fueron adquiridos en un espectrómetro Perkin Elmer FT-IR 1605 usando pastilla de KBr y reflectancia total atenuada (ATR). Estos análisis fueron realizados en la Unidad de Servicios de Apoyo a la investigación (USAI) de la facultad de Química de la UNAM.

### 8.1.2. Análisis elemental

El análisis elemental realizado a los compuestos de paladio(II)  $[\text{Pd}(\text{SPh})_2]_n$  y  $[\text{Pd}(\text{SC}_{10}\text{H}_{21})_2]_n$ , se llevaron a cabo en un analizador elemental Perkin Elmer 2400 para CHNS empleando cistina como compuesto de calibración. Estos análisis fueron realizados en la Unidad de Servicios de Apoyo a la investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

### 8.1.3. Espectrometría de masas

Los análisis de espectrometría de masas de baja y alta resolución para los ligantes tioéter-fosfina, tanto de impacto electrónico como de FAB<sup>+</sup> se realizaron en un espectrómetro de masas Thermo-Electron modelo DFS (Double Focus Sector) con un analizador másico de doble sector (magnético y eléctrico, geometría inversa). El análisis de impacto electrónico fue hecho por introducción directa con una velocidad de calentamiento de 100 °C/min. El análisis de FAB<sup>+</sup> se hizo con detección de iones positivos por bombardeo con iones de cesio, con una temperatura de la cámara menor de 50 °C y se empleó como matriz el alcohol *o*-nitrobencílico. Los análisis se realizaron en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química

de la UNAM. El análisis de ESI-TOF<sup>+</sup> realizado al compuesto de paladio(II) [PdCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>], se llevó a cabo en un espectrómetro de masas Agilent G1969A y se realizó en el CINVESTAV.

#### 8.1.4. Cromatografía de gases

Para determinar la fragmentación de los ligantes tioéter-fosfina después de la síntesis de **PdNPsL** en THF, las suspensiones de éstas fueron analizadas en un cromatógrafo Perkin-Elmer Clarus 500 acoplado a un detector FID y MS con una columna capilar SGE BPX5 (30 m x 0.32 mm x 0.25 mm). Se empleó una temperatura del inyector de 250 °C con un flujo de 20 mL/min y un programa de temperatura de 40 °C por 2 min hasta 300 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min durante 15 min. Estos análisis se realizaron en la Université Paul Sabatier. También se empleó un cromatógrafo Thermo-Electron Trace GC Ultra acoplado a un detector FID y MS con una columna capilar DB-5MS (30 m x 0.32 mm x 0.25 mm): Se empleó una temperatura del inyector de 260 °C con un flujo de 1 mL/min y un programa de temperatura de 50 °C por 4 min hasta 300 °C, con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min durante 15 min. Estos análisis se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

Las extracciones de Et<sub>2</sub>O realizadas a los sistemas **PdNPsL/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]** preparadas con acetofenona como estándar interno, fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Varian 3800 acoplado a un detector FID, con una columna capilar DB-Wax (30 m x 0.32 mm x 0.25 mm). Se empleó una temperatura del inyector de 250 °C con un flujo de 5 mL/min, y un programa de temperatura de 70 °C por 1.9 min hasta 180 °C con una velocidad de calentamiento de 30 °C/min durante 150 min. Los análisis se realizaron en el laboratorio CATOL de la Facultad de Química de la UNAM.

**Tabla 8.1.** Tiempo retención de fragmentos de L.

<b>Compuesto</b>	<b>Tiempo (min)</b>
Benceno	1.39
Decano	1.57
Acetofenona	5.63
Decilfeniltioéter	14.9

#### 8.1.5. Resonancia magnética nuclear

Los ligantes tioéter-fosfina y los compuestos de paladio(II) fueron caracterizados por experimentos de RMN 1D y 2D multinuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , HSQC y HMBC. Los análisis se llevaron a cabo en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear Varian Unity Nova de 300 MHz con sonda intercambiable  $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}/^{31}\text{P}$ , y en un espectrómetro Varian VNMRS de 400 MHz en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM. Las conversiones de las reacciones catalíticas se determinaron en un espectrómetro Bruker Avance de 300 MHz en la Université Paul Sabatier. Los equipos de 300 MHz se operaron a 300 MHz para  $^1\text{H}$ , 75.5 MHz para  $^{13}\text{C}$  y 121 MHz para  $^{31}\text{P}$ . Como disolvente se usó  $\text{CDCl}_3$  y los desplazamientos químicos se referenciaron con este disolvente:  $\delta ^1\text{H} = 7.26$  ppm,  $\delta ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} = 77.16$  ppm. Para fósforo se empleó  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como referencia,  $\delta ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 0.00$  ppm.

#### 8.1.6. Microscopía electrónica de transmisión(TEM)

Las micrografías de TEM de las nanopartículas de paladio estabilizadas por los ligantes tioéter-fosfina preparadas tanto en THF como en líquido iónico, se obtuvieron en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 1400 operado a 120 kV en el "Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université Paul Sabatier" (TEMSCAN); y en un microscopio JEOL JEM-2010 operado a 120 kV acoplado a una

microsonda EDS Oxford ISIS, en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM. Las muestras se prepararon depositando una gota de la suspensión de **PdNPsL** en THF o en líquido iónico sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono donde el exceso de THF o de líquido iónico fue removido. La determinación de la distribución de tamaño medio de las nanopartículas se realizó directamente sobre las imágenes de TEM a través del software Image-J el cual estaba asociado a un macro Excel desarrollado por Christian Pradel.

#### 8.1.7. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Para el análisis de XPS de las **PdNPsL** aisladas preparadas en THF, se utilizó un sistema VG Microtech ESCA2000 Multilab con ultra alto vacío (UHV) acoplado a un detector CLAM4 MCD y a una fuente de rayos X de Al  $K_{\alpha}$  ( $h\nu = 1486.6$  eV) con 4.2 A y 20 mA de intensidad de haz y un ánodo polarizado a 12.3 kV. Los espectros de barrido se obtuvieron a  $55^{\circ}$  respecto a la normal de la superficie, con un paso de energía constante (CAE) de  $E_0 = 50$  eV. Para los espectros de alta resolución se empleó un CAE de  $E_0 = 20$  eV. La presión durante la medición se mantuvo en  $2 \times 10^{-8}$  mb. La posición de la energía se calibró con el orbital  $3d_{5/2}$  de la Ag en 368.20 eV y con el orbital  $4f_{7/2}$  del Au en 84.00 eV. Las señales se referenciaron con el orbital 1s del C en 285.00 eV. Se empleó una resolución (FWHM) de 1.10 eV. El análisis de deconvolución de los espectros se hizo con el software SDPv4.1.<sup>1</sup> El factor de sensibilidad relativa atómica (RSF) reportado por Scofield fue corregido por la función de transmisión del analizador.<sup>2</sup> La separación del doblete correspondiente al acoplamiento espín-orbita de los orbitales 3d del Pd y 2p del S, fue del 5.29 eV y 1.21 eV, respectivamente. El análisis de deconvolución se hizo empleando los compuestos de referencia  $[\text{PdCl}_2\text{L1}]$ ,<sup>3</sup>  $[\text{PdCl}_2\text{L2}]$ ,<sup>4</sup>  $[\text{Pd}(\text{SPh})_2]_n$ ,<sup>5</sup>  $[\text{Pd}(\text{SC}_{10}\text{H}_{21})_2]_n$ ,<sup>4</sup> *cis/trans*- $[\text{Pd}(\text{PS})_2]$ ,<sup>6</sup> y PdS. La componente de paladio (0) se referenció de acuerdo a los valores reportados en la literatura para



paladio elemental,<sup>7</sup> para el complejo  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ <sup>8</sup> y para nanopartículas de paladio cero.<sup>9</sup>

### 8.1.8. Reacciones catalíticas con $\text{H}_2$

Las reacciones de hidrogenación bajo presión de  $\text{H}_2$  se llevaron a cabo en un sistema de reactores múltiples 5000 de la marca Parr con vasos de acero inoxidable de 45 mL, equipados con vasos de vidrio del mismo volumen. El hidrógeno empleado fue de grado cromatográfico (99.998 %). Para llevar a cabo la reacción catalítica, el reactor se cargó con el sistema **PdNPsL/LI** y el sustrato, posteriormente se hicieron tres purgas con  $\text{H}_2$ , se cargó con la presión de trabajo y se ajustó la temperatura deseada.

## 8.2. Procedimientos sintéticos

### 8.2.1. Síntesis del compuesto tiolfosfina, **PSH**<sup>10</sup>

En un matraz bola de tres bocas de 250 mL con una llave para  $\text{N}_2$ , se adicionaron 60.2 mL (0.151 mol) de *n*-BuLi 2.5 M, 23 mL (0.151 mmol) de TMEDA (destilada de KOH) y 150 mL de ciclohexano seco. El matraz se colocó en un baño de hielo (0°C) para adicionar gota a gota 7 mL (0.07 mol) de tiofenol disuelto en 9 mL de ciclohexano seco. Al terminar la adición del tiofenol, la mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente y se dejó en agitación constante durante 24 horas. Después de este tiempo se obtuvo un precipitado blanco el cual se filtró empleando un filtro Schlenk, y se lavó con ciclohexano seco dos veces. El sólido se trasvasó a un matraz de dos bocas con una llave de  $\text{N}_2$ . Este sólido se disolvió en 100 mL de THF seco, posteriormente el matraz de reacción se enfrió a -78°C para adicionar lentamente 8 mL (0.044 mol) de  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  (equivalente al 65 % de conversión del compuesto dilitado). Al finalizar la adición de  $\text{PPh}_2\text{Cl}$ , se llevó a temperatura ambiente y se dejó en agitación durante 16 horas. Al

cabo de ese tiempo, la mezcla de reacción se puso en un baño de hielo (0°C) y se adicionó H<sub>2</sub>SO<sub>4(ac)</sub> hasta llegar a un pH entre 2 y 3. El disolvente se evaporó a presión reducida hasta obtener un volumen aproximado de 5 mL. Este residuo se diluyó con 25 mL de Et<sub>2</sub>O y se realizaron extracciones con 30 mL de agua destilada hasta obtener un pH cercano a 7. La fase orgánica se secó con MgSO<sub>4</sub>, se filtró y el disolvente se evaporó a presión reducida quedando un sólido verdoso, el cual se purificó mediante lavados con metanol frío (3 x 10 mL).

**PSH.** Polvo blanco. Rendimiento: 69 % (9.7 g)

P.F: 98 °C

IR: 3052 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-Har</sub>), 2551 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>S-H</sub>), 1572-1435 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-Car</sub>, δ<sub>C-H</sub>), 1260 y 950 cm<sup>-1</sup> (δ<sup>ip</sup><sub>C-Har</sub>), 913 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>S-H</sub>), 754 cm<sup>-1</sup> (δ<sup>oop</sup><sub>C-Har</sub>), 741 cm<sup>-1</sup> y 696 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>C=Car</sub>), 514 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>P-C</sub>).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 4.06 ppm (d, 1H, SH, <sup>4</sup>J<sub>SH-H3</sub> = 1.8 Hz), 6.79 ppm (ddd, 1H, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3-H4</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H3-H5</sub> = 1.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H3-P</sub> = 3.7 Hz), 7.07 ppm (td, 1H, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H5-H6</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H5-H3</sub> = 1.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H5-P</sub> = 0.6 Hz), 7.21 ppm (td, 1H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H4-H5</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H4-H6</sub> = 1.5 Hz), 7.32 ppm (m, 11H, H<sub>8-H10</sub>, H<sub>6</sub>).

RMN <sup>31</sup>P (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = -13.2 ppm (s)

AR-EM (IE): m/z [M] calculado para C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>PS: 294.0632; encontrado: 294.0625.

### 8.2.2. Síntesis del ligante **L1**: [2-(fenilsulfanil)fenil]difenilfosfina<sup>3</sup>

En un matraz bola de tres bocas de 250 mL conectado a una llave de paso para N<sub>2</sub>, se adicionaron 4.5 mL (30 mmol) de TMEDA, 4 mL (24 mmol) de sulfuro de difenilo y 50 mL de hexano seco. El matraz se colocó en un baño frío a -20 °C para adicionar gota a gota 10 mL (25 mmol) de *n*-BuLi 2.5 M con agitación constante. Al terminar la adición de *n*-BuLi, la mezcla de reacción se puso de color amarillo y permaneció a -20 °C durante una hora. Al cabo de este tiempo la mezcla de reacción se llevó hasta temperatura ambiente y se dejó en agitación constante durante 18 horas. Después de

éste tiempo, se formó un precipitado blanco y una disolución amarilla. Nuevamente se dejó en agitación por 18 horas más. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se enfrió a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se adicionó gota a gota 4 mL (21.5 mmol)  $\text{PPh}_2\text{Cl}$ . Después de una hora, se llevó hasta temperatura ambiente y el sólido blanco desapareció quedando una disolución naranja. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 48 horas a temperatura ambiente. Al cabo de este tiempo, la mezcla de reacción era de color beige. Al evaporar el disolvente a presión reducida resultó en un residuo amarillo claro al cual se le adicionaron 25 mL de HCl (5 %). Posteriormente, se hicieron extracciones con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 10 mL). La fase orgánica se secó con  $\text{MgSO}_4$ , se filtró y el disolvente se evaporó a presión reducida quedando un aceite amarillo oscuro el cual se secó en la línea de vacío. Para la purificación del ligante se empleó cromatografía en columna sobre sílica gel y se utilizó como eluyente una mezcla de éter de petróleo/acetato de etilo (98:2).

**L1.** Polvo blanco. Rendimiento: 39 % (3.1 g)

P.F.:  $72\text{ }^{\circ}\text{C}$

IR (KBr):  $3052\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-Har}}$ ),  $1646$ ,  $1476$  y  $1434\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=Car}}$ ,  $\delta_{\text{C-H}}$ ),  $1248$  y  $1092\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta^{\text{ip}}_{\text{C-Har}}$ ),  $746\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta^{\text{oop}}_{\text{C-Har}}$ ),  $698\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta^{\text{oop}}_{\text{C-H}}$ ),  $500\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{P-C}}$ ).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.84 ppm (ddd, 1H,  $\text{H}_3$ ,  $^3\text{J}_{\text{H}_3\text{-H}_4}$  = 7.6 Hz,  $^4\text{J}_{\text{H}_3\text{-P}}$  = 3.4 Hz,  $^4\text{J}_{\text{H}_3\text{-H}_5}$  = 1.4 Hz,  $^5\text{J}_{\text{H}_3\text{-H}_6}$  = 0.6 Hz), 7.13 ppm (td, 1H,  $\text{H}_5$ ,  $^3\text{J}_{\text{H}_5\text{-H}_4}$  =  $^3\text{J}_{\text{H}_5\text{-H}_6}$  = 7.8 Hz,  $^4\text{J}_{\text{H}_5\text{-P}}$  = 0.3 Hz), 7.29 ppm (m, 17H,  $\text{H}_6\text{-H}_5$ ,  $\text{H}_2\text{'-H}_4\text{'}$ ,  $\text{H}_8\text{-H}_{10}$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 141.64 (d,  $\text{C}_2$ ,  $^2\text{J}_{\text{C-P}}$  = 28.7 Hz), 139.86 (d,  $\text{C}_1$ ,  $^1\text{J}_{\text{C-P}}$  = 9.8 Hz), 136.77 (d,  $\text{C}_1\text{'}$ ,  $^1\text{J}_{\text{C-P}}$  = 9.8 Hz), 136.16 (d,  $\text{C}_7$ ,  $^4\text{J}_{\text{C-P}}$  = 5.3 Hz), 134.19 (d,  $\text{C}_2\text{'}$ ,  $^2\text{J}_{\text{C-P}}$  = 20.1 Hz), 133.69 (s,  $\text{C}_3$ ), 132.46 (d,  $\text{C}_6$ ,  $^2\text{J}_{\text{C-P}}$  = 3.1 Hz), 131.38 (s,  $\text{C}_8$ ), 129.21 (s,  $\text{C}_9$ ), 129.61 (s,  $\text{C}_4$ ), 128.92 (s,  $\text{C}_4\text{'}$ ), 128.71 (d,  $\text{C}_3\text{'}$ ,  $^3\text{J}_{\text{C-P}}$  = 7.6 Hz), 127.15 (s,  $\text{C}_{10}$ ), 127.42 (s,  $\text{C}_5$ ).

RMN  $^{31}\text{P}$  (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -13.02 ppm (s).

AR-EM (IE): m/z [M] calculado para  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{PS}$ : 370.0945; encontrado: 370.0940.

### 8.2.3. Síntesis de los ligantes **L2** y **L3**

**L2:** [2-(fenilsulfanil)fenil]difenilfosfina<sup>11</sup>

**L3:** 2-[2-(difenilfosfinil)bencen]tioetanol<sup>12</sup>

En un Schlenk de 50 mL se adicionaron 66 mg (1.63 mmol) de NaH (60 % en aceite mineral) el cual se lavó con hexano seco (3 x 10 mL). Después se adicionaron 5 mL de THF seco y se colocó el matraz en un baño de hielo (0°C), posteriormente se adicionaron lentamente 400 mg (1.37 mmol) de fosfinatiol, **PSH**, en 10 mL de THF seco; al terminar la adición del tiol, la mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente y se dejó en agitación durante 2 horas. Al cabo de ese tiempo se adicionaron 1.37 mmol del haluro de alquilo correspondiente (para **L2**, 0.3 mL de C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Br; para **L3**, 0.1 mL de BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), se dejó nuevamente en agitación por dos horas a temperatura ambiente. Después de dos horas, se observó un precipitado blanco correspondiente a la sal NaBr, esta se filtró sobre celita y el filtrado se evaporó hasta sequedad quedando un aceite amarillo. Para la purificación de los ligantes, se empleó cromatografía en columna sobre sílica gel. Para **L2** se utilizó como eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo 98:2. Para **L3**, se empleó como eluyente una mezcla hexano/acetato de etilo.

**L2.** Aceite ligeramente blanco. Rendimiento: 95 % (560 mg).<sup>11</sup>

IR (KBr): 3051 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-Har</sub>), 2923 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as-CH2-</sub>), 2852 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>s-CH2-</sub>), 1571 (ν<sub>C=Car</sub>), 1477 y 1433 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>C-H</sub>), 1264, y 1094 cm<sup>-1</sup> (δ<sup>ip</sup><sub>C-Har</sub>), 743 cm<sup>-1</sup> (δ<sup>oop</sup><sub>C-Har</sub>), 695 cm<sup>-1</sup> (δ<sup>oop</sup><sub>C-H</sub>), 501 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>P-C</sub>).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.40 (ddd, 1H, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H6-H5</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H6-H4</sub> = 1.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H6-P</sub> = 4.2 Hz), 7.332 (m, 10H, H<sub>2-4'</sub>), 7.29 (td, 1H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H4-H5</sub> = 7.5 Hz), 7.07 (td, 1H, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H5-H6</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H5-H4</sub> = 7.5 Hz), 6.77 (ddd, 1H, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3-H4</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H3-H5</sub> = 1.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H3-P</sub> = 3.9 Hz), 2.85 (AA'BB'CC'DD', 2H, H<sub>7</sub>, <sup>2</sup>J<sub>A-A'</sub> = 13.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>A-B</sub> = 3.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>A-B'</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>A-C</sub> = -0.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>A-C'</sub> = -0.4 Hz, <sup>5</sup>J<sub>A-D</sub> = -0.8 Hz, <sup>5</sup>J<sub>A-D'</sub> = -0.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>A'-B</sub> = 7.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>A'-B'</sub> = 6.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>A'-C</sub> = 0.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>A'-C'</sub> = 0.7 Hz, <sup>5</sup>J<sub>A'-D</sub> = -1.2 Hz, <sup>5</sup>J<sub>A'-D'</sub> = -1.3 Hz), 1.56 (AA'BB'CC'DD', 2H,

$H_8$ ,  ${}^2J_{B-B'} = -13.3$  Hz,  ${}^3J_{B-C} = 8.4$  Hz,  ${}^4J_{B-C'} = 8.1$  Hz,  ${}^4J_{B-D} = 5.3$  Hz,  ${}^4J_{B-D'} = -1.6$  Hz,  ${}^3J_{B'-C} = 6.4$  Hz,  ${}^4J_{B'-C'} = 6.4$  Hz,  ${}^4J_{B'-D} = 2.6$  Hz,  ${}^4J_{B'-D'} = 0.4$  Hz), 1.23 (m, 14H,  $H_{9-15}$ ), 0.88 (t, 3H,  $H_{16}$ ,  ${}^3J_{H-H} = 6.7$  Hz).

RMN  ${}^{13}C$   $\{^1H\}$  (75.5 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 142.48 (d,  $C_2$ ,  ${}^1J_{C-P} = 27.4$  Hz), 138.82 (d,  $C_1$ ,  ${}^1J_{C-P} = 9.9$  Hz), 136.92 (d,  $C_{1'}$ ,  ${}^1J_{C-P} = 10.7$  Hz), 134.12 (d,  $C_{2'}$ ,  ${}^2J_{C-P} = 20.2$  Hz), 133.53 (s,  $C_3$ ), 129.44 (d,  $C_6$ ,  ${}^2J_{C-P} = 3.5$  Hz), 129.23 (s,  $C_4$ ), 128.80 (s,  $C_{4'}$ ), 128.62 (d,  $C_{3'}$ ,  ${}^3J_{C-P} = 7.3$  Hz), 126.09 (s,  $C_5$ ), 35.09 (d,  $C_7$ ,  ${}^4J_{C-P} = 6.5$  Hz), 32.03 (s,  $C_9$ ), 29.06 (s,  $C_8$ ), 29.67, 29.61, 29.44 y 29.29 ( $C_{10-C_{14}}$ ), 22.81 (s,  $C_{15}$ ), 14.25 (s,  $C_{16}$ ).

RMN  ${}^{31}P$  (121 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -13.60 ppm (s).

AR-EM (FAB<sup>+</sup>): m/z [M] calculado  $C_{28}H_{35}PS$ : 434.2200; encontrado: 434.2212.

**L3.** Polvo blanco. Rendimiento: 67 % % (310 mg).<sup>12</sup>

P.F: 70 °C

IR (KBr): 3434  $cm^{-1}$  ( $\nu_{O-H}$ ), 3052  $cm^{-1}$  ( $\nu_{C-Har}$ ), 2924  $cm^{-1}$  ( $\nu_{as-CH_2-}$ ), 2866  $cm^{-1}$  ( $\nu_{s-CH_2-}$ ), 1570 ( $\nu_{C=Car}$ ), 1476 y 1432  $cm^{-1}$  ( $\delta_{C-H}$ ), 1294 y 1091  $cm^{-1}$  ( $\delta^{ip_{C-Har}}$ ), 1062 y 1040  $cm^{-1}$  ( $\nu_{C-O}$ ), 741  $cm^{-1}$  ( $\delta^{oop_{C-Har}}$ ), 692  $cm^{-1}$  ( $\delta^{oop_{C-H}}$ ), 504  $cm^{-1}$  ( $\nu_{P-C}$ ).

RMN  ${}^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.56 (ddd, 1H,  $H_6$ ,  ${}^3J_{H_6-H_5} = 7.8$  Hz,  ${}^4J_{H_6-H_4} = 1.2$  Hz,  ${}^5J_{H_6-P} = 4.2$  Hz), 7.30 (m, 11H,  $H_{2'-4'}$ ,  $H_4$ ), 7.18 (td, 1H,  $H_5$ ,  ${}^3J_{H_5-H_4} = {}^3J_{H_5-H_6} = 7.8$ ,  ${}^4J_{H_5-H_3} = 1.2$ ,  ${}^4J_{H_5-P} = 0.3$ ), 6.78 (ddd, 1H,  $H_3$ ,  ${}^3J_{H_3-H_4} = 7.8$  Hz,  ${}^4J_{H_3-P} = 3.4$ ,  ${}^4J_{H_3-H_5} = 1.3$  Hz), 3.62 (t, 2H,  $H_8$ ,  $J_{H-H} = 5.4$  Hz), 3.02 (t, 2H,  $H_7$ ,  $J_{H-H} = 5.4$  Hz).

RMN  ${}^{13}C$   $\{^1H\}$  (75.5 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 141.78 (d,  $C_1$ ,  ${}^1J_{C-P} = 5.1$  Hz), 139.39 (d,  $C_2$ ,  ${}^1J_{C-P} = 28.3$  Hz), 136.35 (d,  $C_{1'}$ ,  ${}^1J_{C-P} = 7.4$  Hz), 134.06 (d,  $C_{2'}$ ,  ${}^2J_{C-P} = 19.7$  Hz), 133.37 (s,  $C_3$  y  $C_6$ ), 129.73 (s,  $C_4$ ), 129.09 ( $C_{4'}$ ), 128.77 (d,  $C_{3'}$ ,  ${}^3J_{C-P} = 7.4$  Hz), 128.01 (s,  $C_5$ ), 59.27 (s,  $C_8$ ), 40.44 (d,  $C_7$ ,  ${}^2J_{C-P} = 3.0$  Hz).

RMN  ${}^{31}P\{^1H\}$  (121 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -13.10 ppm (s).

AR-EM (FAB<sup>+</sup>): m/z [M+1] calculado para  $C_{20}H_{20}OPS^+$ : 339.0972, encontrado 339.0967.

#### 8.2.4. Síntesis de decilfeniltioéter, $C_{10}SPh$

Para la síntesis de este compuesto se siguió el mismo procedimiento empleado en la síntesis de los ligantes tioéter-fosfina **L2** y **L3** descrito en el capítulo 4. En un Schlenk de 50 mL se adicionaron 239 mg (5.98 mmol) de NaH (60 % en aceite mineral) el cual se lavó con hexano seco (3 x 10 mL). Después se adicionaron 5 mL de THF seco y el matraz se colocó en un baño de hielo (0°C), posteriormente se adicionaron lentamente 0.41 mL (4 mmol) de tiofenol en 10 mL de THF seco. Al terminar la adición del tiol, la mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente y se dejó en agitación durante 2 horas. Al cabo de ese tiempo se adicionaron 0.83 mL (4 mmol) de bromodecano y se dejó nuevamente en agitación por dos horas a temperatura ambiente. Después de dos horas, se observó un precipitado blanco correspondiente a la sal NaBr, esta se filtró sobre celita y el filtrado se evaporó a presión reducida hasta sequedad quedando un líquido ligeramente amarillo el cual se purificó mediante cromatografía en columna sobre silica gel empleando como eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo 90:1. Se obtuvo un aceite incoloro. Este compuesto ya ha sido reportado en la literatura<sup>13</sup> usando otras metodologías de síntesis. En el anexo A38 se muestra el espectro de RMN  $^1H$  correspondiente al compuesto obtenido.

$C_{10}SPh$ . Aceite incoloro. Rendimiento: 81 % (810 mg).

RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.12-7.33 (m, 5H,  $H_{1-5}$ ), 2.90 (AA'BB'CC'DD', 2H,  $H_6$ ,  $^3J_{A-B} = 7.5$  Hz,  $^3J_{A'-B} = 7.2$  Hz), 1.64 (AA'BB'CC'DD', 2H,  $H_7$ ,  $^3J_{A-B} = 7.5$  Hz,  $^3J_{B'-A'} = 6.4$  Hz,  $^3J_{B-C} = 8.1$  Hz,  $^3J_{B'-C} = 6.4$  Hz), 1.47-1.17 (m, 14H,  $H_{8-14}$ ), 0.88 (t, 3H,  $H_{15}$ ,  $^3J_{H-H} = 6.9$  Hz).

### 8.2.5. Síntesis de metansulfonato de butilo<sup>14</sup>

La síntesis de este compuesto se hizo de acuerdo a lo reportado.<sup>14</sup> En una bola de tres bocas de 100 mL con llave de nitrógeno se adicionaron 250 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 18 mL (0.197 mol) de butanol y 33 mL (0.236 mol) de trietilamina bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se puso en un baño de hielo a 0 °C para adicionar gota a gota 16 mL (0.197 mol) de cloruro de metansulfonilo. A medida que se adicionaba el CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl se fue formando una suspensión blanca, al finalizar la adición de éste, la mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente y se dejó en agitación durante 2 horas. Después de este tiempo se hicieron extracciones con agua destilada (3 x 50 mL). La fase orgánica se secó con MgSO<sub>4</sub> por una noche. Después se filtró y se evaporó el disolvente a presión reducida. El residuo ligeramente amarillo se secó a vacío durante una noche. Para purificar el compuesto se hizo una microdestilación a vacío, obteniendo un líquido incoloro. La pureza del producto se verificó por RMN <sup>1</sup>H. En el anexo A30 se muestra el espectro de RMN <sup>1</sup>H mediante el cual se verificó la estructura del compuesto.

Metansulfonato de butilo. Líquido incoloro. Rendimiento: 81 % (22 mL).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 4.17 (t, 2H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.4 Hz), 3.05 (s, 3H, H<sub>5</sub>), 1.68 (q, 2H, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz), 1.39 (sx, 2H, H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz), 0.90 (t, 3H, H<sub>1</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz).

### 8.2.6. Síntesis de metansulfonato de N-butil-N-metilpirrolidinio, [BMP][MeSO<sub>3</sub>]

Este compuesto se preparó siguiendo una metodología libre de haluros empleada por Cassol<sup>14</sup> para la preparación de líquidos iónicos imidazolios, siendo dicha metodología adaptada para la síntesis de líquidos iónicos pirrolidinius. En una bola de tres bocas de 100 mL con llave de nitrógeno se adicionaron 22 mL (159 mmol) de metansulfonato de butilo. El matraz se puso en un baño de hielo a 0 °C y se

adicionaron gota a gota 19.8 mL (191 mmol) de 1-metilpirrolidina. Después de la adición de la amina, la mezcla de reacción se llevó hasta temperatura ambiente y se dejó en agitación durante 36 horas. Al cabo de este tiempo, se obtuvo un sólido cristalino ligeramente amarillo el cual se lavó con acetona seca y fría (-50 °C, 3 x 50 mL), quedando un sólido cristalino blanco el cual se secó a vacío durante una noche. La estructura del producto se verificó por RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y HSQC y HMBC, comparándose con los datos reportados en la literatura.<sup>15</sup> En los anexos A39 a A44 se muestran los espectros de IR y de RMN correspondientes a la caracterización del compuesto.

[BMP][MeSO<sub>3</sub>]. Sólido cristalino blanco. Rendimiento: 93 % (35.5 g).

IR (ATR): 2963 cm<sup>-1</sup>(v<sub>s</sub>-CH<sub>3</sub>), 2934 cm<sup>-1</sup> (v<sub>as</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2876 cm<sup>-1</sup>(v<sub>as</sub>-CH<sub>3</sub>), 1475 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 1325 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>CH<sub>3</sub></sub>).

RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 3.72 (m, 4H, H<sub>1,4</sub>), 3.52 (m, 2H, H<sub>6</sub>), 3.19 (s, 3H, H<sub>10</sub>), 2.73 (s, 3H, H<sub>5</sub>), 2.27 (s ancho, 4H, H<sub>2,3</sub>), 1.74 (m, 2H, H<sub>7</sub>), 1.43 (sx, 2H, H<sub>8</sub>), 0.98 (t, 3H, H<sub>9</sub>,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz).

RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz). δ (ppm) = 63.26 (s, C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>), 62.97 (s, C<sub>6</sub>), 47.28 (s, C<sub>10</sub>), 38.90 (s, C<sub>5</sub>), 25.03 (s, C<sub>7</sub>), 20.78 (s, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>), 18.95 (s, C<sub>8</sub>), 12.98 (s, C<sub>9</sub>).

#### 8.2.7. Síntesis de bis(trifluorometilsulfonilo)imiduro de N-butil-N-metilpirrolidinio [BMP][NTf<sub>2</sub>]

Para realizar el intercambio del anión [MeSO<sub>3</sub><sup>-</sup>] del líquido iónico [BMP][MeSO<sub>3</sub>] por el anión [NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>], se siguió el procedimiento reportado por Cassol.<sup>14</sup> La estructura del líquido iónico [BMP][NTf<sub>2</sub>] se verificó por RMN  $^1\text{H}$  y se comparó con los datos reportados en la literatura.<sup>16</sup> En el anexo A45 se muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  correspondiente al compuesto.



[BMP][NTf<sub>2</sub>]. Líquido ligeramente amarillo. Rendimiento: 92 % (32 mL)

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, Acetona-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 3.73 (m, 4H, H<sub>1,4</sub>), 3.54 (m, 2H, H<sub>6</sub>), 3.26 (s, 3H, H<sub>5</sub>), 2.33 (s ancho, 4H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>), 1.91 (m, 2H, H<sub>7</sub>), 1.43 (sx, 2H, H<sub>8</sub>), 0.98 (t, 3H, H<sub>9</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz).

### 8.2.8. Síntesis del complejo [PdCl<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

El compuesto [PdCl<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] se preparó siguiendo el método reportado en la literatura.<sup>17</sup> En un Schlenk de 50 mL se adicionaron 88.7 mg (0.5 mmol) de PdCl<sub>2</sub> y 20 mL de acetonitrilo seco bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Después de este tiempo se formó un sólido naranja, el cual fue filtrado, lavado con Et<sub>2</sub>O y secado. Se obtuvo un rendimiento del 89 % (115.4 mg).

### 8.2.9. Síntesis de los complejos [PdCl<sub>2</sub>L]

El compuesto [PdCl<sub>2</sub>L1] ha sido preparado y caracterizado previamente en nuestro grupo de investigación.<sup>3</sup> El complejo [PdCl<sub>2</sub>L2]<sup>4</sup> es nuevo y se preparó bajo el mismo procedimiento para [PdCl<sub>2</sub>L1] el cual se describe a continuación. En un Schlenk de 50 mL se adicionaron 39 mg (0.150 mmol) de [PdCl<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 69 mg (0.158 mmol) de L2 y 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 24 horas. Al cabo de este tiempo, el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo se lavó con Et<sub>2</sub>O y se secó a vacío obteniendo un polvo naranja. En los anexos A47 a A55 se muestran los espectros correspondientes para la caracterización del complejo [PdCl<sub>2</sub>L2].

[PdCl<sub>2</sub>L2]. Polvo naranja. Rendimiento: 79 % (73 mg).

IR (ATR): 3053 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-Har</sub>), 2922 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as-CH<sub>2</sub>-</sub>), 2851 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>s-CH<sub>2</sub>-</sub>), 1456 (ν<sub>C=Car</sub>), 1434 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>C-H</sub>), 1098 cm<sup>-1</sup> (δ<sup>ip</sup><sub>C-Har</sub>), 721 cm<sup>-1</sup> (δ<sup>oop</sup><sub>C-Har</sub>), 688 cm<sup>-1</sup> (δ<sup>oop</sup><sub>C-H</sub>), 542 (ν<sub>P-C</sub>).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.85 (m, 1H,  $\text{H}_3$ ), 7.74 (m, 4H,  $\text{H}_{3'}$ ), 7.59 (m, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.53 (m, 2H,  $\text{H}_{4'}$ ), 7.47 (m, 1H,  $\text{H}_6$ ), 7.46 (m, 1H,  $\text{H}_5$ ), 7.45 (m, 4H,  $\text{H}_2$ ), 3.37 (m, 2H,  $\text{H}_7$ ), 1.90 (m, 2H,  $\text{H}_8$ ), 1.05-1.26 (m, 10H,  $\text{H}_{9-13}$ ), 1.24 (m, 2H,  $\text{H}_{15}$ ), 1.18 (m, 2H,  $\text{H}_{14}$ ), 0.86 (t, 3H,  $\text{H}_{16}$ ,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.75$  Hz).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  (ppm) = 138.36 (d,  $\text{C}_1$ ,  $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 22.8$  Hz), 137.57 (d,  $\text{C}_2$ ,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 56.1$  Hz), 134.66 (d,  $\text{C}_6$ ,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 19.5$  Hz), 133.92 (d,  $\text{C}_{3'}$ ,  $^4\text{J}_{\text{C-P}} = 10.9$  Hz), 132.57 (s,  $\text{C}_{4'}$ ), 132.52 (s,  $\text{C}_5$ ), 131.71 (d,  $\text{C}_3$ ,  $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 16.3$  Hz), 131.33 (d,  $\text{C}_4$ ,  $^4\text{J}_{\text{C-P}} = 6.8$  Hz), 129.16 (d,  $\text{C}_2'$ ,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 13.0$  Hz), 127.89 (d,  $\text{C}_{1'}$ ,  $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 58.0$  Hz), 43.89 (s,  $\text{C}_7$ ), 31.89 (s,  $\text{C}_{14}$ ), 30.62 (s,  $\text{C}_8$ ), 28.67-29.44 ( $\text{C}_{9-13}$ ), 22.76 ( $\text{C}_{15}$ ), 14.20 ( $\text{C}_{16}$ ).

RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 121 MHz):  $\delta$  (ppm) = 57.68 ppm.

AR-MS (ESI-TOF $^+$ ): m/z Calculado para  $[\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{ClPPdS}]^+$ : 575.0920; encontrado: 575.0915.

#### 8.2.10 Síntesis del complejo $[\text{Pd}(\text{PS})_2]^6$

La síntesis de este compuesto se hizo de acuerdo a lo reportado en la literatura por J. Real y colaboradores.<sup>6</sup> En un matraz bola de tres bocas de 500 mL conectado a un condensador y a una llave de nitrógeno, se adicionaron 183 mg (0.56 mmol) de  $\text{K}_2[\text{PdCl}_2]$  y 25 mL de metanol seco. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente. Posteriormente, se adicionaron 329 mg (1.12 mmol) de 2-fosfino(benceno)tiol disueltos en 15 mL de éter etílico seco y 1.2 mL (8.5 mmol) de trietilamina seca. La mezcla de reacción se dejó en agitación bajo atmósfera inerte y se calentó a 65 °C durante dos horas. Pasado este tiempo y al enfriar el matraz de reacción, se formó un precipitado de color amarillo-verdoso. El sólido se filtró y se lavó con MeOH. El sólido fue redisoluto en 250 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y la disolución se filtró sobre celita para obtener una disolución naranja. Se evaporó el disolvente quedando un sólido amarillo-naranja. En los anexos A56 y A57 se muestran los espectros correspondientes para el complejo  $[\text{Pd}(\text{PS})_2]$ .

[Pd(**PS**)<sub>2</sub>]. Polvo amarillo-naranja. Rendimiento: 83 % (320 mg).

IR (ATR): 3055 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-Har</sub>), 1570-1420 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C=C</sub>), 1241-998 cm<sup>-1</sup> (δ<sup>ip</sup><sub>C-Har</sub>), 733 cm<sup>-1</sup> (δ<sup>oop</sup><sub>C-Har</sub>), 719 cm<sup>-1</sup> (δ<sup>oop</sup><sub>C-Har</sub>), 686 cm<sup>-1</sup> (δ<sup>oop</sup><sub>C-Har</sub>), 510 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>P-C</sub>), 453 cm<sup>-1</sup> (δ<sup>oop</sup><sub>C=Car</sub>).

RMN <sup>31</sup>P (THF-d<sub>8</sub>, 121 MHz): δ (ppm) = 48.00 (s, *cis*[Pd(**PS**)<sub>2</sub>]), 52.37 (s, *trans*-[Pd(**PS**)<sub>2</sub>]).

### 8.2.11. Síntesis de los complejos [Pd(**SR**)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

La reacción entre complejos de metales de transición y tioles simples da lugar a la formación de oligómeros a través de puentes tiolatos del tipo [M(SR)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.<sup>18</sup> Los compuestos [Pd(**SPh**)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> y [Pd(**SC**<sub>10</sub>**H**<sub>21</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> se prepararon de acuerdo al siguiente procedimiento el cual es usado en nuestro grupo de investigación para sintetizar compuestos metálicos con tiolatos. En un Schlenk de 25 mL se adicionaron 50 mg (0.185 mmol) del complejo dicloro(norbornadieno)paladio(II), 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco y 52 μL (0.371 mmol) de trietilamina destilada sobre KOH. A esta mezcla se adicionaron 0.371 mmol del tiol correspondiente (tiofenol o 1-deciltiol) gota a gota durante 10 minutos. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante una hora a temperatura ambiente. Al cabo de este tiempo, el disolvente se evaporó a presión reducida quedando un residuo naranja. El compuesto [Pd(**SPh**)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> ha sido previamente reportado en la literatura,<sup>19</sup> y es insoluble en todos los disolventes orgánicos convencionales y en agua, por lo tanto para eliminar el norbornadieno y sal formada de HNet<sub>3</sub>Cl, éste compuesto se lavó primero con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y luego con agua destilada, respectivamente. El compuesto [Pd(**SC**<sub>10</sub>**H**<sub>21</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> se disolvió en hexano, se enfrió a -10 °C y se filtró sobre celita. El disolvente se evaporó quedando un sólido naranja el cual se secó a vacío durante una noche. En los anexos A56 a A64 se muestran los espectros correspondientes para la caracterización de los complejos [Pd(**SPh**)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> y [Pd(**SC**<sub>10</sub>**H**<sub>21</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.

[Pd(**SPh**)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>. Polvo naranja oscuro. Rendimiento: 67 % (40.2 mg).

IR (ATR): 3052 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-Har</sub>), 1576, 1473 y 1436 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C=C</sub>), 1297-999 (δ<sup>ip</sup><sub>C-Har</sub>), 733 cm<sup>-1</sup> (δ<sup>oop</sup><sub>C-Har</sub>), 682 cm<sup>-1</sup> (δ<sup>oop</sup><sub>C-Har</sub>), 480 cm<sup>-1</sup> (δ<sup>oop</sup><sub>C=Car</sub>).

RMN <sup>13</sup>C CPMAS (101 MHz): δ (ppm) = 138.68 (s, ancho), 132.17 (s, ancho).

AE Calculado para C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>PdS<sub>2</sub>: C, 44.38; H, 3.10; S, 19.75 %; encontrado: C, 46.02, H, 3.15, S, 17.8 %.

[Pd(**SC**<sub>10</sub>**H**<sub>21</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>. Polvo naranja oscuro. Rendimiento: 72 % (72 mg).

IR (ATR): 2956 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>s-CH<sub>3</sub></sub>), 2918 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as-CH<sub>2</sub>-</sub>), 2873 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as-CH<sub>3</sub></sub>), 2848 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>s-CH<sub>2</sub>-</sub>), 1466 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 1377 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>CH<sub>3</sub></sub>), 1260 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 720 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>C-H</sub>).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 2.45 (m, 2H, H<sub>1</sub>), 1.00-1.80 (m, 12H, H<sub>2</sub>-H<sub>7</sub>), 1.23 (m, 2H, H<sub>9</sub>), 1.18 (m, 2H, H<sub>8</sub>), 0.81 (3H, s ancho, H<sub>10</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ (ppm) = 32.14 (s, C<sub>8</sub>), 29.55 (s, C<sub>1</sub>), 28.9-30.5 (m, C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>), 22.92 (s, C<sub>9</sub>), 14.3 (s, C<sub>10</sub>).

A.E. Calculado para C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>PdS<sub>2</sub>: C, 53.02; H, 9.34; S, 14.15%; encontrado: C, 53.11, H, 9.02, S, 13.65%.

### 8.2.12. Síntesis de nanopartículas de paladio estabilizadas por los ligantes tioéter-fosfina en THF

La síntesis de las nanopartículas de paladio se hizo siguiendo la metodología reportada en literatura para la síntesis de MNPs mediante la descomposición de precursores organometálicos.<sup>20</sup> En una botella Fischer-Porter se introdujeron 90 mg (0.175 mmol de Pd) de [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>]-CHCl<sub>3</sub>, 0.0349 mmol del ligante correspondiente (relación Pd:L = 1:0.2) y 80 mL de THF seco y degasado. Posteriormente, la botella se presurizó con 3 bar de H<sub>2</sub> durante 15 minutos, se dejó a en agitación a temperatura ambiente durante 18 horas. Al cabo de ese tiempo se obtuvo una suspensión negra, cual se transfirió a un Schlenk donde se evaporó el THF a presión reducida quedando

un sólido negro. Este sólido se lavó con pentano seco y degasado (3 x 10 mL) y se dejó a vacío por dos horas.

### 8.2.13. Síntesis de nanopartículas de paladio estabilizadas por ligantes tioéter-fosfina en líquido iónico

De igual manera que la sección anterior, la síntesis de **PdNPsL** en líquido iónico se realizó por la descomposición de compuestos organometálicos.<sup>20</sup> En una botella Fischer-Porter se adicionaron 23 mg (0.05 mmol de Pd) de  $[Pd_2(dba)_3]$ , 0.01 mmol del ligante correspondiente (relación Pd:L = 1:0.2) y 5 mL de líquido iónico (secado previamente a 60 °C por 18 horas). Después, la botella se purgó con 3 ciclos de vacío/ $N_2$ , dejándose en agitación bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente durante 5 minutos. Posteriormente se presurizó con 3 bar de  $H_2$  durante 5 minutos. La reacción se dejó en agitación a 50°C durante 18 horas a esta presión. Al cabo de ese tiempo se obtuvo una suspensión negra viscosa, la cual se transfirió a un Schlenk donde se lavó con pentano seco y degasado (3 x 20 mL) para eliminar el dba hidrogenado. Se dejó secar a vacío por una noche. Los lavados de pentano fueron concentrados y el residuo se analizó por RMN  $^{31}P$  y RMN  $^1H$ , lo que permitió descartar la presencia de ligante libre.

## 8.3. Determinación de estabilizantes presentes en las PdNPs

### 8.3.1. Seguimiento por RMN $^{31}P$ durante la formación **PdNPsL** en THF (L = L1, L2)

En un tubo de RMN Young valve de 5 mm se adicionaron 13.71 mg (0.026 mmol Pd) de  $[Pd_2(dba)_3] \cdot CHCl_3$  y 0.0053 mmol del ligante correspondiente (relación Pd:L = 1:0.2). El tubo se conectó a la línea de vacío. Posteriormente, se adicionaron 0.6 mL de THF seco y degasado bajo atmósfera inerte, el tubo fue

agitado manualmente y se tomó el espectro de RMN  $^{31}\text{P}$ . Después de tomar el espectro de RMN, el sistema se presurizó con 1 bar de  $\text{H}_2$  y se agitó manualmente a temperatura ambiente. El seguimiento por RMN  $^{31}\text{P}$  se hizo cada 10 minutos durante la primera hora, después a las 4, 6 y 24 horas. La formación de **PdNPsL** tuvo lugar después de la primera hora debido a la disminución de la intensidad de las señales correspondientes a los compuestos formados y al oscurecimiento de la suspensión.

### 8.3.2. Identificación de especies moleculares de paladio (Pd:L de 1:0.2)

En un tubo de RMN Young valve de 5 mm se adicionaron 12.42 mg (0.024 mmol Pd) de  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{CHCl}_3$  y 0.0048 mmol del ligante correspondiente (relación Pd:L = 1:0.2). El tubo se conectó a la línea de nitrógeno/vacío. Posteriormente, se adicionaron 0.6 mL de THF seco y degasado bajo atmósfera inerte, el tubo fue agitado manualmente y se tomó el espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  a temperatura ambiente. El seguimiento por RMN  $^{31}\text{P}$  se hizo durante 1, 2, 4, 6 y 24 horas después de iniciada la reacción.

### 8.3.3. Reacciones de intercambio de ligante para **PdNPsL1** con CO y dodecanotiol (DDT)

En un tubo de RMN Young valve de 5 mm se introdujeron 10 mg de **PdNPsL1** y 0.6 mL del disolvente adecuado (THF- $d_8$  para CO y  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  para DDT). El tubo se conectó a la línea de nitrógeno/vacío. Se adicionó el ligante correspondiente, 3 bar de CO o 18.8  $\mu\text{L}$  (0.0786 mmol, relación de **L1**:DDT= 1:3). El tubo fue agitado manualmente. Los espectros de RMN fueron tomados a temperatura ambiente y con agitación manual. Para CO, los espectros de RMN  $^{31}\text{P}$  fueron tomados a 1 hora, 24 horas, 3 días y 7 días. Para DDT, los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{31}\text{P}$  fueron tomados a 2 horas, 48 horas, 5 días, 7 días y 3 semanas.

#### 8.3.4. Tratamiento térmico de **PdNPsL** y ligantes tioéter-fosfina con Pd/C (**L = L1 y L2**)

En un matraz bola de 25 mL se adicionaron 10 mg de **PdNPsL** y 10 mL de tolueno. De manera similar en experimentos independientes, en un matraz bola de 25 mL se adicionaron 0.0461 mmol del ligante correspondiente (relación de Pd:L= 1:0.2), 0.25 g de Pd/C 10% (0.2349 mmol de Pd) y 15 mL de tolueno. Posteriormente, los sistemas se agitaron y se calentaron a temperatura de reflujo durante 24 horas. Al cabo de este tiempo la disolución se filtró sobre celita y el filtrado fue evaporado hasta sequedad. El residuo se analizó por RMN <sup>31</sup>P y GC-MS.

#### 8.3.5. Tratamiento oxidativo de **PdNPsL** y de ligantes tioéter-fosfina con ácido nítrico

En un matraz bola de 5 mL se adicionaron 10 mg de **PdNPsL** y 1 mL de agua. De manera similar en experimentos independientes, se adicionó a un matraz bola de 5 mL el ligante correspondiente (para **L1**: 10 mg, 0.027 mmol; para **L2** 6 mg, 0.014 mmol) y 1 mL de agua destilada. El matraz se enfrió con un baño de hielo para adicionar gota a gota 2 mL de ácido nítrico (68 %). La disolución se dejó en agitación durante 20 horas a temperatura ambiente. La fase acuosa (de color naranja para **PdNPsL** e incolora para los ligantes) se extrajo con 1 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La fase orgánica se lavó con agua con el propósito de eliminar el ácido; después ésta fue analizada por: GC-MS y RMN <sup>31</sup>P NMR (**PdNPsL** y **L**).

#### 8.3.6 Reactividad de Pd/C con los ligantes tioéter-fosfina

En un reactor de 45 mL se adicionaron 0.094 mmol de el ligante tioéter-fosfina correspondiente **L1** o **L2**, 0.5 g de Pd/C al 10 % (0.4698 mmol de Pd, relación Pd:L = 1:0.2) y 20 mL de THF seco. El sistema se presurizó con 3 bar de H<sub>2</sub> y se

dejó en agitación durante 18 horas a temperatura ambiente. Al cabo de este tiempo, la muestra se filtró y se analizó por GC-MS.

### *8.3.7 Análisis por GC de los lavados con Et<sub>2</sub>O de realizados a PdNPsL/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]*

2 mL de **PdNPsL** preparadas en el líquido iónico [EMIM][MeHPO<sub>3</sub>] con acetofenona como estándar interno, se lavaron con Et<sub>2</sub>O (3 x 2 mL). Las disoluciones resultantes fueron analizadas por GC (70 °C/1.9'-30 °C\*min<sup>-1</sup>-180 °C/150').

## **8.4. Reacciones catalíticas**

### *8.4.1. Reacción de acoplamiento C-C de Heck-Mizoroki*

En un Schlenk de 5 mL se adicionaron 1 mL (0.01 mmol de Pd) de **PdNPsL/LI** preformadas, 204 mg (1 mmol) de iodobenceno y 0.1 mL (1.2 mmol) de butenone (PhI/Pd = 100). La mezcla de reacción se dejó en agitación y se calentó a la temperatura seleccionada (90, 120 o 150 °C) durante 16 horas bajo atmósfera inerte. Al cabo de este tiempo, los productos de la reacción se extrajeron de la fase de líquido iónico con ciclohexano, se filtró sobre celita y se evaporó el disolvente a presión reducida. El residuo fue analizado por RMN <sup>1</sup>H para determinar la conversión. Cuando se empleó el sistema **PdNPsL1** en el líquido iónico [BMP][NTf<sub>2</sub>], se adicionaron 0.35 mL (2.5 mmol) de trietilamina. En un experimento independiente con el sistema **PdNPsL1/[BMP][NTf<sub>2</sub>]** también se adicionaron 77 µL (1 mmol) de isopropanol como agente de transferencia de hidrógeno.



#### 8.4.2. Reacción de transferencia de hidrógeno

En un Schlenk de 5 mL se adicionaron 1 mL (0.01 mmol de Pd) de **PdNPsL/LI** preformadas y 146 mg (1.2 mmol) de *trans*-4-fenil-3-buten-2-ona (sustrato/Pd = 100). La mezcla de reacción se dejó en agitación y se calentó a la temperatura seleccionada (90, 120 o 150 °C) durante 16 horas bajo atmósfera inerte (90, 120 o 150°C). Al cabo de este tiempo, los productos de la reacción se extrajeron de la fase de líquido iónico con ciclohexano, se filtró sobre celita y se evaporó el disolvente a presión reducida. El residuo fue analizado por RMN <sup>1</sup>H para determinar la conversión.

#### 8.4.3. Reacción de hidrogenación

En un reactor de 45 mL se adicionaron 1 mL (0.01 mmol de Pd) de **PdNPsL/LI** preformadas y 146 mg (1.2 mmol) de *trans*-4-fenil-3-buten-2-ona (sustrato/Pd = 100). El sistema cerrado y con agitación constante se dejó en vacío durante 15 minutos, al cabo de este tiempo el sistema se calentó a la temperatura deseada (30, 50 o 80 °C) y se presurizó con hidrógeno (20 o 40 bar). Después de 16 o 24 horas de reacción, el reactor se llevó a temperatura ambiente y se despresurizó. Los productos de la reacción se extrajeron de la fase de líquido iónico con ciclohexano, se filtró sobre celita y se evaporó el disolvente a presión reducida. El residuo fue analizado por RMN <sup>1</sup>H para determinar la conversión.

### Referencias bibliográficas

1. SDP v4.1 (32 bit) Copyright 2004, XPS International, LLC, Compiled January 17 **2004**.
2. J. H. Scofield, *J. Elect. Spect. and Related Phenom.* **1976**, *8*, 129 [Lawrence Livermore Lab work with tabulated values].
3. I. Tello-López, *Tesis de Doctorado*, Universitat Autònoma de Barcelona **2010**.
4. A. M. López-Vinasco, I. Favier, C. Pradel, L. Huerta, I. Guerrero-Ríos, E. Teuma, M. Gómez, E. Martin *Dalton Transations*, **2014**, *43*, 9038.
5. F. G. Mann, D. Purdie, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1549.
6. J. Real, E. Prat, A. Polo, A. Álvarez-Larena, J.F. Piniella, *Inorg. Chem. Commun*, **2000**, *3*, 221.

- 
7. (a) M. C. Militello, S. J. Simko, *Surf. Sci. Spectra* **1994**, 3, 387. (b) C. D. Wagner, A. V. Naumking, A. Kraut-Vass, J. W. Allis, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standar Reference Database 20, V. 4.1 (Web version) <http://srdata.nist.gov/xps/>, (Marzo **2015**).
  8. X. Feng, Z. Zhao, F. Yang, T. Jin, Y. Ma, M. Bao, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 1479;
  9. (a) S. V. Vasilyeva, M. A. Vorotyntsev, I. Bezverkhy, E. Lesniewska, O. Heintz, R. Chassagnon, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 19878. (b) K. M. Deshmukh, Z. S. Qureshi, K. D. Bhatte, K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva-Rao, B. M. Bhanage, *New J. Chem.* **2011**, 35, 2747. (c) L. Li, J. Wang, T. Wu, R. Wang, *Chem. – Eur. J.*, **2012**, 18, 7842.
  10. E. Block, G. Ofori-Okai, J. J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2327.
  11. A. M. López-Vinasco, M. Bruce, P. González-Aguirre, A. Rosas-Hernández, C. Amador-Bedolla, E. Martin, *Synthesis* **2010**, 23, 4101.
  12. A. M. López-Vinasco, I. Guerrero-Ríos, I. Favier, C. Pradel, E. Teuma, M. Gómez, E. Martin, *Catal Commun.* **2015**, 63, 56.
  13. (a) V. K. Akkilagunta, R. R. Kakalapati, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 6819. (b) V. P. Reddy, L. Swapna, A. V. Kumar, K.R. Rao, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 3189.
  14. C. C. Cassol, G. Ebeling, B. Ferrera, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 243.
  15. J. Golding, S. Forsyth, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, G. B. Deacon, *Green Chem.* **2002**, 4, 223.
  16. Ch. Jagadeeswara Rao, K. A. Venkatesan, K. Nagarajan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 4718.
  17. (a) I. Abrunhosa, L. Delain-Bioton, A.-C. Gaumont, M. Gulea, S. Masson, *Tetrahedron* **2004**, 60, 9263. (b) F. Ozama, *en Synthesis of Organometallic Compounds: A Practical Guide* (Ed. S. Komiya), Wiley, **1997**, Cap. 12, Pág. 285.
  18. T. B. Rauchfuss, J. S. Shu, D. M. Roundhili, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2096.
  19. F. Q. Mann, D. Purdie, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1549.
  20. (a) C. Amiens, B. Chaudret, D. Ciuculescu-Pradines, V. Colliere, K. Fajerweg, P. Fau, M. Kahn, A. Maisonnat, K. Soulantica, K. Philippot, *New. J. Chem.*, **2013**, 37, 3374. (b) B. Chaudret, *C.R. Physique* 2005, 6,117. c) K. Philippot, B. Chaudret, *C. R. Chimie* **2003**, 6, 1019

---

## Anexos

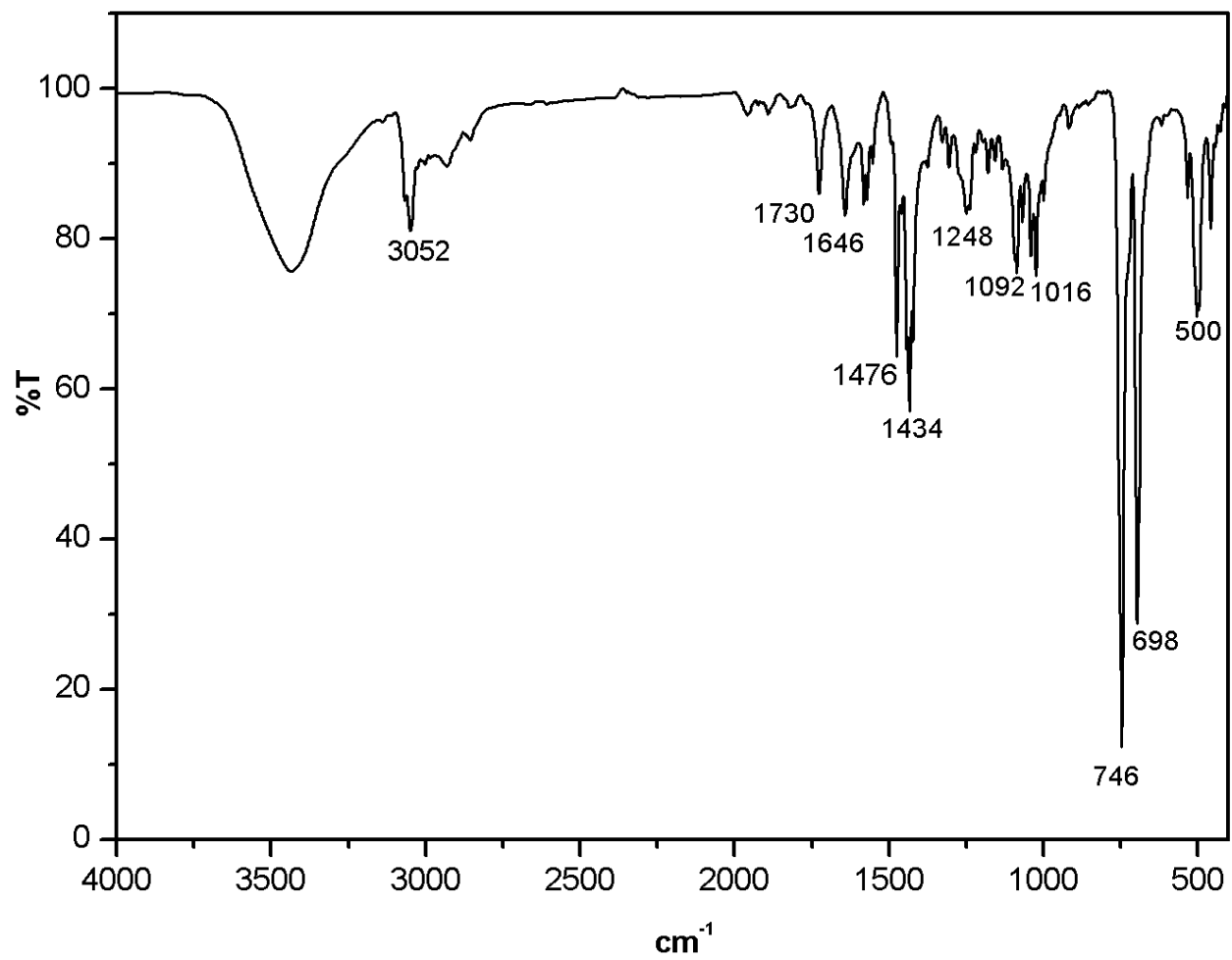
---

A1.	Espectro de infrarrojo para <b>PSH</b> .	187
A2.	Espectro de RMN <sup>1</sup> H para <b>PSH</b> .	188
A3.	Espectro de RMN <sup>1</sup> P para <b>PSH</b> .	189
A4.	Espectros de infrarrojo para los ligantes tioéter-fosfina. a) <b>L1</b> (KBr), b) <b>L2</b> (KBr) y c) <b>L3</b> (ATR).	190
A5.	Análisis por espectrometría de masas EI-MS de baja resolución para <b>L1</b> .	191
A6.	Análisis por espectrometría de masas EI-MS de alta resolución para <b>L1</b> .	192
A7.	Análisis por espectrometría de masas FAB <sup>+</sup> -MS para el ligante <b>L2</b> de baja resolución (arriba), alta resolución (abajo).	193
A8.	Análisis por espectrometría de masas FAB <sup>+</sup> -MS para el ligante <b>L3</b> de baja resolución (arriba), alta resolución (abajo).	194
A9.	Experimento de HSQC (CDCl <sub>3</sub> ) para el ligante <b>L1</b> .	195
A10.	Experimento de HSQC para <b>L2</b> , zona alifática.	196
A11.	Experimento de HSQC para <b>L2</b> , zona aromática.	197
A12.	Experimento de HSQC para <b>L3</b> , zona alifática.	198
A13.	Experimento de HSQC para <b>L3</b> , zona aromática.	199
A14.	Espectro de infrarrojo para <b>PdNPsL1</b> .	200
A15.	Espectro de infrarrojo para <b>PdNPsL2</b> .	201
A16.	Espectro de infrarrojo para <b>PdNPsL3</b> .	202
A17.	Micrograffías de TEM para <b>PdNPsL1</b> .	203
A18.	Micrografía de TEM para <b>PdNPsL2</b> .	204

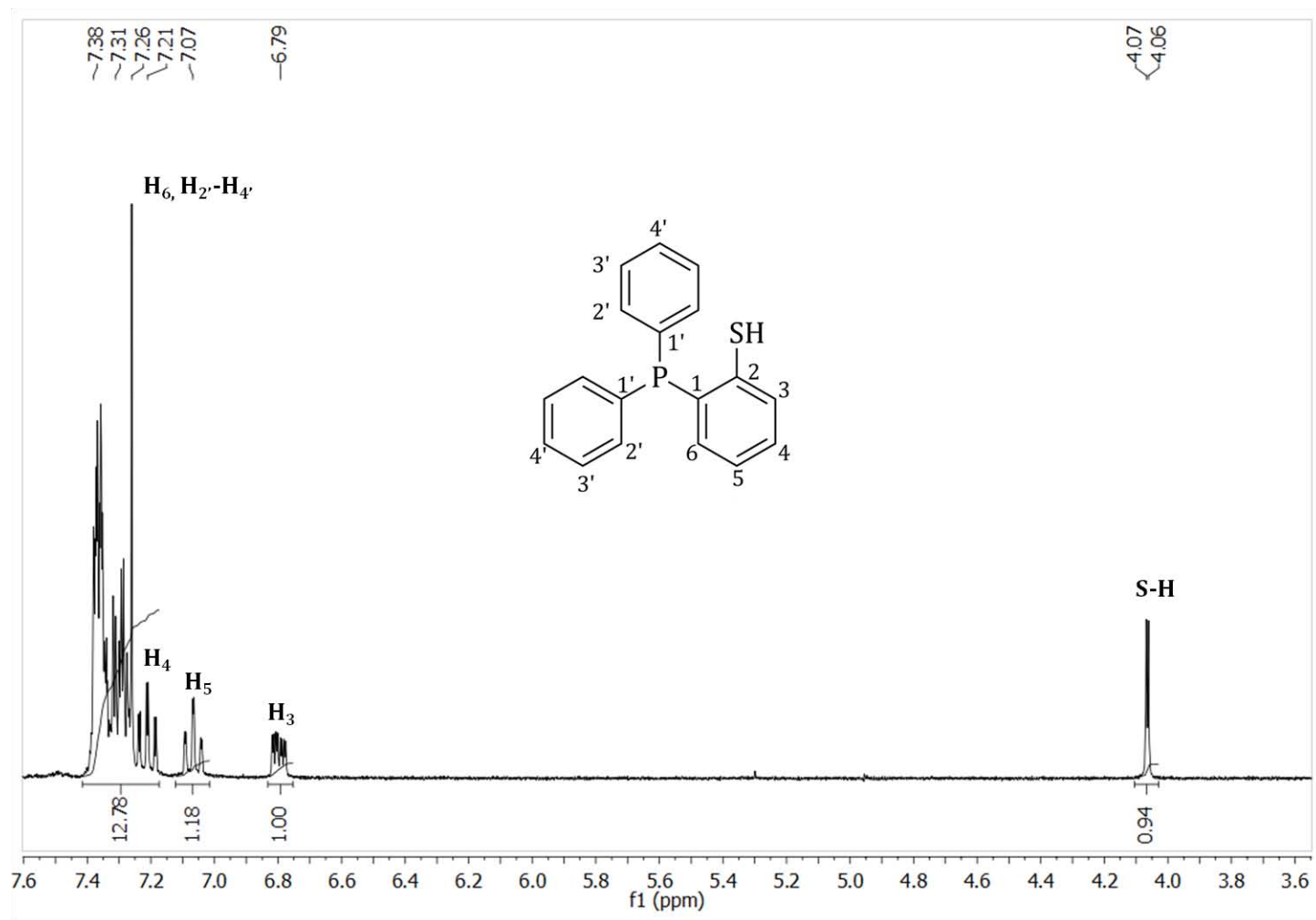
A19.	Micrografía de TEM para <b>PdNPsL3</b> .	205
A20.	Cromatograma de gases para <b>PdNPsL1</b> después del seguimiento por RMN <sup>31</sup> P durante su formación.	206
A21.	Cromatograma de gases para <b>PdNPsL2</b> después del seguimiento por RMN <sup>31</sup> P durante su formación.	206
A22.	Espectro de RMN <sup>31</sup> P (121 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) después del tratamiento térmico realizado a <b>PdNPsL1</b> .	207
A23.	Espectro de RMN <sup>31</sup> P (121 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) después del tratamiento térmico realizado a <b>PdNPsL2</b> .	208
A24.	Espectro de RMN <sup>31</sup> P (121 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) después del tratamiento térmico realizado a <b>L1</b> .	209
A25.	Espectro de RMN <sup>31</sup> P (121 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) después del tratamiento térmico realizado a <b>L2</b> .	210
A26.	Cromatograma de gases después del tratamiento oxidativo con HNO <sub>3</sub> realizado a <b>PdNPsL2</b> .	211
A27.	Espectro de RMN <sup>31</sup> P (121 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) después del tratamiento oxidativo con HNO <sub>3</sub> realizado <b>L2</b> .	212
A28.	Cromatograma de gases después del tratamiento oxidativo con HNO <sub>3</sub> realizado a <b>PdNPsL1</b> .	213
A29.	Espectro de RMN <sup>31</sup> P (121 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) después del tratamiento oxidativo con HNO <sub>3</sub> realizado <b>L1</b> .	214
A30.	Cromatograma de gases después del seguimiento por RMN <sup>31</sup> P de la reacción entre [Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub> ] y <b>L1</b> (Pd: <b>L1</b> = 1:0.2).	215
A31.	Cromatograma de gases después de la reacción entre <b>L1</b> y Pd/C a temperatura ambiente y 3 bar de H <sub>2</sub> .	216
A32.	Cromatograma de gases después de la reacción entre <b>L2</b> y Pd/C a temperatura ambiente y 3 bar de H <sub>2</sub> .	217
A33.	Micrografías de TEM para <b>PdNPsL1</b> /[EMIM][MeHPO <sub>3</sub> ].	218
A34.	Micrografía de TEM para <b>PdNPsL1</b> /[BMP][NTf <sub>2</sub> ].	219

A35.	Micrografía de TEM para <b>PdNPsL2/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b> .	220
A36.	Micrografía de TEM para <b>PdNPsL3/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b> .	221
A37.	Micrografía de TEM para <b>PdNPs/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>]</b> .	222
A38.	Espectro de RMN <sup>1</sup> H (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para decilfeniltioéter.	223
A39.	Espectro de infrarrojo para [BMP][MeSO <sub>3</sub> ] (ATR).	224
A40.	Espectro de RMN <sup>1</sup> H (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para metansulfonato de butilo.	225
A41.	Espectro de RMN <sup>1</sup> H (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para [BMP][MeSO <sub>3</sub> ].	226
A42.	Espectro de RMN <sup>13</sup> C (75.5 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para [BMP][MeSO <sub>3</sub> ].	227
A43.	Experimento de HSQC para [BMP][MeSO <sub>3</sub> ].	228
A44.	Experimento de HMBC para [BMP][MeSO <sub>3</sub> ].	229
A45.	Espectro de RMN <sup>1</sup> H (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para [BMP][NTf <sub>2</sub> ].	230
A46.	Espectro de infrarrojo para [PdCl <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ](ATR).	231
A47.	Análisis ESI-TOF <sup>+</sup> -MS para [PdCl <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ].	232
A48.	Resultados composición elemental del análisis ESI-TOF <sup>+</sup> -MS para [PdCl <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ].	233
A49.	Espectro de RMN <sup>1</sup> H (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para [PdCl <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ].	234
A50.	Espectro de RMN <sup>13</sup> C (75.5 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para [PdCl <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ].	235
A51.	Experimento de HSQC para [PdCl <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ], región aromática.	236
A521.	Experimento de HSQC para [PdCl <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ], región alifática.	237
A53.	Experimento de HMBC para [PdCl <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ], región aromática.	238
A54.	Experimento de HMBC para [PdCl <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ], región alifática.	239
A55.	Espectro de RMN <sup>31</sup> P (121 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para [PdCl <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ].	240
A56.	Espectro de infrarrojo para [Pd( <b>PS</b> ) <sub>2</sub> ] (ATR).	241
A57.	Espectro de RMN <sup>31</sup> P (121 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para [Pd( <b>PS</b> ) <sub>2</sub> ].	242
A58.	Espectro de infrarrojo para [Pd( <b>SPh</b> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (ATR).	244
A59.	Espectro de RMN <sup>13</sup> C CPMAS (101 MHz) para [Pd( <b>SPh</b> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> .	245
A60.	Espectro de infrarrojo para [Pd( <b>SC<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (ATR).	246
A61.	Espectro de RMN <sup>1</sup> H (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para [Pd( <b>SC<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> .	247
A62.	Espectro de RMN <sup>13</sup> C (75.5 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para [Pd( <b>SC<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> .	248

A63.	Experimento de HSQC para $[\text{Pd}(\text{SC}_{10}\text{H}_{21})_2]_n$ .	249
A64.	Experimento de HMBC para $[\text{Pd}(\text{SC}_{10}\text{H}_{21})_2]_n$ .	250



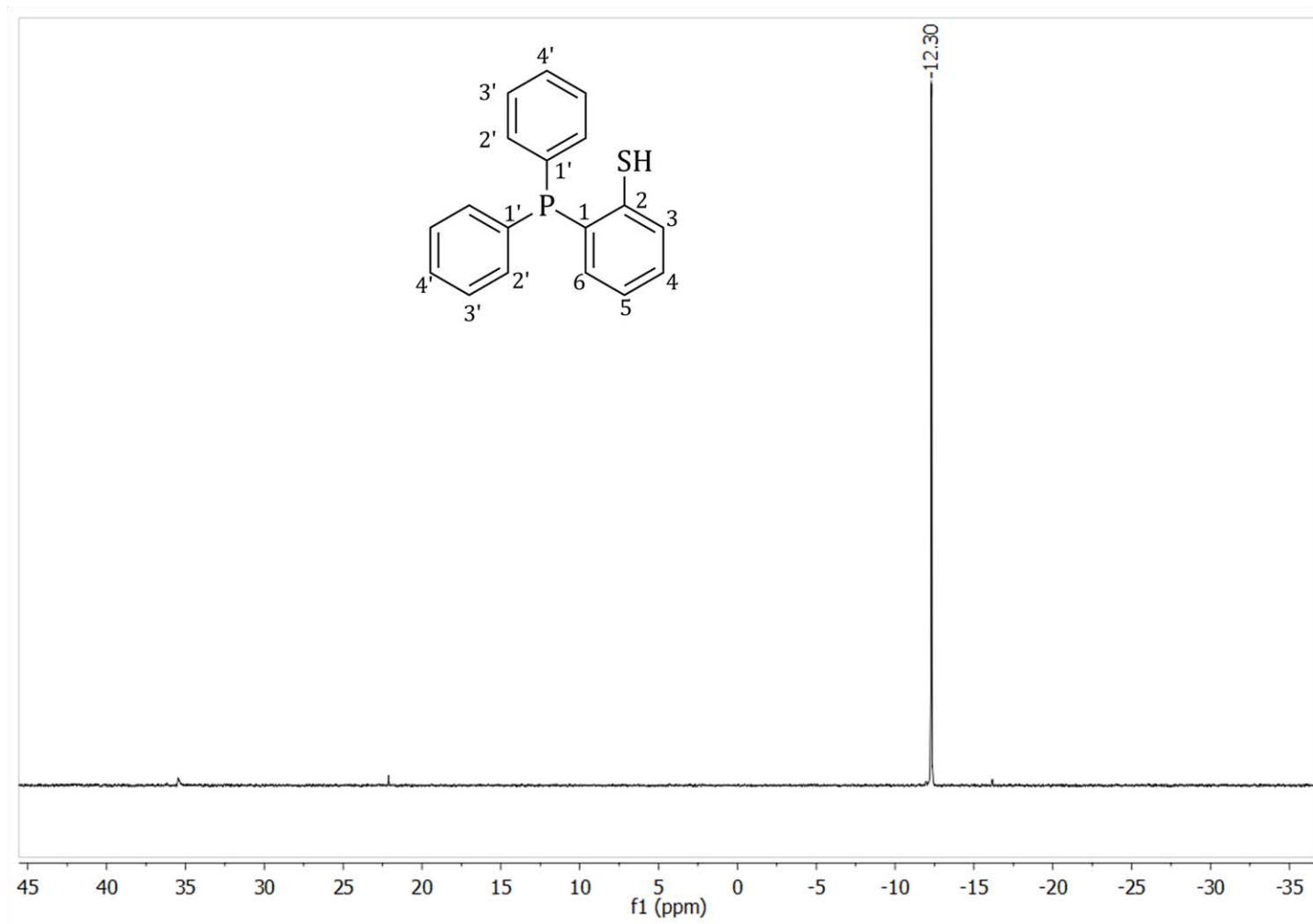
A1. Espectro de infrarrojo para PSH.



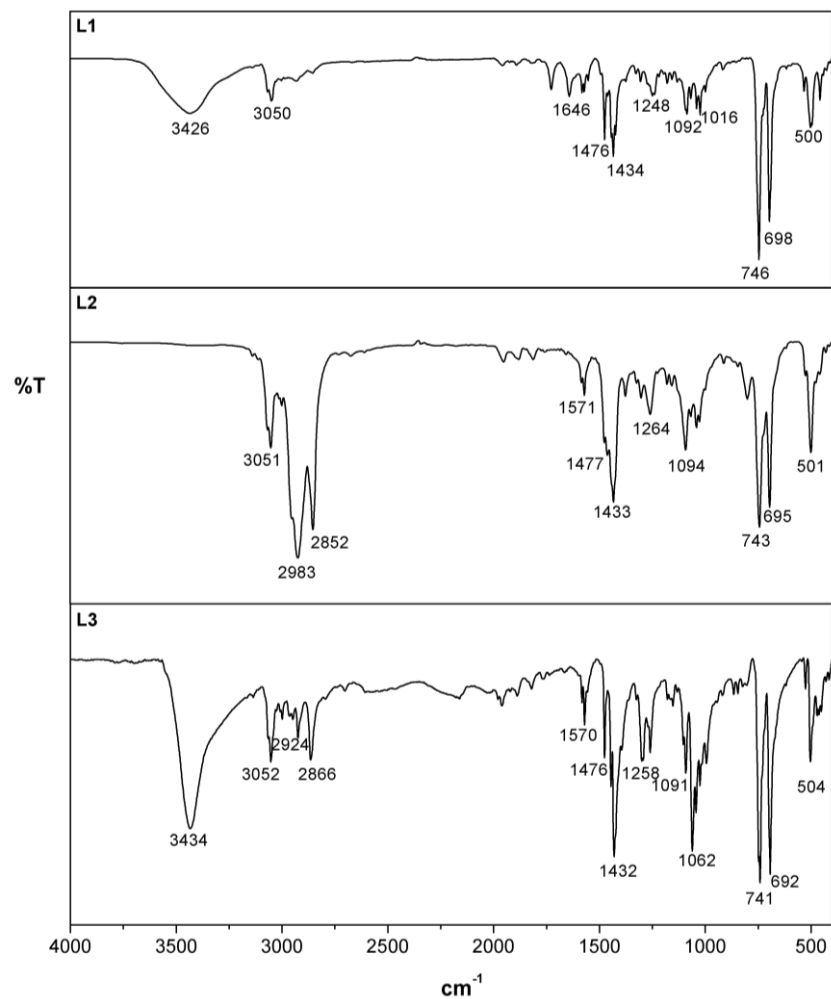
A2. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para PSH.



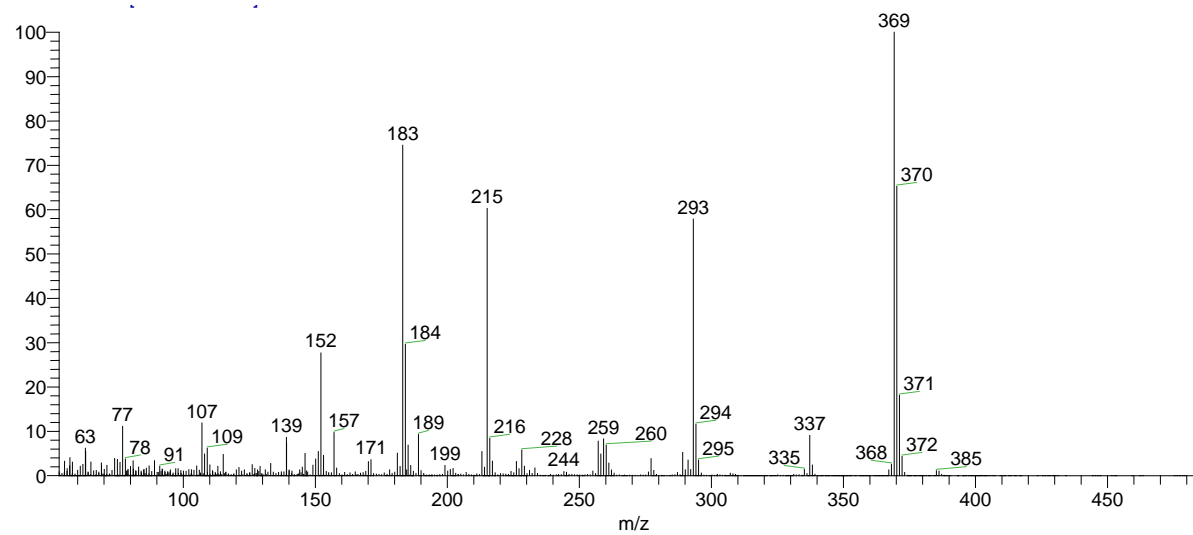
190



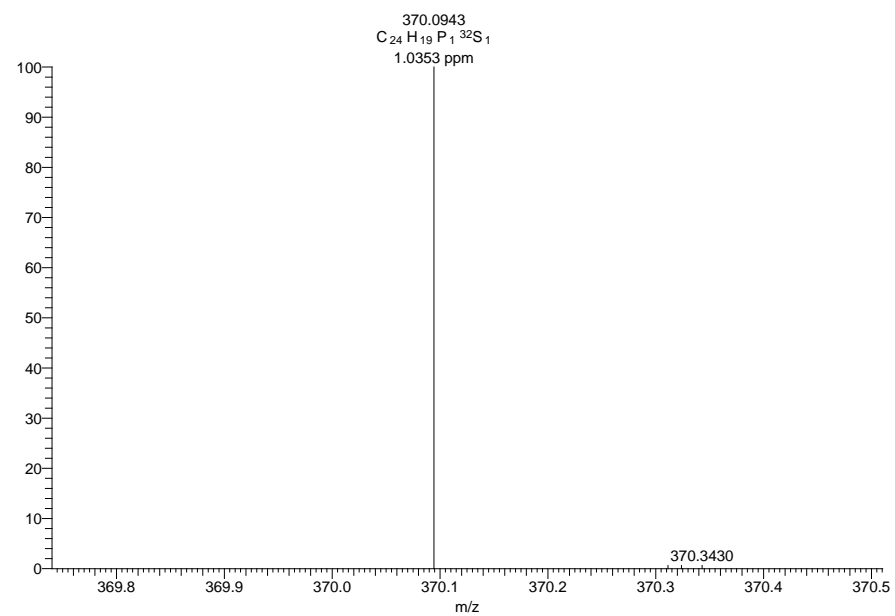
A3. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para **PSH**.



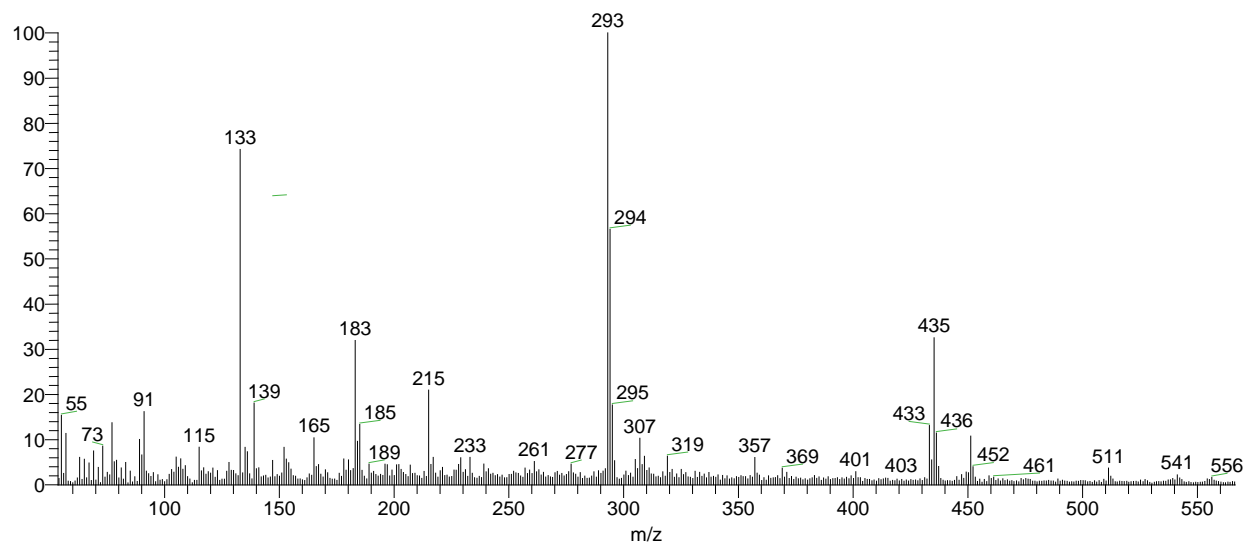
A4. Espectros de infrarrojo para los ligantes tioéter-fosfina. a) **L1** (KBr), b) **L2** (KBr) y c) **L3** (ATR).



**A5.** Análisis por espectrometría de masas EI-MS de baja resolución para el ligante **L1**.

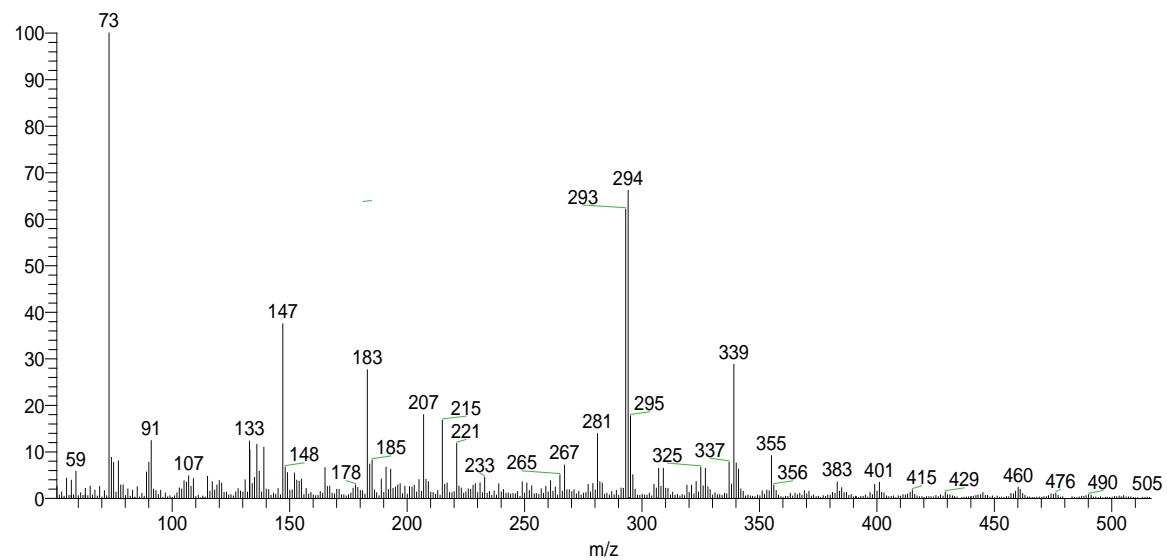


**A6.** Análisis por espectrometría de masas EI-MS de alta resolución para el ligante **L1**.



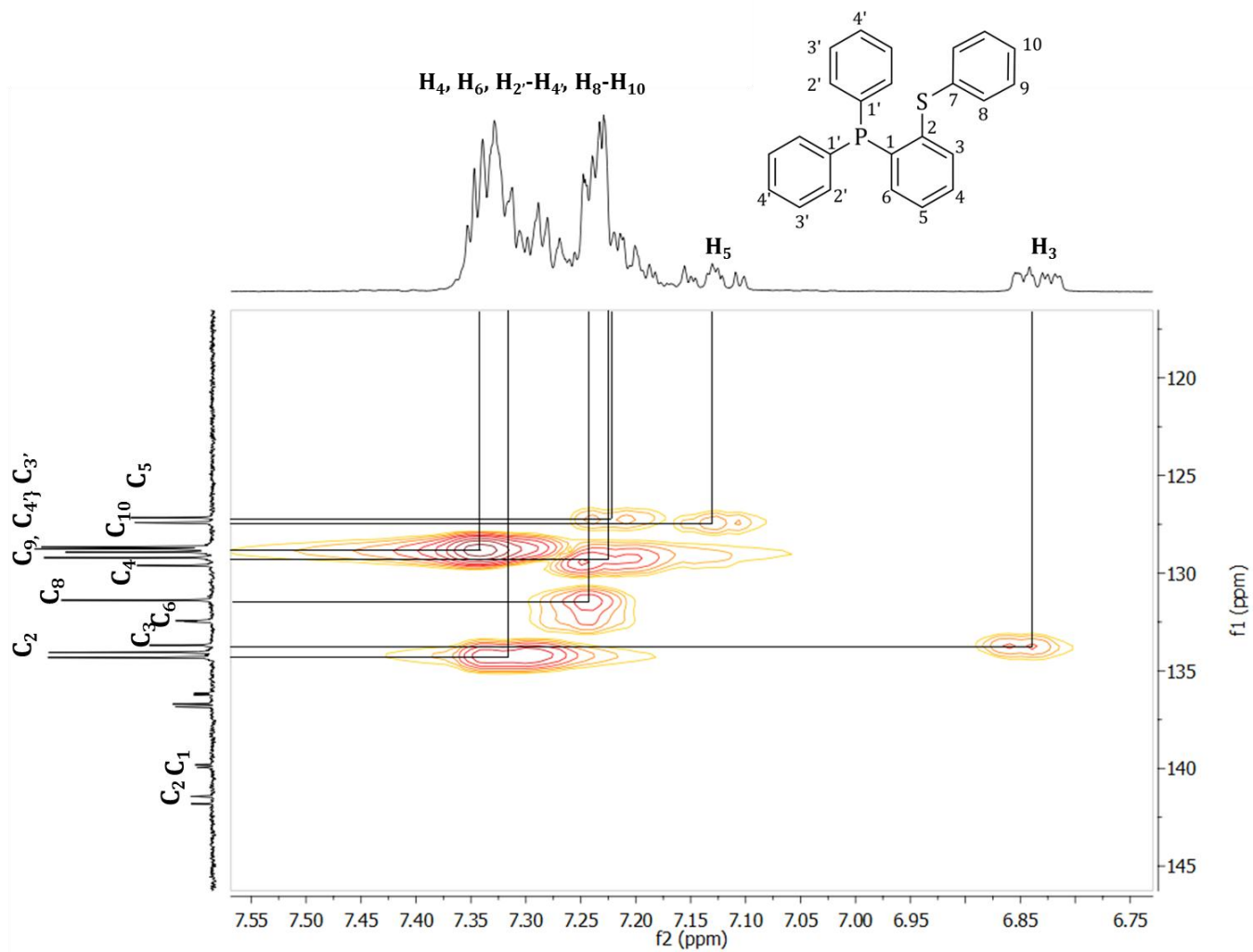
m/z	Theo. Mass	Delta (ppm)	RDB equiv.	Composition
435.2280	435.2270	2.32	11.5	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> P <sub>1</sub> <sup>32</sup> S <sub>1</sub>

**A7.** Análisis por espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>-MS para el ligante **L3** de baja resolución (arriba), alta resolución (abajo).

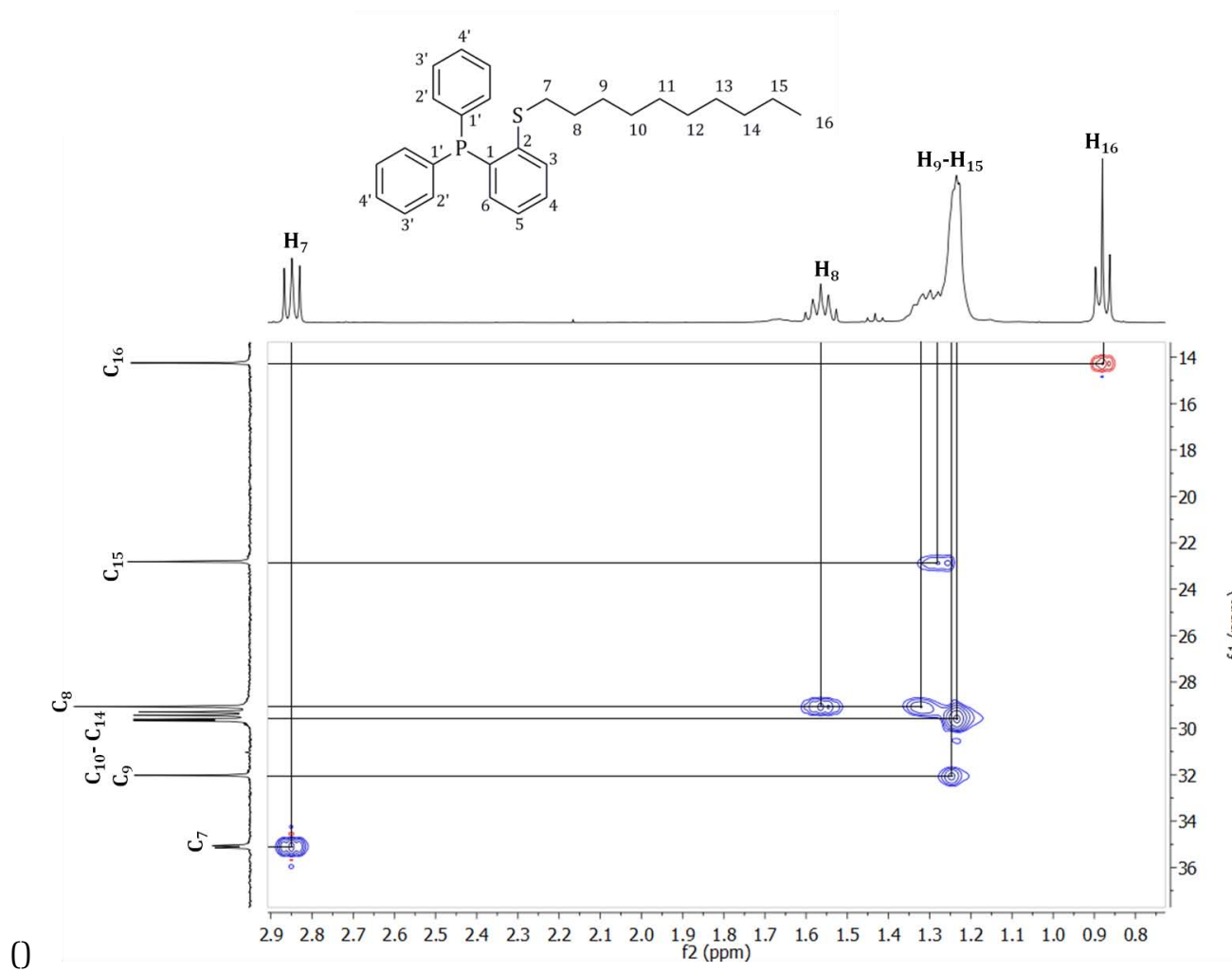


m/z	Theo. Mass	Delta (ppm)	RDB equiv.	Composition
339.0959	339.0967	-2.37	11.5	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>1</sub> P <sub>1</sub> <sup>32</sup> S <sub>1</sub>

**A8.** Análisis por espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>-MS para el ligante **L3** de baja resolución (arriba), alta resolución (abajo).

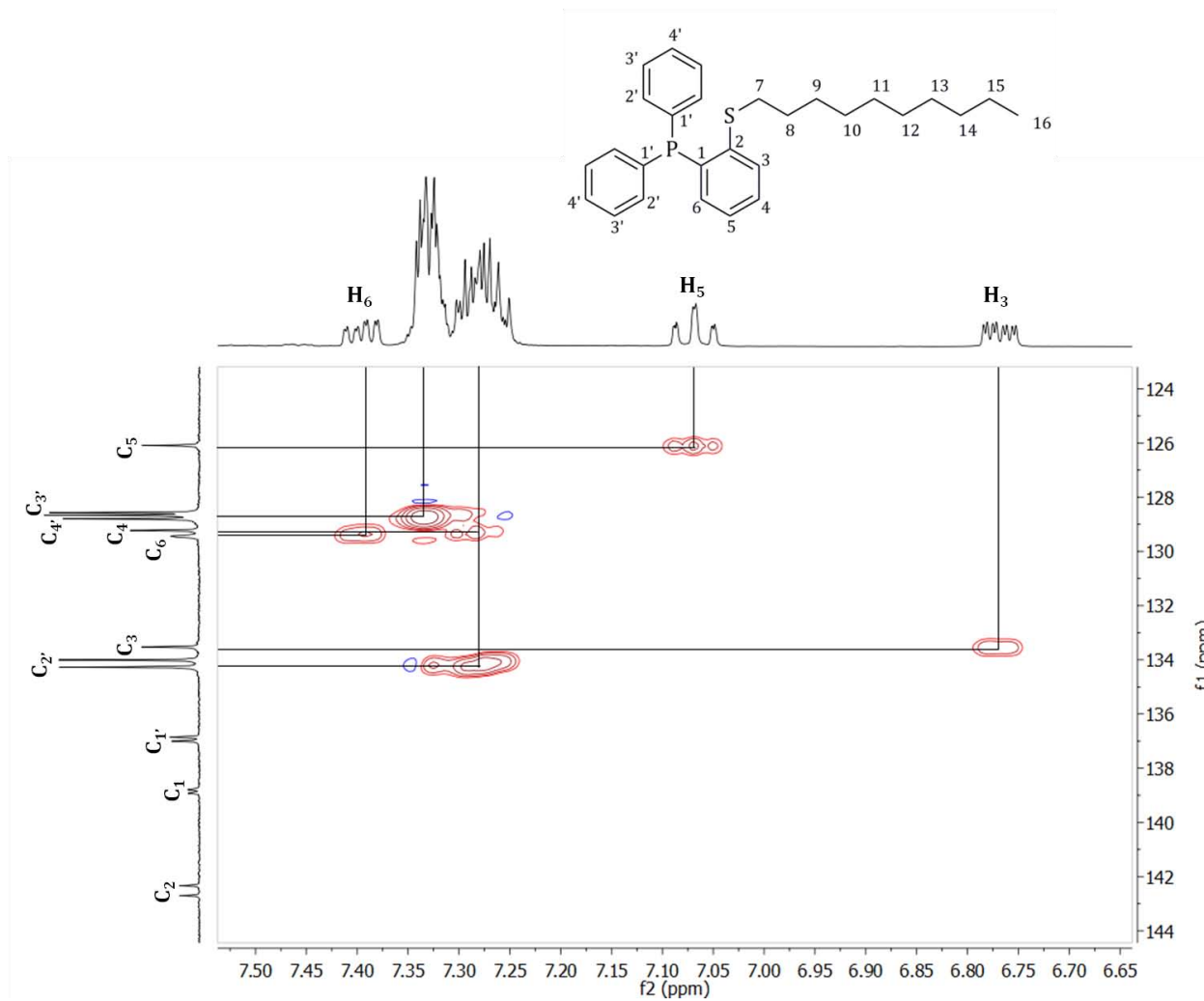


**A9.** Experimento de HSQC (CDCl<sub>3</sub>) para el ligante **L1**.

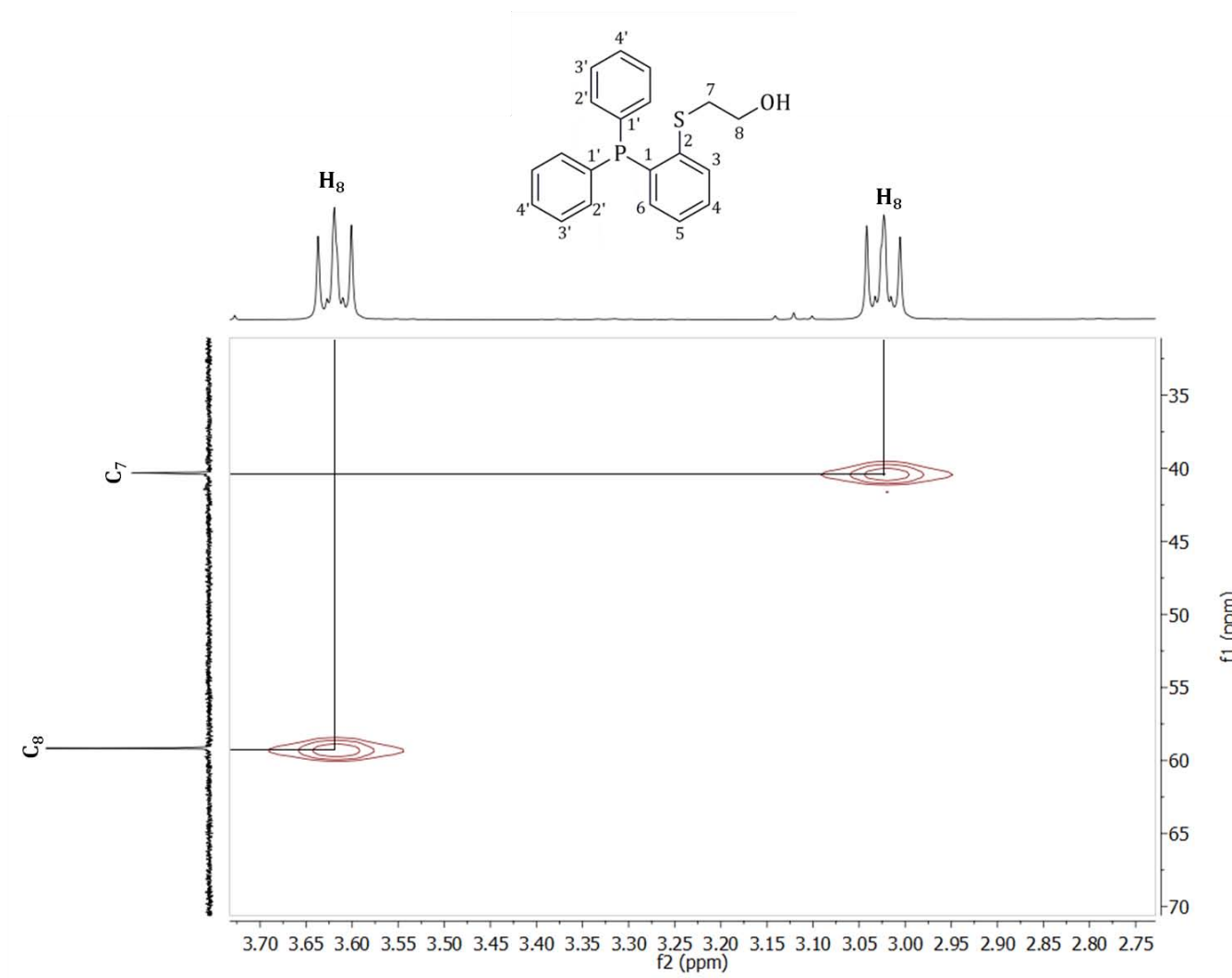


A10. Experimento de HSQC (CDCl<sub>3</sub>) para L2, zona alifática.

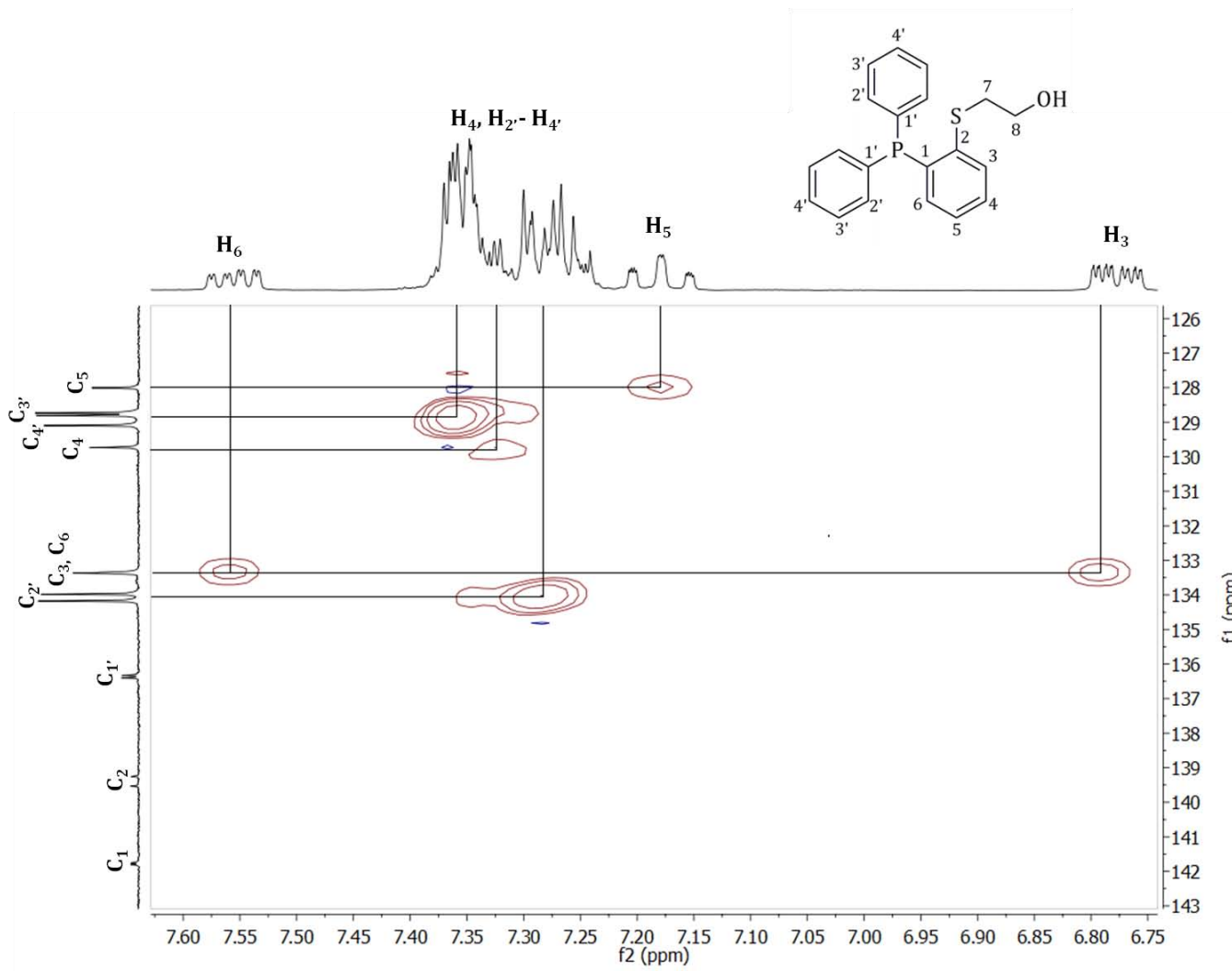




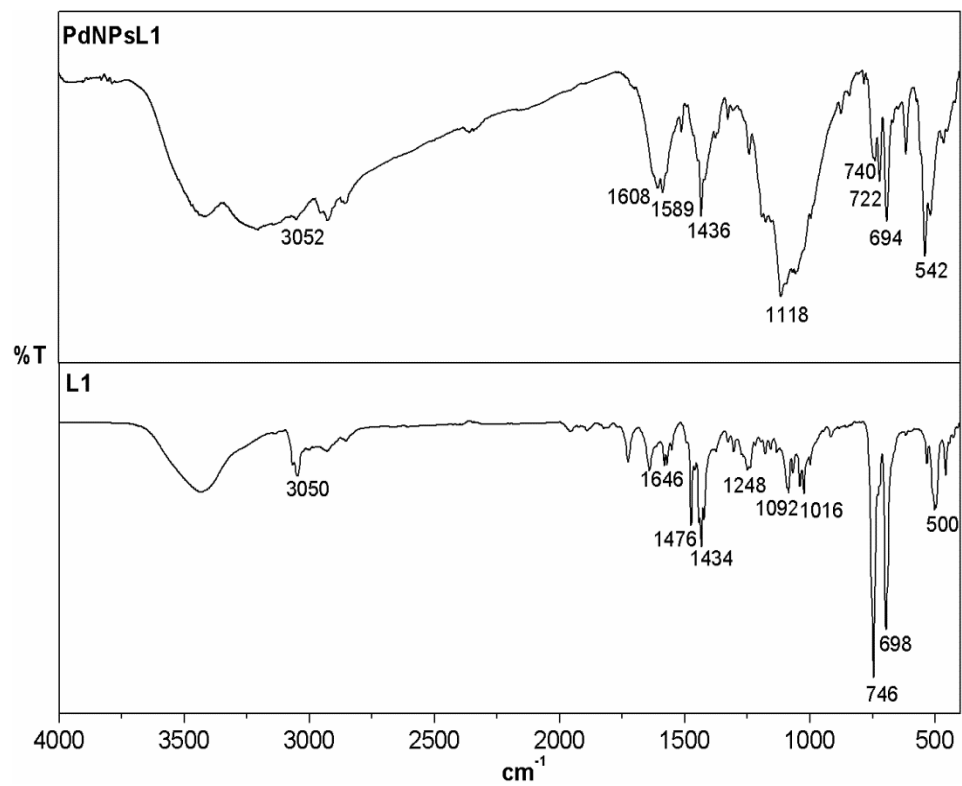
**A11.** Experimento de HSQC (CDCl<sub>3</sub>) para L2, zona aromática.



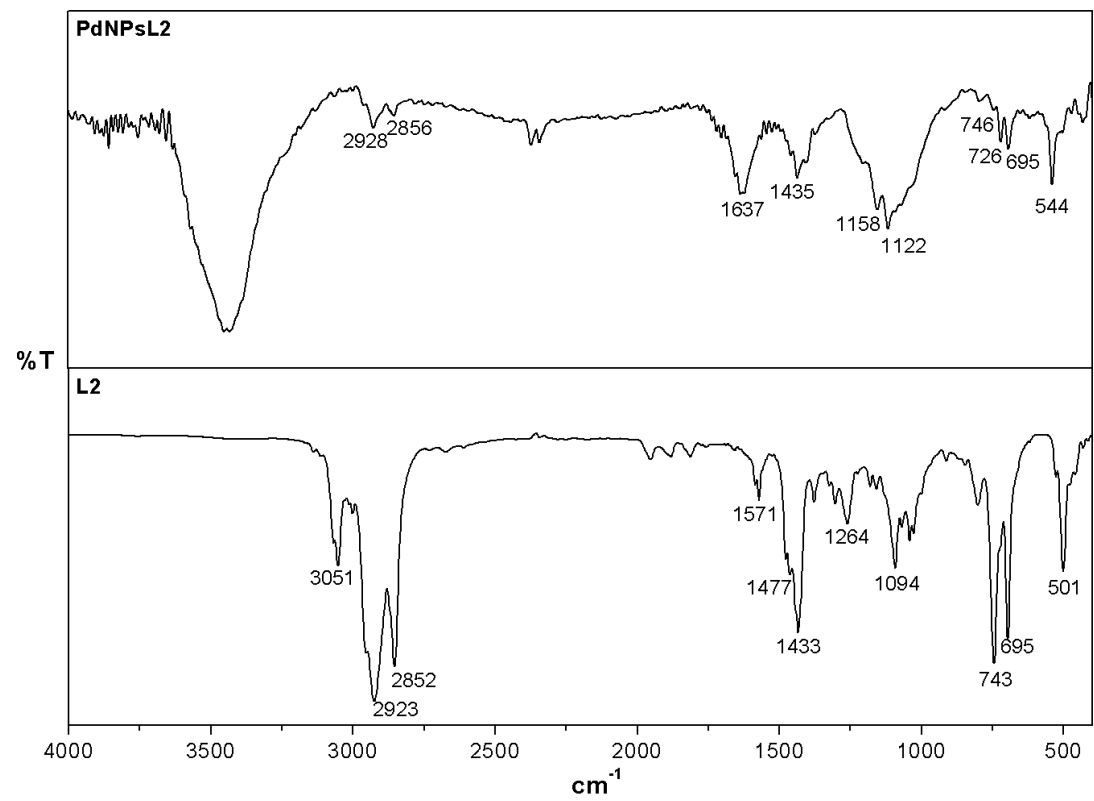
**A12.** Experimento de HSQC ( $\text{CDCl}_3$ ) para L3, zona alifática.



**A13.** Experimento de HSQC (CDCl<sub>3</sub>) para L3, zona aromática.

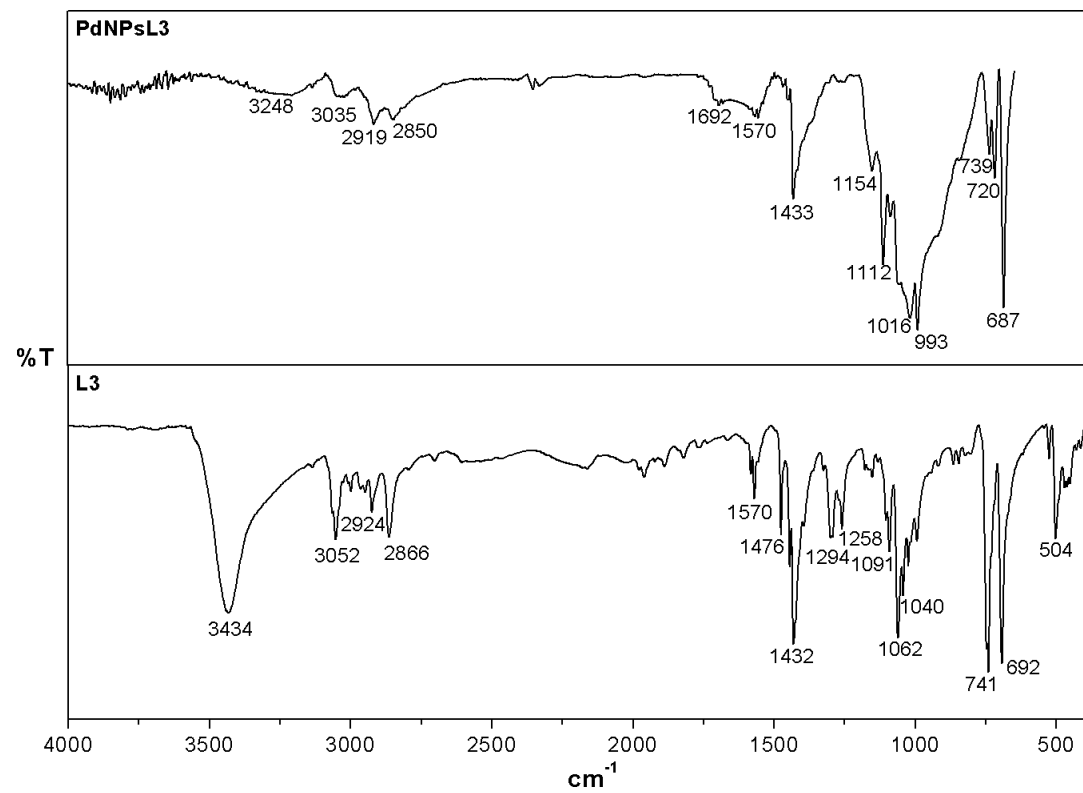


**A14.** Espectro de infrarrojo para **PdNPsL1** (arriba). Espectro de infrarrojo para **L1** (abajo).



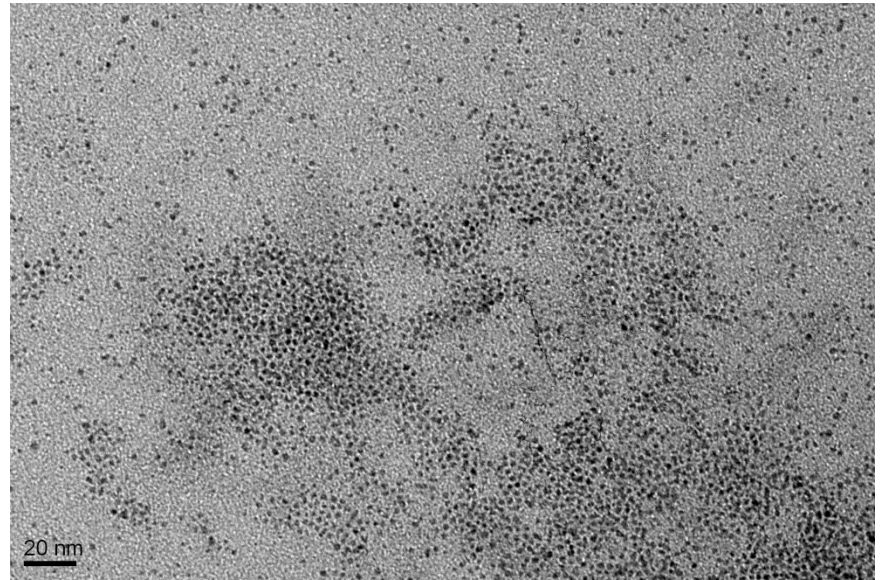
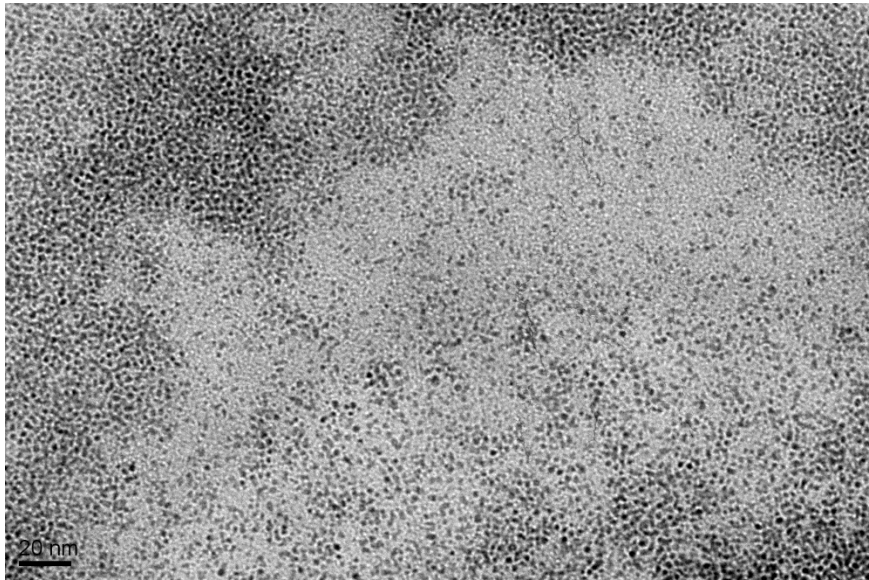
202

A15. Espectro de infrarrojo para PdNPsL2 (arriba). Espectro de infrarrojo para L2 (abajo).



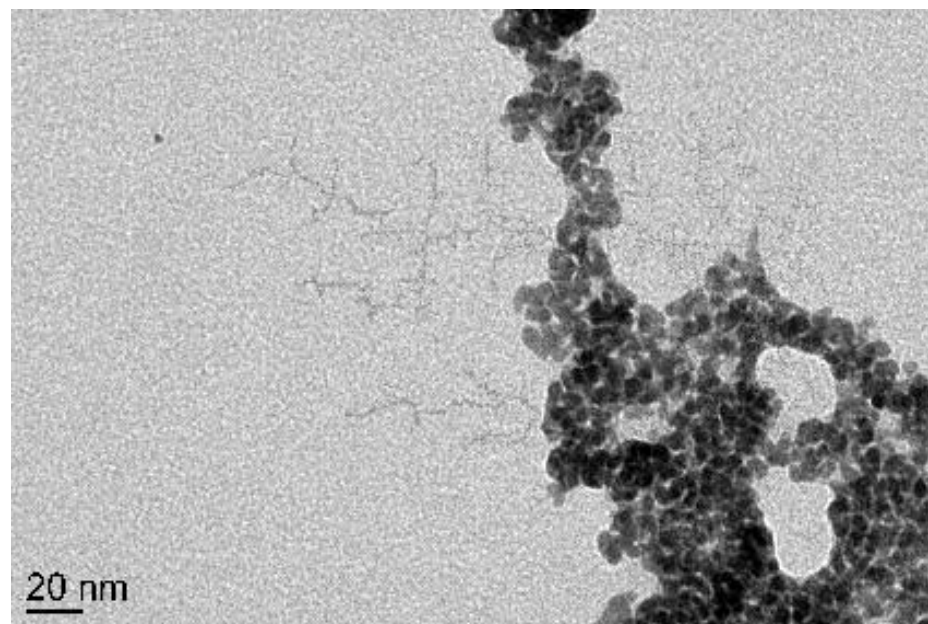
**A16.** Espectro de infrarrojo para **PdNPsL3** (arriba). Espectro de infrarrojo para **L3** (abajo).

204



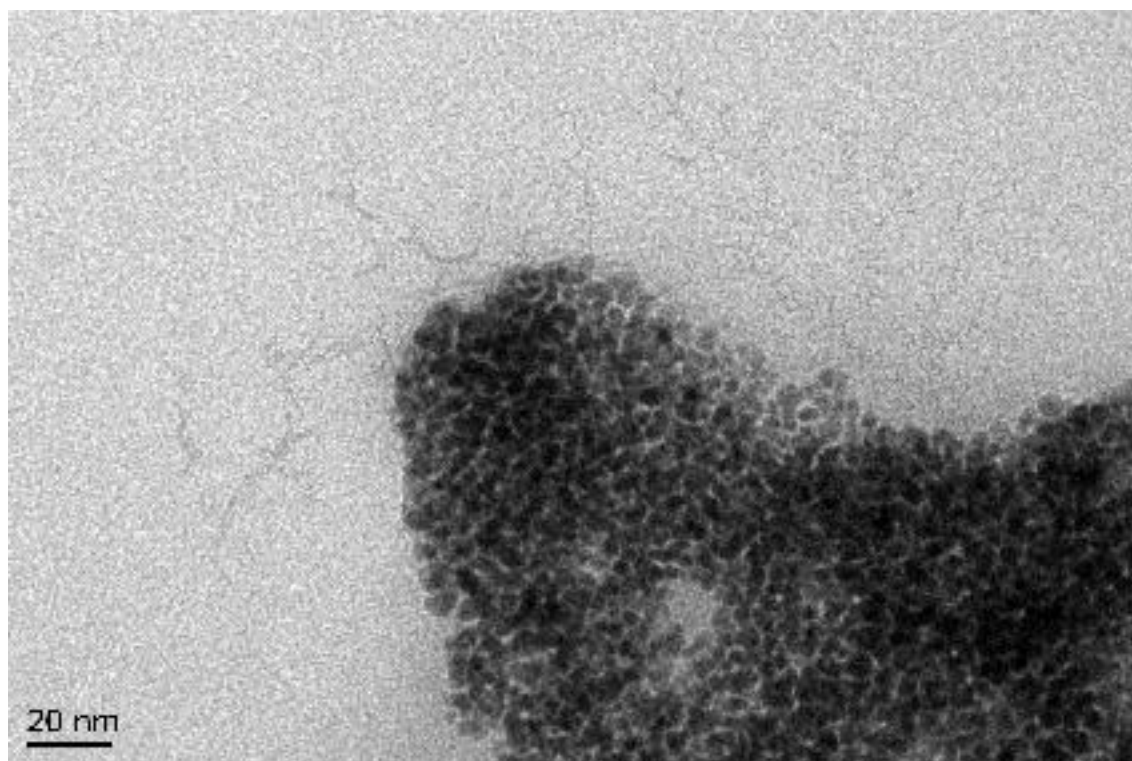
**A17.** Micrografías de TEM para **PdNPsL1**.

205

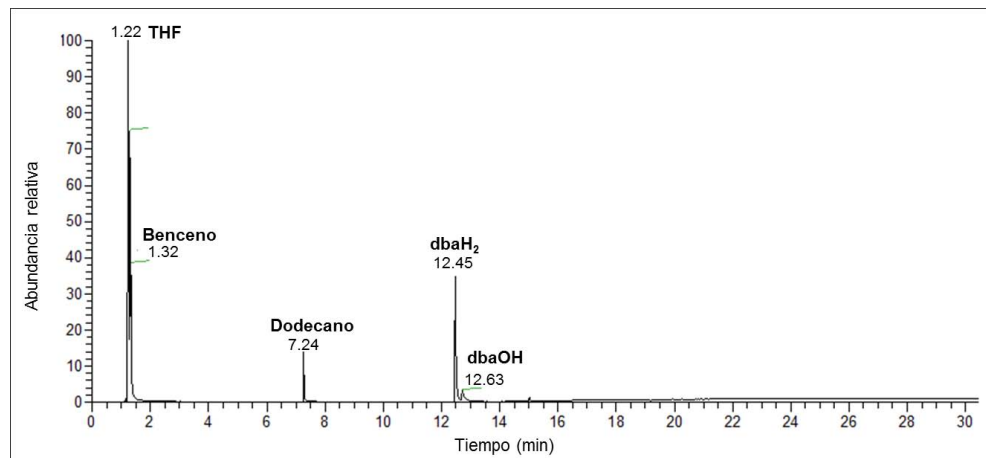


**A18.** Micrografía de TEM para PdNPsL2.



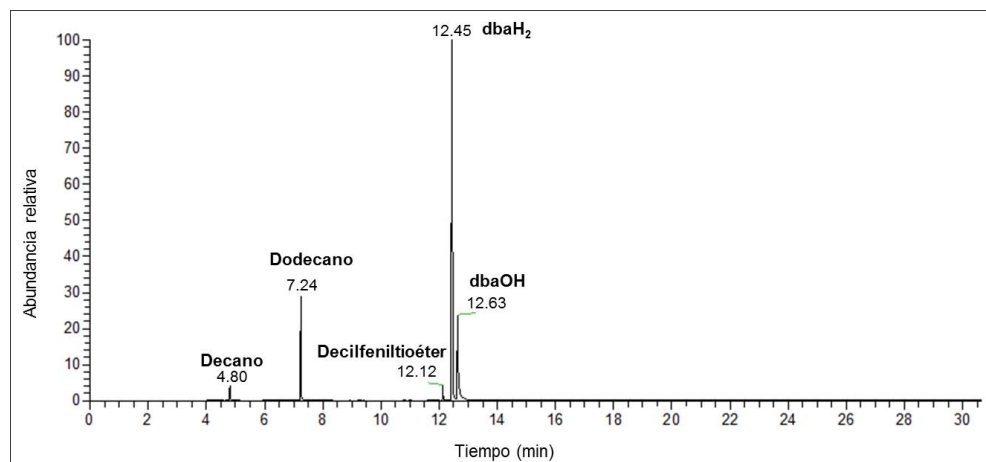


**A19.** Micrografía de TEM para PdNPsL3



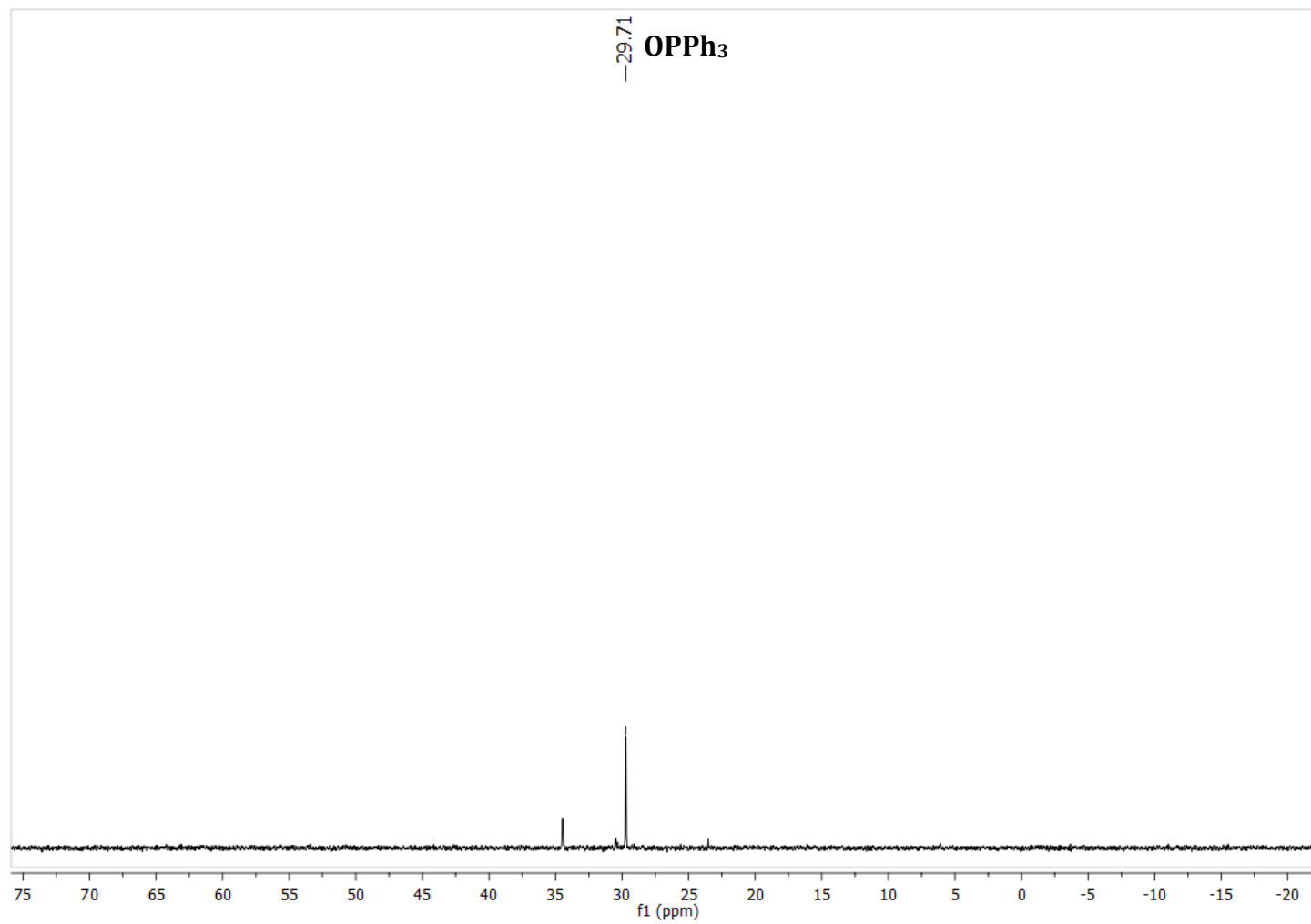
207

**A20.** Cromatograma de gases después del seguimiento por RMN <sup>31</sup>P de **PdNPsL1**.



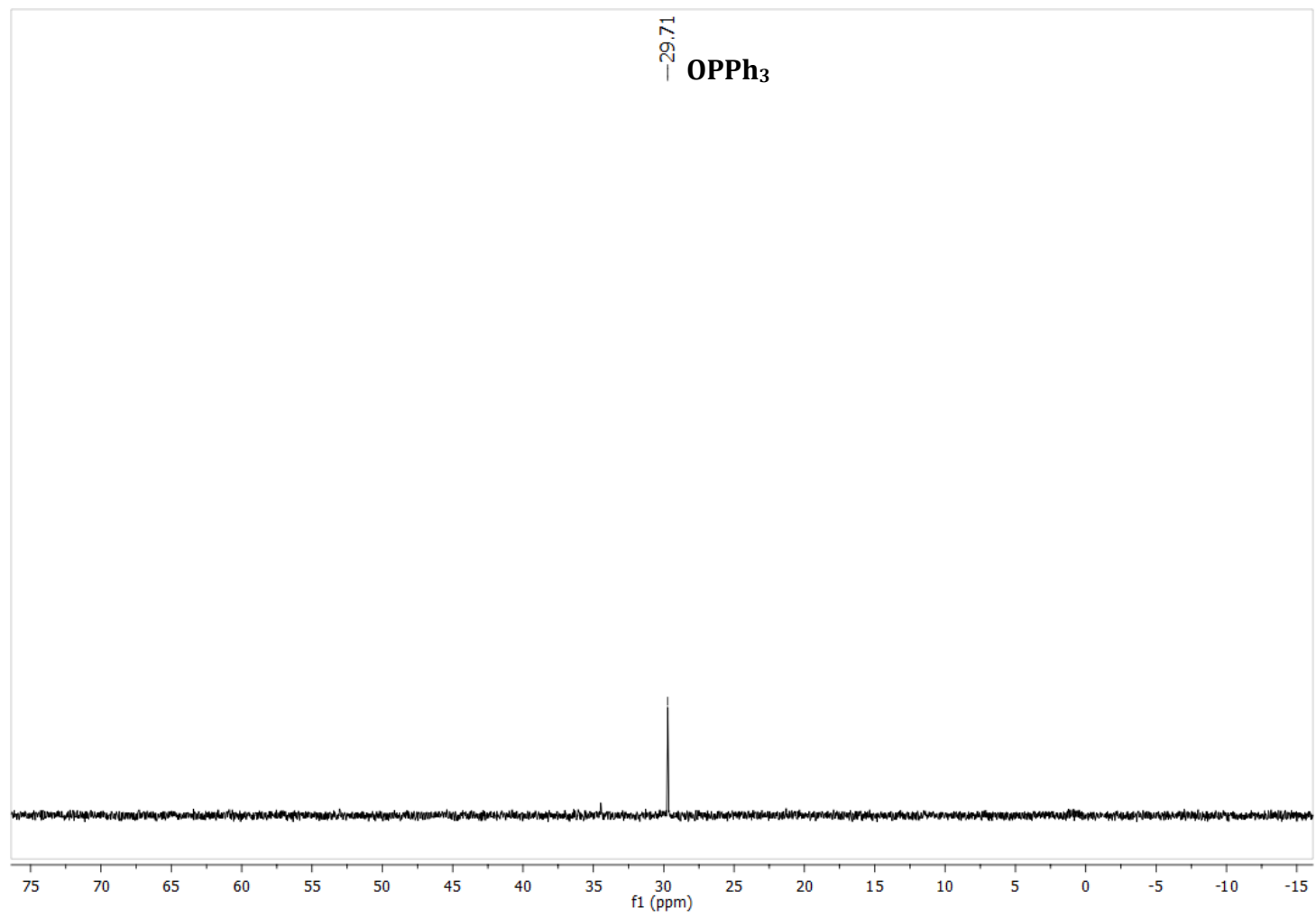
**A21.** Cromatograma de gases después del seguimiento por RMN <sup>31</sup>P de **PdNPsL2**.

208



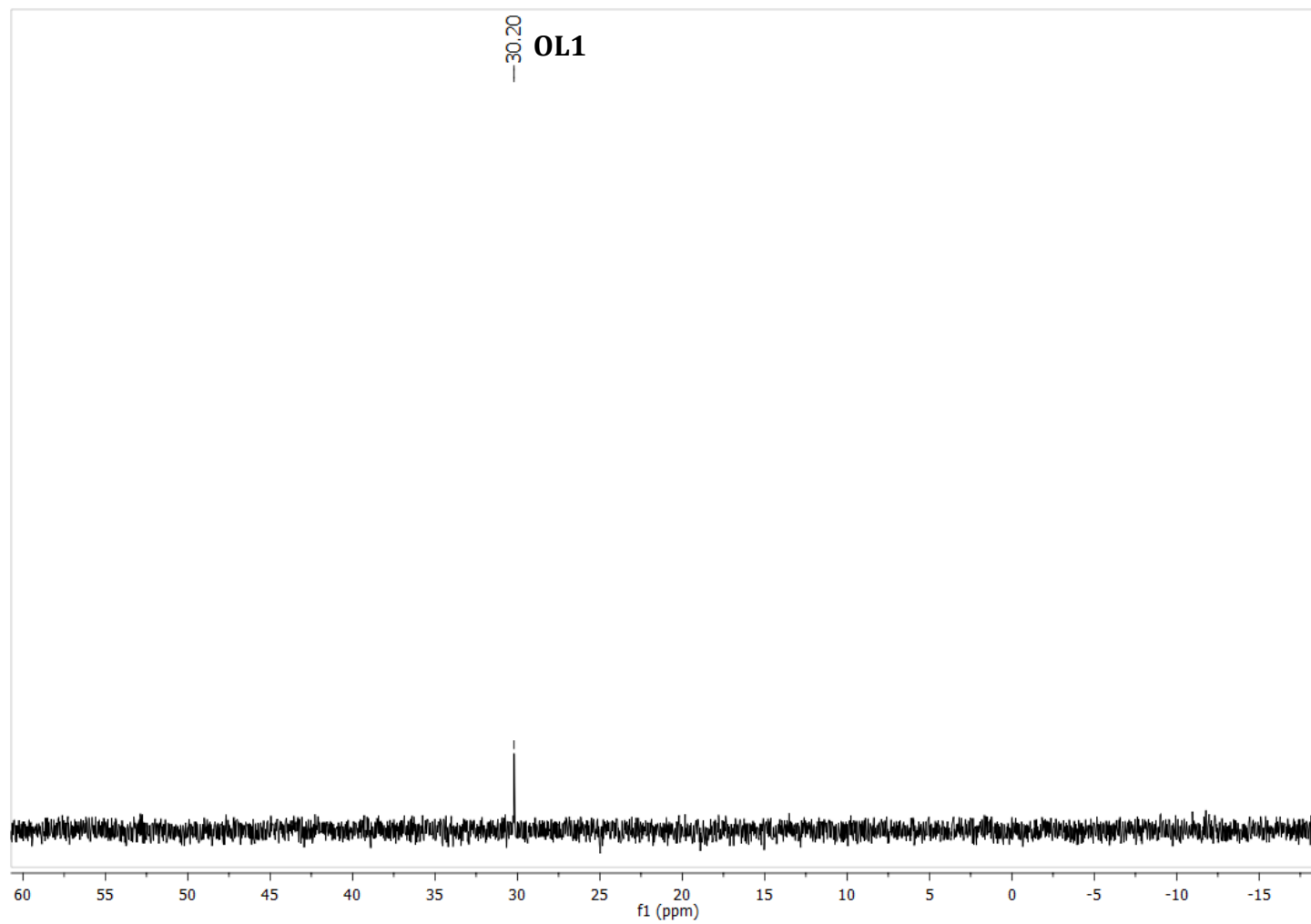
**A22.** Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) después del tratamiento térmico realizado a **PdNPsL1**.

209



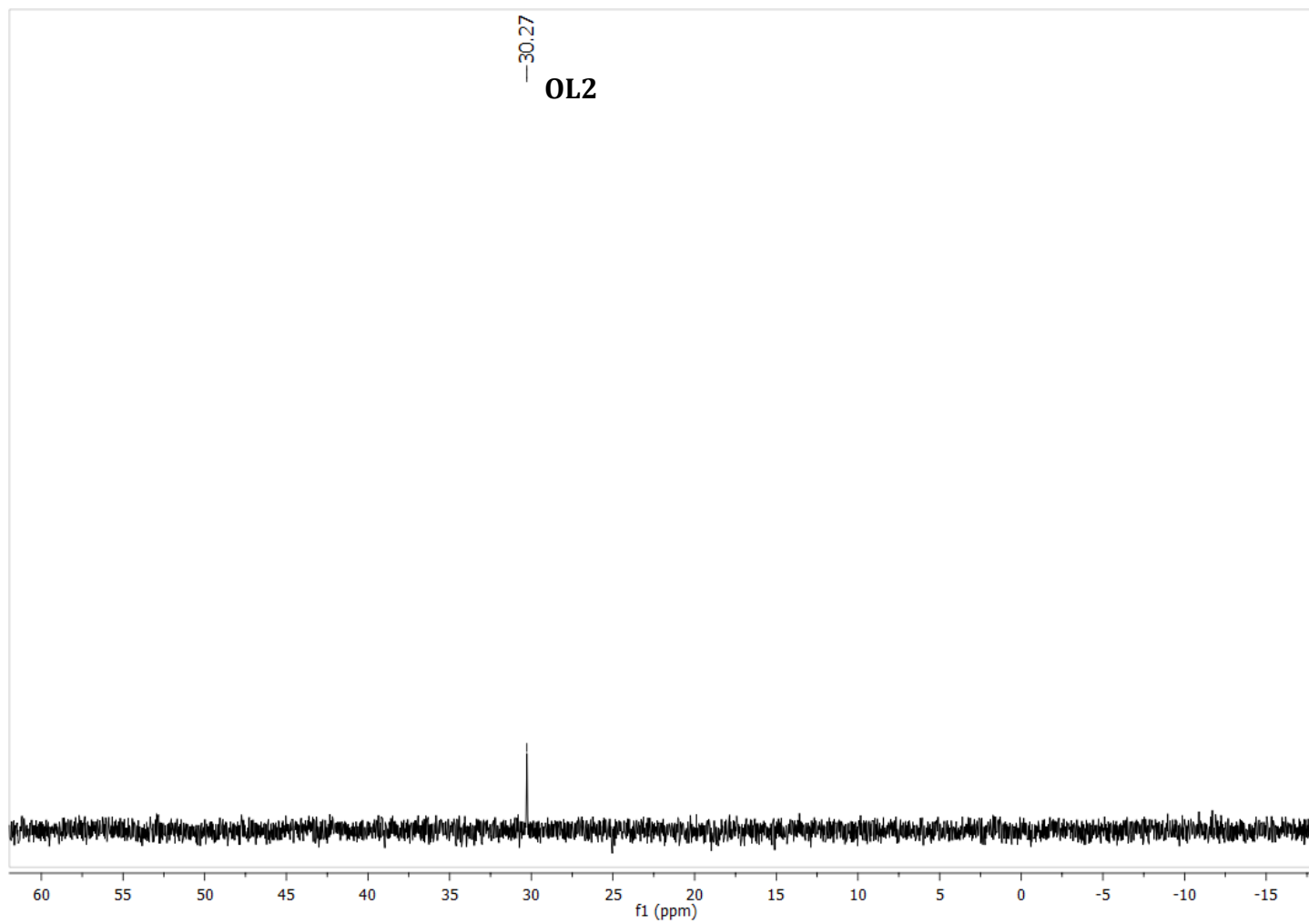
**A23.** Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) después del tratamiento térmico realizado a **PdNPsL2**.

210

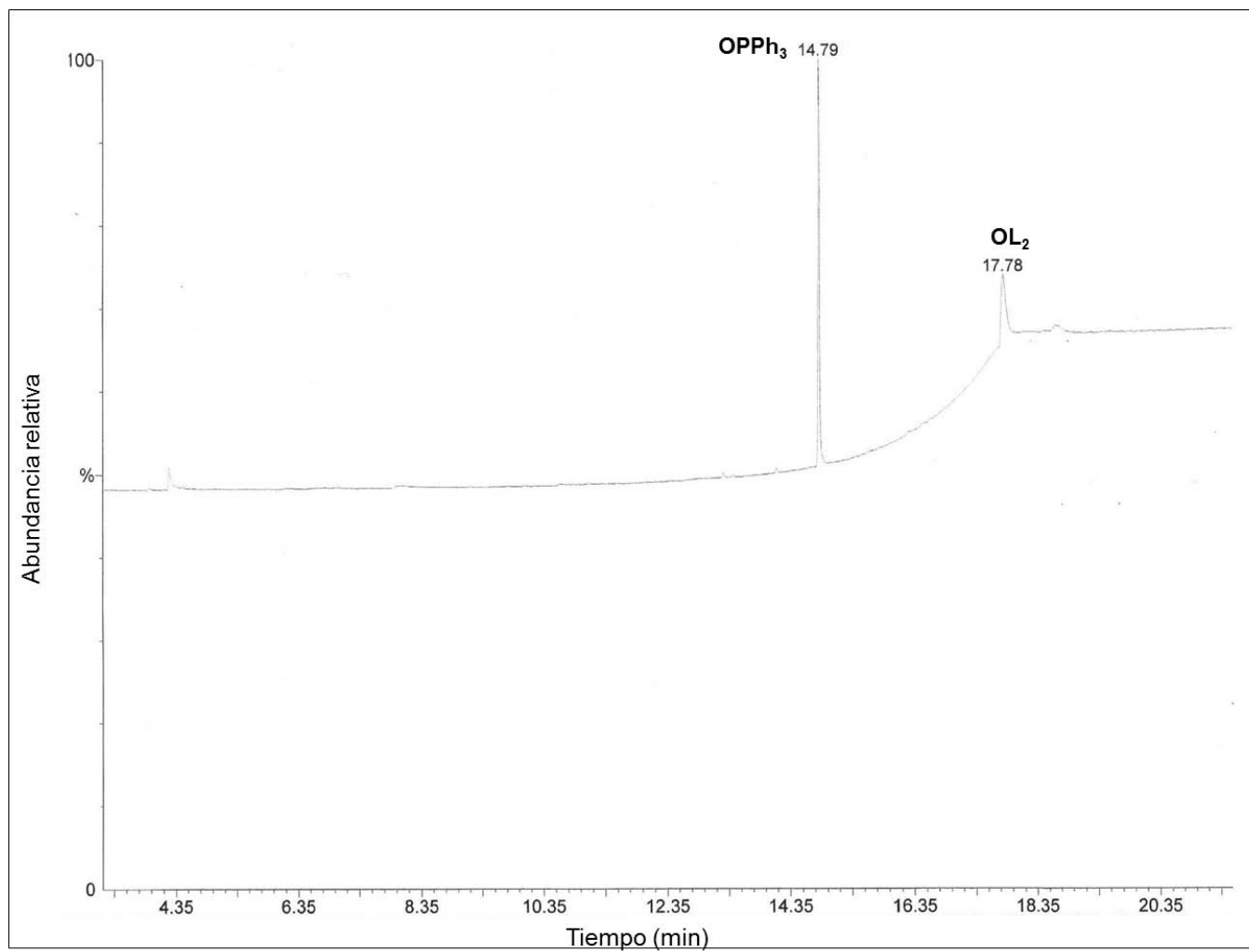


**A24.** Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) después del tratamiento térmico realizado a **L1**.

211

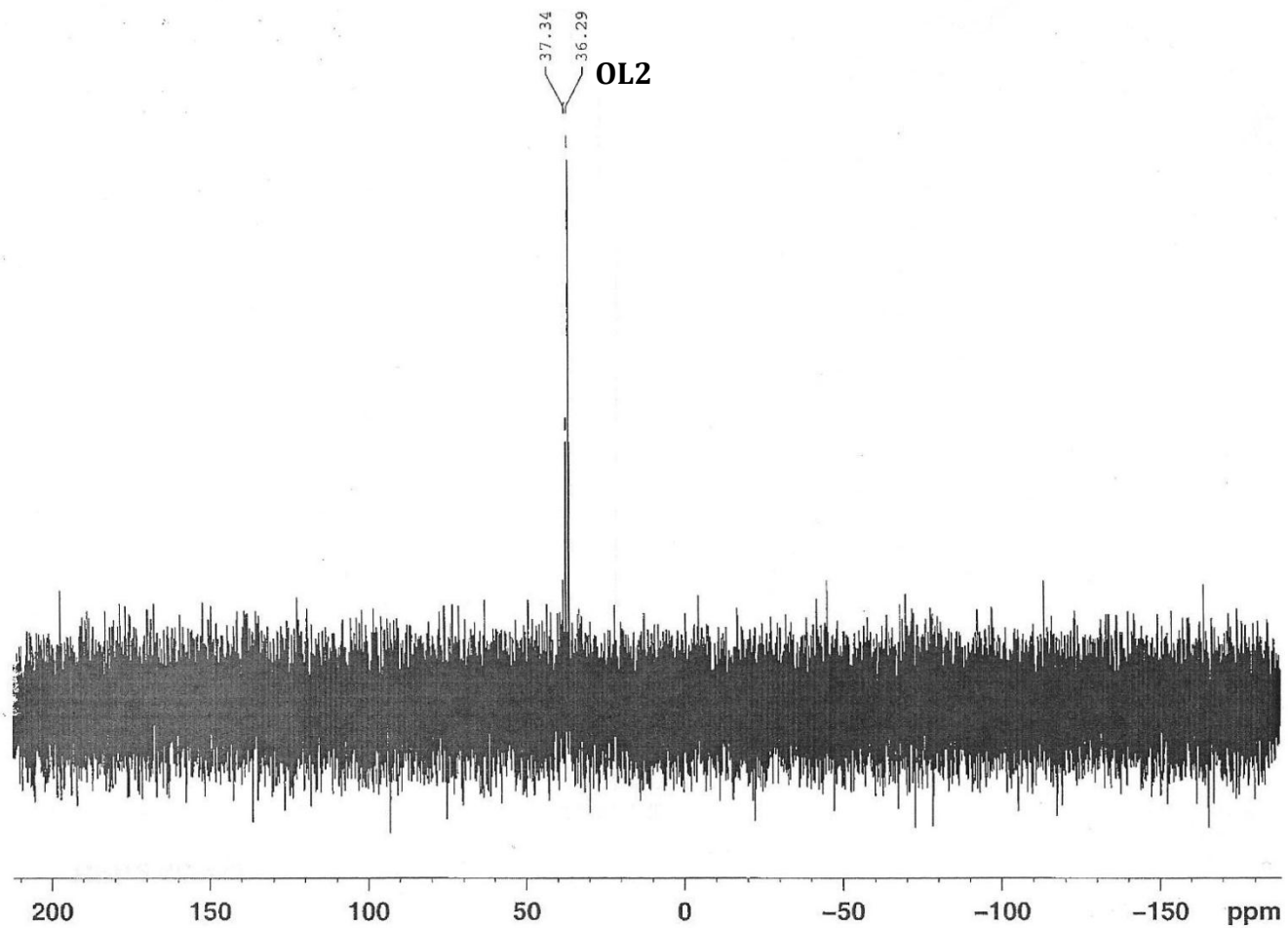


**A25.** Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) después del tratamiento térmico realizado a **L2**.



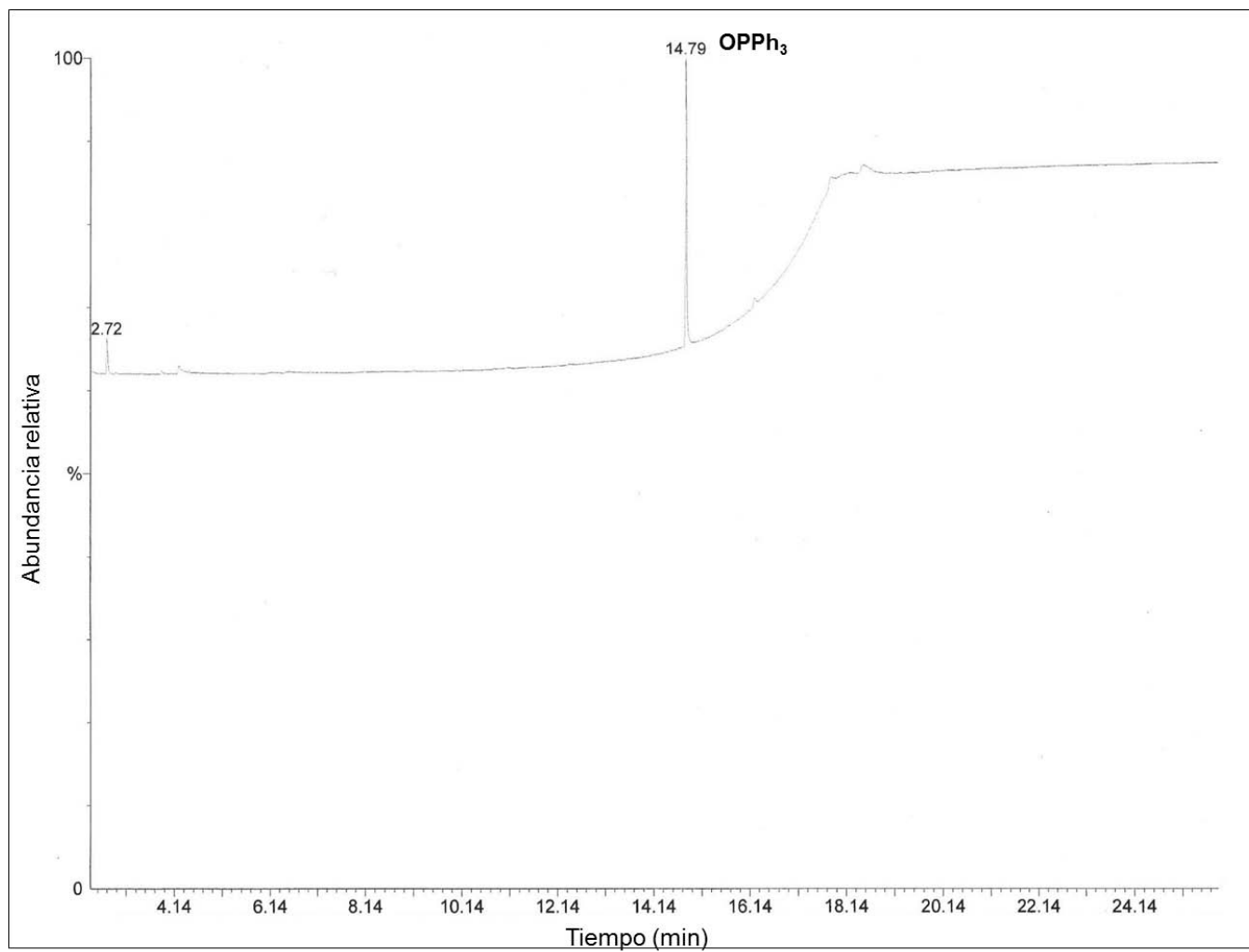
**A26.** Cromatograma de gases después del tratamiento oxidativo con  $\text{HNO}_3$  realizado a **PdNPsL2**.

213



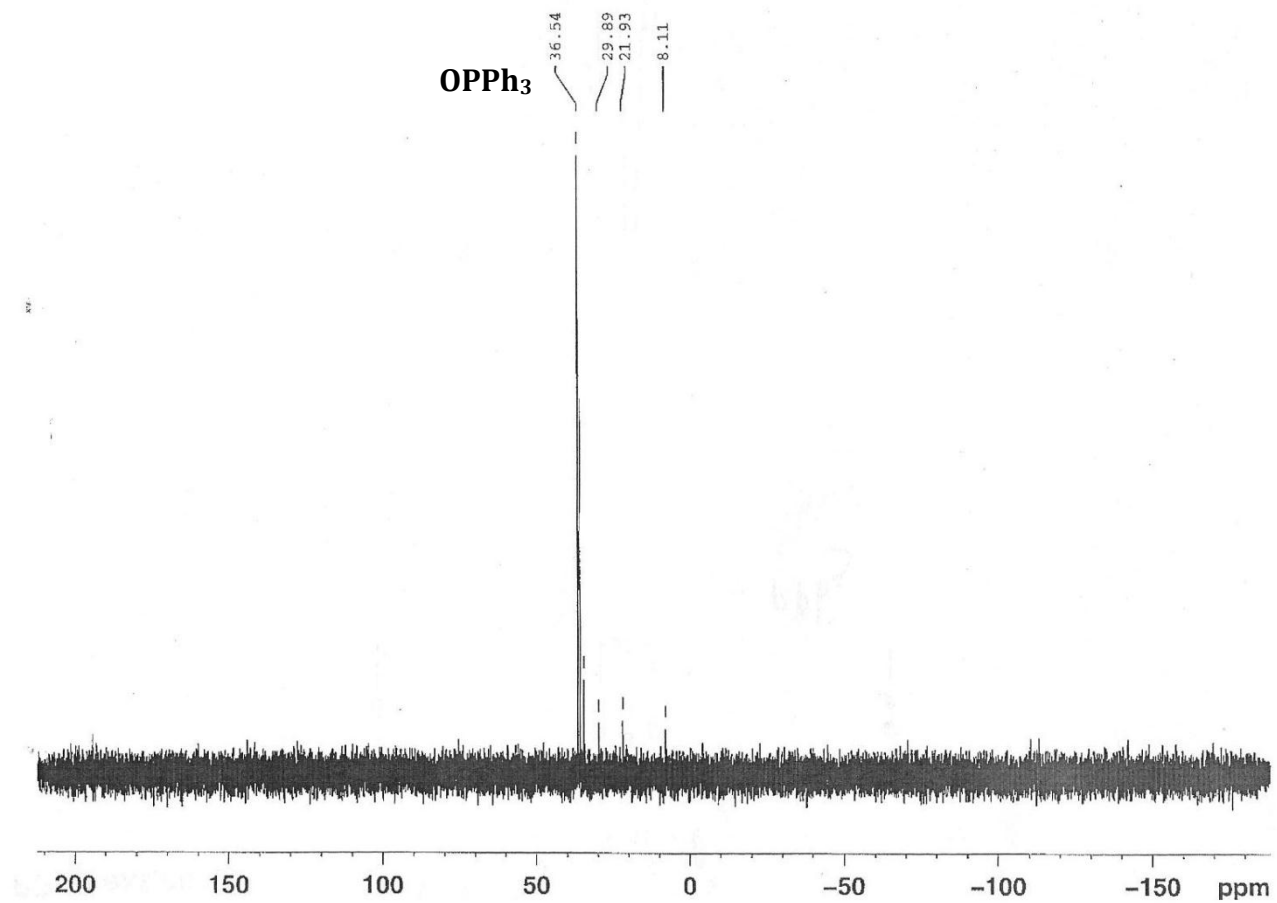
A27. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) después del tratamiento oxidativo con  $\text{HNO}_3$  realizado L2.



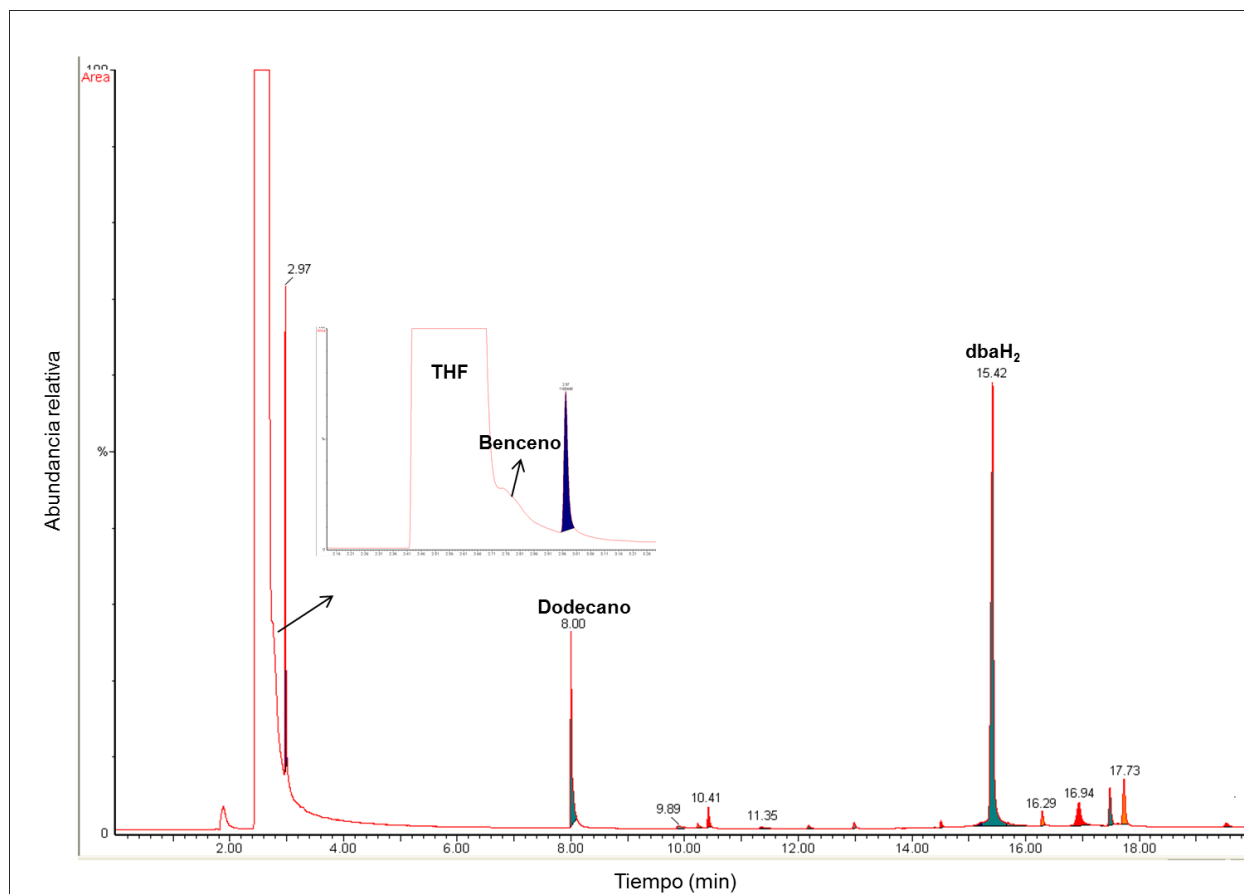


**A28.** Cromatograma de gases después del tratamiento oxidativo con HNO<sub>3</sub> realizado a **PdNPsL1**.

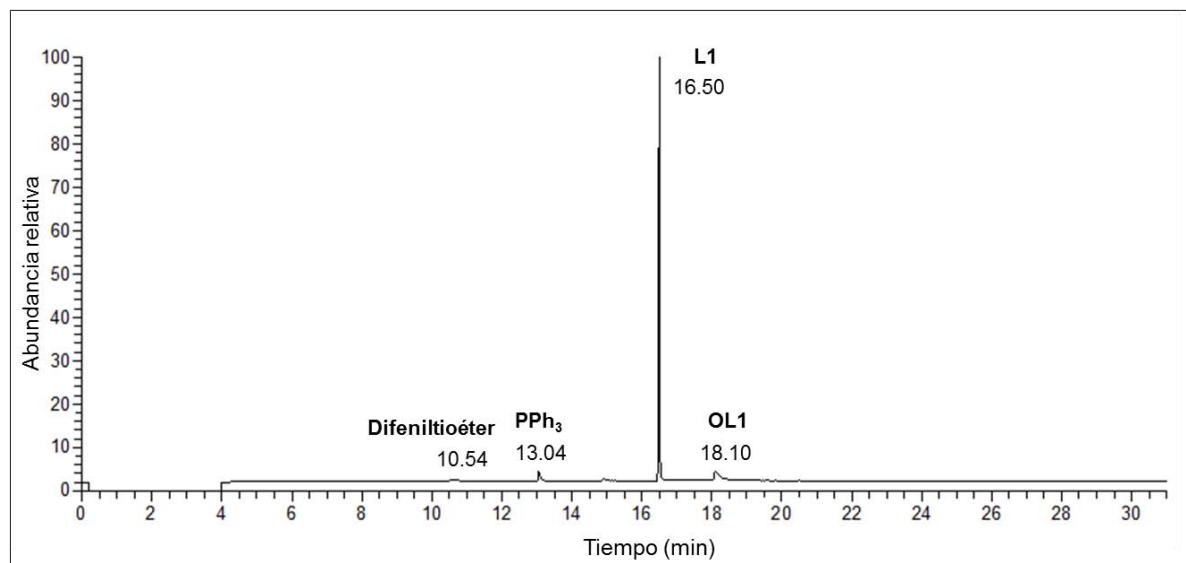
215



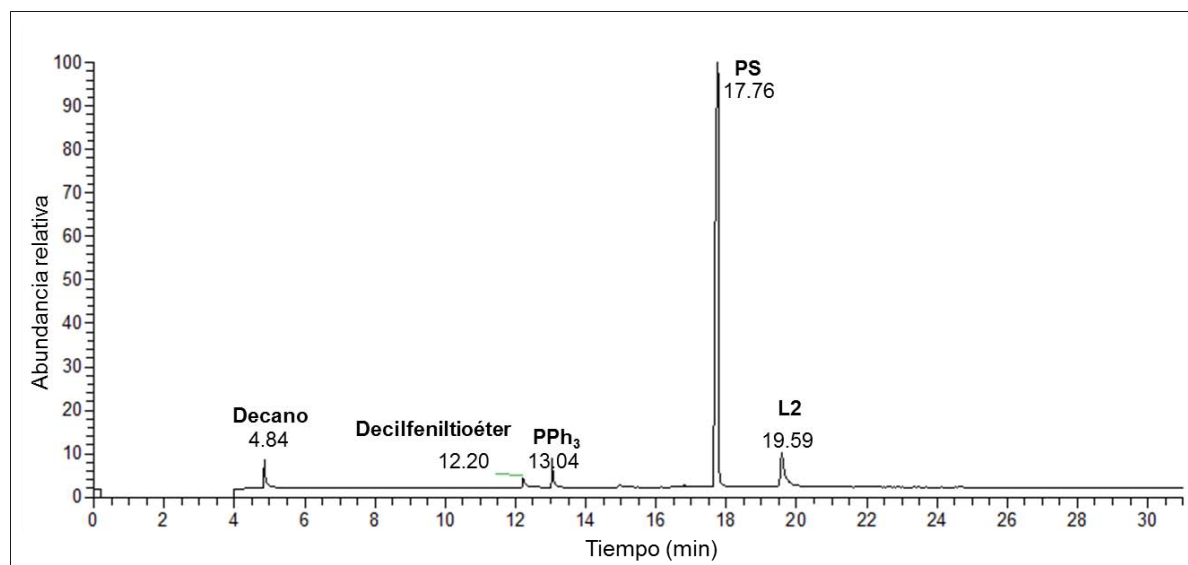
**A29.** Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) después del tratamiento oxidativo con  $\text{HNO}_3$  realizado **L1**.



A30. Cromatograma de gases después del seguimiento por RMN <sup>31</sup>P de la reacción entre [Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>] y L1 (Pd:L1 = 1:0.2).

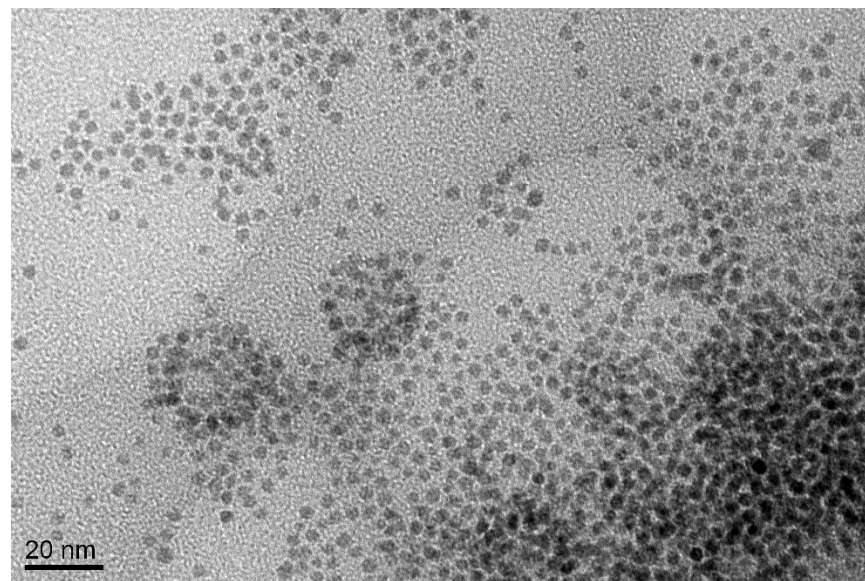
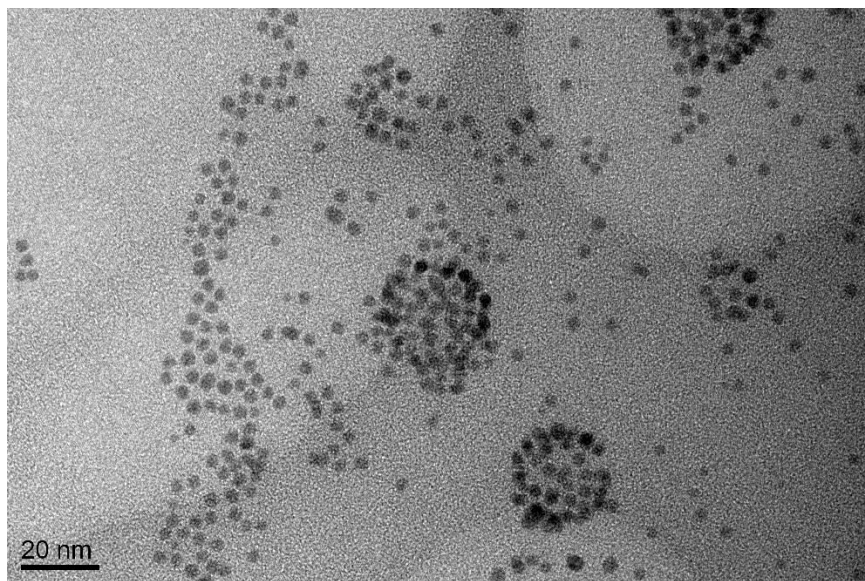


**A31.** Cromatograma de gases después de la reacción entre **L1** y Pd/C a temperatura ambiente y 3 bar de H<sub>2</sub>.

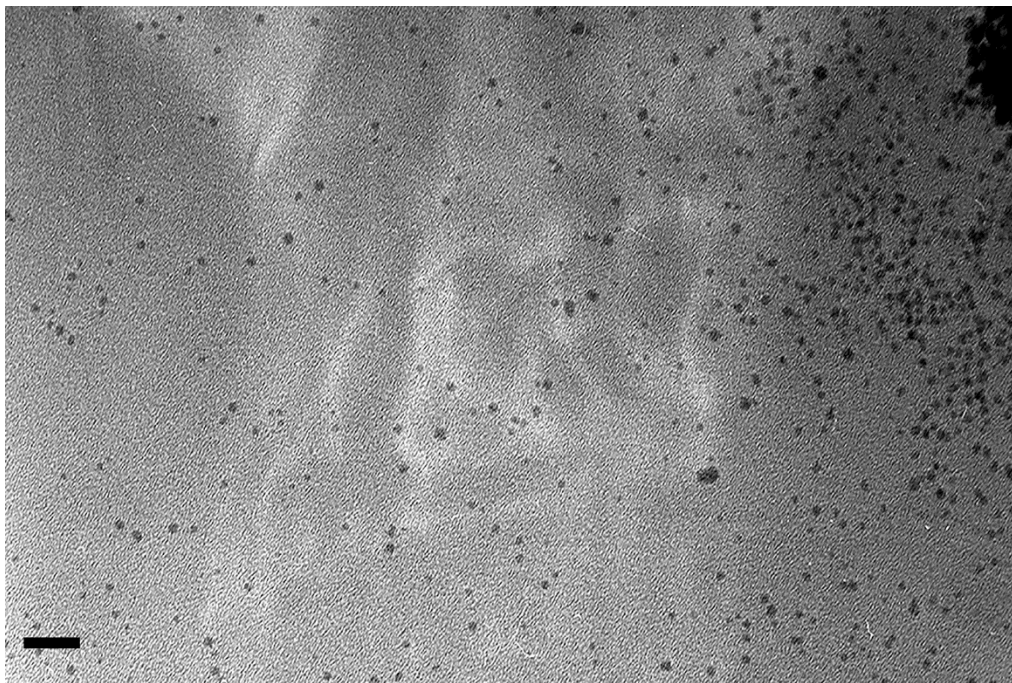


**A32.** Cromatograma de gases después de la reacción entre **L2** y Pd/C a temperatura ambiente y 3 bar de

219

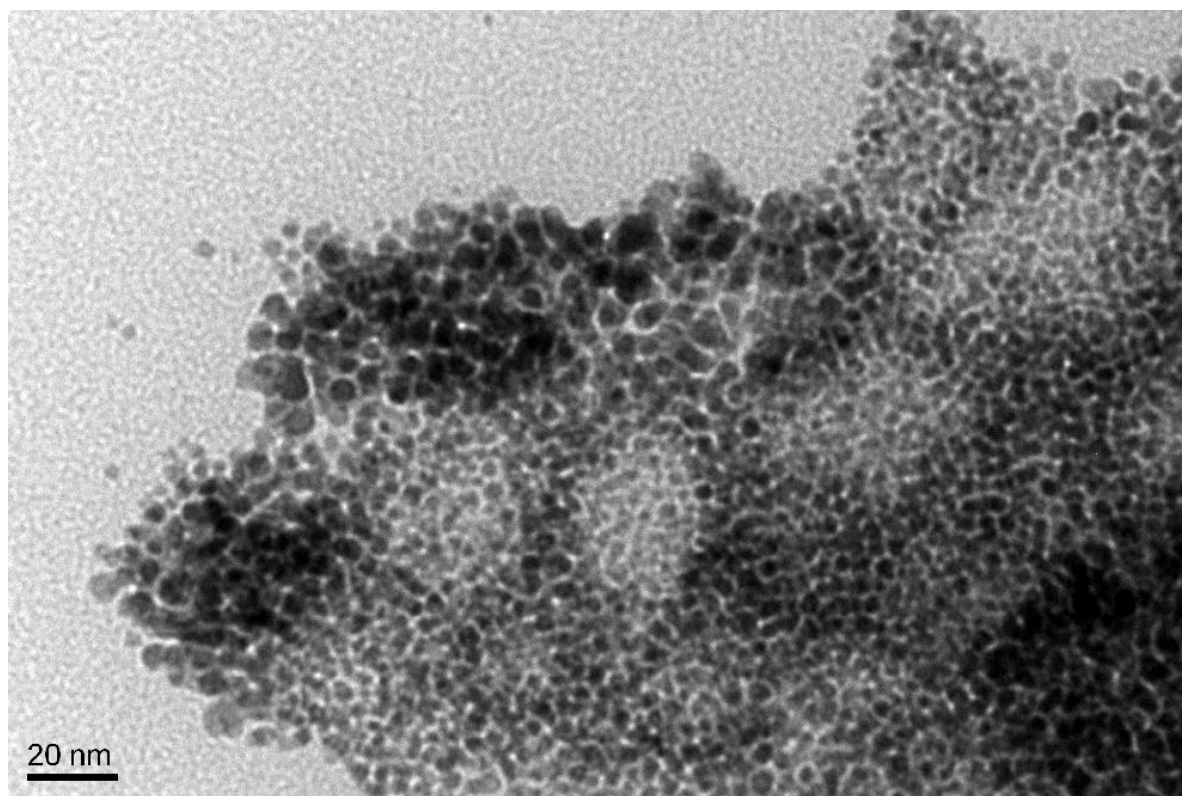


**A33.** Micrografías de TEM para PdNPsL1/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>].



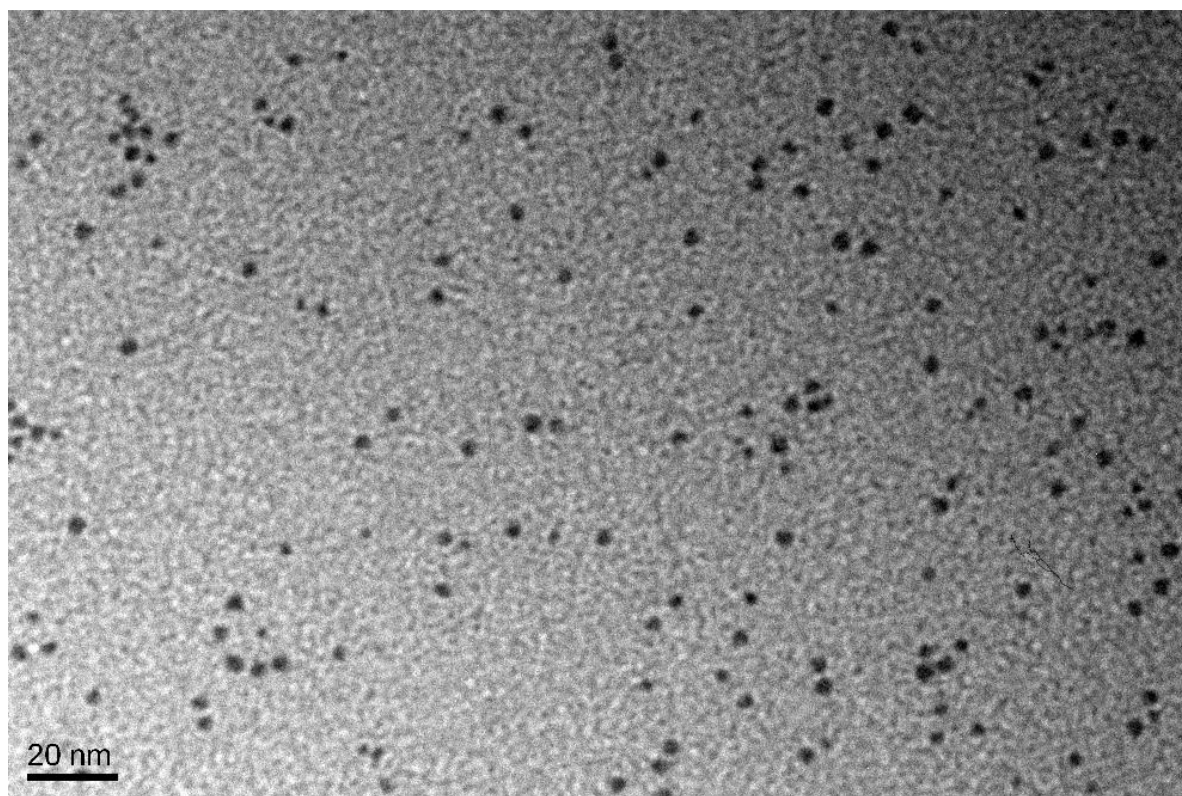
**A34.** Micrografía de TEM para PdNPsL1/[BMP][NTf<sub>2</sub>].

221

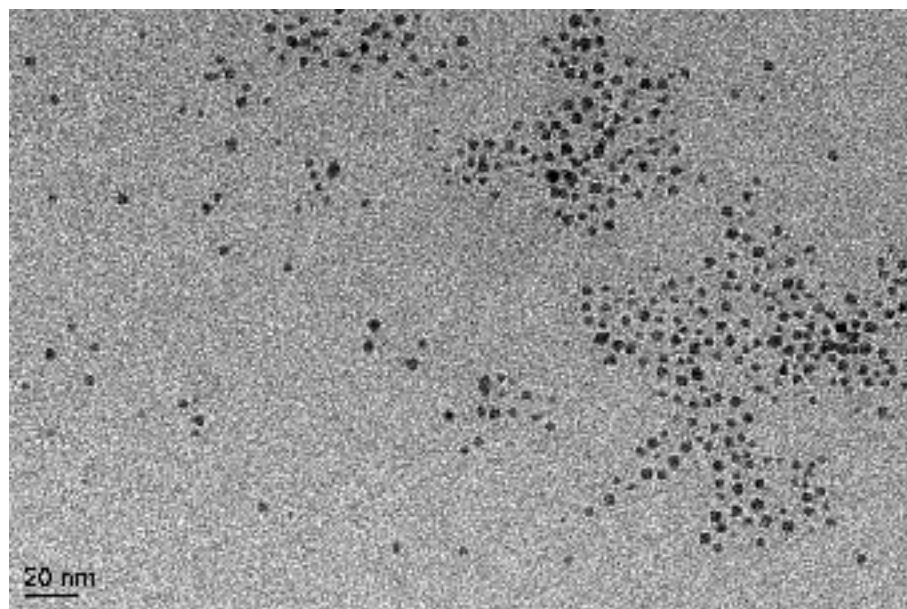


**A35.** Micrografía de TEM para PdNPsL2/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>].



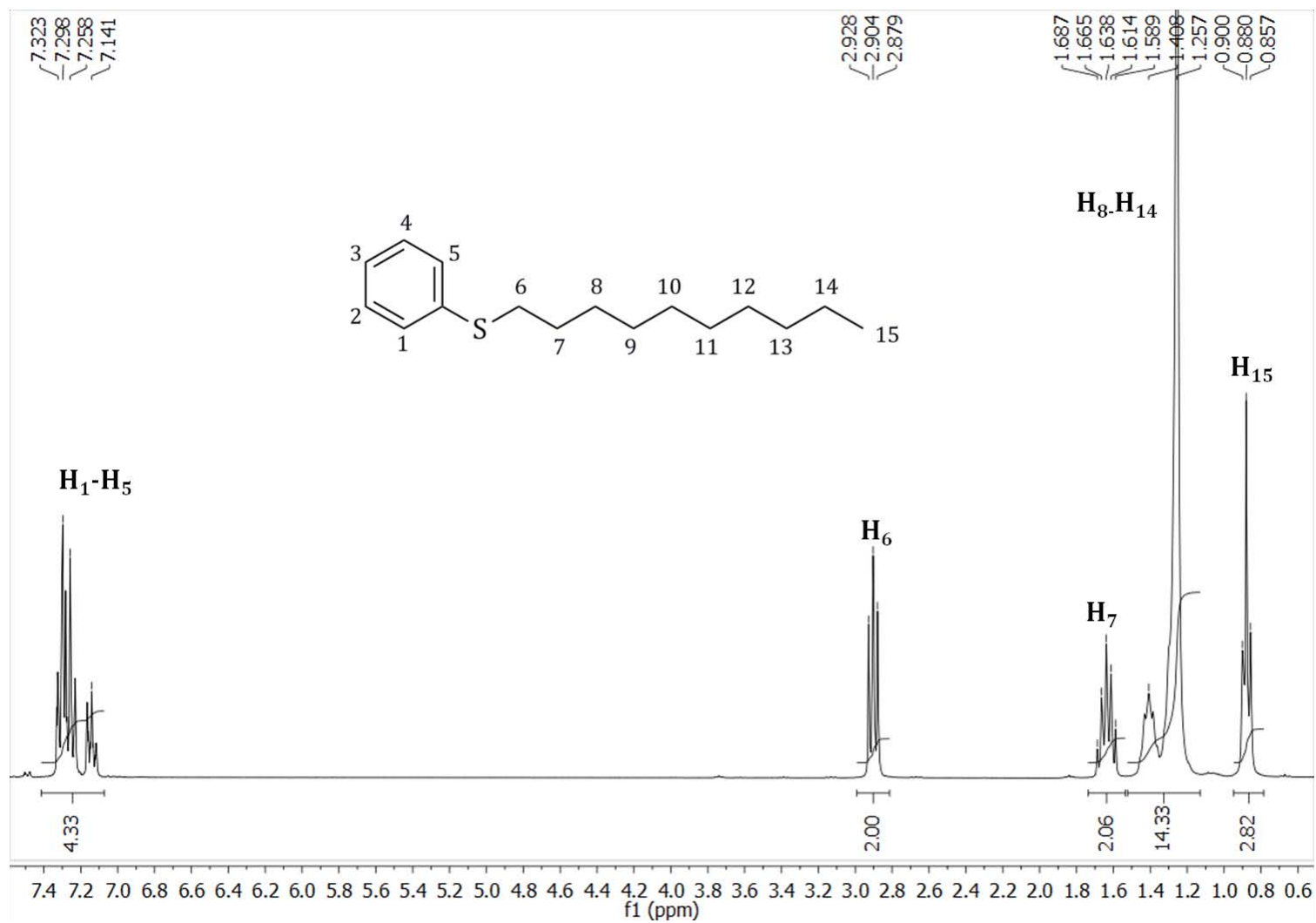


A36. Micrografía de TEM para PdNPsL3/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>].

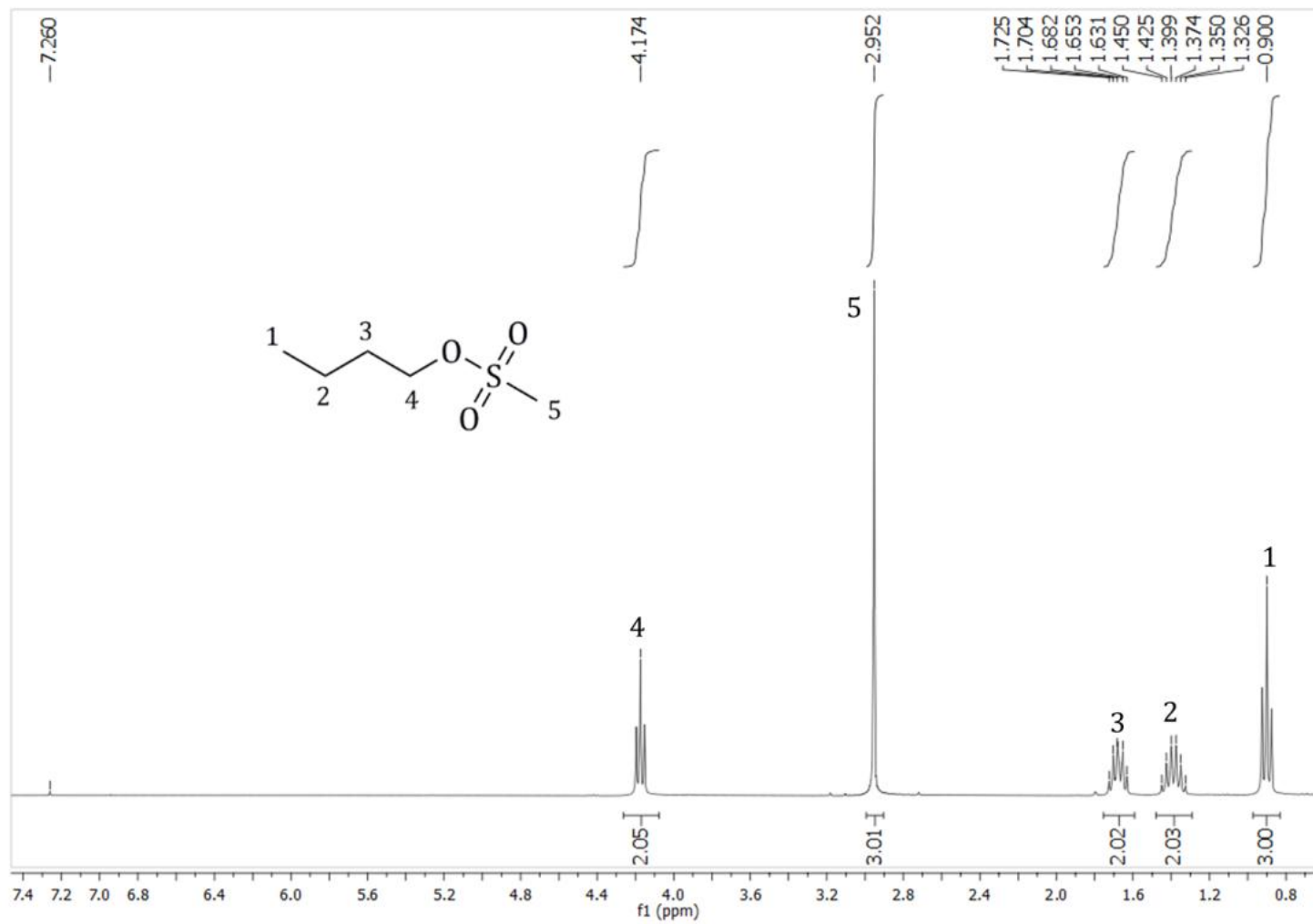


**A37.** Micrografía de TEM para PdNPs/[EMIM][MeHPO<sub>3</sub>].

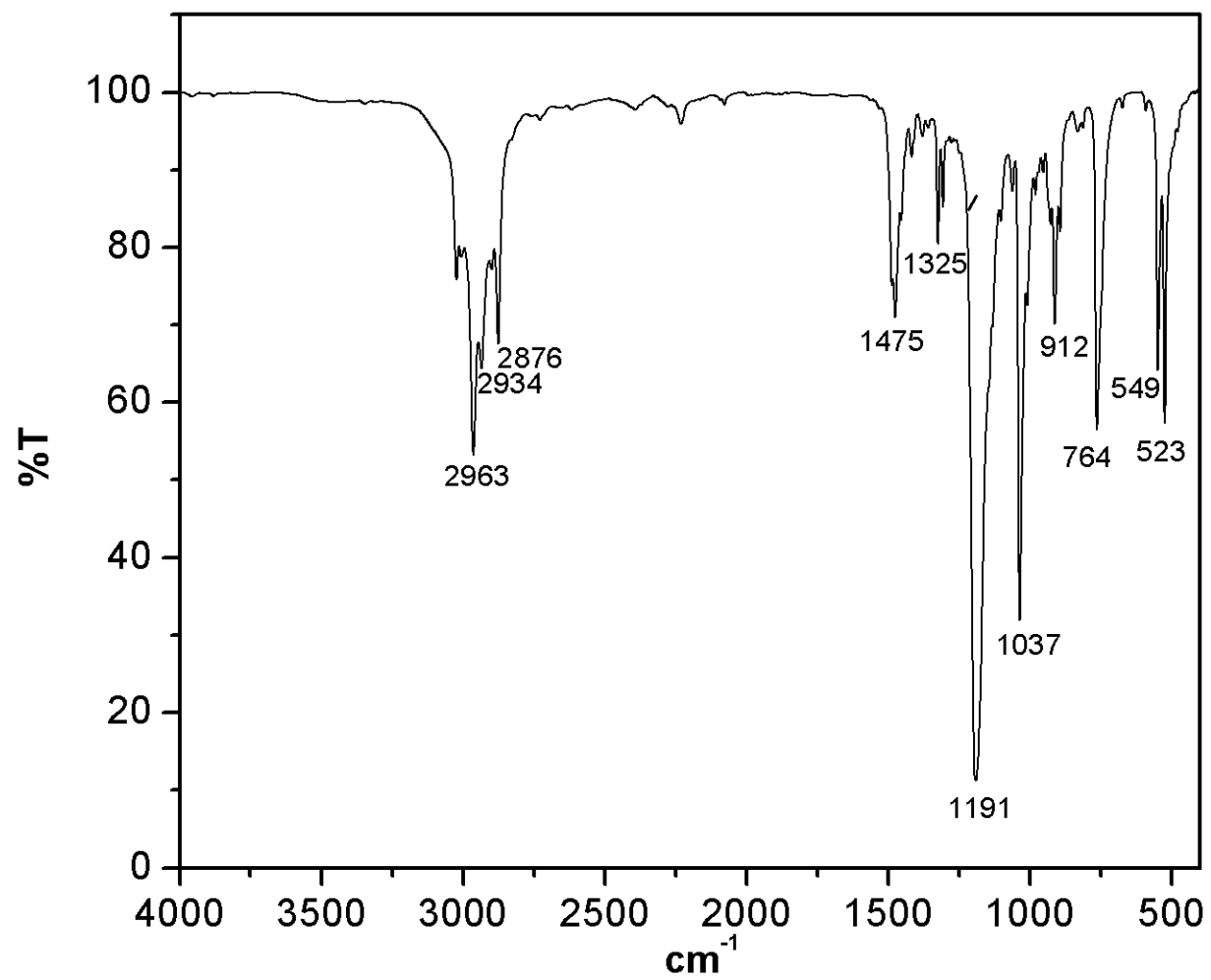
224



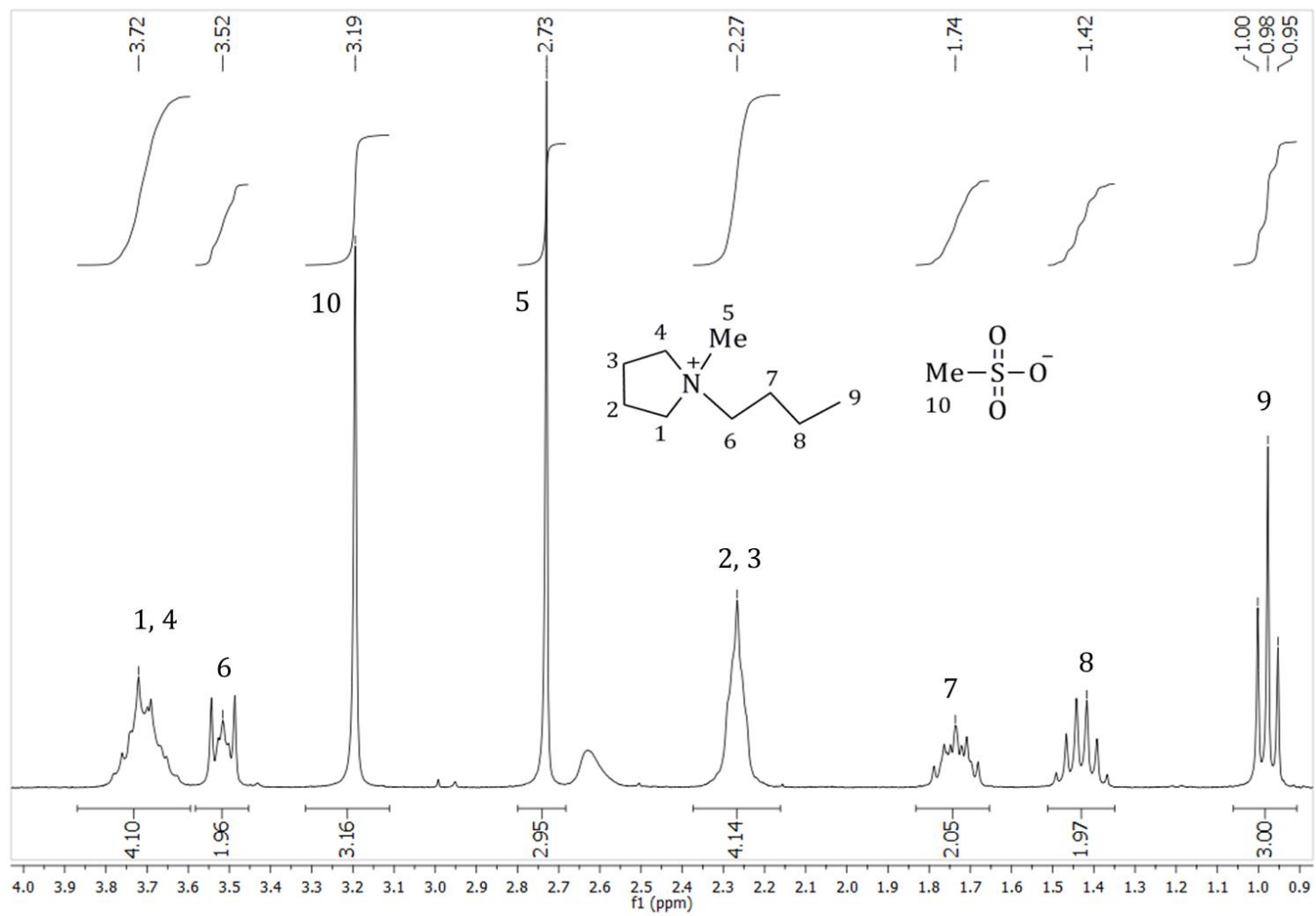
**A38.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) para decilfeniltioéter.



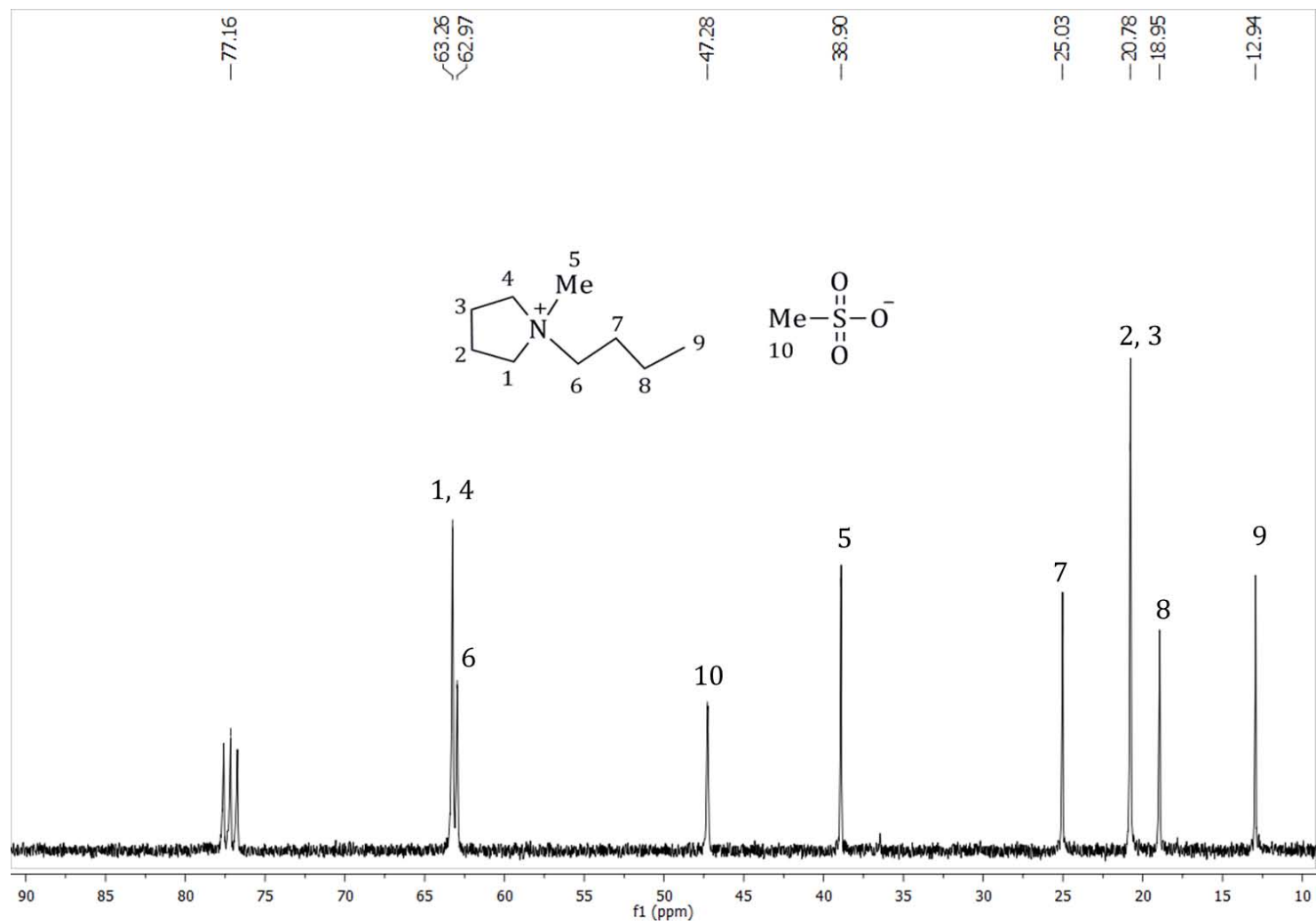
**A39.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para metansulfonato de butilo.



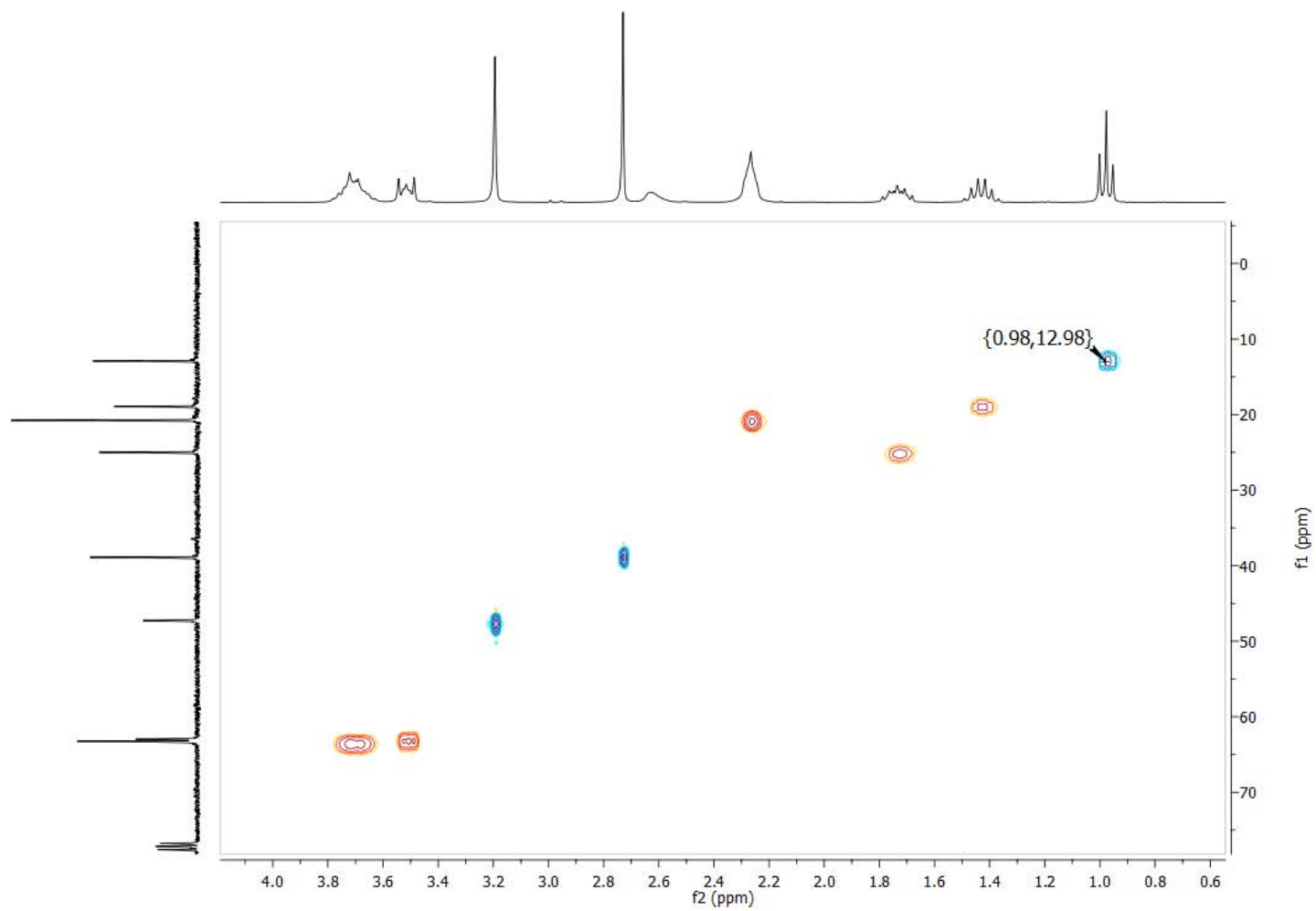
A40. Espectro de infrarrojo para [BMP][MeSO<sub>3</sub>] (ATR).



**A41.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para [BMP][MeSO<sub>3</sub>].



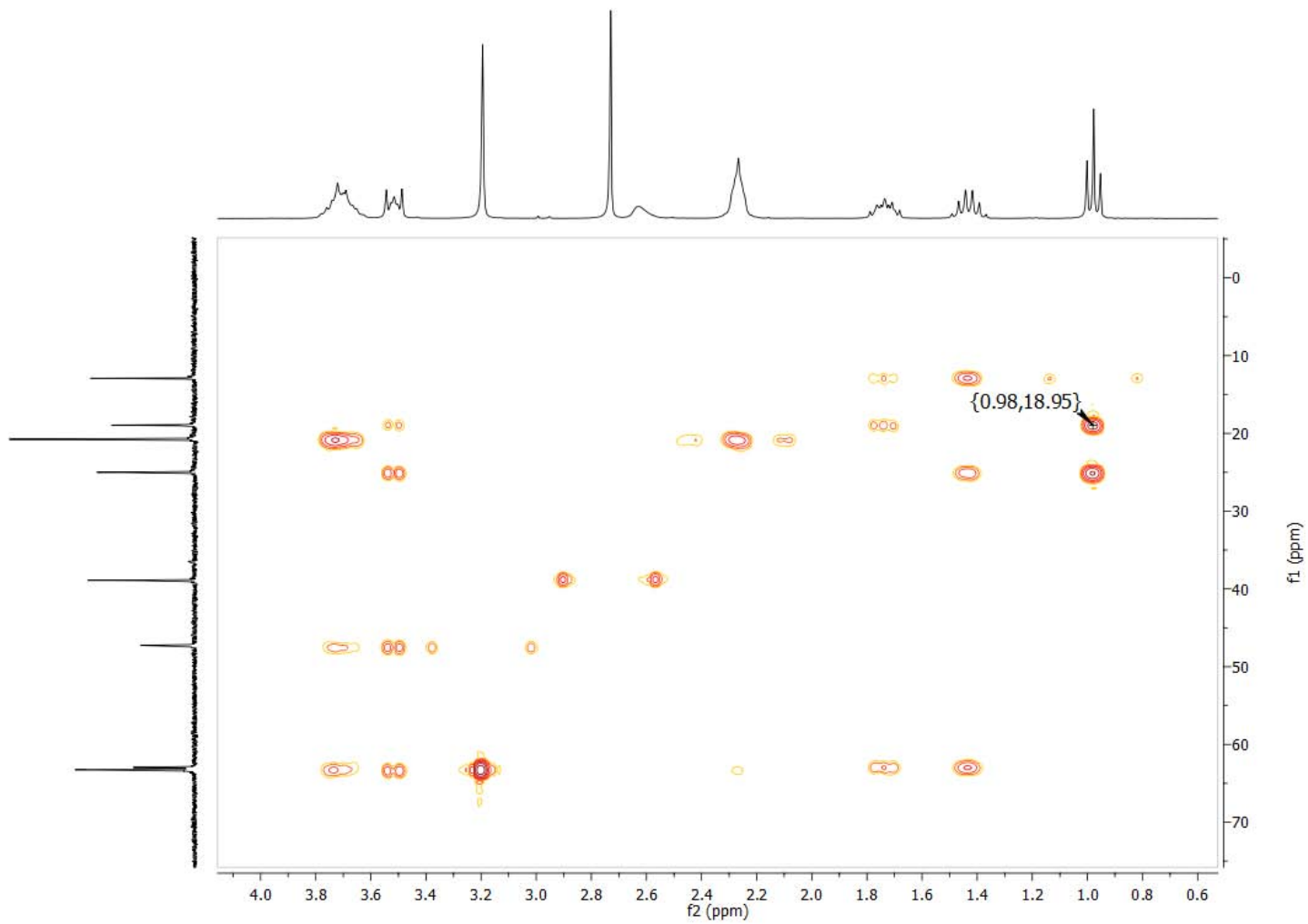
A42. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para [BMP][MeSO<sub>3</sub>].



**A43.** Experimento de HSQC para [BMP][MeSO<sub>3</sub>].

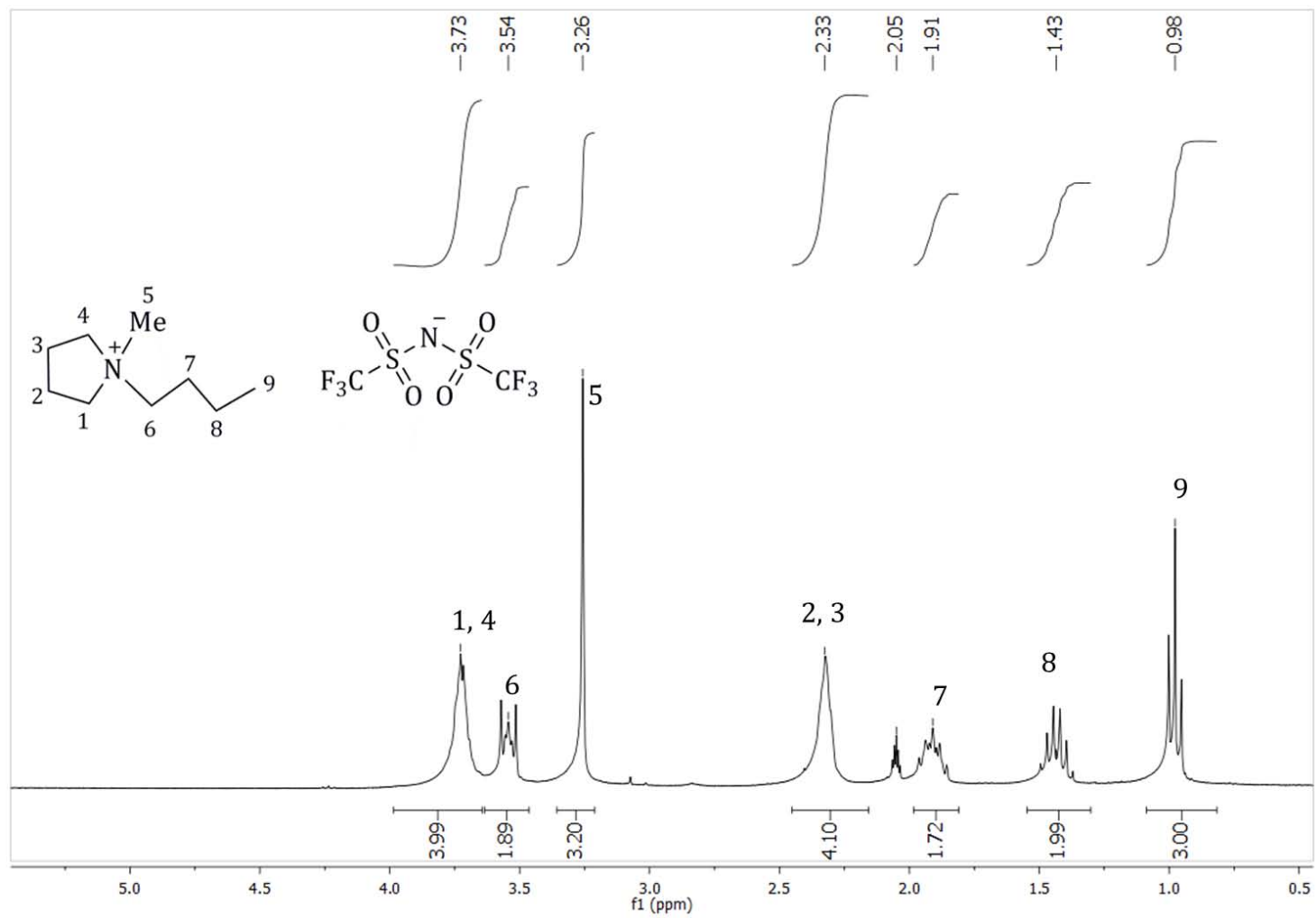


230

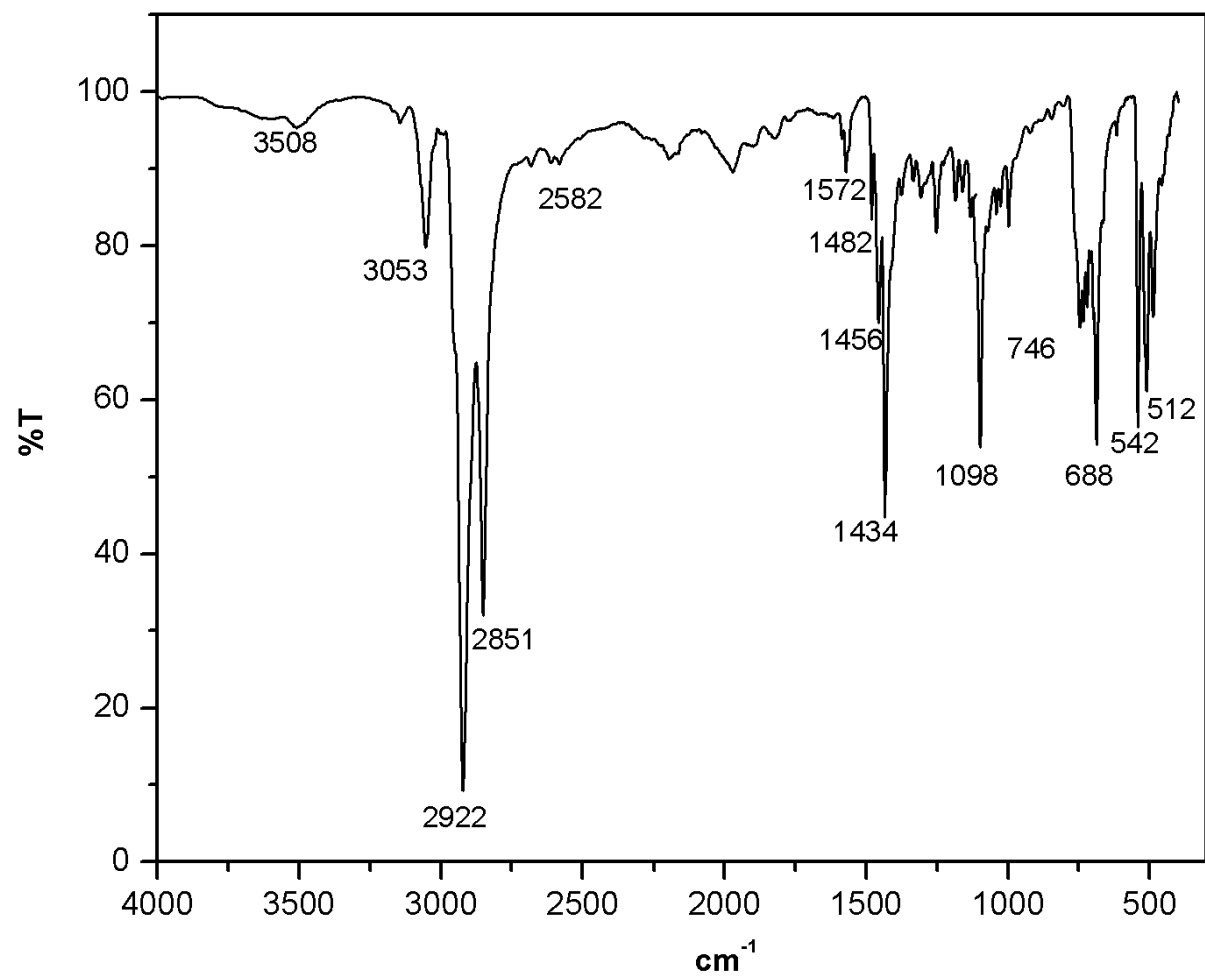


A44. Experimento de HMBC para [BMP][MeSO<sub>3</sub>].

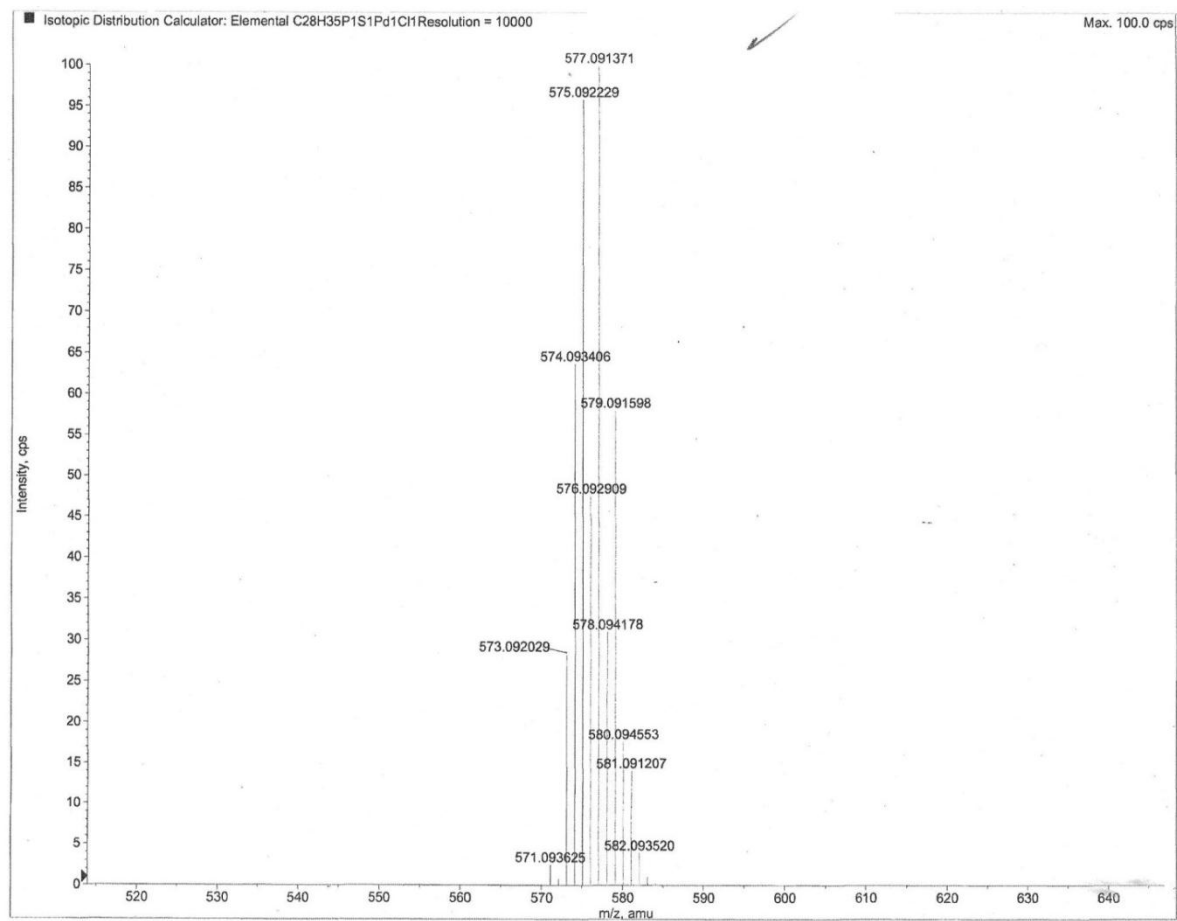
231



**A45.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz, Acetona-*d*<sub>6</sub>) para [BMP][NTf<sub>2</sub>].



**A46.** Espectro de infrarrojo para [PdCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>](ATR).



**A47.** Análisis HRMS (ESI-TOF<sup>+</sup>) para [PdCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>].

## Elemental composition calculator

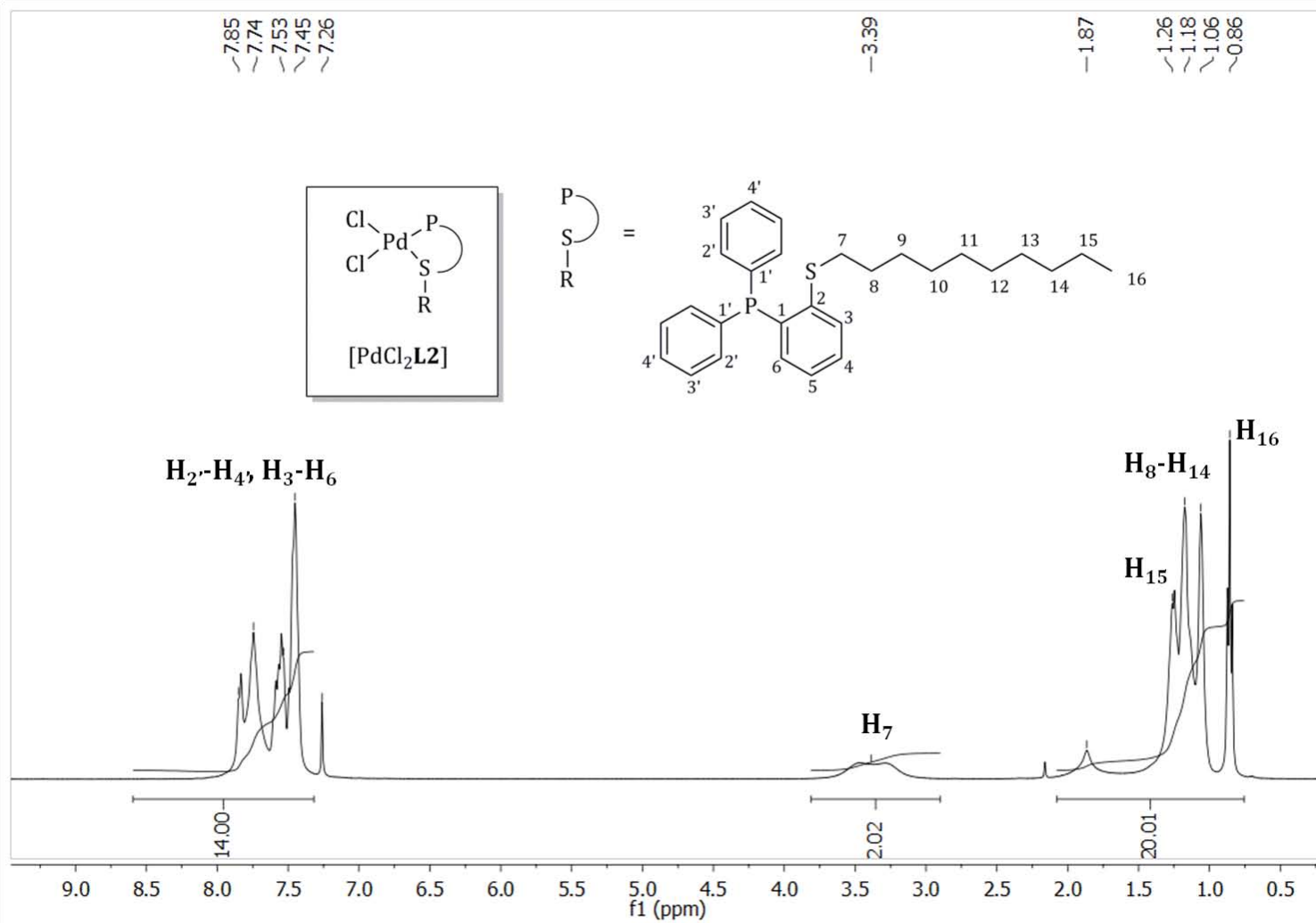
Target m/z: +575.0921 amu  
 Tolerance: +3.0000 ppm  
 Result type: Elemental  
 Max num of results: 100  
 Min DBE: -0.5000 Max DBE: +300.0000  
 Electron state: Even  
 Num of charges: 1  
 Add water: N/A  
 Add proton: N/A

	Elements	Min Number	Max Number
1	C	0	70
2	H	0	70
3	S	0	2
4	Pd	1	2
5	P	0	3
6	Cl	1	2

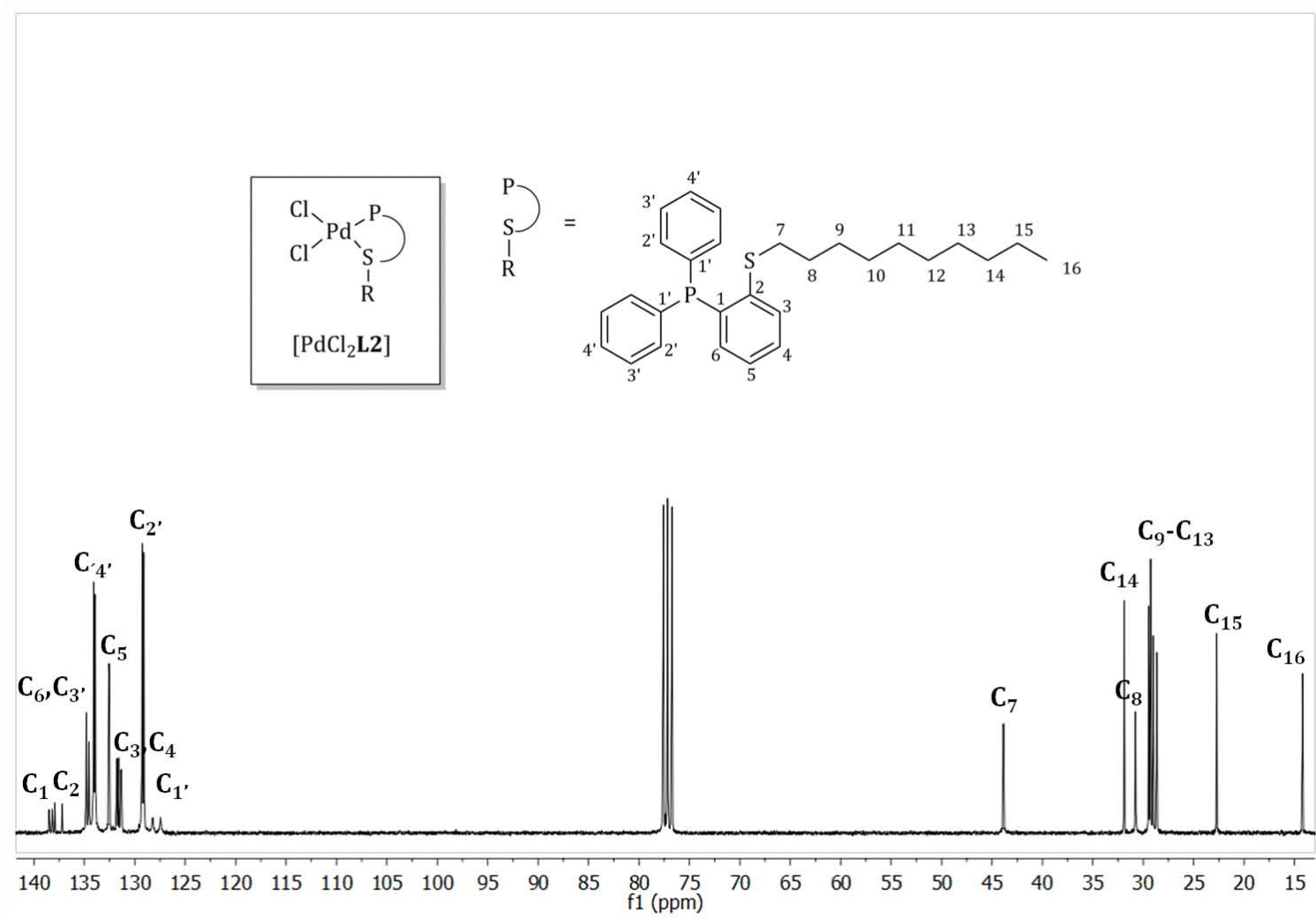
	Formula	Calculated m/z (amu)	mDa Error	PPM Error	DBE
1	C21 H44 S Cl Pd2	575.091627	0.488291	0.849064	-0.5
2	C28 H35 P S Cl Pd	575.091490	0.625251	1.087217	11.5
3	C22 H42 P3 Cl2 Pd	575.090573	1.542242	2.681727	2.5

**A48.** Análisis HRMS (ESI-TOF+) para [PdCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>].

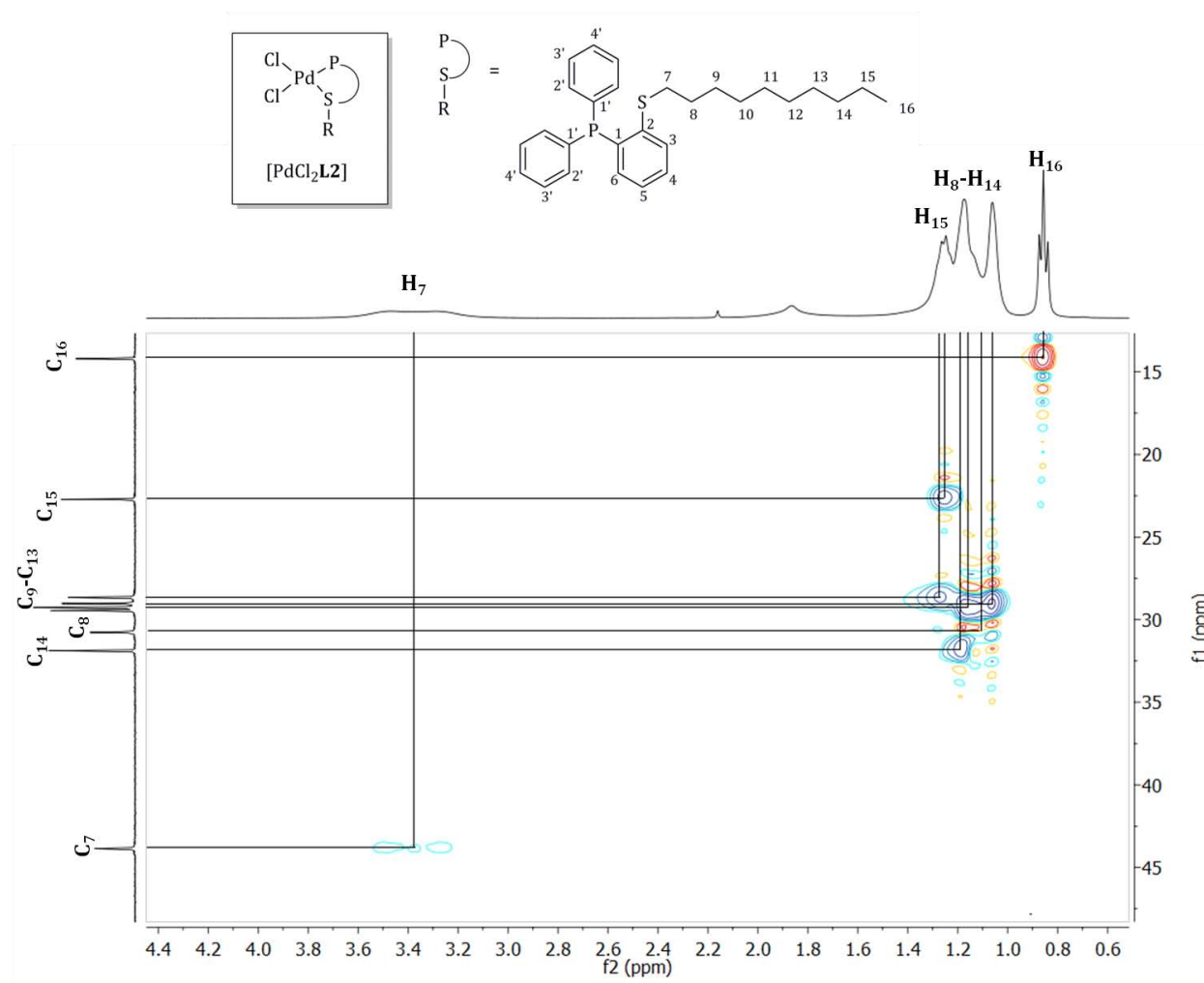
235



A49. Espectro de RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ) para  $[PdCl_2L_2]$ .

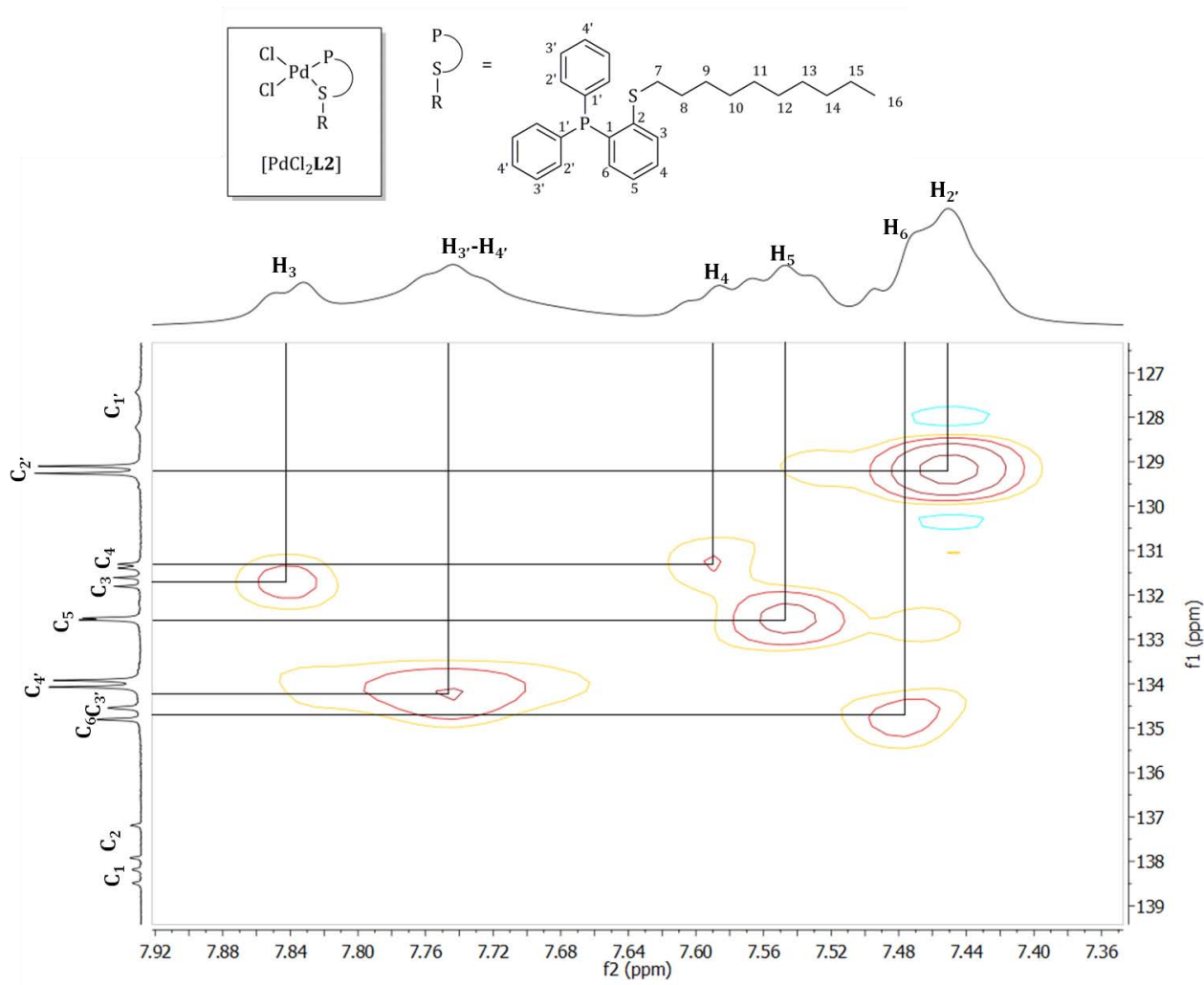


A50. Espectro de RMN  $^{13}C$  (75.5 MHz,  $CDCl_3$ ) para  $[PdCl_2L_2]$ .



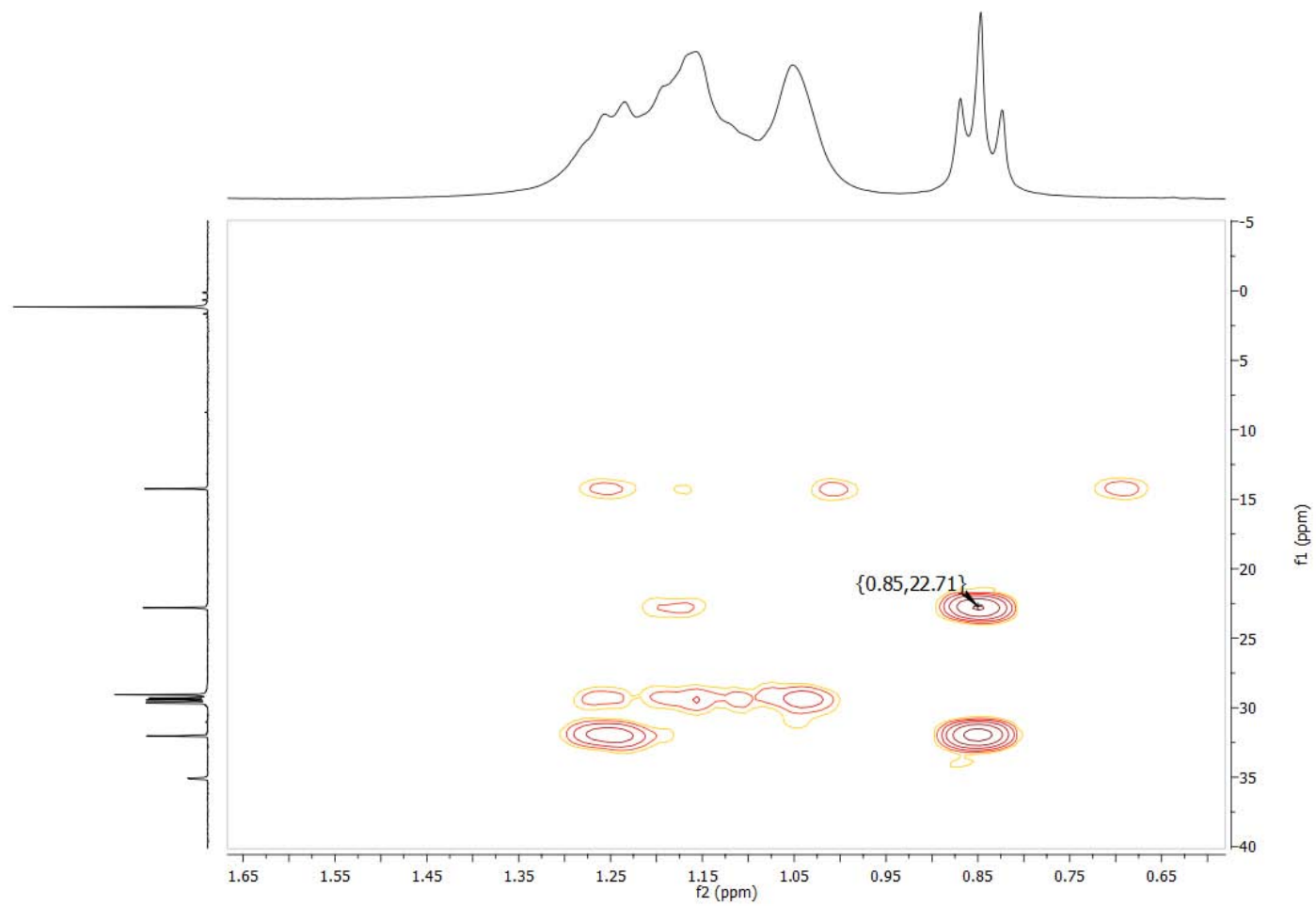
**A51.** Experimento de HSQC para  $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ , región alifática.





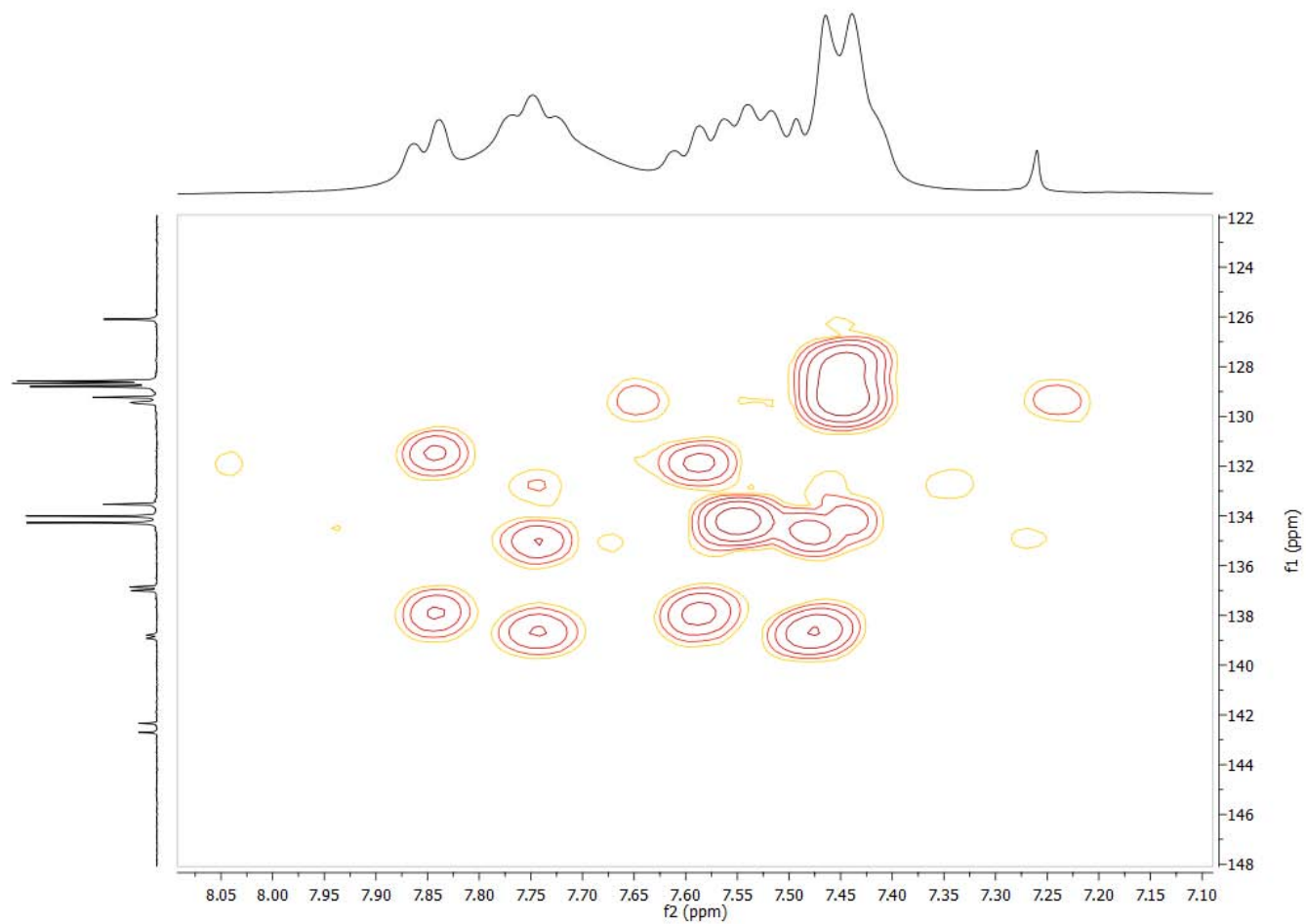
**A52.** Experimento de HSQC para  $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ , región aromática.

239



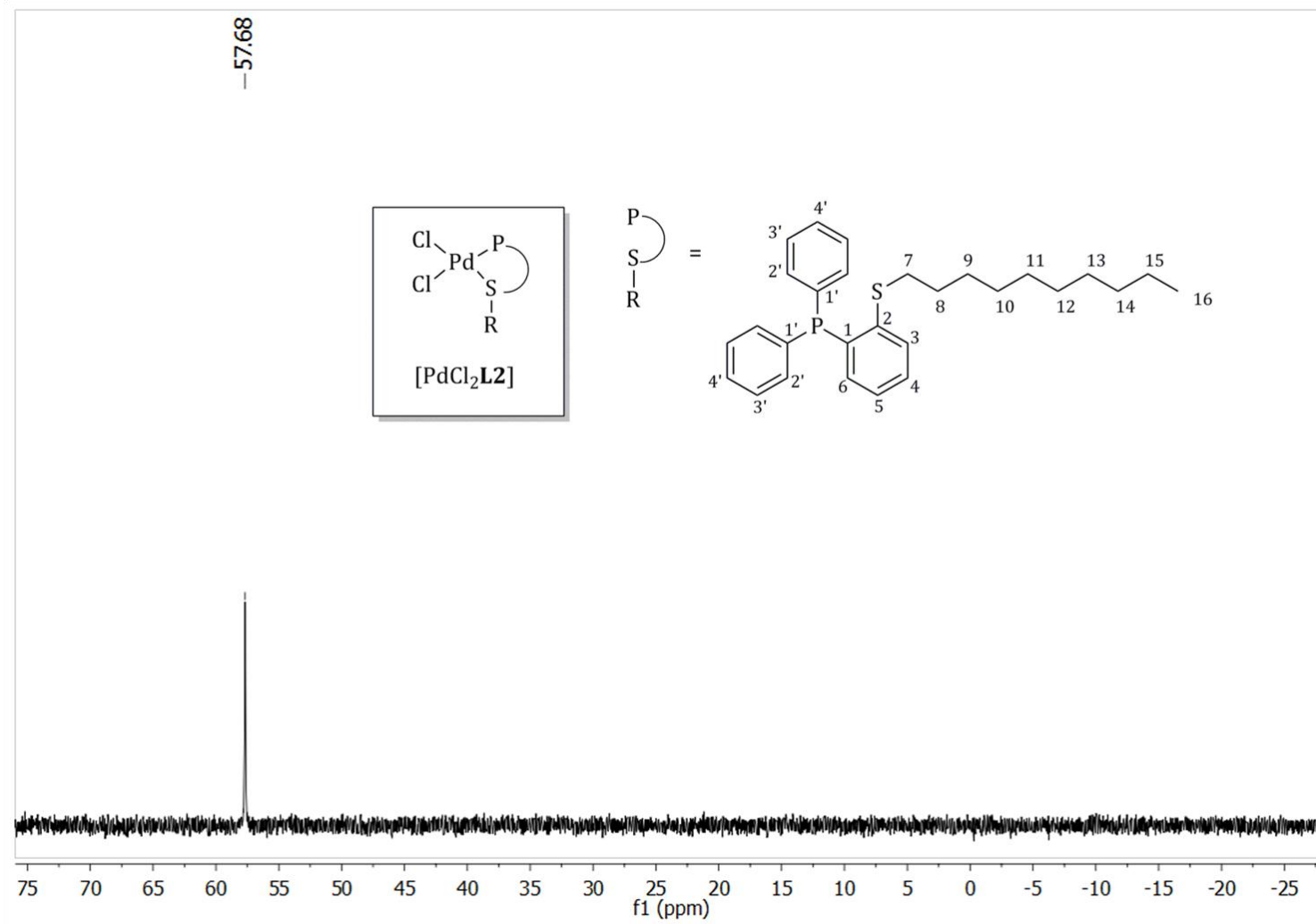
**A53.** Experimento de HMBC para  $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ , región alifática.

240

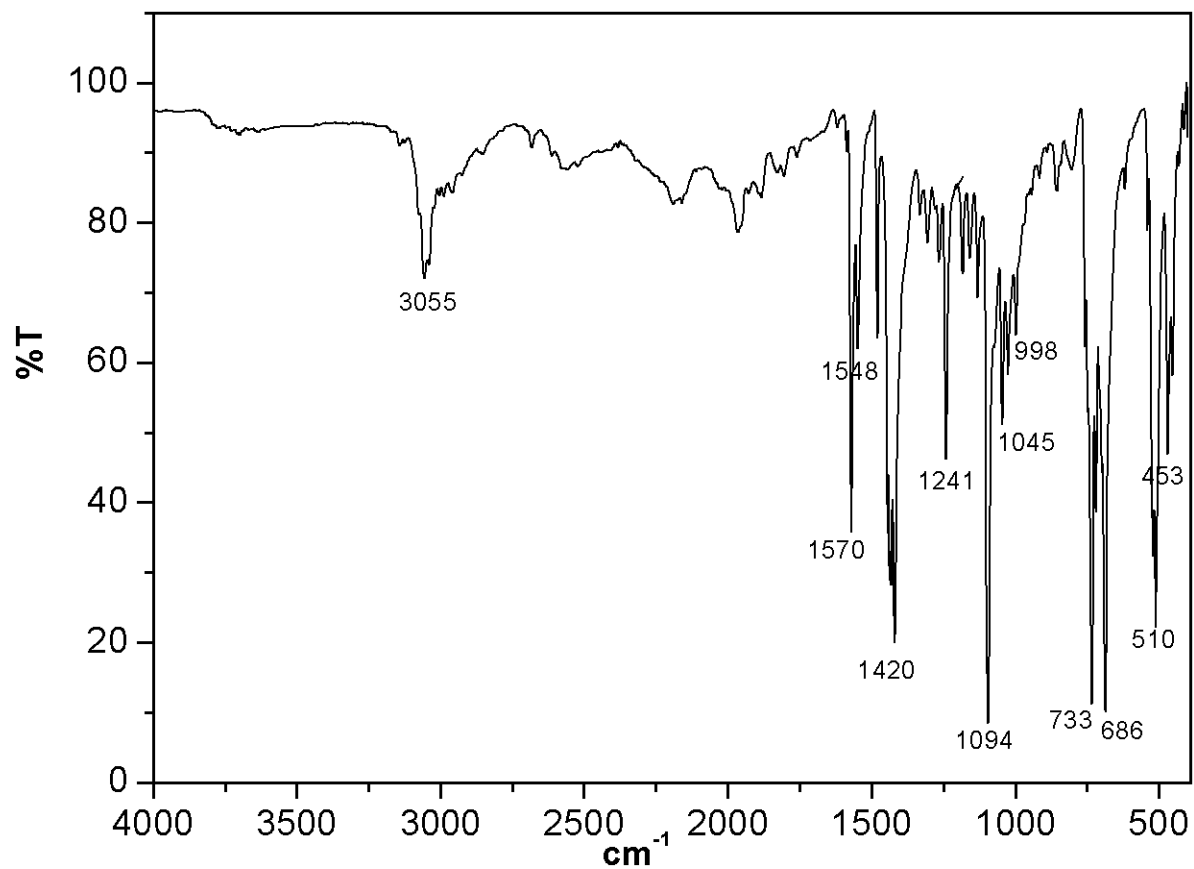


**A54.** Experimento de HMBC para  $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ , región aromática.

241

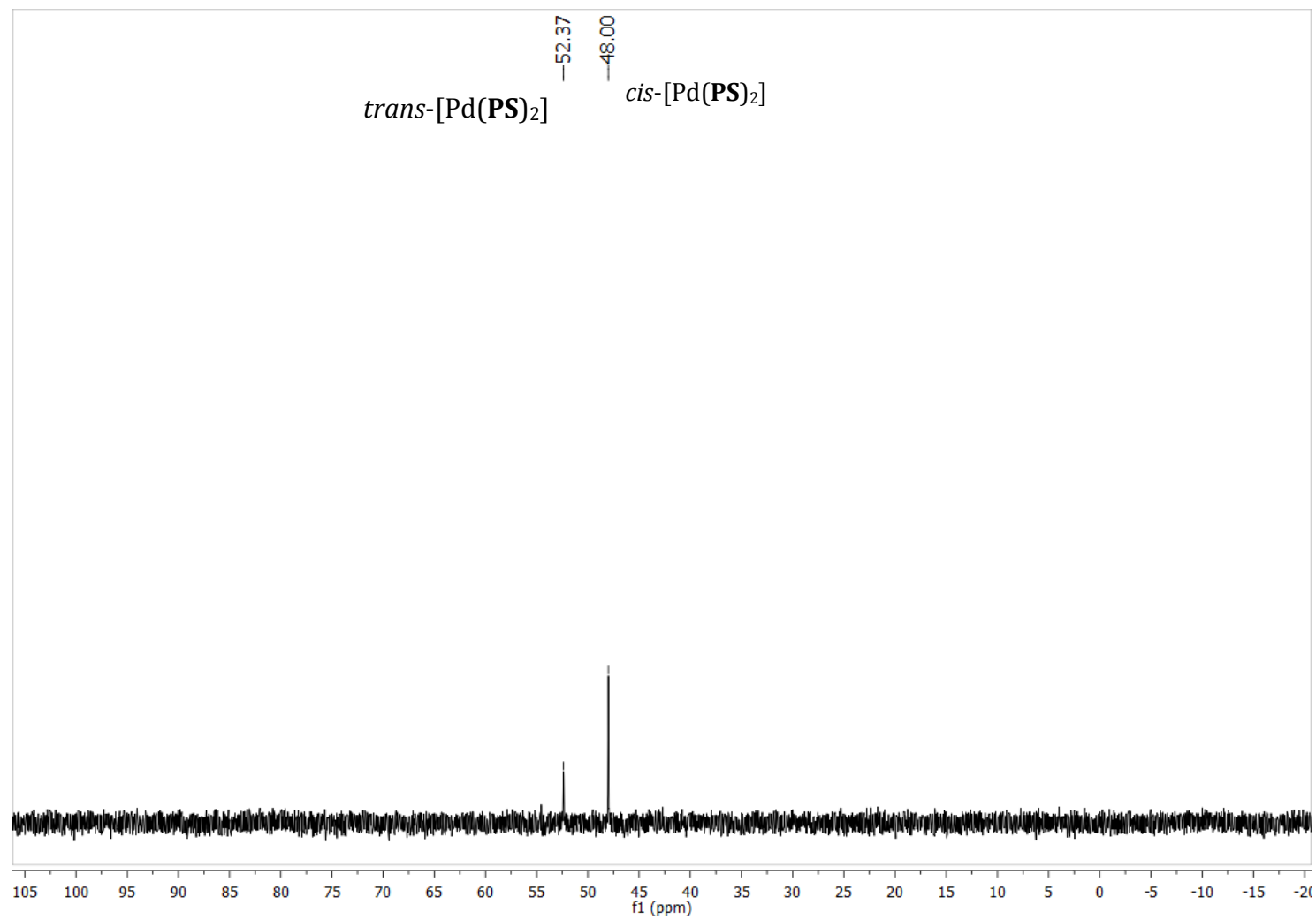


A55. Espectro de RMN <sup>31</sup>P (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>) para [PdCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>].

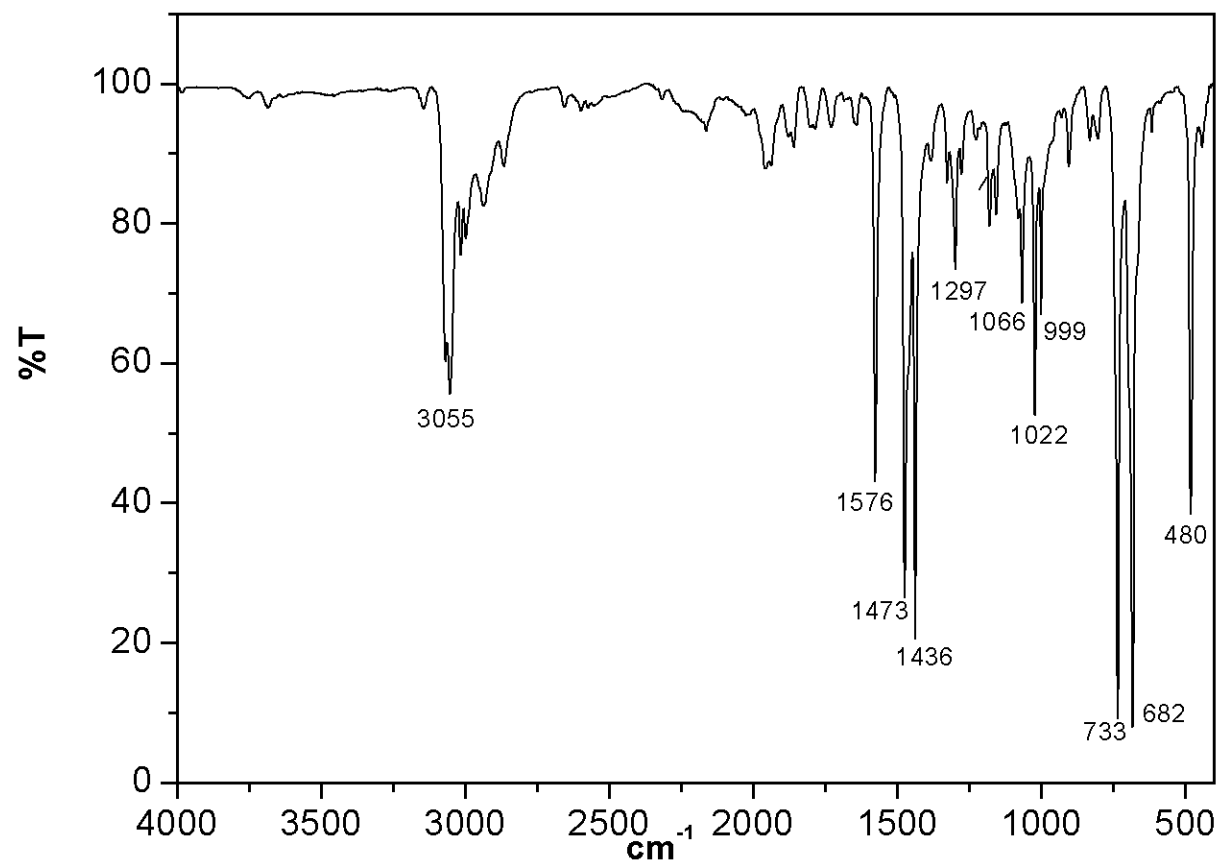


A56 Espectro de infrarrojo para [Pd(PS)<sub>2</sub>](ATR).

243

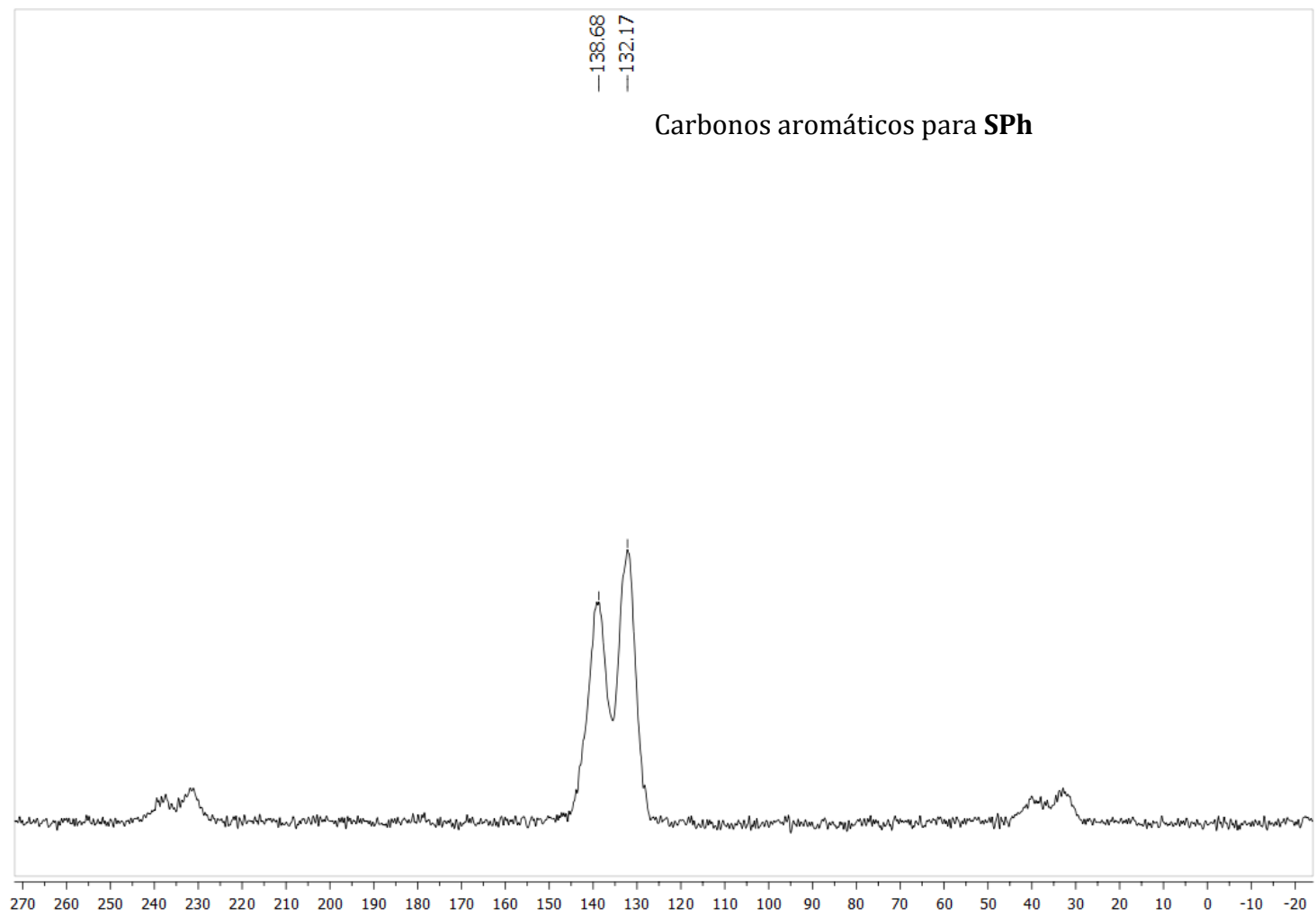


A57. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para  $[\text{Pd}(\text{PS})_2]$ .



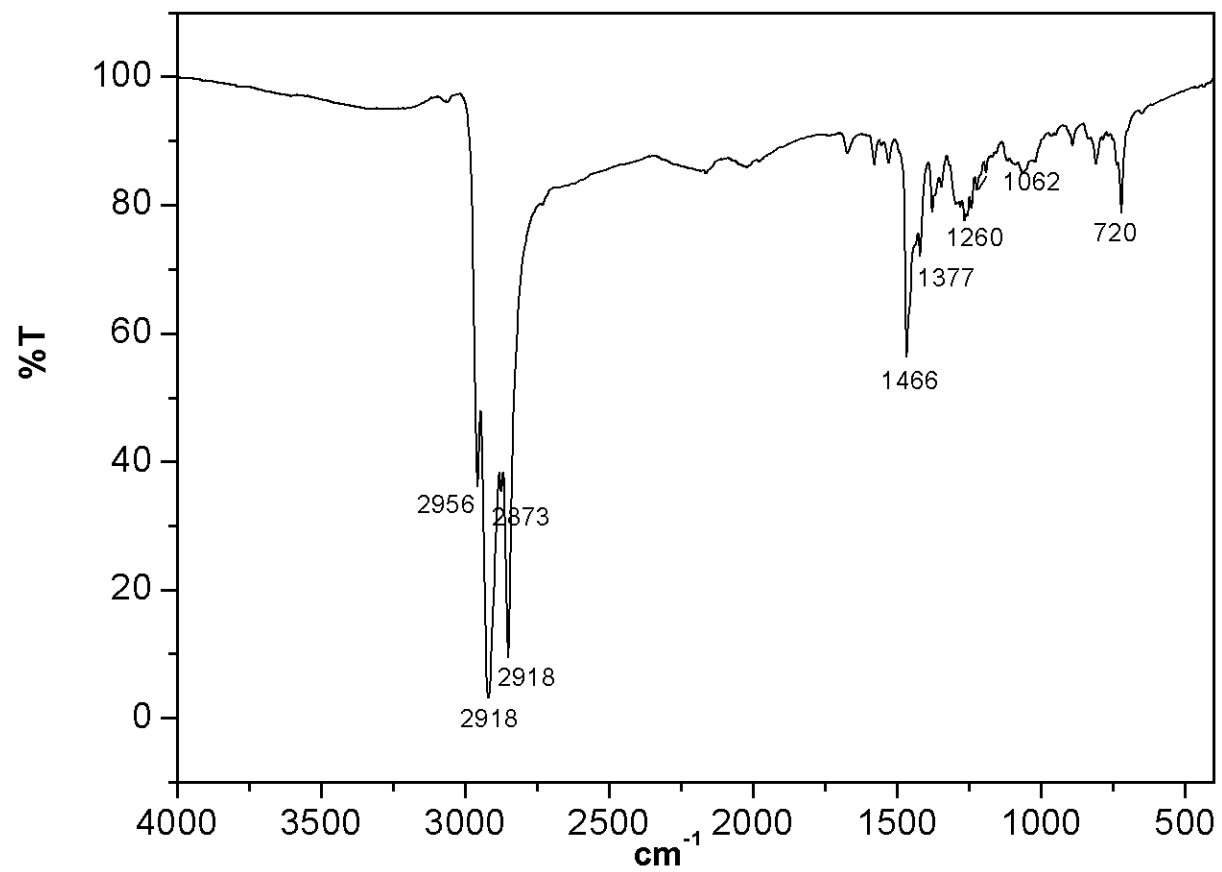
**A58.** Espectro de infrarrojo para [Pd(SPh)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (ATR).

245

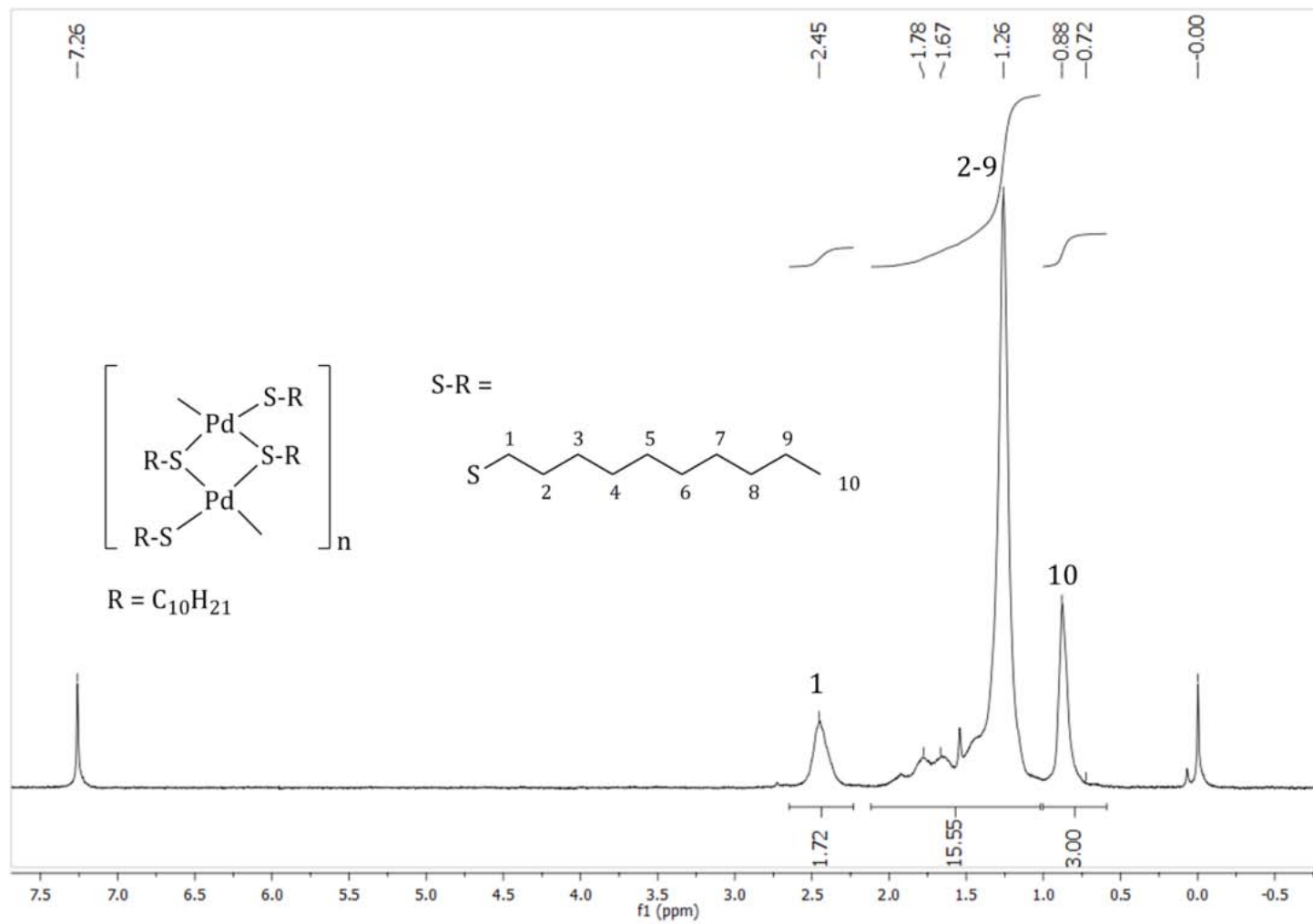


**A59.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  CPMAS (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para  $[\text{Pd}(\text{SPh})_2]_n$ .

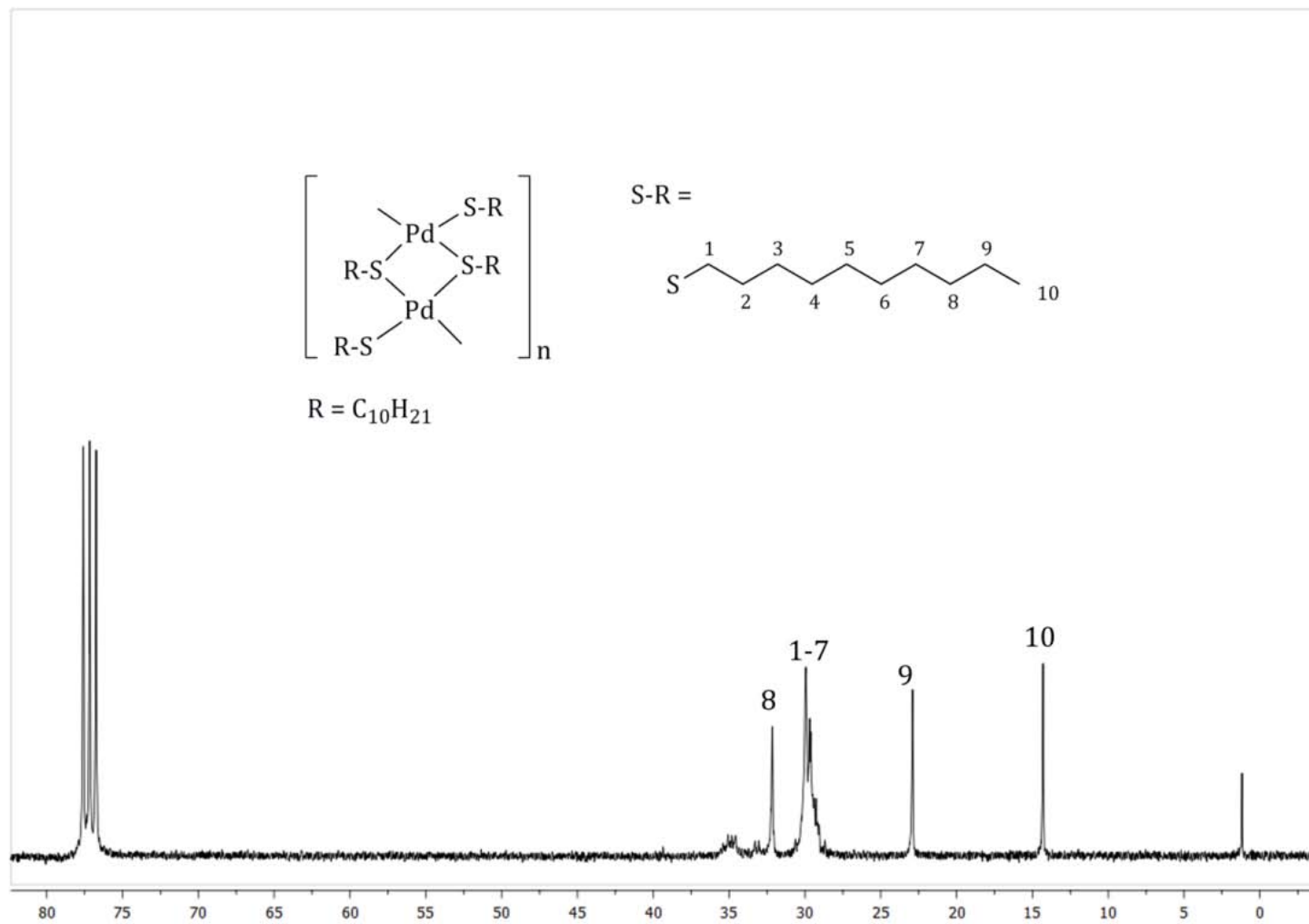




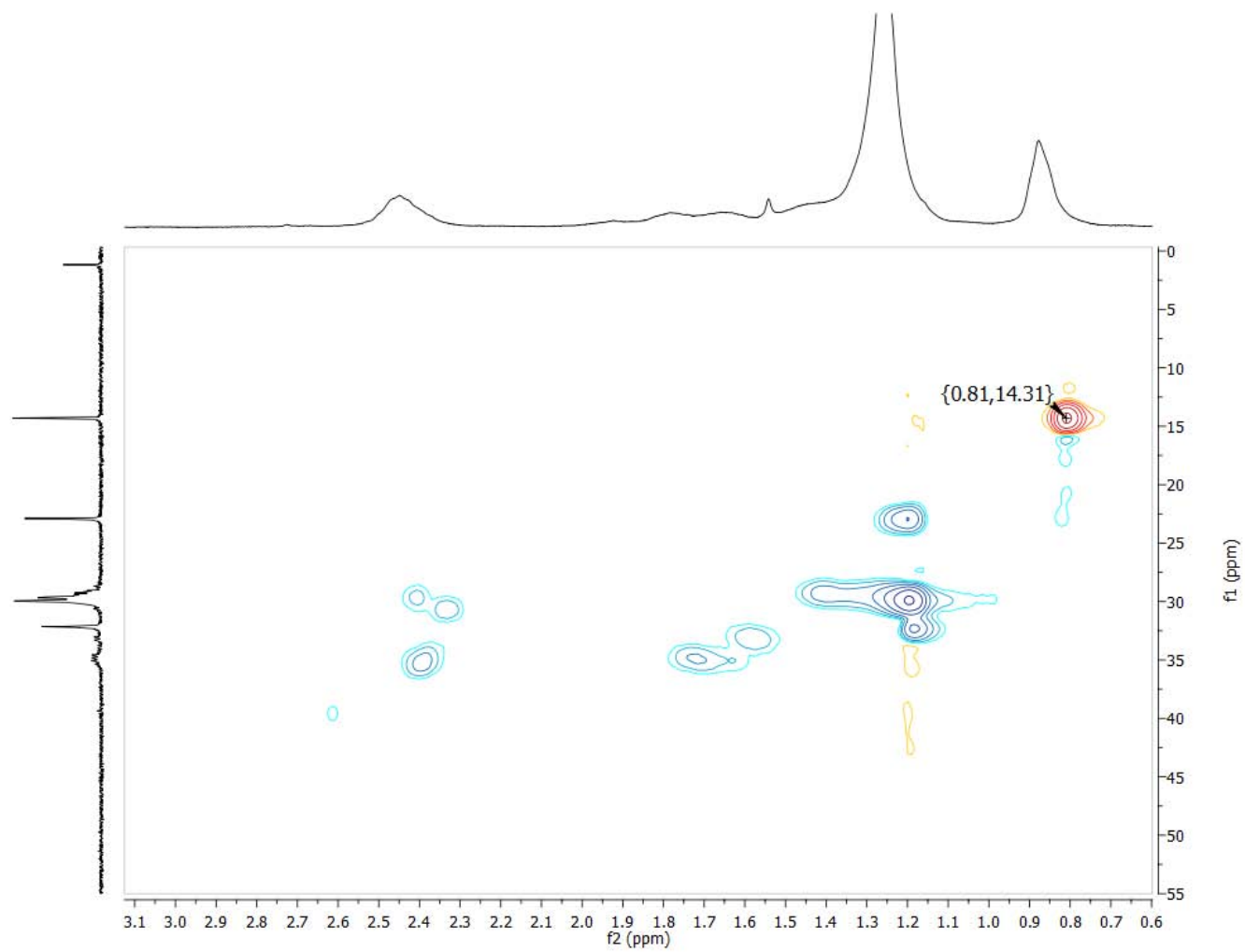
**A60.** Espectro de infrarrojo para  $[\text{Pd}(\text{SC}_{10}\text{H}_{21})_2]_n$  (ATR).



**A61.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para  $[\text{Pd}(\text{SC}_{10}\text{H}_{21})_2]_n$ .

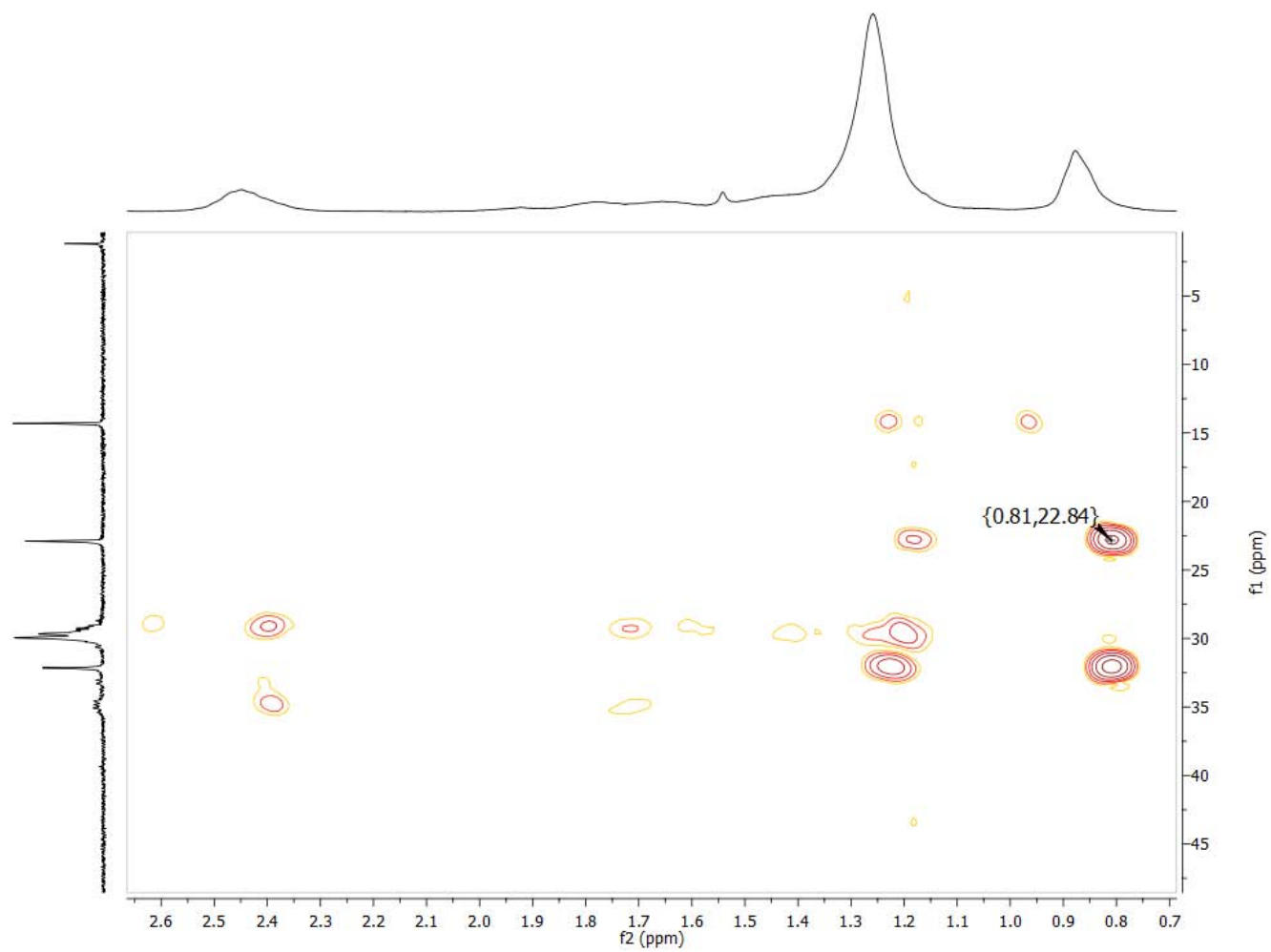


**A62.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) para [Pd(SC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.



**A63.** Experimento de HSQC para  $[\text{Pd}(\text{SC}_{10}\text{H}_{21})_2]_n$ .

250



**A64.** Experimento de HMBC para  $[\text{Pd}(\text{SC}_{10}\text{H}_{21})_2]_n$ .



Short communication

## Tuning the hydrogen donor/acceptor behavior of ionic liquids in Pd-catalyzed multi-step reactions



Angela M. López-Vinasco<sup>a</sup>, Itzel Guerrero-Ríos<sup>a</sup>, Isabelle Favier<sup>b,c</sup>, Christian Pradel<sup>b,c</sup>, Emmanuelle Teuma<sup>b,c</sup>, Montserrat Gómez<sup>b,c,\*</sup>, Erika Martín<sup>a,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Depto. de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, 04510 México D.F., Mexico

<sup>b</sup> Université de Toulouse, UPS, LHFA, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9, France

<sup>c</sup> CNRS, LHFA, UMR 5069, 31062 Toulouse Cedex 9, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 15 July 2014

Received in revised form 30 September 2014

Accepted 15 October 2014

Available online 23 October 2014

## Keywords:

Palladium nanoparticles

Thioether-phosphines

Ionic liquids

Heck–Mizoroki reaction

H-transfer reaction

## ABSTRACT

Palladium nanoparticles stabilized by thioether-phosphine ligands (**1–3**) were used as catalytic precursors in Heck–Mizoroki cross-coupling and C=C reduction reactions in ionic liquids. The ionic liquid [EMI][MeHPO<sub>3</sub>] (**A**) exhibited an important hydrogen donor/acceptor behavior depending on the reaction conditions. Tandem or parallel pathways for C–C coupling and H-transfer reactions were observed, leading to the coupled product *trans*-4-phenyl-3-buten-2-one (**I**) and the corresponding reduced partner 4-phenylbutan-2-one (**II**) pointing to a molecular-like catalytic reactivity of the process. When the reaction was carried out under hydrogen pressure and low temperature, the reduction to **II** was inhibited by the presence of thioether-phosphine ligands.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

One of the main applications of metal nanoparticles (MNP) relies on their ability to achieve homo- or heterogenous catalytic transformations [1–4]. The modulation of size, shape and catalytic performance of MNP is one of the main challenges in this area [5–8]; nevertheless, the surface-like reactivity of the MNP with organic molecules cannot be ruled out, since it has been found that PdNP activate C–S and C–P bonds' cleavage [9]. Stabilization of MNP can be achieved by the fitting combination of ligands and ionic liquids (ILs). It is well-established that the presence of ionic liquids in catalytic processes makes possible a highly efficient product separation together with successful nano-catalyst recycling [10–16]. Some of the ligands that have been employed in MNP in ILs include phenantroline [17], bipyridines [18], pyridines [19] and amines [20,21]. The most commonly used ILs stem from imidazolium cations resulting in highly stabilized and well-structured MNP, where the possible formation of NHC-carbene species on the nanoparticle surface represents a main drawback [22]. In general, IL cations are considered as non-innocent ligands in many reactions, whereas IL anions are mistakenly considered as 'spectators'. In a previous study, we investigated the reaction chemistry of palladium nanoparticles with

phosphorous ligands in the ionic liquid [EMI][MeHPO<sub>3</sub>] (**A**) [23]. We found a unique catalytic system for a one-pot multi-step process of Heck–Mizoroki reaction followed by reduction of the coupled product in a sequential way (Scheme 1) as a result of a cooperative effect between the ligand and the ionic liquid.

We observed that the presence of ligands such as **1** (Scheme 2) in combination with ionic liquid **A** triggered tandem reactions to obtain phenylbutanones whose skeleton is commonly found in fragrances.

With the aim to get a deeper insight in the influence of thioether-phosphine ligands (**L**) on the stabilization of nanoparticles and their role in multi-step catalytic reactions in ionic liquids, we turned our attention to the study of different substituents on the thioether moiety; in addition to the aryl-derivative **1**, we explored the reactivity of palladium nanoparticles stabilized by **L** (**PdNPL**, **L** = **1–3**) employing a long chain hydrocarbon (**2**) to promote stabilization by steric effects, and an ethyl-ene chain containing a OH group (**3**) in order to favor the interaction with the ionic liquid. Herein, we report a systematic study of the influence of both thioether-phosphine-based ligands and the ionic liquid nature on the stabilization of PdNP as well as on the combined Heck–Mizoroki cross-coupling reaction followed by reduction of the alkene function.

## 2. Experimental section

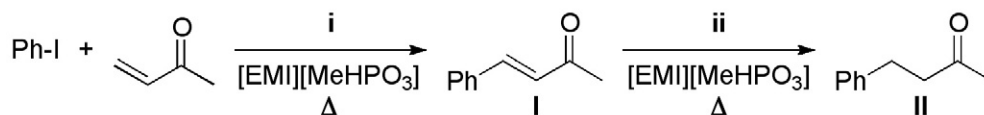
## 2.1. General methods

A description of all the equipments reagents used can be found in Appendix A.

\* Corresponding author. Tel.: +33 561557738; fax: +33 561558204.

\*\* Correspondence to: E. Martín, Depto. de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, 04510 Mexico D.F., Mexico. Tel./fax: +52 5556223720.

E-mail addresses: [gomez@chimie.ups-tlse.fr](mailto:gomez@chimie.ups-tlse.fr) (M. Gómez), [erikam@unam.mx](mailto:erikam@unam.mx) (E. Martín).



i Heck-Mizoroki cross-coupling: [Pd]/L  
 ii C=C reduction: [Pd]/L, IL or H<sub>2</sub>

Scheme 1. One-pot sequential Heck–Mizoroki cross-coupling/reduction reaction.

## 2.2. Synthesis of palladium nanoparticles PdNPL (L = 1–3): General methodology

[Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>]·CHCl<sub>3</sub> (0.05 mmol of Pd, 23 mg) and the appropriate ligand (0.01 mmol, ratio Pd/L = 1/0.2) were placed in a Fisher–Porter bottle. 5 mL of the corresponding IL (IL = A or B; A = [EMI][MeHPO<sub>3</sub>], B = [BMP][NTf<sub>2</sub>]) was introduced under an argon atmosphere. The system was then pressurized with H<sub>2</sub> (3 bar) and stirred at 50 °C overnight, leading to a black solution. After replacing the residual H<sub>2</sub> pressure by argon, a sample was taken for TEM and GC analyses. The solution was washed with pentane (3 × 20 mL) and dried under reduced pressure. The organic phase was concentrated and analyzed by <sup>1</sup>H NMR, proving the absence of free ligand.

## 2.3. Catalytic experiments: Heck–Mizoroki cross-coupling/hydrogen transfer concomitant reactions

Iodobenzene (204 mg, 1 mmol) and butenone (0.1 mL, 1.2 mmol) were added to 1 mL of preformed PdNPL in A (PhI/Pd = 100; L = 1, 2 or 3; A = [EMI][MeHPO<sub>3</sub>]). The mixture was stirred at the selected temperature (90, 120 or 150 °C) for 16 h. Products were extracted from the IL phase with cyclohexane (5 × 5 mL), the organic solvent phase was filtered over celite and volatiles were removed under reduced pressure. The reaction mixture was analyzed by <sup>1</sup>H NMR in order to determine the conversion of the process.

In the case of PdNPL/B, (B = [BMP][NTf<sub>2</sub>]) NEt<sub>3</sub> (0.35 mL, 2.5 mmol) and isopropanol (77 μL, 1 mmol) were also added as base and hydrogen transfer reagent, respectively, and the reaction mixture was treated as described above.

## 2.4. Catalytic experiments: hydrogen transfer. Reduction of trans-4-phenyl-3-buten-2-one (I)

A 50 mL Schlenk tube was charged with trans-4-phenyl-3-buten-2-one (I) (146 mg, 1.2 mmol) and 1 mL of preformed PdNPL in IL (I/Pd = 100; L = 1, 2 or 3; IL = A or B). The mixture was stirred at the desired

temperature (90, 120 or 150 °C) for 16 h. Products were extracted from the IL phase with cyclohexane (5 × 5 mL), the organic solvent phase was filtered over celite and volatiles were removed under reduced pressure. The reaction mixture was analyzed by <sup>1</sup>H NMR in order to determine the conversion of the process.

## 2.5. Catalytic experiments: hydrogenation. Reduction of trans-4-phenyl-3-buten-2-one (I)

A mixture of trans-4-phenyl-3-buten-2-one (146 mg, 1.2 mmol) and 1 mL of preformed PdNPL in A (I/Pd = 100; L = 1, 2 or 3) were placed in a 45 mL stainless steel reactor. The system was perfectly closed and vacuum was applied for 15 min. The reactor was stirred and heated to the desired temperature (30, 50 or 80 °C) and charged with pressure of hydrogen (20 or 40 bar). After the desired time (16 or 24 h), the reactor was cooled to room temperature, followed by depressurization. Products were extracted from the IL phase with cyclohexane (5 × 5 mL), the organic solvent phases were filtered over celite and volatiles were removed under reduced pressure. The reaction mixture was analyzed by <sup>1</sup>H NMR to determine the conversion of the process.

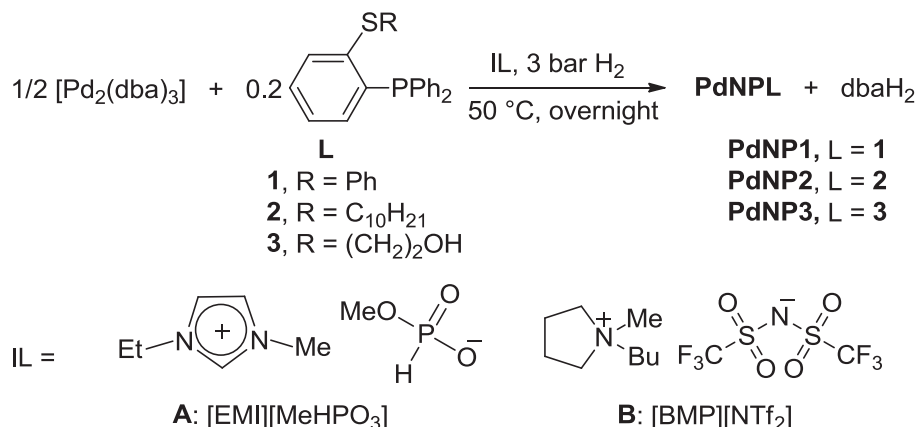
## 3. Results and discussion

### 3.1. Synthesis of PdNPL in ionic liquids

Ligands 1–2 were prepared as we reported elsewhere [9] and 3 was obtained from the thiophenol derivative and bromoethanol as a white solid and was fully characterized by conventional spectroscopic techniques (see Appendix A).

PdNPL (L = 1–3) were prepared from decomposition of [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>]·CHCl<sub>3</sub> by molecular hydrogen under mild conditions (50 °C, 3 bar H<sub>2</sub>) using [EMI][MeHPO<sub>3</sub>] (A) and [BMP][NTf<sub>2</sub>] (B) for comparative purposes (Scheme 2).

In all cases, the obtained black solutions were analyzed by TEM (Fig. 1) and EDX (see Appendix A). The ligands exhibited a strong influence on the size, distribution and stabilization of nanoparticles. Well-dispersed spherical nanoparticles with 2D arrays were obtained for



Scheme 2. Synthesis of palladium nanoparticles (PdNPL) in ionic liquids.

**Table 1**  
Heck–Mizoroki cross-coupling/H-transfer concomitant reactions using PdNPL in ILs.<sup>a</sup>

IL: **A**, [EMI][MeHPO<sub>3</sub>]  
**B**, [BMP][NTf<sub>2</sub>]

Entry	Catalytic system	T (°C)	Conv. (%) <sup>b</sup>	I/II
1	PdNP1/A	90	61	60/40
2	PdNP1/A	120	100	80/20
3	PdNP2/A	90	71	50/50
4	PdNP2/A	120	100	78/22
5	PdNP3/A	90	61	40/60
6	PdNP3/A	120	100	73/27
7 <sup>c</sup>	PdNP1/B	120	100	97/3
8	PdNP/A <sup>d</sup>	120	100	92/8
9	PdNP1/A	150	100	20/80

<sup>a</sup> Reaction conditions: iodobenzene/butenone/Pd, 1/1.2/0.01 mmol.

<sup>b</sup> Determined by <sup>1</sup>H NMR.

<sup>c</sup> Addition of 2.5 mmol of Et<sub>3</sub>N and 1.0 mmol of *i*PrOH.

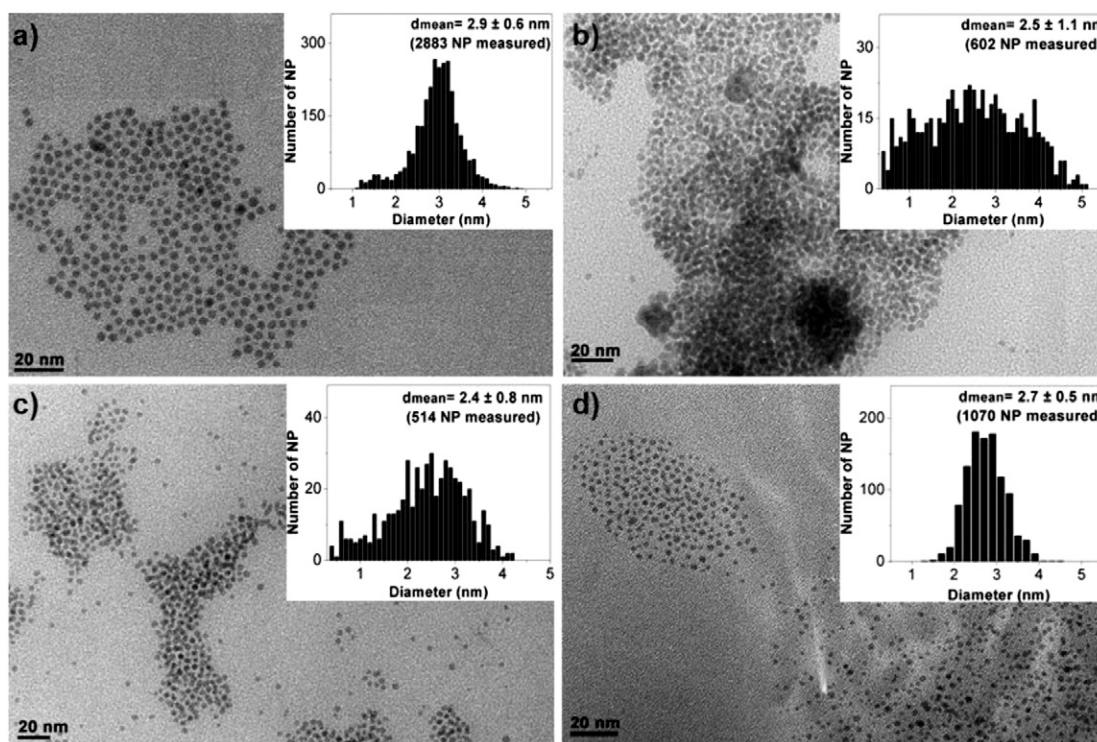
<sup>d</sup> Synthesis reported in reference [23].

**PdNP1/A** and **PdNP3/A**. In contrast, **PdNP2/A** showed agglomerated areas and a broad size distribution, indicating lower nanoparticle stabilization in spite of the presence of a long alkyl chain on **2**. The best dispersions and narrow distributions were obtained using the thioether-phosphine containing a phenyl substituent, ligand **1**, in both ILs, **A** and **B** (Fig. 1a and d). In the absence of ligands, **PdNP/A**, displayed a well-dispersed material with a substantially higher nanoparticles size ( $d_m = 3.7 \pm 0.6$  nm) compared to those observed when **1–3** were used as stabilizers (see Appendix A). Organic extracts from **PdNPL/A** solutions were analyzed by GC to determine the stability of ligands during the formation of nanoparticles (see Appendix A), since when **PdNPL** were synthesized in THF in the presence of **1** or **2**, we observed partial fragmentation of ligands [9]. Using **1–3** as stabilizers, benzene was

detected; in the case of **2**, decane and dodecylphenylthioether could be also observed, but in any case obtaining less than 6% fragmentation, in contrast to the 28% attained in THF [9]. These results suggest that the ionic liquid prevents the interaction between the metal surface and S–C or P–C bonds, thus avoiding their activation through oxidative addition reactions.

### 3.2. Palladium-catalyzed Heck–Mizoroki cross-coupling and H-transfer reactions

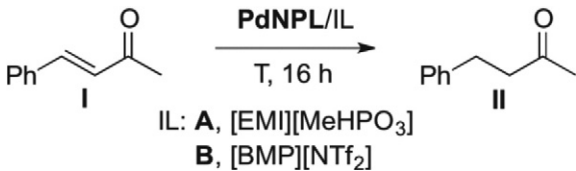
With the aim to test the performance of palladium nanoparticles in Heck–Mizoroki cross-coupling reaction using ionic liquids, screening catalytic experiments were carried out using iodobenzene and



**Fig. 1.** TEM micrographs and size distribution histograms for: a) **PdNP1/A**; b) **PdNP2/A**; c) **PdNP3/A** and d) **PdNP1/B**.



**Table 2**  
Hydrogen transfer reactions using PdNPLs in ILs.<sup>a</sup>



Entry	Catalytic system	T (°C)	Conv. (%) <sup>b</sup>
1	PdNPL/A	90	<5
2	PdNP1/A	120	27
3	PdNP1/B	120	<5
4 <sup>c</sup>	PdNP1/A	120	<5
5	PdNP1/A	150	92
6	PdNP2/A	150	94
7	PdNP3/A	150	72
8	PdNP-PPH <sub>3</sub> /A <sup>d</sup>	150	61

<sup>a</sup> Reaction conditions: *trans*-4-phenyl-3-buten-2-one/Pd = 1/0.01 mmol.

<sup>b</sup> Determined by <sup>1</sup>H NMR.

<sup>c</sup> Addition of 2.5 mmol of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

<sup>d</sup> Synthesis reported in reference [23].

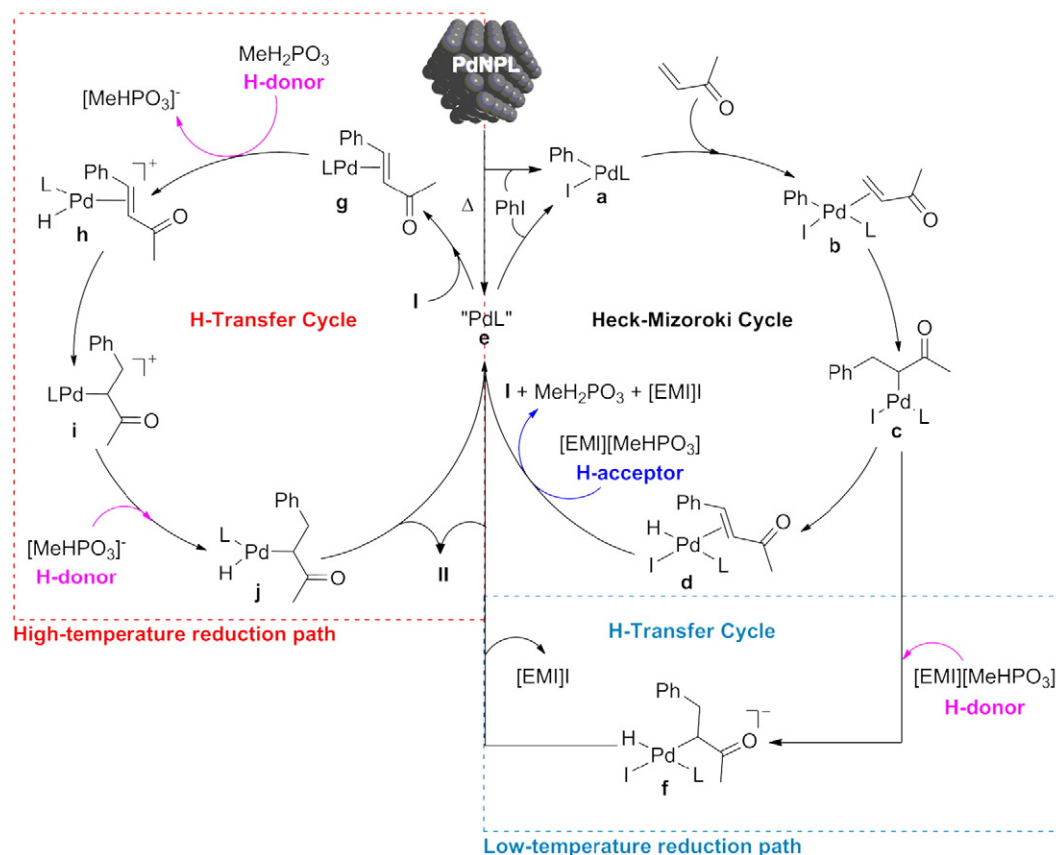
butenone to form the coupled product **I**. As we previously observed [23], phenylbutanone **II** was also generated under the reaction conditions. Selected results are collected in Table 1.

At the end of the reaction, orange colored solutions were obtained denoting that the reaction proceeded in a molecular fashion, where PdNP acted as molecular catalyst reservoirs. The resulting solutions were analyzed by TEM, revealing the absence of dispersed nanoparticles in the medium.

In general, both conversion and selectivity toward the Heck coupling product **I** increased at high temperatures (**I/II** = 1/1 at 90 °C; **I/II** = 4/

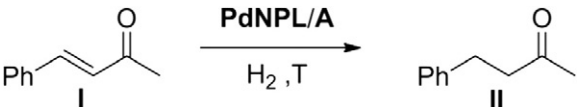
1 at 120 °C) while the nature of **L** did not significantly affect the selectivity (Table 1, entries 1, 3, 5 and 2, 4, 6). Employing [BMP][NTf<sub>2</sub>] (**B**) as ionic liquid or in the absence of ligand, **I** was quantitatively obtained indicating that the ionic liquid **A** acts as hydrogen donor to form **II** by a hydrogen transfer reaction from the anion [23]; in addition, the presence of the thioether-phosphine ligand (**1–3**) favored this H-transfer (Table 1, entries 1–3 vs 8). When **B** was used, an external base was required to form the Heck product and the attempt to promote the hydrogen donation using isopropanol as transfer agent, was unsuccessful (Table 1, entry 7).

PdNPL were evaluated in the hydrogen transfer reaction to form the hydrogenated product **II** from **I** using [EMI][MeHPO<sub>3</sub>] (**A**) as hydrogen donor. In all cases, yellowish orange to brown solutions were observed during the reduction reaction, pointing to the formation of palladium molecular species. Results shown in Table 2 corroborate the role of **A** as H-transfer agent (Table 2, entries 2, 5–8), which was inhibited when Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> was added (Table 2, entry 4). Excellent conversions were achieved at higher temperatures and the activity was related to the nature of **L**, exhibiting the following trend: **1–2** > **3** > PPh<sub>3</sub> (Table 2, entries 5–8). In the case of direct H-transfer, palladium species were not active to produce **II** from **I** at 90 °C in contrast to the results obtained in the apparent tandem reaction, where the selectivity was almost 1/1 for **I/II** (40–60% of **II**) at low temperature (Table 1, entries 1,3,5 vs Table 2, entry 1). This behavior indicates that both reactions, Heck–Mizoroki cross-coupling and H-transfer, do not proceed in a sequential mode but they are competing reactions sharing the exact same intermediate. At 120 °C, the yield obtained in the direct reduction reaction; point out to a tandem coupling/reduction process (Table 1, entry 2 vs Table 2, entry 2). In fact, when the reaction between iodobenzene and butenone was carried out at 150 °C employing PdNP1/A, full conversion and good selectivity toward the reduced product **II** were achieved (Table 1, entry 9; **I/II** = 20/80).



**Scheme 3.** Proposed mechanism for palladium-catalyzed multipath process in the ionic liquid [EMI][MeHPO<sub>3</sub>] (**A**).

**Table 3**  
Hydrogenation reactions of **I** using PdNPL in [EMI][MeHPO<sub>3</sub>] (A).<sup>a</sup>



Entry	Catalytic system	T (°C)	H <sub>2</sub> (bar)	Conv. <sup>b</sup> (%)
1	PdNP1	50	20	32
2	PdNP	30	20	100
3 <sup>c</sup>	PdNP1	80	40	74
4 <sup>c</sup>	PdNP2	80	40	85
5 <sup>c</sup>	PdNP3	80	40	93

<sup>a</sup> Reaction conditions: *trans*-4-phenyl-3-buten-2-one/Pd = 1/0.01 for 16 h.

<sup>b</sup> Determined by <sup>1</sup>H NMR.

<sup>c</sup> For 24 h.

Taking into account the overall catalytic results, we propose that three processes operate in the reaction between iodobenzene and butenone and the reaction pathway depends on both the temperature and the hydrogen donor/acceptor behavior of the ionic liquid (Scheme 3). PdNPL work as precursor of molecular species which are formed by: oxidative addition of iodobenzene to the metallic surface generating Pd(II) species **a**, via known mechanisms [24], or nanoparticle degradation by temperature. Both processes are assisted by thioether-phosphine ligands since they can bind to palladium in bi- or monodentate form, depending on the metal coordinative requirements, leading to the formation of catalytically active molecular species. The Heck–Mizoroki cross-coupling cycle proceeds by the coordination of butenone to complex **a**, further carbometallation produces the alkyl-palladium species **c**. Depending on both, the temperature and the behavior of the ionic liquid, the hydrogen transfer reaction occurs in a tandem mode or competes with the cross-coupling reaction. At relative low temperature (right dotted box), the intermediate **c** is involved in the H-transfer path, where the anion [MeHPO<sub>3</sub>]<sup>−</sup> acts as a hydrogen donor species giving **f** which leads to **II** by reductive elimination, regenerating the Pd(0) species **e**. In a parallel path, IL acts as hydrogen acceptor toward hydride complex **d**, which is formed by β-elimination from **c**, affording **I** and **e**. In both pathways, species **e** is stabilized by the thioether-phosphine ligand. When the temperature increases, the Heck–Mizoroki reaction path is faster than the low-temperature hydrogen transfer path (right dotted box) thus, the selectivity to **I** enhances. However, at even higher temperatures (left dotted box), **I** is converted to **II** in a tandem fashion through the coordination of **I** to Pd(0) species, generating an olefin complex **g**, which undergoes a proton addition from the conjugated acid of [MeHPO<sub>3</sub>]<sup>−</sup> (species **h**). Subsequent hydrometallation leads to alkyl-palladium species **i**, where hydrogen donation by [MeHPO<sub>3</sub>]<sup>−</sup> followed by reductive elimination, gives **II** and regenerates Pd(0) species **e**.

### 3.3. Palladium-catalyzed hydrogenation reactions: homogeneous versus heterogeneous catalysts

In order to explore the influence of **1–3** on PdNPL reactivity as heterogeneous catalysts, we carried out the reduction of coupled product **I** under hydrogen pressure. As it is shown in Table 3, the presence of **L** on nanoparticles inhibited the *trans*-4-phenyl-3-buten-2-one **I** reduction; therefore it was necessary to increase the temperature and also the H<sub>2</sub> pressure to improve the activity. The reaction proceeded in a heterogeneous fashion at moderately harsh conditions (Table 3, entries 1 and 2; black solutions were observed during all the reaction time) meanwhile, at 80 °C and 40 bar of H<sub>2</sub> pressure, orange colored resulting solutions suggested the formation of molecular systems which are favored by the ligand presence and high temperature (Table 3, entries 3–5). TEM studies of the orange solution revealed the absence of nanoparticles. In heterogeneous-like catalysts, the coordination of ionic liquid and the thioether-phosphine ligand hindered the interaction between **I** and the metal surface. In the case of

homogeneous-like catalysts, an H-transfer pathway is discarded because at low temperatures this process does not occur as demonstrated in Section 3.2. Therefore, we propose that an oxidative addition of molecular hydrogen on palladium takes place, and due to the presence of **L** on the surface, the sequestration of Pd atoms occurs, leading to **L**-Pd-hydride molecular species, responsible for the reduction of **I** to **II**, generating molecular LPd(0) complexes and restarting the catalytic cycle. The effect of **L** on the catalytic performance (**3** > **2** > **1**) could be explained in terms of the electronic donor properties of the sulfur substituent on LPd(0) complexes favoring the dihydrogen oxidative addition.

## 4. Conclusions

The Heck–Mizoroki and reduction multi-step process in the ionic liquid [EMI][MeHPO<sub>3</sub>] (A) using PdNPL was explored; the palladium nanoparticles stabilized by thioether-phosphine ligands generate catalytically active molecular species which are involved in diverse reaction pathways depending on both reaction temperature and hydrogen donor/acceptor properties of the ionic liquid. When the ionic liquid acts as H-acceptor, the Heck–Mizoroki reaction is favored; whereas as H-donor, the hydrogen transfer reaction proceeds. A thorough analysis of the catalytic results permitted to conclude that at relative low temperature, the Heck–Mizoroki and H-transfer reactions, compete sharing the same palladium intermediate. Meanwhile, at higher temperatures both reactions complement each other through a tandem process; therefore, it is possible to modulate the mechanism pathway and the resulting product, coupled (**I**) or reduced (**II**), by selection of the appropriate ionic liquid and temperature range.

When no H-transfer reaction occurs, heterogeneous species are responsible for the reduction of the Heck product in the presence of dihydrogen under mild conditions; however, their performance diminished by the presence of ligands. In contrast, an increase in temperature led to the formation of catalytically active molecular species, presumably favored by thioether-phosphines. Under these conditions the ionic liquid acts merely as solvent.

Taking into account that imidazolium-based ionic liquids used in this work efficiently immobilize the catalyst, the scope of the coupling/reduction process including the catalytic phase recycling, is currently underway.

## Acknowledgments

The authors thank the DGAPA-UNAM (Project IN 231211), the CONACYT-CNRS (Project PCP 189474), the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the Université Paul Sabatier for financial support. A. M. L.-V. thanks CONACYT for a PhD grant.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2014.10.011>. These data include MOL files and InChiKeys of the most important compounds described in this article.

## References

- [1] D. Astruc (Ed.), *Nanoparticles and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [2] K. Philippot, P. Serp (Eds.), *Nanomaterials in Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [3] L. Luza, A. Gual, J. Dupont, *ChemCatChem* 6 (2014) 702–710.
- [4] J. Durand, E. Teuma, M. Gómez, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 3577–3586.
- [5] I. Favier, S. Massou, E. Teuma, K. Philippot, B. Chaudret, M. Gómez, *Chem. Commun.* (2008) 3296–3298.
- [6] P. Lara, K. Philippot, B. Chaudret, *ChemCatChem* 5 (2013) 28–45.
- [7] I. Favier, P. Lavedan, S. Massou, E. Teuma, K. Philippot, B. Chaudret, M. Gómez, *Top. Catal.* 56 (2013) 1253–1261.
- [8] M.J.-L. Tschan, O. Diebolt, P.W.N.M. van Leeuwen, *Top. Catal.* 57 (2014) 1054–1065.
- [9] A.M. López-Vinasco, I. Favier, C. Pradel, L. Huerta, I. Guerrero-Ríos, E. Teuma, M. Gómez, E. Martín, *Dalton Trans.* 43 (2014) 9038–9044.

- [10] J. Dupont, J.D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 1780–1804.
- [11] C. Vollmer, C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2039–2057.
- [12] A. Balanta, C. Godard, C. Claver, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 4973–4985.
- [13] A. Fihri, M. Bouhrara, B. Nekoueishahraki, J.M. Basset, V. Polshettiwar, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 5181–5203.
- [14] C. Janiak, *Z. Naturforsch.* 68b (2013) 1056–1089.
- [15] K. Schütte, H. Meyer, C. Gemel, J. Barthel, R.A. Fischer, C. Janiak, *Nanoscale* 6 (2014) 3116–3126.
- [16] K. Schütte, A. Doddi, C. Kroll, H. Meyer, C. Wiktor, C. Gemel, G. van Tendeloo, R.A. Fischer, C. Janiak, *Nanoscale* 6 (2014) 5532–5544.
- [17] J. Huang, T. Jiang, B.X. Han, H.X. Gao, Y.H. Chang, G.Y. Zhao, W.Z. Wu, *Chem. Commun.* (2003) 1654–1655.
- [18] A. Denicourt-Nowicki, B. Leger, A. Roucoux, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 13510–13517.
- [19] L. Rodríguez-Pérez, C. Pradel, P. Serp, M. Gómez, E. Teuma, *ChemCatChem* 3 (2011) 749–754.
- [20] G. Salas, C.C. Santini, K. Philippot, V. Colliere, B. Chaudret, B. Fenet, P.F. Fazzini, *Dalton Trans.* 40 (2011) 4660–4668.
- [21] F. Fernández, B. Cordero, J. Durand, G. Muller, F. Malbosc, Y. Kihn, E. Teuma, M. Gómez, *Dalton Trans.* (2007) 5572–5581.
- [22] J.D. Scholten, G. Ebeling, J. Dupont, *Dalton Trans.* (2007) 5554–5560.
- [23] E. Raluy, I. Favier, A.M. López-Vinasco, C. Pradel, E. Martin, D. Madec, E. Teuma, M. Gómez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 13579–13584.
- [24] N.T.S. Phan, M. Van Der Sluys, C.W. Jones, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 609–679.

Unexpected bond activations promoted by  
palladium nanoparticles†Cite this: *Dalton Trans.*, 2014, **43**,  
9038A. M. López-Vinasco,<sup>a</sup> I. Favier,<sup>b,c</sup> C. Pradel,<sup>b,c</sup> L. Huerta,<sup>d</sup> I. Guerrero-Ríos,<sup>a</sup>  
E. Teuma,<sup>b,c</sup> M. Gómez\*<sup>b,c</sup> and E. Martín\*<sup>a</sup>

Thioether-phosphines, **1** and **2**, were applied for the stabilisation of palladium nanoparticles (PdNPs) synthesised by a bottom-up methodology, using [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] as an organometallic precursor. For the phenyl containing ligand **1**, small ( $d_{\text{mean}} = 1.6$  nm), well-defined and dispersed nanoparticles were obtained; however, ligand **2** involving a long alkyl chain led to agglomerates. NMR and GC-MS analyses throughout the synthesis of the nanomaterials revealed partial cleavage of ligands by C–S and C–P bond activations, and XPS spectra of the isolated nanoparticles indicated the presence of both thioether-phosphines and their fragments on the metallic surface. Reactivity studies of molecular palladium systems as well as on extended palladium surfaces pointed out that cluster entities are responsible for C-heteroatom activations, triggering structure modifications of stabilisers during the synthesis of PdNPs.

Received 30th December 2013,  
Accepted 21st March 2014

DOI: 10.1039/c3dt53649a

www.rsc.org/dalton

## Introduction

The decomposition of organometallic precursors under appropriate conditions represents an elegant synthetic method to form metallic nanoparticles with a well-defined composition and controlled morphology.<sup>1</sup> This bottom-up methodology frequently uses macromolecules as stabilisers, for instance polymers, dendrimers or surfactants.<sup>2</sup> Molecular ligands are also suitable due to their coordinative abilities as well as for the possible tuning of electronic and steric properties of the metallic surface,<sup>3</sup> especially relevant for catalytic purposes.<sup>4</sup> However, the interaction of heteroatoms, such as nitrogen, oxygen, phosphorus or sulphur, with the metallic surface can trigger ligand modification by bond activation processes.

In relation to C–S bond cleavages, most reported studies concern activations promoted by molecular transition metal complexes.<sup>5</sup> Thiophenes and related derivatives have been extensively studied as model substrates for hydrodesulfurization processes.<sup>6</sup> Recently, this type of bond ruptures involving

thioethers have attracted attention,<sup>7</sup> in particular for their potential applications in synthetic chemistry.<sup>8</sup> Additionally, metallic clusters, such as those of Pt<sup>9</sup> and MoS<sub>2</sub>,<sup>10</sup> as well as Ni<sup>11</sup> and Au<sup>12</sup> surfaces, have proven capable of splitting C–S bonds when thiophenes and thiols are involved. Moreover, copper nanoclusters containing thiolates, [Cu<sub>n</sub>(SR)<sub>m</sub>], generated Cu<sub>2</sub>S nanodiscs by thermal treatment.<sup>13</sup>

Although C–P bond activations mediated by transition metals are less favoured than those corresponding to C–S cleavages, metal–phosphide nanoparticles were prepared by direct reaction of the corresponding metal with alkyl-phosphanes at high temperatures, by means of activation of C–P bonds, such as for InP and FeP nanoparticles.<sup>14</sup> C–P cleavages could be also promoted by molecular clusters under thermal or photochemical conditions, for instance those based on Mo,<sup>15</sup> Ru,<sup>16</sup> Os,<sup>17</sup> Mn and Re.<sup>18</sup> Interestingly, both C–S and C–P sequential bond activations of furyl- and thienyl-phosphines led to the formation of triruthenium clusters.<sup>19</sup>

Taking into account these precedents, we wondered whether coordinating ligands employed as stabilisers for metallic nanoparticles could be modified during their synthesis starting from molecular precursors. Therefore, we became interested in identifying the nature of ligands interacting with palladium nanoparticles (PdNP).

Herein, we describe the synthesis of new PdNP stabilised by thioether-phosphines. The observed reactivity of these ligands during the PdNP formation was compared to that using both molecular and heterogeneous palladium sources, with the aim of understanding the palladium mediated C–S and C–P bond activations.

<sup>a</sup>Depto. de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, 04510 D.F., México.

E-mail: erikam@unam.mx; Fax: +52 55 5622 3720

<sup>b</sup>Université de Toulouse, UPS, LHFA, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9, France

<sup>c</sup>CNRS, LHFA UMR 5069, 31062 Toulouse cedex 9, France.

E-mail: gomez@chimie.ups-tlse.fr; Fax: +33 5 6155 8204; Tel: +33 5 6155 7738

<sup>d</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, México D.F. 04510, México. Fax: +52 55 5622 4715

† Electronic supplementary information (ESI) available: Syntheses of XPS reference materials and Fig. S1–S15 and Tables S1–S2. See DOI: 10.1039/c3dt53649a

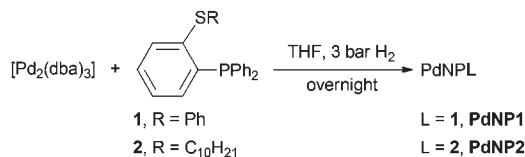
## Results and discussion

### Synthesis and characterization of PdNP

PdNP containing thioether-phosphines were synthesised from  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  in the presence of the corresponding ligand (**1** or **2**) under  $\text{H}_2$  pressure (Scheme 1) following the methodology previously described.<sup>1a</sup> TEM analyses proved the significant effect of the nature of the ligand on the material. While ligand **1** led to small ( $1.6 \pm 0.5$  nm), well-defined and dispersed nanoparticles (Fig. 1a), ligand **2** merely gave agglomerates (Fig. 1b). The satisfactory stabilisation of **PdNP1** may be related to the  $\pi$ -aromatic interaction with the metallic surface besides the donor ability of the heteroatoms.<sup>3a</sup> Intriguingly, the behaviour displayed by **PdNP2** is different from what could be expected, given that stabilisers containing long alkyl chains frequently act as surfactants favouring dispersion between nanoparticles.<sup>20</sup>

IR spectra of both **PdNP1** and **PdNP2** materials evidenced the presence of aromatic ligands, THF and dibenzylidenacetone and/or its C=C bond hydrogenated product (Fig. S1 and S2†). In particular, two strong bands, present in both ligand spectra, at  $746$  and  $698$   $\text{cm}^{-1}$ , were also observed for the corresponding palladium nanoparticles; these bands are attributed to the out-of-plane deformation for mono- and di(*ortho*)-substituted phenyl compounds. THF at the metallic surface could be evidenced by strong absorptions in the range  $1300$ – $1000$   $\text{cm}^{-1}$ . Weaker absorptions at *ca.*  $1630$   $\text{cm}^{-1}$  could be assigned to dibenzylidenacetone and its partially reduced compound.

Surprisingly, GC-MS analyses of the organic phases coming from the reaction mixtures revealed the presence of benzene in the case of **PdNP1** (Fig. S3†) and decane and decylphenylthioether for **PdNP2** (Fig. S4†). It is important to note that not

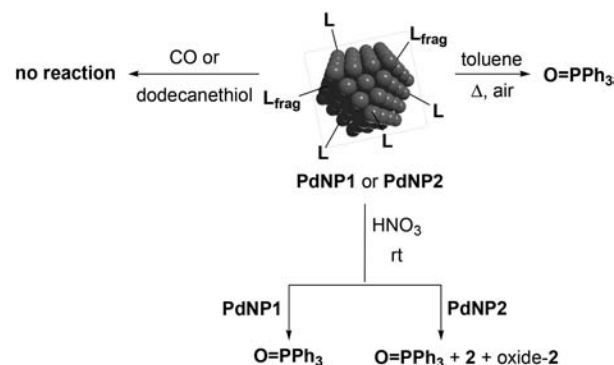


Scheme 1 Synthesis of palladium nanoparticles **PdNP1** and **PdNP2**, stabilised by thioether-phosphines **1** and **2** respectively.

more than 30% of ligand degradation was observed under the conditions employed for the synthesis of both nanoparticles, **PdNP1** and **PdNP2**.

With the aim of verifying the nature of the stabilisers present on the metallic surface after the isolation of the materials, ligand exchange reactions of the as-prepared PdNP were tested using both carbon monoxide and dodecanethiol (Scheme 2). None permitted to replace the stabilisers on the metallic surface even after one week of reaction. In addition, when palladium nanoparticles were treated under aerobic reflux of toluene, triphenylphosphine oxide ( $\text{O}=\text{PPh}_3$ ) was recovered as the only product, pointing to  $\text{C}_{\text{aryl}}-\text{S}$  bond activation for both **PdNP1** and **PdNP2**. It is important to note that free ligands **1** and **2** under the same aerobic conditions exclusively gave the corresponding thioether-phosphine oxides, without any sign of cleavage bonds.

When **PdNP2** was reacted with concentrated nitric acid at room temperature,  $\text{O}=\text{PPh}_3$  and **2** were mainly obtained, together with a small amount of thioether-phosphine oxide. Free ligand **2** treated with nitric acid showed low reactivity, partially giving the thioether-phosphine oxide without the formation of  $\text{O}=\text{PPh}_3$ . These indirect analyses proved that ligand **2** was present at the metallic surface. An analogous study carried out with **PdNP1** only indicated the presence of  $\text{O}=\text{PPh}_3$  even for the reaction of free ligand **1** with nitric acid,



Scheme 2 Surface reactivity for **PdNP1** and **PdNP2** ( $\text{L}_{\text{frag}}$  means fragments of thioether-phosphines coming from C–P and/or C–S bond activation).

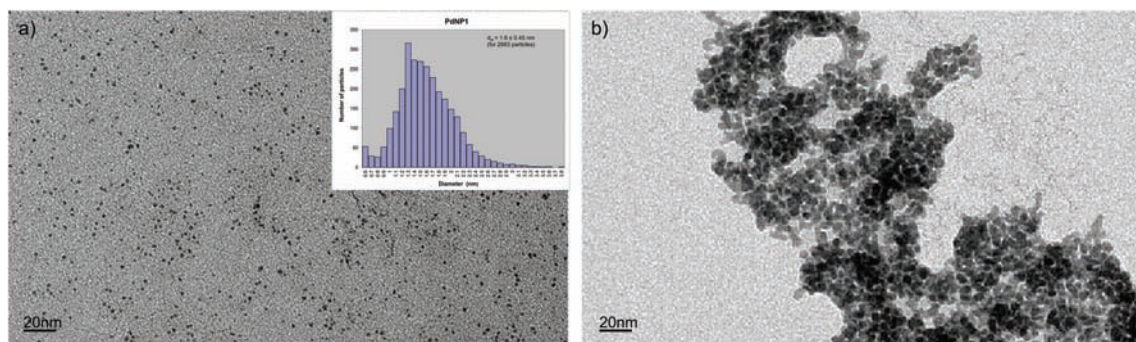


Fig. 1 TEM images of PdNPL corresponding to: **PdNP1** with their size distribution histogram (a); **PdNP2** (b).

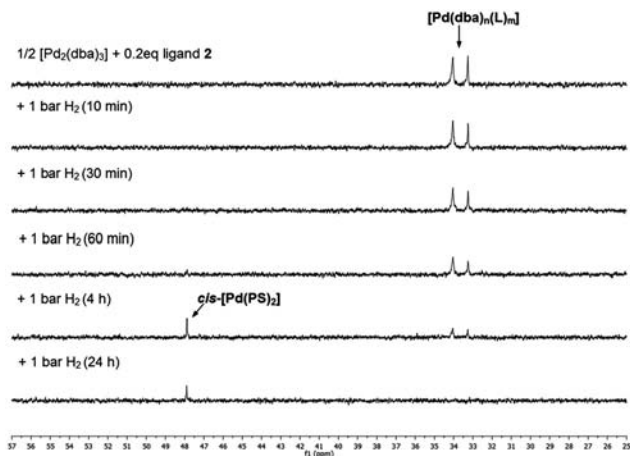


Fig. 2  $^{31}\text{P}$  NMR monitoring during the formation of PdNP2.

in the absence of palladium. The high reactivity of **1** under oxidative conditions makes it difficult to prove the presence of ligand **1** on the metallic surface.

As a result, a plausible PdNP degradation during the tests to release the thioether-phosphine ligand from the metallic surface could be presumed, but ligand degradation during the synthesis of PdNP cannot be ruled out.

In order to identify the organic and organometallic species involved in the formation of PdNP1 and PdNP2, the syntheses were carried out in THF- $d_8$  at NMR Young tube scale, allowing  $^{31}\text{P}$  and  $^1\text{H}$  NMR monitoring; the corresponding organic phases were also analysed by GC-MS.

When  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  and L (**1** or **2**) were mixed in the absence of  $\text{H}_2$  (Pd/L ratio = 1/0.2), two signals appeared in  $^{31}\text{P}$  NMR spectra at ca. 31–34 ppm for both systems (Fig. 2 for the Pd/2 system and Fig. S5† for the Pd/1 system), which could be attributed to thioether-phosphine containing Pd(0) species  $[\text{Pd}(\text{dba})_n(\text{L})_m]$  according to reported data for related compounds.<sup>21</sup> Under dihydrogen pressure, the intensity of signals decreased and a new signal of low intensity appeared at

48 ppm after 1 h, assigned to the palladium(II) complex *cis*- $[\text{Pd}(\text{PS})_2]$  (PS represents the anionic ligand  $\text{Ph}_2\text{P}-(2\text{-S}-\text{C}_6\text{H}_4)$ ).<sup>22</sup> This compound was formed by  $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-S}$  (ligand **1**) and  $\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-S}$  (ligand **2**) bond activations, *via* oxidative addition of the SR moiety to Pd(0) followed by R–H reductive elimination (R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ), giving benzene and decane for **1** and **2**, respectively. After 1 h for PdNP1 and after 4 h for PdNP2, under  $\text{H}_2$  pressure, signals corresponding to Pd(0) molecular species practically disappeared, in agreement with the formation of nanoparticles.

GC-MS analysis of the organic phase evidenced the presence of benzene for PdNP1 and both decane and decylphenylthioether for PdNP2 as observed in the synthesis of PdNP (see above). These facts indicate that not only C–S bond activations ( $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-S}$  and  $\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-S}$ ) but also C–P bond cleavages take place. In contrast, for PdNP1, no diphenylthioether was observed. The formation of secondary phosphines, such as HPPH<sub>2</sub> and HPPH(2-SR- $\text{C}_6\text{H}_4$ ) (where R = Ph, decyl), or the corresponding phosphides species could not be excluded. Neither these phosphorus species nor their corresponding molecular metal complexes were observed; therefore, it is reasonable to assume their presence on the metallic surface.

XPS survey spectra for both materials PdNP1 and PdNP2 showed the presence of palladium, sulphur, carbon and oxygen, but unfortunately phosphorus could not be detected (Fig. S6†); the presence of phosphorus was evidenced by EDX analyses for both nanomaterials (Fig. S7 and S8† for PdNP1 and PdNP2, respectively). Analyses of high-resolution spectra in the binding region corresponding to Pd 3d<sub>5/2</sub> and Pd 3d<sub>3/2</sub> (Fig. 3, Table S1†) permitted us to propose the presence of Pd(II) species coordinated to sulphide and thiolate species (SPh and PS, respectively) for PdNP1 and both  $\text{SC}_{10}\text{H}_{21}$  and PS anions for PdNP2, in addition to the main Pd(0) species. This behaviour is in agreement with that observed for PdNPs just stabilised by [BMI][PF<sub>6</sub>] (BMI = *n*butyl-methyl-imidazolium) where Pd(0) and Pd(II) chemical states were observed on the metallic surface by XPS studies; the major contribution corresponds to Pd(0) as deduced from the binding energy region of

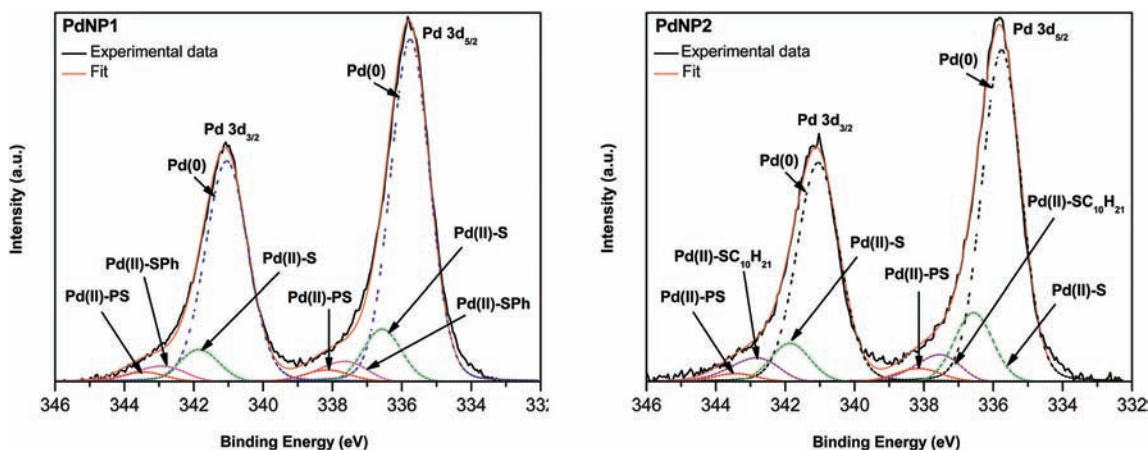


Fig. 3 High-resolution XPS spectra of the Pd 3d binding region for PdNP1 (left) and PdNP2 (right).

Pd 3d.<sup>23</sup> Deconvolutions of the experimental signals were based on PdS, [Pd(SPh)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [Pd(SC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> and *cis*-[Pd(PS)<sub>2</sub>] as Pd(II) references, and bulk palladium as the Pd(0) pattern (Fig. S9 and S10†). Pd(0) species containing phosphines, such as [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], also exhibit binding energies in the regions corresponding to the bulk metal.<sup>24</sup>

Analyses of high-resolution spectra in the binding region corresponding to S 2p<sub>3/2</sub> proved the presence of the thioether-phosphine ligands **1** and **2**, corroborating also the contributions of sulphide and thiolate species, according to the previously reported data.<sup>25</sup> For a full analysis, deconvolutions of the experimental signals were also based on [PdCl<sub>2</sub>(L)] (where L = **1**, **2**), PdS, [Pd(SPh)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [Pd(SC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> and *cis*-[Pd(PS)<sub>2</sub>] (Fig. S11 and S12, Table S2†).

To more fully understand the nature of the palladium species responsible of the observed carbon-heteroatom bond activations, the reactivity of molecular and extended surface palladium systems was envisaged.

### Molecular and extended surface reactivity

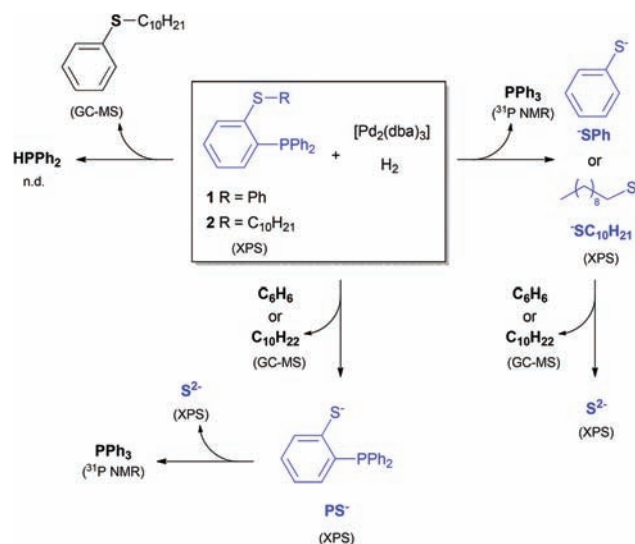
Concerning the molecular reactivity, <sup>31</sup>P NMR monitoring of THF mixtures of [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] and L (Pd/L ratio = 1/0.2) in the absence of dihydrogen displayed the formation of molecular Pd(0) species coordinated to the thioether-phosphine ligands (Fig. S13 and S14† for **1** and **2**, respectively).

Complexes containing **1** evolved from purple to dark solutions with the disappearance of initial NMR signals. After 4 h, a low intensity signal at 52 ppm emerged, indicating the formation of Pd(II) thiolate species *trans*-[Pd(PS)<sub>2</sub>], the kinetically-controlled isomer;<sup>22</sup> accordingly, benzene was detected in the organic phase (Fig. S15†). In contrast, <sup>31</sup>P NMR spectra for the mixture [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] with **2** did not show any signal changes after 24 h. These results, obtained in the absence of dihydrogen, indicate that only the Pd/**1** system led to the formation of heterogeneous entities. Its behaviour suggests that the C–S bond activation is induced by metallic heterogeneous species and, consequently, palladium leaching promoted by phosphine-thiolates takes place (*trans*-[Pd(PS)<sub>2</sub>]).

In relation to surface reactivity, Pd/C was chosen as the model material. Thioether-phosphines in the presence of Pd/C in THF under H<sub>2</sub> (3 bar) at room temperature led to *ca.* 7% degradation of ligands. GC-MS analyses of the organic phases evidenced the formation of diphenylthioether and decylphenylthioether for **1** and **2** respectively, resulting from C–P bond activation (*ca.* 2%). The corresponding products originating from C<sub>aryl</sub>–S and C<sub>alkyl</sub>–S bond activations (*ca.* 5%), benzene (for ligand **1**) and decane (for ligand **2**), were also detected.

## Conclusions

In summary, we could prove that the thioether-phosphine **1** containing a phenyl moiety on the sulphur atom is able to give small and well-dispersed nanoparticles. In contrast, ligand **2** leads to the formation of agglomerates.



**Scheme 3** Partial cleavage of thioether-phosphine ligands promoted by Pd(0). In blue, species present on the metallic surface. Detection techniques are shown in brackets (n.d. = not detected).

XPS analyses of the as-prepared materials evidenced the presence of thioether-phosphines and the corresponding thiolate and sulphide fragments at the metallic surface. Additionally, GC-MS analyses from the organic phases corresponding to the synthesis of PdNP displayed the formation of the organic compounds coming from C–S and C–P bond activation processes, under dihydrogen pressure at room temperature. In Scheme 3, the different C-heteroatom bond cleavages produced during the synthesis of PdNP are summarised.

A thorough analysis during the synthesis of palladium nanoparticles by means of <sup>31</sup>P NMR and GC-MS techniques suggested that metallic surfaces trigger the cleavage of C-heteroatom bonds, in agreement with the reactivity observed using Pd/C.

This work demonstrates the high reactivity of the metallic species generated from decomposition of molecular precursors during the synthesis of nanoparticles, modifying the stabiliser structure and able to induce significant consequences for the applications of the nanomaterials, in particular in catalysis.

## Experimental

### General

All manipulations of air- and moisture-sensitive compounds were performed under a dry nitrogen or argon atmosphere using standard Schlenk and vacuum-line techniques. Reagents were purchased from commercial providers and used without further purification. The organic solvents were purified by standard procedures and distilled under nitrogen. Thioether-phosphine ligands **1** and **2** were prepared following literature methods.<sup>26,27</sup> NMR spectra were recorded on a Varian (Unity Inova) 300 and on a Bruker Avance 300 (300 MHz for <sup>1</sup>H NMR and 121 MHz for <sup>31</sup>P NMR). TEM images were obtained using

a transmission electron microscope JEOL JEM 1400 running at 120 kV. EDX spectra were recorded on a JEOL JEM-2010 running at 120 kV coupled to an Oxford ISIS or a ThermoScientific detector. FT-IR spectra were recorded on a Perkin Elmer FT-IR 1605 spectrophotometer. GC-MS analyses were performed on: (a) a Perkin-Elmer Clarus 500 chromatograph equipped with an FID, an MS-detector and an SGE BPX5 capillary column; and (b) a Thermo-Electron Trace GC Ultra fitted with an FID, an MS-detector, and a DB-5MS capillary column. XPS measurements were performed using a VG Microtech ESCA2000 Multilab UHV system with an Al  $K_{\alpha}$  X-ray source ( $h\nu = 1486.6$  eV) and a CLAM4 MCD analyser. XPS spectra were obtained at  $55^{\circ}$  from the normal surface in the constant pass energy mode (CAE),  $E_0 = 50$  and  $20$  eV for survey and high resolution narrow scan. Peak positions were referenced to the Shirley background Ag  $3d_{5/2}$  core level at  $368.20$  eV, Au  $4f_{7/2}$  at  $84.00$  eV and C  $1s$  hydrocarbon groups at  $285.00$  eV central peaks. XPS spectra were fitted with the program SDP v 4.1.<sup>28</sup> The atomic relative sensitivity factor (RSF) reported by Scofield was corrected by a transmission function of the analyser.<sup>29</sup> XPS spectra of Pd  $3d$  and S  $2p$  core levels showed spin-orbit coupling, and the doublet separation was set to  $1.21$  eV and  $5.29$  eV. XPS error is based on considering a detection limit estimated to be  $0.1\%$  in mass and uncertain propagation. For the deconvolution analysis the uncertainty was estimated at  $5\%$  of the binding energy. Deconvolution analyses were done using reference materials: synthesis and characterisation of  $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$  and  $[\text{Pd}(\text{SC}_{10}\text{H}_{21})_2]_n$  are described in ESI;†  $[\text{PdCl}_2\text{L}]$ ,<sup>26</sup>  $[\text{Pd}(\text{SPh})_2]_n$ ,<sup>30</sup> *cis/trans*- $[\text{Pd}(\text{PS})_2]$ <sup>22</sup> and PdS were prepared as reported in the literature. The Pd(0) component was referenced using the values reported in the literature for  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ,<sup>24a</sup> elemental palladium<sup>24b,c</sup> and Pd(0)NPs.<sup>31</sup>

**General procedure for the synthesis of palladium nanoparticles PdNPL ( $L = 1, 2$ ).**  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{CHCl}_3$  ( $0.0870$  mmol,  $80$  mg) and the appropriate ligand ( $0.0174$  mmol, ratio Pd : L =  $1 : 0.2$ ) were placed in a Fisher-Porter bottle. THF ( $80$  mL) dried and degassed was introduced under an argon atmosphere. The system was then pressurized with  $\text{H}_2$  ( $3$  bar) and stirred at room temperature overnight, leading to a black suspension. After replacing the residual  $\text{H}_2$  pressure by argon, a sample was taken for TEM and GC-MS analyses. THF was removed under reduced pressure and the remaining solid was washed with pentane ( $3 \times 10$  mL) and dried under reduced pressure. The organic phase was concentrated and analysed by  $^1\text{H}$  NMR proving the absence of free ligand.

**General procedure for  $^{31}\text{P}$  NMR monitoring of PdNPL formation ( $L = 1, 2$ ).** An NMR tube (Wilmad NMR tube w/J. Young valve,  $5$  mm) was charged with  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{CHCl}_3$  ( $0.0132$  mmol,  $13.71$  mg) and the appropriate ligand ( $0.0026$  mmol, ratio Pd : L =  $1 : 0.2$ ) and connected to a vacuum line. THF ( $0.6$  mL) dried and degassed was transferred under an argon atmosphere and stirred manually and the  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum was recorded. The system was then pressurized with  $\text{H}_2$  ( $1$  bar) and stirred manually at room temperature.  $^{31}\text{P}$  NMR spectra were recorded every  $10$  minutes during the first hour and at  $4, 6$  and  $24$  h. Formation of PdNP was presumed after

$1$  h due to the intensity decrement of complex signals and the gradual change from a dark red solution to a black suspension. The complex *cis*- $[\text{Pd}(\text{PS})_2]$  was prepared in order to assign the signal in  $^{31}\text{P}$  NMR at  $48$  ppm according to the literature method.<sup>22</sup>

**General procedure for the identification of Pd molecular species at a Pd : L ratio of  $1 : 0.2$ .** An NMR tube (Wilmad NMR tube w/J. Young valve,  $5$  mm) was charged with  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{CHCl}_3$  ( $0.0120$  mmol,  $12.42$  mg) and the appropriate ligand ( $0.0024$  mmol, ratio Pd : L =  $1 : 0.2$ ) and connected to a vacuum line. THF ( $0.6$  mL) dried and degassed was transferred under an argon atmosphere and the system was manually stirred at room temperature.  $^{31}\text{P}$  NMR spectra were recorded at different time intervals. The complex *trans*- $[\text{Pd}(\text{PS})_2]$  was prepared in order to assign the signal in  $^{31}\text{P}$  NMR at  $52$  ppm according to the literature method.<sup>22</sup>

**Procedure for ligand exchange reactions of PdNPL with CO and dodecanethiol (DDT).** An NMR tube (Wilmad NMR tube w/J. Young valve,  $5$  mm) was charged with PdNPL (*ca.*  $10$  mg) and the appropriate deuterated solvent ( $0.6$  mL, THF- $d_8$  for CO and  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  for DDT) and connected to a vacuum line. The corresponding ligand, CO ( $3$  bar) and DDT ( $0.0786$  mmol,  $18.8$   $\mu\text{L}$ ,  $1 : \text{DDT}$  ratio =  $1 : 3$ ) were added under an argon atmosphere and stirred manually.  $^{31}\text{P}$  NMR spectra in the case of CO presence were recorded at  $1$  h,  $24$  h,  $3$  and  $7$  days, whereas for the experiment in the presence of DDT,  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra were recorded at  $2$  h,  $48$  h,  $5$  days,  $7$  days and  $3$  weeks.

**General procedure for the thermal treatment of PdNPL and ligands with Pd/C ( $L = 1, 2$ ).** PdNPL (*ca.*  $10$  mg) and toluene ( $10$  mL) were placed in a flask. Similarly, the appropriate thioether-phosphine ligand **1** or **2** ( $0.0461$  mmol, Pd : L ratio  $0.2$ ), Pd/C  $10\%$  ( $0.2349$  mmol Pd,  $0.25$  g) and toluene ( $15$  mL) were placed in a flask. The system was stirred at reflux temperature for  $24$  h. The solution was filtered over celite and the remaining solution was concentrated at reduced pressure. The residue was analysed by  $^{31}\text{P}$  NMR and GC-MS.

**Oxidative treatment of PdNPL and ligands using nitric acid.** Distilled water ( $1$  mL) was added to PdNPL (*ca.*  $10$  mg) or the appropriate ligand (for **1**:  $10$  mg,  $0.027$  mmol; for **2**:  $6$  mg,  $0.014$  mmol) was placed in a flask and cooled with an ice bath; nitric acid (conc.  $68\%$ ) was slowly added ( $2$  mL) and the solution was stirred for  $20$  h at room temperature. The aqueous solution (orange for PdNP and colourless for L) was then extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1$  mL). The organic phase was washed with water in order to eliminate the remaining acid and then analysed by GC headspace in the case of ligands, GC/MS and  $^{31}\text{P}$  NMR for both PdNP and ligands.

**General procedure for the hydrogenation treatment of ligands using Pd/C.** The appropriate thioether-phosphine ligand **1** or **2** ( $0.094$  mmol, Pd : L ratio =  $1 : 0.2$ ), Pd/C  $10\%$  catalyst ( $0.4698$  mmol Pd,  $0.5$  g) and THF ( $20$  mL) were placed in a  $45$  mL stainless steel autoclave equipped with a magnetic stirrer. The system was then pressurized with  $\text{H}_2$  ( $3$  bar) and stirred for  $18$  h at room temperature. Then, organic phases were separated and analysed by GC-MS.



## Acknowledgements

This work was financially supported by the bilateral Franco-Mexican project PCP B330/58/11, DGAPA-UNAM PAPIIT IN 231211, CONACYT CB167443, Université Paul Sabatier and CNRS. A. M. L.-V. thanks Conacyt for a PhD grant.

## Notes and references

- For selected contributions, see: (a) K. Philippot and B. Chaudret, *C. R. Chim.*, 2003, **6**, 565; (b) I. Favier, E. Teuma and M. Gómez, *C. R. Chim.*, 2009, **12**, 533.
- For selected contributions, see: (a) A. Roucoux, J. Schulz and H. Patin, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3757; (b) *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*, ed. D. L. Feldheim and C. A. Foss, Jr., Marcel Dekker, New York, 2002; (c) D. Astruc, F. Lu and J. Ruiz Aranzaes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 7852.
- For selected coordination studies at the metallic surface, see: (a) I. Favier, S. Massou, E. Teuma, K. Philippot, B. Chaudret and M. Gómez, *Chem. Commun.*, 2008, 3296; (b) I. Favier, P. Lavedan, S. Massou, E. Teuma, K. Philippot, B. Chaudret and M. Gómez, *Top. Catal.*, 2013, **56**, 1253; (c) P. Lara, K. Philippot and B. Chaudret, *ChemCatChem*, 2013, **5**, 28.
- (a) *Nanocatalysis*, ed. U. Heiz and U. Landman, Springer, Berlin, 2007; (b) *Nanoparticles and catalysis*, ed. D. Astruc, Wiley-VCH, Weinheim, 2008; (c) *Nanomaterials in catalysis*, ed. K. Philippot and P. Serp, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- For a recent review, see: L. Wang, W. He and Z. Yu, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 599.
- For selected contributions concerning Ni complexes, see: (a) D. A. Vicic and W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 10855; (b) D. A. Vicic and W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 7606; (c) D. Buccella and G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8617; (d) M. R. Grochowski, T. Li, W. W. Brennessel and W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 12412.
- (a) C. A. Bradley, L. F. Veiros and P. J. Chirik, *Organometallics*, 2007, **26**, 3191; (b) T. Schaub, M. Backes, O. Plietzsch and U. Radius, *Dalton Trans.*, 2009, 7071; (c) S. Kundu, B. E. R. Snyder, A. P. Walsh, W. W. Brennessel and W. D. Jones, *Polyhedron*, 2013, **58**, 99.
- F. Pan, H. Wnag, P.-X. Shen, J. Zhao and Z. J. Shi, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 1573.
- (a) A. Nova, F. Novio, P. González-Duarte, A. Lledós and R. Mas-Ballesté, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 5707; (b) H.-M. Wang and E. Iglesia, *ChemCatChem*, 2011, **3**, 1166.
- J. V. Lauritsen, M. Nyberg, J. K. Norskov, B. S. Clausen, H. Topsoe, E. Laegsgaard and F. Besenbacher, *J. Catal.*, 2004, **224**, 94.
- S. M. Kane and J. L. Gland, *Surf. Sci.*, 2000, **468**, 101.
- J. Noh, E. Ito and M. Hara, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **342**, 513.
- D. Mott, J. Yin, M. Engelhard, R. Loukrakpam, P. Chang, G. Miller, I.-T. Bae, N. C. Das, C. Wang, J. Luo and C.-J. Zhong, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 261.
- For FeP nanoparticles, see: (a) J.-H. Chen, M.-F. Tai and K.-M. Chi, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 296 for InP nanoparticles, see: (b) P. K. Khama, K.-W. Jun, K. B. Hong, J.-O. Baeg and G. K. Mehrotra, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **92**, 54.
- I. Amor, M. E. García, M. A. Ruiz, D. Sáez, H. Hamidov and J. C. Jeffery, *Organometallics*, 2006, **25**, 4857.
- (a) M. J.-L. Tschan, F. Cherioux, L. Karmazin-Brelot and G. Suess-Fink, *Organometallics*, 2005, **24**, 1974; (b) S. Kandala, C. Hammons, W. H. Watson, X. Wang and M. G. Richmond, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 1620; (c) X. Tan, B. Li, S. Xu, H. Song and B. Wang, *Organometallics*, 2011, **30**, 2308.
- (a) S. E. Kabir, Md. A. Miah, N. C. Nitai, G. M. G. Hussain, K. I. Hardcastle, E. Nordlander and E. Rosengberg, *Organometallics*, 2005, **24**, 3315; (b) W.-Y. Yeh and K.-Y. Tsai, *Organometallics*, 2010, **29**, 604.
- Md. N. Uddin, M. A. Mottalib, N. Begum, S. Ghosh, A. K. Raha and D. T. Haworth, *Organometallics*, 2009, **28**, 1514.
- Md. N. Uddin, N. Begum, M. R. Hassan, G. Hogarth, S. E. Kabir, Md. A. Miah, E. Nordlander and D. A. Tocher, *Dalton Trans.*, 2008, 6219.
- For a significant contribution, see: C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante and M.-J. Casanove, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 7584.
- (a) C. Amatore, A. Fuxa and A. Jutand, *Chem. – Eur. J.*, 2000, **6**, 1474; (b) C. Amatore, G. Broecker, A. Jutand and F. Khalil, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 5176.
- J. Real, E. Prat, A. Polo, A. Alvarez-Larena and J. F. Piniella, *Inorg. Chem. Commun.*, 2000, **3**, 221.
- A. P. Umpierre, G. Machado, G. H. Fecher, J. Morais and J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.*, 2005, **347**, 1404.
- (a) X. Feng, Z. Zhao, F. Yang, T. Jin, Y. Ma and M. Bao, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 1479; (b) M. C. Militello and S. J. Simko, *Surf. Sci. Spectra*, 1994, **3**, 387; (c) C. D. Wagner, A. V. Naumking, A. Kraut-Vass and J. W. Allis, *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standar Reference Database 20, V. 4.1 (Web version)* <http://srdata.nist.gov/xps/>, (July 2013).
- (a) G. Corthey, A. A. Rubert, A. L. Picone, G. Casillas, L. J. Giovanetti, J. M. Ramallo-López, E. Zelaya, G. A. Benitez, R. G. Requejo, M. José-Yacamán, R. C. Salvarezza and M. H. Fonticelli, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 9830; (b) D. Nilsson, S. Watcharinyanon, M. Eng, L. Li, E. Moons, L. S. Os Johansson, M. Zharnikov, A. Shaporenko, B. Albinsson and J. Martensson, *Langmuir*, 2007, **23**, 6170.
- I. Tello-López, PhD thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, 2010.
- A. M. López-Vinasco, M. Bruce, P. González-Aguirre, A. Rosas-Hernández, C. Amador-Bedolla and E. Martin, *Synthesis*, 2010, 4101.

- 28 *SDP v4.1 (32 bit) Copyright 2004*, XPS International, LLC, Compiled January 17 2004.
- 29 J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1976, **8**, 129 [Lawrence Livermore Lab work with tabulated values].
- 30 F. G. Mann and D. Purdie, *J. Chem. Soc.*, 1935, 1549.
- 31 (a) S. V. Vasilyeva, M. A. Vorotyntsev, I. Bezverkhy, E. Lesniewska, O. Heintz and R. Chassagnon, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 19878; (b) K. M. Deshmukh, Z. S. Qureshi, K. D. Bhatte, K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva-Rao and B. M. Bhanage, *New J. Chem.*, 2011, **35**, 2747; (c) L. Li, J. Wang, T. Wu and R. Wang, *Chem. – Eur. J.*, 2012, **18**, 7842.

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 13579–13584

www.rsc.org/pccp

PAPER

# A smart palladium catalyst in ionic liquid for tandem processes†

Eva Raluy,<sup>a</sup> Isabelle Favier,<sup>a</sup> Angela M. López-Vinasco,<sup>b</sup> Christian Pradel,<sup>a</sup> Erika Martin,<sup>b</sup> David Madec,<sup>a</sup> Emmanuelle Teuma<sup>a</sup> and Montserrat Gómez\*<sup>a</sup>

Received 4th March 2011, Accepted 24th June 2011

DOI: 10.1039/c1cp20619b

New catalytic systems based on *in situ* and preformed palladium nanoparticles in ionic liquids (characterised by TEM) starting from palladium acetate or dipalladiumtris(dibenzylideneacetone) have been applied in the synthesis of 4-phenylbutan-2-one (**II**), a model compound for the preparation of fragrances. Imidazolium-based ionic liquid containing a methyl hydrogenophosphonate anion leads to an efficient Pd-catalyzed tandem coupling/reduction process, taking advantage of the multi-role of this solvent (nanoparticles stabiliser, base, hydrogen transfer agent). The influence of the mono-phosphine ligands (**1–3**) on the catalyst has been evaluated, showing that the ligand-free palladium system turns into the most appropriate for the formation of **II** using Pd(OAc)<sub>2</sub> as precursor. Fine-tuning conditions involved in this multi-parameter process have led us to propose a plausible mechanism based on the hydrogen transfer coming from the methyl hydrogenophosphonate anion.

## Introduction

Palladium-catalyzed reactions constitute synthetic tools of utmost importance to generate carbon–carbon and carbon–heteroatom bonds.<sup>1</sup> The recent Chemistry Nobel Prize attributed to Heck, Suzuki and Negishi confirms the efficiency of palladium catalysis, especially for pharmaceuticals and agrochemicals.<sup>2</sup> In particular, Heck–Mizoroki reaction allows the easy generation of a large variety of substituted alkenes from aryl or alkenyl halides (or pseudo-halides) and alkenes.<sup>3</sup> This reaction is compatible with a wide range of functional groups, being very efficient in domino or tandem processes.<sup>4</sup> On the other hand, the palladium-catalyzed hydrogenation or reduction reaction of alkenes represents another primary synthetic tool in pharmaceutical and other industries,<sup>5</sup> and the elaboration of sequential processes using these two types of palladium-catalyzed reactions is a central goal for organic transformations.<sup>6</sup>

In this context, ionic liquids have appeared as a medium of choice for the development of sequential processes, taking advantage of the dual catalytic behaviour of palladium

nanoparticles (molecular-like as reservoir of homogeneous species and/or surface-like as heterogeneous catalyst<sup>7</sup>), because they permit us to stabilise metal nanoparticles.<sup>8</sup> We have recently described the synthesis of 4-phenylbutan-2-one *via* a sequential Heck-hydrogenation process exploiting the dual behaviour of efficient palladium nanoparticles dispersed in [EMI][MeHPO<sub>3</sub>] (EMI = 1-ethyl-3-methyl imidazolium) as a catalytic system.<sup>9</sup> A parallel and complementary approach for the formation of hydrocinnamic derivatives can be developed by a formally conjugate palladium-catalyzed addition generally referred in the literature as a “reductive Heck–Mizoroki” or “hydroarylation” reaction.<sup>10,11</sup> Surprisingly, this type of reactivity has not been extensively studied and is generally described in order to explain the concomitant formation of reduced side products during Heck–Mizoroki reaction.<sup>12</sup> The major contribution in this field is the work of Cacchi’s group. They have studied the conjugate addition of aryl halides to enones.<sup>13</sup> Nevertheless the mechanism of this reaction, potentially dependent on the reactions conditions and more particularly of the hydrogen source, remains in most of the cases unclear.

Herein we report the synthesis of palladium nanoparticles starting from a Pd(II) (palladium acetate) or an organometallic Pd(0) precursor [(dipalladiumtris(dibenzylideneacetone))] in the presence of mono-phosphines **1–3**, in [EMI][MeHPO<sub>3</sub>] under a hydrogen atmosphere. These materials, together with those generated *in situ* under catalytic conditions, have been evaluated in the C–C coupling/reduction tandem process. A mechanistic discussion is presented on the basis of the experiments carried out with the aim to explain the formation of 4-phenylbutan-2-one (**II**) in the absence of molecular hydrogen.

<sup>a</sup> Université de Toulouse, UPS, LHFA, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 9, France, CNRS, LHFA UMR 5069, 31062 Toulouse Cedex 9, France. E-mail: gomez@chimie.ups-tlse.fr; Fax: +33 561558204; Tel: +33 561557738

<sup>b</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, 04510 México DF, México

† Electronic supplementary information (ESI) available: Fig. S1 and S2 corresponding to TEM analysis of palladium nanoparticles. See DOI: 10.1039/c1cp20619b

## Experimental

### General

All compounds were prepared under a purified nitrogen or argon atmosphere using standard Schlenk and vacuum-line techniques. The organic solvents were purified by standard procedures and distilled under nitrogen. Ligands Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PPh<sub>2</sub> (**2**)<sup>14</sup> and Ph<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SPh (**3**)<sup>15</sup> were prepared following previously described methodology. Ionic liquids [EMI][MeHPO<sub>3</sub>], [BMI][NTf<sub>2</sub>] (BMI = 1-butyl-3-methyl-imidazolium) and [BMP][NTf<sub>2</sub>] (BMP = *N*-butyl-*N*-methyl pyrrolidinium) were supplied by Solvionic and were treated under vacuum at 70 °C overnight prior to use. NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 300 (299.7 MHz for <sup>1</sup>H NMR, 75.5 MHz for <sup>13</sup>C NMR and 121 MHz for <sup>31</sup>P NMR). IR spectra were recorded in the range of 4000–400 cm<sup>-1</sup> on a Perkin Elmer Spectrum One FT-IR. Mass chromatograms were carried out by the “Service commun de spectrométrie de masse” of the “Structure Fédérative de Toulouse de l’Université Paul Sabatier”, electronic impact (EI) and chemical ionization (CI using methane or ammonia as reactant gas), on a TSQ 7000 Thermo Electron apparatus and electrospray (ES) on a API-365 MS/MS Spectrometer (Perkin Elmer Sciex). Gas chromatography analyses were performed with a Perkin–Elmer Clarus 500 chromatograph fitted with a FID and MS-detector, using dodecane as internal standard. The column employed was SGE BPX5 (30 m × 0.32 mm × 0.25 mm) phase composed of 5% of phenyl methylsiloxane. The injector temperature was 250 °C and the flow 2 mL min<sup>-1</sup>. Temperature programme: 40 °C for 2 min; 10 °C min<sup>-1</sup> to 300 °C hold for 5 min. TEM images of particles dispersed in ionic liquids were obtained from a transmission electron microscope JEOL JEM 1400 running at 120 kV, at the “Service Commun de Microscopie Electronique de l’Université Paul Sabatier, TEMSCAN”. A drop of solution was deposited on a holey carbon grid and the excess of ionic liquid was removed in order to obtain a film as thin as possible. The nanoparticles size distribution and average diameter were directly determined from TEM images by Image-J software associated to a Microsoft Excel macro developed by Christian Pradel.

### Synthesis of palladium nanoparticles in ionic liquids

Synthesis of **NP1-dba**, **NP2-dba**, **NP3-dba** in [EMI][MeHPO<sub>3</sub>]: [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] (0.025 mmol; 23 mg) and 0.2 eq. (per Pd) of **L** (0.01 mmol) (2.6 mg of **1**; 3 mg of **2**; 3.7 mg of **3**) in 5 mL of IL were stirred at room temperature under argon in a Fisher-Porter bottle. The system was then pressurized with hydrogen (3 bar) and stirred at 80 °C (with **1** and **2**) and at 50 °C (with **3**) overnight, leading to a black solution. After releasing the residual gas, the solution was washed with pentane (2 × 5 mL) and dried under reduced pressure for 1 h.

Synthesis of **NP2-OAc** in [EMI][MeHPO<sub>3</sub>]: Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.05 mmol; 11.2 mg) and 0.2 eq. of **2** (0.01 mmol; 3 mg) in 5 mL of IL were stirred at room temperature under argon in a Fisher-Porter bottle until complete dissolution had occurred. The system was then pressurized with hydrogen (3 bar) and stirred at 80 °C overnight, leading to a black solution. After releasing the residual gas, the solution was washed with pentane (2 × 5 mL) and dried under reduced pressure for 1 h.

Synthesis of **NP-dba** and **NP-OAc** in [EMI][MeHPO<sub>3</sub>]: [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] or Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.025 mmol or 0.05 mmol) (23 mg of [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] and 11.2 mg of Pd(OAc)<sub>2</sub>) in 5 mL of IL were stirred at room temperature under argon in a Fisher-Porter bottle until complete dissolution had occurred. The system was then pressurized with hydrogen (3 bar) and stirred at 80 °C overnight, leading to a black solution. After releasing the residual gas, the solution was washed with pentane (2 × 5 mL) and dried under reduced pressure for 1 h.

### General procedure for catalytic Heck coupling in ionic liquid

**Coupling using palladium acetate or dipalladiumtris(dibenzylideneacetone) as catalytic precursor.** 0.005 mmol of [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] (4.6 mg) or 0.01 mmol of Pd(OAc)<sub>2</sub> (2.2 mg) were dissolved in 1 mL of IL ([EMI][MeHPO<sub>3</sub>] or [BMI][PF<sub>6</sub>]) and 0.04 mmol of **L** (**1** or **2**) was added. The solution was stirred for about 30 min at 100 °C, until complete dissolution. Then 1 mmol of iodobenzene (204 mg), 1.2 mmol of butenone (0.1 mL) were added and the mixture was stirred overnight at 100 °C. The final product was extracted with ether and analyzed by GC and NMR.

**Coupling using preformed palladium nanoparticles as catalytic precursor.** 1 mmol of iodobenzene (204 mg), 1.2 mmol of butenone (0.1 mL) were added in 1 mL of preformed nanoparticles in the ionic liquid (**NP1-dba**, **NP2-dba** or **NP3-dba**) and the mixture was stirred overnight at 100 °C. The final product was extracted with diethyl ether and analyzed by GC and NMR.

### General procedure for catalytic Heck coupling in organic solvents

0.01 mmol of Pd(OAc)<sub>2</sub> (2.2 mg) were dissolved in 3 mL of toluene. The solution was stirred for about 30 min at 100 °C, until complete dissolution. Then 1 mmol of iodobenzene (204 mg), 1.2 mmol of butenone (0.1 mL) and 2 mmol of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (212 mg) were added and the mixture was stirred overnight at 100 °C. The final product was extracted with diethyl ether and analyzed by GC and NMR.

### General procedure for catalytic reduction in ionic liquid

0.01 mmol of Pd(OAc)<sub>2</sub> (2.2 mg) was dissolved in 1 mL of solvent (IL or toluene) and stirred for about 30 min at 100 °C. 1 mmol of *trans* 4-phenylbut-3-en-2-one (146 mg) was then added and heated at the desired temperature for 20 h. The final product was extracted with diethyl ether and analyzed by NMR.

## Results and discussion

### Synthesis of palladium nanoparticles in ionic liquid

Palladium nanoparticles (NP) were prepared from the organometallic precursor [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] under a hydrogen atmosphere in the ionic liquid [EMI][MeHPO<sub>3</sub>] in the presence of monophosphine ligands, **1–3** (**NP1-dba**, **NP2-dba**, **NP3-dba**). For catalytic reasons, NP were also prepared using palladium acetate as metallic precursor in the presence of ligand **2** (**NP2-OAc**). Phosphine-free NP (**NP-dba**, **NP-OAc**) were also synthesised for comparative purposes (Scheme 1).

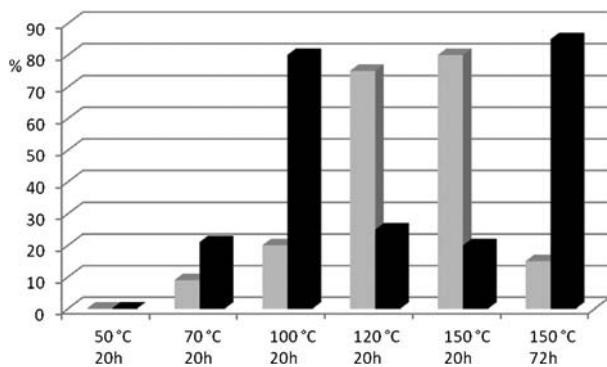


led to a *ca.* 50% of each product (entries 5 and 6, Table 1), those generated *in situ* favoured the hydrogenated product **II**. Moreover, for both kinds of catalytic precursors coming from palladium acetate, the presence of ligand **2** did not seem to induce any effect (entry 5 *vs.* 6 and entry 8 *vs.* 10, Table 1). In the presence of PPh<sub>3</sub> (ligand **1**), no catalytic influence was observed (entry 11, Table 1). It is important to note that palladium acetate in toluene in the absence of ligand is completely inactive. In addition, when ethyl acrylate was used instead of butenone, only the Heck coupling product was obtained (entry 12, Table 1).

Palladium acetate was evaluated as catalytic precursor in other ionic liquids containing non-basic anions, such as [BMI][NTf<sub>2</sub>] (BMI = 1-butyl-3-methyl imidazolium) and [BMP][NTf<sub>2</sub>] (*N*-butyl-*N*-methyl pyrrolidinium) (entries 13 and 14, Table 1). In these solvents, the coupling did not work in the absence of an external base; sodium carbonate was chosen based on our previous work.<sup>9a,16</sup> Under basic conditions, the Heck coupling product was exclusively obtained.

With the aim to elucidate if both products **I** and **II** were formed from a common catalytic intermediate, the coupling reaction was evaluated at different temperatures from 50 °C to 150 °C for 20 h of reaction (Fig. 3). Product **II** was clearly favoured at relatively low temperatures (70–100 °C). At higher temperatures (120–150 °C), the Heck coupling **I** was the major product. This behaviour points to a kinetic control for the formation of **I** while **II** is formed under thermodynamic conditions. However, **II** was again the major product of the reaction at 150 °C for 72 h. This result indicates that another catalytic process, slower than the reductive Heck reaction, takes place.

In order to evaluate the likely reduction of **I** into **II**, compound **I** was heated in the presence of palladium acetate in [EMI][MeHPO<sub>3</sub>] under the same conditions than those used for the C–C coupling (Table 2). The reaction gave up to 52% conversion towards compound **II** at 150 °C (entries 1–4, Table 2). In the absence of palladium the reaction only gave 8% of **II** (entry 5, Table 2). Using [BMI][NTf<sub>2</sub>], [BMP][NTf<sub>2</sub>] or toluene as solvents, no conversion was observed at 100 °C after 20 h of reaction (entries 6–8, Table 2). These results point to a Pd-catalyzed reduction, the hydrogen transfer agent being the methyl hydrogenophosphonate anion.



**Fig. 3** Yields for **I** (grey) and **II** (black) corresponding to the coupling reaction between iodobenzene and butenone using palladium acetate as catalytic precursor.

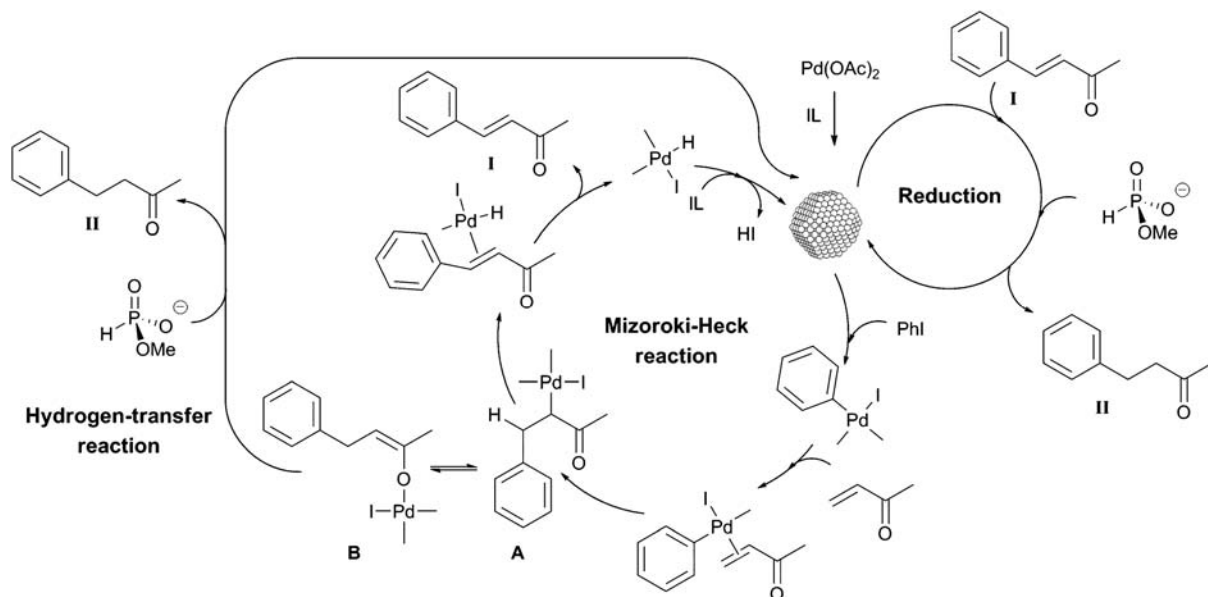
**Table 2** Pd-catalyzed olefin reduction in ionic liquid<sup>a</sup>

Entry	IL	T/°C	Conv. <sup>b</sup> (%)
1	[EMI][MeHPO <sub>3</sub> ]	50	0
2	[EMI][MeHPO <sub>3</sub> ]	100	25(8) <sup>c</sup>
3	[EMI][MeHPO <sub>3</sub> ]	120	35
4	[EMI][MeHPO <sub>3</sub> ]	150	52
5 <sup>d</sup>	[EMI][MeHPO <sub>3</sub> ]	150	8
6	[BMI][NTf <sub>2</sub> ]	100	0
7	[BMP][NTf <sub>2</sub> ]	100	0
8	Toluene	100	0

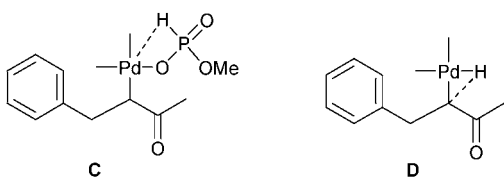
<sup>a</sup> Reaction conditions: *trans*-4-phenyl-but-3-en-2-one/palladium = 1/0.01 for 20 h. <sup>b</sup> Conversion determined by <sup>1</sup>H NMR. <sup>c</sup> Reaction carried out in the presence of ligand **2**: Pd/**2** = 1/4. <sup>d</sup> In the absence of palladium acetate.

We propose for this tandem reductive Heck–Mizoroki reaction the following mechanism. Palladium nanoparticles generated *in situ* from Pd(OAc)<sub>2</sub> in [EMI][MeHPO<sub>3</sub>] (stated by TEM, see Fig. S2 in ESI†) act as Pd(0) catalyst source for the Heck–Mizoroki reaction. Following the established mechanism,<sup>17</sup> oxidative addition of iodobenzene to the metallic surface leaches aryl-Pd(II) molecular species which leads to the intermediate **A** by insertion of butenone. This alkyl-palladium(II) complex gives **I** by β-elimination, generating hydride-palladium(II) species. [EMI][MeHPO<sub>3</sub>] acts as a base to scavenge HI, regenerating Pd(0) species. The agglomeration of these ligand-free Pd(0) species towards the catalytically inactive bulk metal is avoided because the ionic liquid stabilises nanometric structures, responsible for the catalytic activity.<sup>16</sup> The alkyl-palladium(II) intermediate **A** might be in equilibrium with O-enolate-palladium(II) species **B**, thanks to the stabilisation by the coordination of acetate groups. This effect has been also proven when phosphine ligands are present in the medium, favouring the formation of product **II** (entries 1–3 *vs.* 4, Table 1). The O-enolate species, as proved by Cacchi *et al.*,<sup>13</sup> can be protonated to afford **II**. However under our conditions, the imidazolium cation cannot behave as a proton source, as evidenced by the results obtained in [BMI][NTf<sub>2</sub>], only giving the Heck coupling product **I** (entry 13, Table 1). The formation of **II** can be then explained by a hydrogen transfer way where the MeHPO<sub>3</sub> anion acts as a reducing agent. At the end of the reaction palladium nanoparticles are observed, bigger than those formed before addition of the reactants (see Fig. S2 in ESI†). This fact points to that preformed nanoparticles work as reservoirs of molecular species which by ripening phenomenon are adsorbed at the metallic surface at the end of the catalytic process (3.7 ± 1.5 nm *vs.* 1.1 ± 0.8 nm, after and before catalysis respectively). We could also prove that under harsher conditions (3 days at 150 °C) the coupling product **I** can be reduced to **II** by a Pd-catalyzed transfer hydrogen process starting from the same catalytic system (see above, discussion of Table 2). Both ways (hydrogen-transfer reaction and direct reduction, Fig. 4) proceed simultaneously at relatively high temperatures (entries 2–4, Table 2).

It is important to mention that product **II** could be alternatively formed through an alkyl intermediate of type **C**,



**Fig. 4** Proposed mechanism for the formation of 4-phenylbutan-2-one starting from iodobenzene and butenone, catalyzed by palladium nanoparticles.



**Fig. 5** Plausible intermediates involved in the palladium hydride formation from the hydrogenophosphonate anion.

where the hydrogenophosphonate anion would be coordinated to the metal centre, promoting the formation of a hydride palladium species **D** (Fig. 5). Further reductive elimination would lead to the expected product and the corresponding Pd(0) species, in agreement with experimental and theoretical reported works concerning Pd-mediated hydroarylation of alkenes and alkynes using formate salts and tertiary amines as bases.<sup>10,13e,18</sup>

## Conclusions

In this work, we could demonstrate that phosphine-free palladium nanoparticles are responsible for the coupling and hydrogen transfer tandem process, using ionic liquid as neat solvent.

In particular, the use of [EMI][MeHPO<sub>3</sub>] prevents the use of additional base, such as amines or oxoacids salts, for the C–C coupling and the molecular hydrogen for the C=C double bond reduction, due to both basic and reducing behaviour of the methyl hydrogenophosphonate anion. In addition, under these conditions the formation of NHC–carbene palladium systems is avoided. The relative ratio between both the coupling Heck product **I** and its hydrogenated partner **II** strongly depends on the temperature. We then proposed that the palladium alkyl intermediate formed during the Heck coupling shifts to the enolate isomer to favour the hydrogen

transfer process. This enolate intermediate is especially stabilised in the presence of acetate or phosphine ligands. Under harsher conditions, the reduction mechanism of **I** to generate **II** also occurred.

## Acknowledgements

CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) and Université Paul Sabatier, CONACYT project CB060430 and CONACYT-CNRS project J100.160 are gratefully acknowledged for financial support. E. R. is grateful to the CNRS for a post-doctoral research grant and A. L-V. thanks CONACYT for a research stay grant. Authors also acknowledge Gustavo Chacón for his contribution in the synthesis of ligand **2**. Authors also thank Solvionic S.A. for the gift of ionic liquids.

## Notes and references

- For reviews, see: (a) *The Mizoroki–Heck reaction*, ed. M. Oestreich, John Wiley & Sons Ltd, New York, 2009; (b) I. P. Beletskaya and A. V. Cheprakov, In *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, ed. E. Negishi, Wiley, New York, NY, 2002, vol. 2, pp. 2957–3006; (c) I. P. Beletskaya and A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 3009.
- (a) X.-F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann and M. Beller, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 9047; (b) L. Croft, *Nat. Chem.*, 2010, **2**, 1009.
- (a) T. Mizoroki, K. Mori and A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1971, **44**, 581; (b) R. F. Heck and J. P. Nolley, *J. Org. Chem.*, 1972, **37**, 2320–2322.
- For a review, see: L. F. Tietze, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 115–136.
- For selected examples, see: (a) B. C. Ranu, S. K. Guchhait and K. Ghosh, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 5250–5251; (b) Z. Baán, Z. Finta, G. Keglevich and I. Hermeecz, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 6203–6204; (c) A. Sharma, V. Kumar and A. K. Sinha, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 354–360; (d) Y. Tsuchiya, Y. Hamashima and M. Sodeoka, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 4851–4854; (e) M. Mirza-Aghayan, R. Boukherroub and M. Bolourtchian, *Appl. Organomet. Chem.*, 2006, **20**, 214–219; (f) M. Mirza-Aghayan, R. Boukherroub, M. Bolourtchian and M. Rahimifard, *J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**, 5113–5116; (g) Y. Coquerel, P. Brémond and J. Rodriguez,

- J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**, 4805–4808; (h) S. K. Nandy, J. Liu and A. A. Padmapriya, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 2469–2471; (i) O. Muhammad, S. U. Sonavane, Y. Sasson and M. Chidambaran, *Catal. Lett.*, 2008, **125**, 46–51.
- 6 For selected examples, see: (a) H. Brunner, N. Le Cousturier and J.-P. Genêt, *Synlett*, 2000, 201; (b) M. Gruber, S. Chouzier, K. Koehler and L. Djakovitch, *Appl. Catal., A*, 2004, **265**, 161–169; (c) F. X. Felpin and E. Fouquet, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 718.
- 7 J. Durand, E. Teuma and M. Gómez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 3577–3586.
- 8 (a) H. Olivier-Bourbigou, L. Magna and D. Morvan, *Appl. Catal., A*, 2010, **373**, 1–56; (b) J. Dupont and J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 1780–1804.
- 9 (a) S. Jansat, J. Durand, I. Favier, F. Malbosc, C. Pradel, E. Teuma and M. Gómez, *ChemCatChem*, 2009, **1**, 244–246; (b) L. Rodríguez-Pérez, C. Pradel, P. Serp and M. Gómez, *ChemCatChem*, 2011, DOI: 10.1002/cctc.201000321.
- 10 For a very recent example, see: A. L. Gottumukkala, J. G. De Vries and A. J. Minnaard, *Chem.–Eur. J.*, 2011, **17**, 3091–3095.
- 11 For a selectivity in Mizoroki–Heck reaction *vs.* conjugate addition: H. Hagiwara, Y. Eda, K. Morohashi, T. Suzuki, M. Ando and N. Ito, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 4055–4058.
- 12 For some examples reporting the formation of reduced side products during Mizoroki–Heck reaction: (a) S. Cacchi, G. Fabrizi, F. Gasparri and C. Villani, *Synlett*, 1999, 345–347; (b) H. Hagiwara, Y. Shimizu, T. Hoshi, T. Suzuki, M. Ando, K. Ohkubo and C. Yokoyama, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 4349–4351; (c) E. Alacid and C. Nájera, *Synlett*, 2006, 2959–2964; (d) E. Alacid and C. Nájera, *ARKIVOC*, 2008, 50–67.
- 13 (a) S. Cacchi and A. Arcadi, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 4236–4240; (b) S. Cacchi, *Pure Appl. Chem.*, 1990, **62**, 713–722; (c) A. Arcadi, S. Cacchi, G. Fabrizi, F. Marinelli and P. Pace, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 6983–6996; (d) S. Cacchi, G. Fabrizi and A. Goggiamani, *ARKIVOC*, 2003, 58–66; (e) M. Ahlquist, G. Fabrizi, S. Cacchi and P.-O. Norrby, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 12785–12793.
- 14 (a) M. A. Bennett, A. J. Edwards, J. R. Harper, T. Khimyak and A. C. Willis, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **629**, 7; (b) A. D. Bond, D. B. Brown, J. R. Harper and B. F. G. Johnson, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2001, **57**, o615–o616.
- 15 PhD thesis of Ignacio Tello López (Universitat Autònoma de Barcelona, 2010), “New Phosphines hemilabiles and complexes of palladium, platinum and rhodium for the selective carbonylation of olefins”.
- 16 F. Fernández, B. Cordero, J. Durand, G. Muller, F. Malbosc, Y. Kihn, E. Teuma and M. Gómez, *Dalton Trans.*, 2007, 5572–5581.
- 17 N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys and C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 609–679 and references therein.
- 18 (a) C. S. Consorti, F. R. Flores and J. Dupont, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 12054–12065; (b) A. F. Schmidt, A. Khalaika and V. G. Bylkova, *Kinet. Catal.*, 1998, **39**, 194–199.



# Synthesis of Alkyl and Fluoroalkyl Chains Containing Thioether-Phosphines

Angela M. López-Vinasco,<sup>a</sup> Marlene Bruce,<sup>a</sup> Paola González-Aguirre,<sup>a</sup> Alonso Rosas-Hernández,<sup>a</sup> Carlos Amador-Bedolla,<sup>b</sup> Erika Martin<sup>\*a</sup>

<sup>a</sup> Depto. de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, 04510 México D.F., México  
Fax +52(55)56223720; E-mail: erikam@unam.mx

<sup>b</sup> Depto. de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, 04510 México D.F., México

Received 16 June 2010; revised 14 September 2010

**Abstract:** We prepared new thioether-arylphosphines bearing alkyl and fluoroalkyl chains at the sulfur atom in order to use them in metal-catalyzed reactions in new reaction media, such as a fluoruous biphasic system. The characterization of the new compounds is discussed and the partition coefficients in the biphasic system perfluoromethylcyclohexane–cyclohexane were determined. Fluoruous thioether-phosphines reacted with  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  under fluoruous biphasic conditions to produce rhodium species retained in the fluoruous phase with  $\leq 2.32$  ppm of rhodium loss in the organic phase. The effect of S-ponytails on the coordination properties of the new phosphines and their relation with  $^{31}\text{P}$  NMR chemical shifts were supported by DFT calculations.

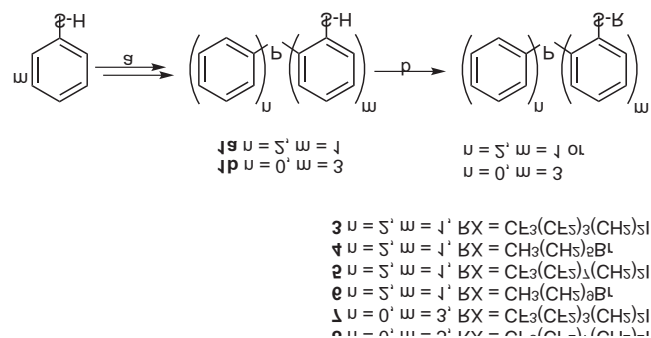
**Key words:** P,S-ligands, fluoroalkyl halides, thioether compounds, fluorinated arylphosphines, biphasic systems

Homogeneous catalysis is one of the most effective synthetic methodologies since it combines high atomic economy with high activity and selectivity under soft reaction conditions in a great variety of chemical transformations;<sup>1</sup> however, the disadvantage of homogeneous catalysis is the need to separate the products from the catalyst when the reaction ends. In heterogeneous catalysis, separation of products from the catalyst is straightforward, but the activity and selectivity of heterogeneous catalysts is lower compared to homogeneous catalysts. An elegant and effective solution to this problem is multiphasic catalysis:<sup>2</sup> the catalyst resides in one phase and the reagents and products in a second phase, which allows an ideal combination of the advantages of homogeneous catalysis with easy separation and recycling of the catalyst.<sup>3</sup>

One of these approaches, aqueous biphasic catalysis, has been applied at an industrial level in large-scale propene hydroformylation. A drawback to this process is the restriction that water-soluble substrates must be used.<sup>3</sup> Supercritical carbon dioxide is very useful as a reaction medium to dissolve reagents and products allowing both separation and catalyst recycling.<sup>4,5</sup> Fluorinated ligands such as alkyl- or arylphosphines containing fluoruous chains have been employed to increase the solubility of metal catalysts in supercritical carbon dioxide.<sup>6–8</sup>

This type of ligand was first applied in fluoruous biphasic catalysis (FBC)<sup>9</sup> to obtain catalysts soluble in the fluoruous medium. The FBC process is based on temperature-dependent miscibility between a fluoruous phase and an organic medium. Therefore, it is possible to have a biphasic system at room temperature and a monophasic system at high temperatures (usually 60–80 °C). Developed by Horváth and Rábai, this attractive methodology allows the catalytic reaction to be performed under true homogeneous conditions and the organic phase to be separated from the fluoruous phase by simple cooling. Thus, the products of the reaction are separated from the catalyst without distillation and the catalyst in the fluoruous phase can be reused.<sup>10–14</sup>

This work is focused on the synthesis of alkyl- and fluoroalkyl-containing thioether-phosphines in order to increase the solubility of the catalyst in fluoruous media (Scheme 1).



**Scheme 1** Synthetic route for thioether-phosphines. *Reagents and conditions:* (a) BuLi, TMEDA,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0 °C to 25 °C, 24 h;  $\text{Ph}_4\text{PCl}_m$ , THF, –78 °C to 25 °C, 24 h;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0 °C; (b) NaH, THF, 25 °C, 2 h, then RX 2, 25 °C, 2 h.

The structural features of the new compounds were designed for them to be used as ligands in rhodium-catalyzed hydroformylation reactions in fluoruous biphasic media, although their application in supercritical carbon dioxide has not been examined. The strategy showed here differs from previously reported work which used monodentated phosphorus ligands like arylphosphines containing ponytails at the *para* position of the aromatic rings (i.e. alkyl, alkoxy, or silylalkyl ponytails).<sup>15–19</sup> Com-

**Table 1** Syntheses of Thioether-Phosphines<sup>a</sup>

Compd	n	m	R	Yield <sup>b</sup> (%)
<b>3</b>	2	1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	99
<b>4</b>	2	1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Me	98
<b>5</b>	2	1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CF <sub>3</sub>	76
<b>6</b>	2	1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> Me	95
<b>7</b>	0	3	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	63
<b>8</b>	0	3	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CF <sub>3</sub>	86

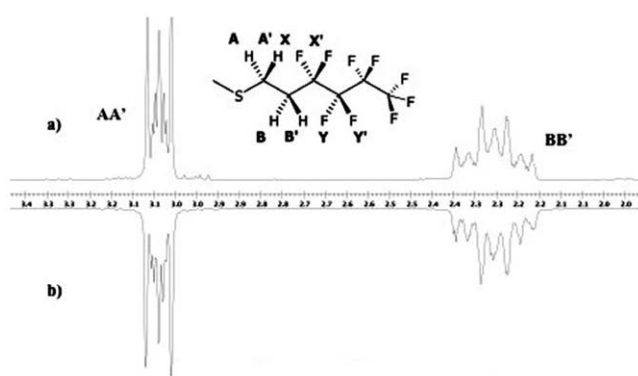
<sup>a</sup> The chemical structures of **3–8** compounds were determined from their spectra (IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P, and <sup>19</sup>F NMR, MS, and HRMS).

<sup>b</sup> Isolated yield of step b.

pounds **4** and **6** were synthesized for comparative purposes.

In thioether-phosphines **3–8**, the coordination ability of both donor atoms, P and S, may be used to generate a chelate–metal complex, which under catalytic conditions could act as a hemilabile species. In addition to the usual CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> group, the sulfur atom can function as an insulating entity, to diminish or to avoid the electronic effects of the fluorous chains.

According to the designed synthetic route (Scheme 1), phosphinylbenzenethiols **1** were prepared as previously described in literature<sup>20</sup> through double lithiation of thiophenol followed by the addition of the corresponding phosphorus derivative (Ph<sub>2</sub>PCl or PCl<sub>3</sub>), the lithium salt obtained was treated with sulfuric acid to give the thiols **1**. In the presence of sodium hydride, the thiophenolate is formed and reacts with fluorous and non-fluorous alkyl halides **2** to form **3–8** in good yields as shown in Table 1 (yields for step b). Attempts to prepare **3** by reacting the lithium thiolate (step a) with hexyl bromide were unsuccessful under the conditions employed.



**Figure 1** <sup>1</sup>H NMR spectra of the aliphatic region of **3**: (a) experimental spectrum, (b) simulated spectrum as an AA'BB'XX'YY' magnetic system

<sup>1</sup>H NMR spectra show magnetic patterns of the type ABCDX (P = X) for disubstituted aromatic rings in all cases. Since compounds **3**, **5**, **7**, and **8** contain fluorous chains

with the fragment CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, two complex signals are observed in the aliphatic region, which are resolved as part of the magnetic system AA'BB'XX'YY' where the diastereotopic methylenic protons (AA' or BB') are coupled with the neighboring fluorine nucleus (XX'YY'). Figure 1 displays (a) experimental and (b) simulated spectra for protons AA'BB' of compound **3**.

In contrast, non-fluorous compounds **4** and **6** show the magnetic system AA'BB'C<sub>2</sub>D<sub>2</sub> for the aliphatic region. The main differences between **3** vs. **5** and **4** vs. **6** are observed in the number of signals in the <sup>13</sup>C and <sup>19</sup>F NMR spectra. In the cases of **7** and **8**, the three aromatic rings are equivalent and the magnetic pattern ABCDX is observed in the aromatic region of the <sup>1</sup>H NMR spectra. The aliphatic part is similar to the one discussed for **3** and **5**.

All compounds show a singlet in the <sup>31</sup>P NMR spectra and the chemical shifts are near to the corresponding precursor thiolphosphine **1a** δ = −12.3 and **1b** δ = −25.3. These results indicate that there is no 'chain effect' on the phosphorus atom when either the alkyl or the fluoroalkyl group is present; it suggests that the fragment SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> acts as an electronic insulator of chain effects. The signals in the <sup>13</sup>C NMR spectra were assigned by using HSQC and HMBC experiments and coupling constants.

Analyzing the data obtained by <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P NMR, the following comparisons of the synthesized compounds can be carried out: (a) Thioether-phosphine vs. thiol-phosphine. In <sup>13</sup>C NMR, the chain effect resides mainly in C<sub>ipso</sub>–P or C<sub>ipso</sub>–S. In the case of compounds **3**, **5**, **7**, and **8**, C<sub>ipso</sub>–P mainly experiences the effect of the fluorous chain, the unshielded signal being higher for **7** and **8** than **3** and **5**, respectively. In contrast, **4** and **6** show the major effects at C<sub>ipso</sub>–S. Meanwhile, the <sup>31</sup>P chemical shift signals do not suffer significant modification, hence phosphorus shielding is similar for monosubstituted compounds independent of the nature or size of the chain; (b) Fluorous vs. non-fluorous compounds. Interesting behavior for C<sub>ipso</sub>–P and C<sub>ipso</sub>–S is identified in the <sup>13</sup>C NMR spectra. The chemical shifts of these carbon atoms are inverted as one would expect and this may be caused by the change of the electronic density when electron-withdrawing fluorous chains are present. However, as in the previous case, phosphorus chemical shifts are similar, so again the phosphorus shielding is not modified by the nature of the chain; (c) Chain fluorous size and number. No significant shift for carbon signals is observed in the <sup>13</sup>C NMR spectra, but the <sup>31</sup>P NMR spectrum of **7** shows a remarkable shift towards smaller frequencies than the signal for **3** (Δδ = 9.9) and the same occurs in the case of **8** vs. **5**. This behavior is a consequence of the number of aromatic rings that are S<sub>ortho</sub>-substituted since we previously observed that the nature and size of the chain do not affect the <sup>31</sup>P chemical shift.

In order to relate the effects of fluorous ponytails on phosphorus donor–acceptor σ/π properties, density functional theory (DFT) studies of the thioether-phosphine and thiolphosphine compounds were carried out. We obtain the en-

ergy difference between the highest occupied molecular orbital located mainly on phosphorus (which we will call HOPMO) and the lowest unoccupied molecular orbital located on phosphorus (LUPMO), since this gap is mostly responsible for variations in chemical shielding and, thus, on  $^{31}\text{P}$  chemical shift.<sup>21</sup> As expected,<sup>22</sup> the HOMO for our calculated set of phosphines is the same as the highest occupied PMO, but the lowest unoccupied PMO differs from the LUMO in most cases (see supporting information). The resulting gap is displayed in Table 2 and correlates with experimentally measured  $^{31}\text{P}$  chemical shifts.

**Table 2** HOMO Energies and GAP Sizes<sup>a</sup>

Compd	$\epsilon_{\text{HOMO}}$ (eV)	GAP (eV)	$^{31}\text{P}$ $\delta$
$\text{PPh}_3$	-7.048	7.456	- 5.9
<b>1a</b>	-7.048	7.238	-12.3
<b>1b</b>	-7.048	7.102	-25.3
<b>3</b>	-6.993	7.292	-13.7
<b>4</b>	-6.857	7.238	-13.6
<b>5</b>	-6.966	7.292	-12.9
<b>7</b>	-7.102	6.912	-23.6

<sup>a</sup> GAP size was calculated from molecular orbitals located mainly on phosphorus.

Alkyl-substitution on the sulfur atom does not change the HOMO level or the unoccupied PMO level thus preserving the gap size, and this is in agreement with the observed phosphorus chemical shift. When the nature of the chain is changed (**3** vs. **4**), the gap size is also the same. The fluororous chain size of the ponytails (**3** vs. **5**) does not modify the gap or the chemical shift, whereas the number of aromatic rings  $S_{\text{ortho}}$ -substituted ( $\text{PPh}_3$  vs. **1a**, **4**, **5** vs. **1b**, **7**) significantly changes the chemical shift by lowering the unoccupied PMO. We conclude that there is no effect of the number, size, or nature of the chains on the phosphorus  $\sigma$ -donor properties; the  $S_{\text{ortho}}$ -substitution on phenyl groups diminishes the energy of lowest unoccupied PMO, thus increasing the phosphorus  $\pi$ -acceptor properties.

We also examined the solubility of the ligands in different solvents with the purpose of selecting solvents to form a two-phase system. Compounds **3–6** are soluble in common organic solvents, such as tetrahydrofuran, toluene, dichloromethane, and diethyl ether, but they are insoluble in cyclohexane. Compounds **7** and **8** are soluble in tetrahydrofuran, but due to their high fluorine content they show low solubilities in other common organic solvents (they are insoluble in hexane and cyclohexane at 25 °C). Compounds **3**, **5**, **7**, and **8** dissolve in perfluoromethylcyclohexane when the temperature is increased to 70–75 °C, however, only **7** and **8** remain in solution when the temperature is lowered. On the other hand, the fluorinated compounds were soluble in perfluorobenzene as they display similar polarities, but this solvent is miscible in most

common organic solvents including cyclohexane. Consequently, the solvents perfluoromethylcyclohexane–cyclohexane (5 mL:2.5 mL) was selected as the fluororous biphasic system (FBS) and the partition coefficients of fluororous thioether-phosphines in this FBS were determined by NMR. The value of the partition coefficient in the fluororous phase increases with chain length and number of attached ponytails. For **3**, **5**, **7**, and **8**, values of 9%, 25%, 49%, and 88% were obtained respectively, from perfluoromethylcyclohexane solutions.

Since the preferential solubility of a perfluorinated ligand does not directly imply preferential solubility of the corresponding catalyst,<sup>18</sup> we prepared rhodium catalyst precursors in situ under FBS conditions by reacting  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  and the fluororous ligands, and identified three different behaviors. The color of the rhodium complexes provides a tool for their identification in the fluororous or organic phase. In the case of **3** (32 wt% of fluorine), we observed the rhodium species present in cyclohexane prior to heating. A homogeneous phase was formed by heating the reaction to 60 °C and once the system was cooled to 25 °C; the rhodium species were clearly soluble in cyclohexane. A suspension was observed using **5** (44 wt% of fluorine) or **7** (47 wt% of fluorine) at 25 °C, a monophasic system was formed in both cases at 60 °C and lowering temperature allowed the phases to separate; the rhodium complexes were soluble in cyclohexane. The rhodium species with thioether-phosphine **8** (57 wt% of fluorine) were soluble in the perfluoromethylcyclohexane phase at 25 °C, a homogeneous system was observed when the temperature was increased and on cooling, the rhodium precursor was retained in the fluororous phase (Figure 2). Rhodium losses in the organic phase employing **8** were 2.59 and 2.32 ppm for molar ratios  $[\text{L}]/[\text{Rh}] = 1.25:1$  and  $2:1$ , respectively.



**Figure 2** Fluororous biphasic system with  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]/\mathbf{8}$

The compounds in the fluororous solutions were investigated by  $^{31}\text{P}$  NMR and IR spectroscopy. The NMR spectra showed a doublet shifted to  $\delta = 77.8$  ( $J_{\text{Rh-P}} = 138.3$  Hz) characteristic of rhodium chelate complexes in a square arrangement,<sup>23</sup> and free ligand at  $\delta = -24.1$ . No signal corresponding to CO vibration of the metal-carbonyl was detected in the infrared spectra. These results suggest that ligand **8** coordinates to the rhodium center as a bidentate ligand, by phosphorus and sulfur atoms, producing a

square planar complex containing also the acetylacetonate (acac) ligand.

All air- and water-sensitive reactions were performed under  $N_2$  in oven-dried flasks using Schlenk-type techniques. All the reagents are available commercially and they were used without further purification.  $PCl_3$  was distilled under  $N_2$  and PhSH was purified with silica gel. The solvents were dried and distilled under  $N_2$  before their use. The thiophenols **1a** and **1b** were synthesized following published procedures.<sup>20</sup> IR spectra were recorded in a Perkin Elmer FT-IR 1605 spectrophotometer with KBr discs or as pellets. NMR spectra were recorded in Varian (Unity Inova) spectrometers operating at 300 MHz ( $^1H$ ), 77.5 MHz ( $^{13}C$ ), 282 MHz ( $^{19}F$ ), and 121 MHz ( $^{31}P$ ) using  $CDCl_3$  (**3–6**) or  $THF-d_8$  (**7** and **8**). TMS was used as internal reference for  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR experiments, TFA ( $\delta = -77.00$ ) and 85%  $H_3PO_4$  were used as external references for  $^{19}F$  and  $^{31}P$  NMR, respectively. LR-MS and HRMS (IE, FAB<sup>+</sup>) were obtained on a Jeol JMS-5X102A mass spectrometer. Nitrobenzyl alcohol was used as matrix in FAB<sup>+</sup> experiments. Rhodium loss was determined by ICP techniques using Termo Jarrel Ash IRIS advantage equipment.

All calculations were performed at the DFT level, by means of the hybrid meta exchange correlation functional M06-2X<sup>24</sup> as implemented in GAMESS.<sup>25</sup> The 6-31G(d,p) basis set was used for all atoms.<sup>26</sup> The structures of the ligands were fully optimized in gas phase without any symmetry restriction.

Experimental and theoretical details are given in the Supporting Information. See Figure 3 for label code used for NMR assignments.

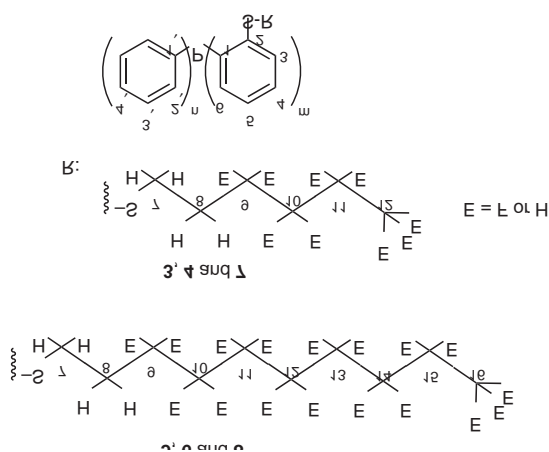


Figure 3 NMR label code for compounds **3–8**

### {2-[(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-Perfluorohexyl)sulfanyl]phenyl}diphenylphosphine (**3**); Typical Procedure for **3–6**

A 50-mL Schlenk tube was charged with NaH [60% in mineral oil, 32.64 mg, 0.82 mmol; previously washed with hexane ( $3 \times 10$  mL)] under an inert atmosphere and THF (5 mL) was added. At 0 °C, a soln of **1a** (200 mg, 0.68 mmol) in THF (10 mL) was slowly added. The reaction was stirred at r.t. for 2 h. The a soln of 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorohexyl iodide (0.16 mL, 0.68 mmol) was added and the mixture was stirred for 2 h. The solvent was evaporated and the crude product was dissolved in  $CH_2Cl_2$  and filtered, and the solvent was evaporated. The solid obtained was purified by column chromatography (hexane–EtOAc, 10:1) and dried under vacuum for 18 h to give a yellowish solid; yield: 366.15 mg (99%); mp 41–42 °C.

IR (KBr): 3064, 1584, 1434, 1222, 1355, 747, 694, 529  $cm^{-1}$ .

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.44$  (ddd,  $^3J_{H_3-H_4} = 7.8$  Hz,  $^4J_{H_3-H_5} = 1.2$  Hz,  $^4J_{H_3-P} = 4.2$  Hz, 1 H, H3), 7.3 (m, 10 H, H2'–H4'),

7.33 (td,  $^3J_{H_4-H_5} = 7.5$  Hz,  $^4J_{H_3-P} = 1.3$  Hz, 1 H, H4), 7.16 (td,  $^3J_{H_5-H_6} = 7.6$  Hz, 1 H, H5), 6.82 (ddd,  $^3J_{H_6-P} = 3.5$  Hz, 1 H, H6), 3.04 (AA'BB'XX'YY',  $^2J_{A-A'} = 20.5$  Hz,  $^3J_{A-B} = 2.8$  Hz,  $^3J_{A-B'} = 15.2$  Hz,  $^4J_{A-X} = 0.6$  Hz,  $^4J_{A-X'} = 4.5$  Hz,  $^5J_{A-Y} = -0.7$  Hz,  $^5J_{A-Y'} = -3.3$  Hz,  $^3J_{A'-B} = 11.6$  Hz,  $^3J_{A'-B'} = 6.2$  Hz,  $^4J_{A'-X} = -0.9$  Hz,  $^4J_{A'-X'} = -2.8$  Hz,  $^5J_{A'-Y} = 1.3$  Hz,  $^5J_{A'-Y'} = 3.4$  Hz, 2 H, H7), 2.26 (AA'BB'XX'YY',  $^2J_{B-B'} = -17.9$  Hz,  $^3J_{B-X} = 16.7$  Hz,  $^3J_{B-X'} = 18.2$  Hz,  $^4J_{B-Y} = -1.3$  Hz,  $^4J_{B-Y'} = 5.8$  Hz,  $^3J_{B'-X} = 21.5$  Hz,  $^3J_{B'-X'} = 16.8$  Hz,  $^4J_{B'-Y} = -2.2$  Hz,  $^4J_{B'-Y'} = -4.5$  Hz, 2 H, H8).

$^{13}C$  NMR (77.5 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 140.6$  (d,  $^1J_{C-P} = 7.8$  Hz, C1), 139.4 (d,  $^2J_{C-P} = 21.4$  Hz, C2), 136.4 (d,  $^1J_{C-P} = 8.0$  Hz, C1'), 134.0 (d,  $^2J_{C-P} = 20.2$  Hz, C2'), 133.9 (s, C3), 130.7 (d,  $^2J_{C-P} = 2.4$  Hz, C6), 129.7 (s, C4), 128.9 (s, C4'), 128.6 (d,  $^3J_{C-P} = 7.3$  Hz, C3'), 127.4 (s, C5), 104–124 (m, C9–C12, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>), 31.2 (t,  $^2J_{C-F} = 22.2$  Hz, C8), 25.9 (m, C7).

$^{19}F$  NMR (282 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = -126.5$  (m, 2 F, F9),  $-124.7$  (m, 2 F, F10),  $-114.9$  (m, 2 F, F11),  $-81.5$  (tt,  $^3J_{F-F} = 9.7$  Hz,  $^4J_{F-F} = 3.3$  Hz, 3 F, F12).

$^{31}P$  NMR (121 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = -13.7$  (s).

HRMS (IE):  $m/z$  [M] calcd for  $C_{24}H_{18}F_9PS$ : 540.0700; found: 540.0718.

### [2-(Hexylsulfanyl)phenyl]diphenylphosphine (**4**)

Creamy oil; yield: 630 mg (98%).

IR(film): 3052, 2926, 2850, 1572, 1477, 1433, 744, 696, 506  $cm^{-1}$ .

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.39$  (ddd,  $^3J_{H_3-H_4} = 7.9$  Hz,  $^4J_{H_3-H_5} = 1.0$  Hz,  $^4J_{H_3-P} = 4.1$  Hz, 1 H, H3), 7.26 (td,  $^3J_{H_4-H_5} = 7.3$  Hz,  $^4J_{H_4-H_6} = 1.5$  Hz, 1 H, H4), 7.23 (m, 10 H, H2'–H4'), 7.06 (td,  $^3J_{H_5-H_6} = 7.5$  Hz, 1 H, H5), 6.76 (ddd,  $^3J_{H_6-P} = 3.6$  Hz, 1 H, H6), 2.85 (AA'BB'C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>,  $^2J_{A-A'} = 12.2$  Hz,  $^3J_{A-B} = 3.7$  Hz,  $^3J_{A-B'} = 8.4$  Hz,  $^4J_{A-C} = 0.3$  Hz,  $^5J_{A-D} = 1.1$  Hz,  $^3J_{A'-B} = 11.3$  Hz,  $^3J_{A'-B'} = 2.4$  Hz,  $^4J_{A'-C} = -0.6$  Hz,  $^5J_{A'-D} = -0.8$  Hz, 2 H, H7), 1.57 (AA'BB'C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>,  $^2J_{B-B'} = -17.2$  Hz,  $^3J_{B-C} = 6.6$  Hz,  $^4J_{B-D} = -0.1$  Hz,  $^3J_{B'-C} = 7.3$  Hz,  $^4J_{B'-D} = 1.0$  Hz, 2 H, H8), 1.24 (m, 6 H, H9–H11), 0.86 (t,  $^3J_{H-H} = 6.7$  Hz, 3 H, H12).

$^{13}C$  NMR (77.5 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 142.5$  (d,  $^2J_{C-P} = 27.9$  Hz, C2), 138.7 (d,  $^1J_{C-P} = 9.3$  Hz, C1), 136.9 (d,  $^1J_{C-P} = 10.1$  Hz, C1'), 134.1 (d,  $^2J_{C-P} = 20.2$  Hz, C2'), 133.5 (s, C6), 129.3 (d,  $^2J_{C-P} = 3.6$  Hz, C3), 129.2 (s, C4), 128.6 (d,  $^3J_{C-P} = 6.8$  Hz, C3'), 128.8 (s, C4'), 126.1 (s, C5), 35.0 (d,  $^4J_{C-P} = 6.4$  Hz, C7), 31.5 (s, C8), 29.0 (s, C9), 28.8 (s, C10), 22.6 (s, C11), 14.2 (s, C12).

$^{31}P$  NMR (121 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = -13.6$  (s).

HRMS (IE):  $m/z$  [M] calcd for  $C_{24}H_{27}PS$ : 378.1600; found: 378.1557.

### {2-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-Perfluorodecyl)sulfanyl}phenyl}diphenylphosphine (**5**)

White solid; yield: 950 mg (76%); mp 72–73 °C.

IR(KBr): 3057, 1584, 1435, 1369, 1204, 1149, 748, 695, 530  $cm^{-1}$ .

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.46$  (ddd,  $^3J_{H_3-H_4} = 7.8$  Hz,  $^4J_{H_3-H_5} = 1.5$  Hz,  $^4J_{H_3-P} = 4.1$  Hz, 1 H, H3), 7.33 (td,  $^3J_{H_4-H_5} = 7.4$  Hz,  $^4J_{H_4-H_6} = 1.5$  Hz, 1 H, H4), 7.30 (m, 10 H, H2'–H4'), 7.16 (td,  $^3J_{H_5-H_6} = 7.7$  Hz, 1 H, H5), 6.81 (ddd,  $^3J_{H_6-P} = 3.4$  Hz, 1 H, H6), 3.04 (AA'BB'XX'YY',  $^2J_{A-A'} = 20.2$  Hz,  $^3J_{A-B} = 2.5$  Hz,  $^3J_{A-B'} = 13.6$  Hz,  $^4J_{A-X} = 1.0$  Hz,  $^4J_{A-X'} = 4.0$  Hz,  $^5J_{A-Y} = 0.7$  Hz,  $^5J_{A-Y'} = -2.7$  Hz,  $^3J_{A'-B} = 2.2$  Hz,  $^3J_{A'-B'} = 6.0$  Hz,  $^4J_{A'-X} = -0.9$  Hz,  $^4J_{A'-X'} = -1.8$  Hz,  $^5J_{A'-Y} = -0.3$  Hz,  $^5J_{A'-Y'} = 2.9$  Hz, 2 H, H7), 2.26 (AA'BB'XX'YY',  $^2J_{B-B'} = -16.0$  Hz,  $^3J_{B-X} = 19.3$  Hz,  $^3J_{B-X'} = 17.8$  Hz,  $^4J_{B-Y} = -1.2$  Hz,  $^4J_{B-Y'} = 5.6$  Hz,  $^3J_{B'-X} = 21.3$  Hz,  $^3J_{B'-X'} = 17.4$  Hz,  $^4J_{B'-Y} = -2.4$  Hz,  $^4J_{B'-Y'} = -5.7$  Hz, 2 H, H8).

$^{13}C$  NMR (77.5 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 140.7$  (d,  $^1J_{C-P} = 10.0$  Hz, C1), 139.5 (d,  $^2J_{C-P} = 27.4$  Hz, C2), 136.4 (d,  $^1J_{C-P} = 10.5$  Hz, C1'), 134.2 (d,  $^2J_{C-P} = 19.8$  Hz, C2'), 133.9 (s, C6), 130.8 (d,  $^2J_{C-P} = 3.6$  Hz, C3),

129.7 (s, C4), 129.1 (s, C4'), 128.9 (d,  $^3J_{C-P} = 6.9$  Hz, C3'), 127.6 (s, C5), 104–124 (m, C9–C16), 31.4 (t,  $^2J_{C-F} = 22.2$  Hz, C7), 26.0 (m, C8).

$^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -126.6$  (m, 2 F, F9),  $-123.8$  (m, 2 F, F10),  $-123.20$  (m, 2 F, F11),  $-122.4$  (m, 6 F, F12–F14),  $-114.2$  (q,  $^3J_{F-F} = 14.2$  Hz, 2 F, F15),  $-81.2$  (t,  $^3J_{F-F} = 10.7$  Hz, 3 F, F16).

$^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -12.9$  (s).

HRMS (IE):  $m/z$  [M] calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{F}_{17}\text{PS}$ : 740.0600; found: 740.0614.

### [2-(Decylsulfanyl)phenyl]diphenylphosphine (6)

Creamy oil; yield: 1.39 g (95%).

IR (film): 3051, 2923, 2852, 1571, 1477, 1433, 743, 695, 501  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.39$  (ddd,  $^3J_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{H}_3\text{-H}_5} = 1.2$  Hz,  $^4J_{\text{H}_3\text{-P}} = 4.2$  Hz, 1 H, H3), 7.31 (td,  $^3J_{\text{H}_4\text{-H}_5} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{H}_4\text{-H}_6} = 1.5$  Hz, 1 H, H4), 7.30 (m, 10 H, H2'–H4'), 7.06 (td,  $^3J_{\text{H}_5\text{-H}_6} = 7.7$  Hz, 1 H, H5), 6.76 (ddd,  $^3J_{\text{H}_6\text{-P}} = 3.7$  Hz, 1 H, H6), 2.86 (AA'BB'CC'DD',  $^2J_{\text{A-A}'} = 13.9$  Hz,  $^3J_{\text{A-B}} = 3.5$  Hz,  $^3J_{\text{A-B}'} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{A-C}} = -0.5$  Hz,  $^4J_{\text{A-C}'} = -0.4$  Hz,  $^5J_{\text{A-D}} = -0.8$  Hz,  $^5J_{\text{A-D}'} = -0.8$  Hz,  $^3J_{\text{A-B}} = 7.2$  Hz,  $^3J_{\text{A-B}'} = 6.4$  Hz,  $^4J_{\text{A-C}} = 0.7$  Hz,  $^4J_{\text{A-C}'} = 0.7$  Hz,  $^5J_{\text{A-D}} = -1.2$  Hz,  $^5J_{\text{A-D}'} = -1.3$  Hz, 2 H, H7), 1.56 (AA'BB'CC'DD',  $^2J_{\text{B-B}'} = -13.3$  Hz,  $^3J_{\text{B-C}} = 8.4$  Hz,  $^4J_{\text{B-C}'} = 8.1$  Hz,  $^4J_{\text{B-D}} = -5.3$  Hz,  $^4J_{\text{B-D}'} = -1.6$  Hz,  $^3J_{\text{B-C}} = 6.4$  Hz,  $^4J_{\text{B-C}'} = 6.4$  Hz,  $^4J_{\text{B-D}} = 2.6$  Hz,  $^4J_{\text{B-D}'} = 0.4$  Hz, 2 H, H8), 1.23 (m, 14 H, H9–H15), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, 3 H, H16).

$^{13}\text{C}$  NMR (77.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 142.5$  (d,  $^1J_{C-P} = 9.9$  Hz, C1), 138.8 (d,  $J_{C-P} = 27.4$  Hz, C2), 136.9 (d,  $^1J_{C-P} = 10.7$  Hz, C1'), 134.1 (d,  $^2J_{C-P} = 20.2$  Hz, C2'), 133.5 (s, C6), 129.4 (d,  $^2J_{C-P} = 3.5$  Hz, C3), 129.2 (s, C4), 128.9 (s, C4'), 128.6 (d,  $^3J_{C-P} = 7.3$  Hz, C3'), 126.1 (s, C5), 35.1 (d,  $^4J_{C-P} = 6.5$  Hz, C7), 29.3 (s, C9), 29.1 (s, C8), 29.1, 29.4, 29.6, 29.7, and 32.0 (s, C10–C14), 22.8 (s, C15), 14.2 (s, C16).

$^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -13.6$  (s).

HRMS (IE):  $m/z$  [M] calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{PS}$ : 434.2200; found: 434.2212.

### Tris[2-[(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl)sulfanyl]phenyl]phosphine (8); Typical Procedure for 7 and 8

A 50-mL Schlenk tube was charged with NaH [60% in mineral oil, 65.80 mg, 1.64 mmol; previously washed with hexane (3 × 10 mL)] under an inert atmosphere and THF (5 mL) was added. At 0 °C, a soln of **1b** (150 mg, 0.42 mmol) in THF (10 mL) was slowly added. The mixture was stirred at r.t. for 2 h. Then a soln of 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl iodide (828.70 mg, 1.38 mmol) in THF (5 mL) was added and the mixture was stirred for 48 h. Then, the solvent was evaporated and the crude was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and filtered, and the solvent was evaporated. The solid obtained was recrystallized (EtOH–hexane) and dried under vacuum for 18 h to give a white solid; yield: 537 mg (85%); mp 125–127 °C.

IR(KBr): 3039, 1355, 1202, 1146, 748, 529  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 7.65$  (ddd,  $^3J_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{H}_3\text{-H}_5} = 1.2$  Hz,  $^4J_{\text{H}_3\text{-P}} = 4.3$  Hz, 3 H, H3), 7.39 (td,  $^3J_{\text{H}_4\text{-H}_5} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{H}_4\text{-H}_6} = 1.5$  Hz,  $^4J_{\text{H}_4\text{-P}} = 0.2$  Hz, 3 H, H4), 7.21 (td,  $^3J_{\text{H}_5\text{-H}_6} = 7.8$  Hz, 3 H, H5), 6.69 (ddd,  $^3J_{\text{H}_6\text{-P}} = 2.5$  Hz, 3 H, H6), 3.20 (AA'BB'XX'YY',  $^2J_{\text{A-A}'} = 20.1$  Hz,  $^3J_{\text{A-B}} = 5.1$  Hz,  $^3J_{\text{A-B}'} = 10.6$  Hz,  $^4J_{\text{A-X}} = -1.3$  Hz,  $^4J_{\text{A-X}'} = -0.4$  Hz,  $^5J_{\text{A-Y}} = 0.5$  Hz,  $^5J_{\text{A-Y}'} = -5.0$  Hz,  $^3J_{\text{A-B}} = 13.1$  Hz,  $^3J_{\text{A-B}'} = 1.7$  Hz,  $^4J_{\text{A-X}} = 1.7$  Hz,  $^4J_{\text{A-X}'} = -1.3$  Hz,  $^5J_{\text{A-Y}} = -1.7$  Hz,  $^5J_{\text{A-Y}'} = 7.6$  Hz, 6 H, H7), 2.47 (AA'BB'XX'YY',  $^2J_{\text{B-B}'} = -14.8$  Hz,  $^3J_{\text{B-X}} = 14.9$  Hz,  $^3J_{\text{B-X}'} = 15.9$  Hz,  $^4J_{\text{B-Y}} = -1.1$  Hz,  $^4J_{\text{B-Y}'} = 1.4$  Hz,  $^3J_{\text{B-X}} = 21.8$  Hz,  $^3J_{\text{B-X}'} = 20.1$  Hz,  $^4J_{\text{B-Y}} = 4.1$  Hz,  $^4J_{\text{B-Y}'} = -4.9$  Hz, 6 H, H8).

$^{13}\text{C}$  NMR (77.5 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 141.5$  (d,  $^1J_{C-P} = 9.9$  Hz, C1), 139.1 (d,  $^2J_{C-P} = 31.9$  Hz, C2), 133.9 (s, C6), 133.4 (d,  $^2J_{C-P} = 2.7$

Hz, C3), 129.6 (s, C4), 128.3 (s, C5), 104–124 (m, C9–C16), 31.2 (t,  $^2J_{C-F} = 22.0$  Hz, C8), 26.6 (m, C7).

$^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = -127.2$  (m, 6 F, F9),  $-123.9$  (m, 6 F, F10),  $-123.7$  (m, 6 F, F11),  $-122.8$  (m, 18 F, F12–F14),  $-114.9$  (m, 6 F, F15),  $-82.1$  (m, 9 F, F16).

$^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = -24.1$  (s).

HRMS (FAB):  $m/z$  [M – H]<sup>+</sup> calcd for  $\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{F}_{51}\text{PS}_3$ : 1697.7900; found: 1697.9900.

### Tris[2-[(1H,1H,2H,2H-perfluorohexyl)sulfanyl]phenyl]phosphine (7)

Compound **7**, the solid was purified by five consecutive recrystallizations (EtOH–hexane) causing low yield for the isolated compound; white solid; yield: 470 mg (63%); mp 41–42 °C.

IR(KBr): 3048, 2963, 1445, 1355, 1222, 1133, 748, 692, 528  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 7.63$  (ddd,  $^3J_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{H}_3\text{-P}} = 4.2$  Hz,  $^4J_{\text{H}_3\text{-H}_5} = 1.2$  Hz, 3 H, H3), 7.39 (td,  $^3J_{\text{H}_4\text{-H}_5} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{H}_4\text{-H}_6} = 1.5$  Hz, 3 H, H4), 7.20 (td,  $^3J_{\text{H}_5\text{-H}_6} = 7.8$  Hz, 3 H, H5), 6.69 (ddd,  $^3J_{\text{H}_6\text{-P}} = 2.5$  Hz, 3 H, H6), 3.20 (AA'BB'XX'YY',  $^2J_{\text{A-A}'} = 19.9$  Hz,  $^3J_{\text{A-B}} = 5.8$  Hz,  $^3J_{\text{A-B}'} = 10.7$  Hz,  $^4J_{\text{A-X}} = -0.2$  Hz,  $^4J_{\text{A-X}'} = -0.6$  Hz,  $^5J_{\text{A-Y}} = -0.9$  Hz,  $^5J_{\text{A-Y}'} = -5.0$  Hz,  $^3J_{\text{A-B}} = 12.9$  Hz,  $^3J_{\text{A-B}'} = 1.7$  Hz,  $^4J_{\text{A-X}} = 1.7$  Hz,  $^4J_{\text{A-X}'} = -1.9$  Hz,  $^5J_{\text{A-Y}} = -0.2$  Hz,  $^5J_{\text{A-Y}'} = 7.6$  Hz, 2 H, H7), 2.46 (AA'BB'XX'YY',  $^2J_{\text{B-B}'} = -14.9$  Hz,  $^3J_{\text{B-X}} = 13.8$  Hz,  $^4J_{\text{B-X}'} = 14.6$  Hz,  $^4J_{\text{B-Y}} = 0.0$  Hz,  $^4J_{\text{B-Y}'} = 2.1$  Hz,  $^3J_{\text{B-X}} = 20.8$  Hz,  $^4J_{\text{B-X}'} = 20.4$  Hz,  $^4J_{\text{B-Y}} = 3.7$  Hz,  $^4J_{\text{B-Y}'} = -4.9$  Hz, 2 H, H8).

$^{13}\text{C}$  NMR (77.5 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 142.4$  (d,  $^1J_{C-P} = 9.7$  Hz, C1), 140.4 (d,  $^2J_{C-P} = 29.7$  Hz, C2), 135.2 (s, C6), 134.0 (d,  $^4J_{C-P} = 2.9$  Hz, C3), 130.8 (s, C4), 129.4 (s, C5), 125–106 (m, C9–C12), 32.3 (t,  $^2J_{C-F} = 22.6$  Hz, C8), 27.4 (m, C7).

$^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = -127.1$  (m, 6 F, F9),  $-125.1$  (m, 6 F, F10),  $-115.3$  (m, 6 F, F11),  $-82.4$  (m, 9 F, F12).

$^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = -23.6$  (s).

HRMS (FAB):  $m/z$  [M – H]<sup>+</sup> calcd for  $\text{C}_{36}\text{H}_{23}\text{F}_{27}\text{PS}_3$ : 1097.0300; found: 1097.0419.

### Partition Coefficient Determination

A round-bottom flask was charged with the desired compound (0.024 mmol) and perfluoromethylcyclohexane (5 mL) was added. Subsequently, cyclohexane (2.5 mL) was added to form a biphasic system at r.t. The system was stirred at 60 °C in order to form a monophasic system. The system was allowed to cool to r.t. forming a biphasic system again. The two phases were separated and the solvents were removed under reduced pressure each. The solids recovered from each phase were dissolved in a deuterated solvent (THF- $d_8$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) and dodecane (16.6 mL, 0.073 mmol) was added as internal standard. The samples obtained in each phase were analyzed separately by  $^1\text{H}$  NMR techniques. The amount of compound retained in each phase was determined by comparison to the internal standard.

### Reaction of [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] with 3, 5, 7, or 8 under Biphasic Conditions

Experiments with precursor [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] and compounds **3**, **5**, **7**, and **8** were performed using molar ratios [L]/[Rh] = 2 and 1.25. We describe the procedure for molar ratio = 2. A Schlenk flask was charged with **3**, **5**, **7**, or **8** (0.025 mmol). Perfluoromethylcyclohexane (5 mL) was added and the soln was stirred at 60 °C until the solid was completely dissolved. Afterwards, [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] (0.0125 mmol) was added under inert gas flow. After a few seconds the soln or suspension turned yellow and cyclohexane (2.5 mL) was added and a biphasic system was formed. The mixture was stirred at 60 °C obtaining a homogeneous phase. The system was allowed to cool to r.t. forming a biphasic system again. For compound **8** the fluororous

phase was dried under reduced pressure and the solid obtained was characterized by  $^{31}\text{P}$  NMR techniques and IR spectroscopy.

**Supporting Information** for this article is available online at <http://www.thieme-connect.com/ejournals/toc/synthesis>.

## Acknowledgment

We gratefully acknowledge the financial support from DGAPA-UNAM (PAPIIT IN-210607) and CONACYT (CB060430). We also thank for computational resources provided by DGSCA-UNAM Supercomputing Department. A.M.L.V. and P.G.A. thank to CONACYT for the scholarship grant.

## References

- (1) (a) *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*; van Leeuwen, P. W. N. M.; Claver, C., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **2002**. (b) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B.; Herrmann, W. A., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **1996**.
- (2) (a) *Multiphase Homogeneous Catalysis*; Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Horváth, I. T.; Leitner, W.; Mecking, S.; Olivier-Bourbigou, H.; Vogt, D., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2005**. (b) Special issue on *Multiphase Catalysis, Green solvents and immobilization*; Baker, T.; Kobayashi, S.; Leitner, W., Eds.; *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1317-1771. (c) Sheldon, R. A. *Green Chem.* **2005**, *7*, 267. (d) Cole-Hamilton, D. J. *Science* **2003**, *299*, 1702. (e) Keim, W. *Green Chem.* **2003**, *5*, 105. (f) Tzschucke, C.; Markert, C.; Bannwarth, W.; Roller, S.; Hebel, A.; Haag, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3964.
- (3) (a) *Aqueous-Phase Organometallic Chemistry*; Cornils, B.; Herrmann, W. A., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2004**. (b) Cornils, B.; Kunz, E. G. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 177.
- (4) Morgenstern, D. A.; LeLacheur, R. M.; Morita, D. K.; Borkowsky, S. L.; Feng, S.; Brown, G. H.; Luan, L.; Gross, M. F.; Burk, M. J.; Tumas, W. *Supercritical Carbon Dioxide as a Substitute Solvent for Chemical Synthesis and Catalysis*, In *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*, ACS Symposium Series 626; Anastas, P. T.; Williamson, T. C., Eds.; American Chemical Society: Washington DC, **1996**, 132.
- (5) (a) Jessop, P. G.; Ikaraya, T.; Noyori, R. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 475. (b) Leitner, W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 746.
- (6) *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*; Jessop, P. G.; Leitner, W., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **1999**.
- (7) Koch, D.; Leitner, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13398.
- (8) Sellin, M. F.; Bach, I.; Webster, J. M.; Montilla, F.; Rosa, V.; Aviles, T.; Poliakov, M.; Cole-Hamilton, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4569.
- (9) (a) *Handbook of Fluorous Chemistry*; Gladysz, J. A.; Curran, D. P.; Horváth, I. T., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2004**. (b) Horváth, I. T.; Rábai, J. *Science* **1994**, *266*, 72. (c) Gladysz, J. A.; Curran, D. P. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3823.
- (10) Horváth, I. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3133.
- (11) Barthel-Rosa, L. P.; Gladysz, J. A. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 605.
- (12) Foster, D. F.; Gudmunsen, D.; Adams, D. J.; Stuart, A. M.; Hope, R. G.; Cole-Hamilton, D. J.; Schwarz, G. P.; Pogorzelec, P. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3901.
- (13) Hope, E. G.; Stuart, A. M. *J. Fluorine Chem.* **1999**, *100*, 75.
- (14) Chen, W. P.; Xu, L. J.; Hu, Y. L.; Osuna, A. M. B.; Xiao, J. L. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3889.
- (15) Horváth, I. T. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 641.
- (16) Richter, B.; de Wolf, E.; van Koten, G.; Deelman, B. J. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3885.
- (17) Zhang, Q.; Luo, Z.; Curran, D. P. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8866.
- (18) Adams, D. J.; Cole-Hamilton, D. J.; Hope, E. G.; Pogorzelec, P. J.; Stuart, A. M. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1413.
- (19) Sinou, D.; Maillard, D.; Aghmiz, A.; Masdeu-Bultó, A. M. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 603.
- (20) Block, E.; Ofori-Okai, G.; Zubieta, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2327.
- (21) Eichele, K.; Wasylshen, R. E.; Corrigan, J. F.; Taylor, N. J.; Carty, A. J.; Feindel, K. W.; Bernard, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1541.
- (22) Fey, N.; Orpen, A. G.; Harvey, J. N. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 704.
- (23) (a) Lee, H.-S.; Bae, J.-Y.; Kim, D.-H.; Kim, H. S.; Kim, S.-J.; Cho, S.; Ko, J.; Kang, S. O. *Organometallics* **2002**, *21*, 210. (b) Sanger, R. A. *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 2214.
- (24) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- (25) Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
- (26) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724.