

**ACTA DE EVALUACIÓN DE LA TESIS DOCTORAL**

Año académico 2018/19

DOCTORANDO: **RUIZ VARILLA, ANDREA MARIA**  
D.N.I./PASAPORTE: **\*\*\*\*9387Z**

PROGRAMA DE DOCTORADO: **D446-QUÍMICA**  
DPTO. COORDINADOR DEL PROGRAMA: **QUÍMICA ANALÍTICA, QUÍMICA FÍSICA E INGENIERÍA QUÍMICA**  
TITULACIÓN DE DOCTOR EN: **DOCTOR/A POR LA UNIVERSIDAD DE ALCALÁ**

En el día de hoy 21/09/18, reunido el tribunal de evaluación nombrado por la Comisión de Estudios Oficiales de Posgrado y Doctorado de la Universidad y constituido por los miembros que suscriben la presente Acta, el aspirante defendió su Tesis Doctoral, elaborada bajo la dirección de **MARÍA DEL CAMINO GONZÁLEZ ARELLANO // JUAN CARLOS FLORES SERRANO**.

Sobre el siguiente tema: **SISTEMAS CARBENO N-HETEROCÍCLICO HIDROSOLUBLES DE PLATINO(0) Y NÍQUEL(II): CATÁLISIS Y COMPORTAMIENTO EN FASE ACUOSA**

Finalizada la defensa y discusión de la tesis, el tribunal acordó otorgar la CALIFICACIÓN GLOBAL<sup>1</sup> de (no apto, aprobado, notable y sobresaliente): **SOBRESALIENTE**

Alcalá de Henares, 21 de SEPTIEMBRE de 2018

EL PRESIDENTE



Fdo.: MARTA JORDANA

EL SECRETARIO



Fdo.: EUSEBIO DE JESÚS

EL VOCAL



Fdo.: FRANCISCO J. MONTILLA

Con fecha 26 de septiembre de 2018 la Comisión Delegada de la Comisión de Estudios Oficiales de Posgrado, a la vista de los votos emitidos de manera anónima por el tribunal que ha juzgado la tesis, resuelve:

- Conceder la Mención de "Cum Laude"  
 No conceder la Mención de "Cum Laude"

La Secretaria de la Comisión Delegada



FIRMA DEL ALUMNO,



Fdo.: ANDREA M. RUIZ

<sup>1</sup> La calificación podrá ser "no apto" "aprobado" "notable" y "sobresaliente". El tribunal podrá otorgar la mención de "cum laude" si la calificación global es de sobresaliente y se emite en tal sentido el voto secreto positivo por unanimidad.

INCIDENCIAS / OBSERVACIONES:



Universidad  
de Alcalá

COMISIÓN DE ESTUDIOS OFICIALES  
DE POSGRADO Y DOCTORADO

En aplicación del art. 14.7 del RD. 99/2011 y el art. 14 del Reglamento de Elaboración, Autorización y Defensa de la Tesis Doctoral, la Comisión Delegada de la Comisión de Estudios Oficiales de Posgrado y Doctorado, en sesión pública de fecha 26 de septiembre, procedió al escrutinio de los votos emitidos por los miembros del tribunal de la tesis defendida por RUIZ VARILLA, ANDREA MARIA, el día 21 de septiembre de 2018, titulada *SISTEMAS CARBENO N-HETEROCÍCLICO HIDROSOLUBLES DE PLATINO(0) Y NÍQUEL(II): CATÁLISIS Y COMPORTAMIENTO EN FASE ACUOSA*, para determinar, si a la misma, se le concede la mención "cum laude", arrojando como resultado el voto favorable de todos los miembros del tribunal.

Por lo tanto, la Comisión de Estudios Oficiales de Posgrado **resuelve otorgar** a dicha tesis la

**MENCIÓN "CUM LAUDE"**

Alcalá de Henares, 4 de octubre de 2018

EL VICERRECTOR DE INVESTIGACIÓN Y TRANSFERENCIA



*F. Javier de la Mata*

Javier de la Mata de la Mata

**Copia por e-mail a:**

Doctorando: RUIZ VARILLA, ANDREA MARIA

Secretario del Tribunal: ERNESTO DE JESÚS ALCAÑIZ.

Directores de Tesis :MARÍA DEL CAMINO GONZÁLEZ ARELLANO// JUAN CARLOS FLORES SERRANO

Handwritten signature or text in blue ink.





Universidad  
de Alcalá

ESCUELA DE DOCTORADO  
Servicio de Estudios Oficiales de  
Posgrado

DILIGENCIA DE DEPÓSITO DE TESIS.

Comprobado que el expediente académico de D./D<sup>a</sup> \_\_\_\_\_  
reúne los requisitos exigidos para la presentación de la Tesis, de acuerdo a la normativa vigente, y habiendo  
presentado la misma en formato:  soporte electrónico  impreso en papel, para el depósito de la  
misma, en el Servicio de Estudios Oficiales de Posgrado, con el nº de páginas: \_\_\_\_\_ se procede, con  
fecha de hoy a registrar el depósito de la tesis.

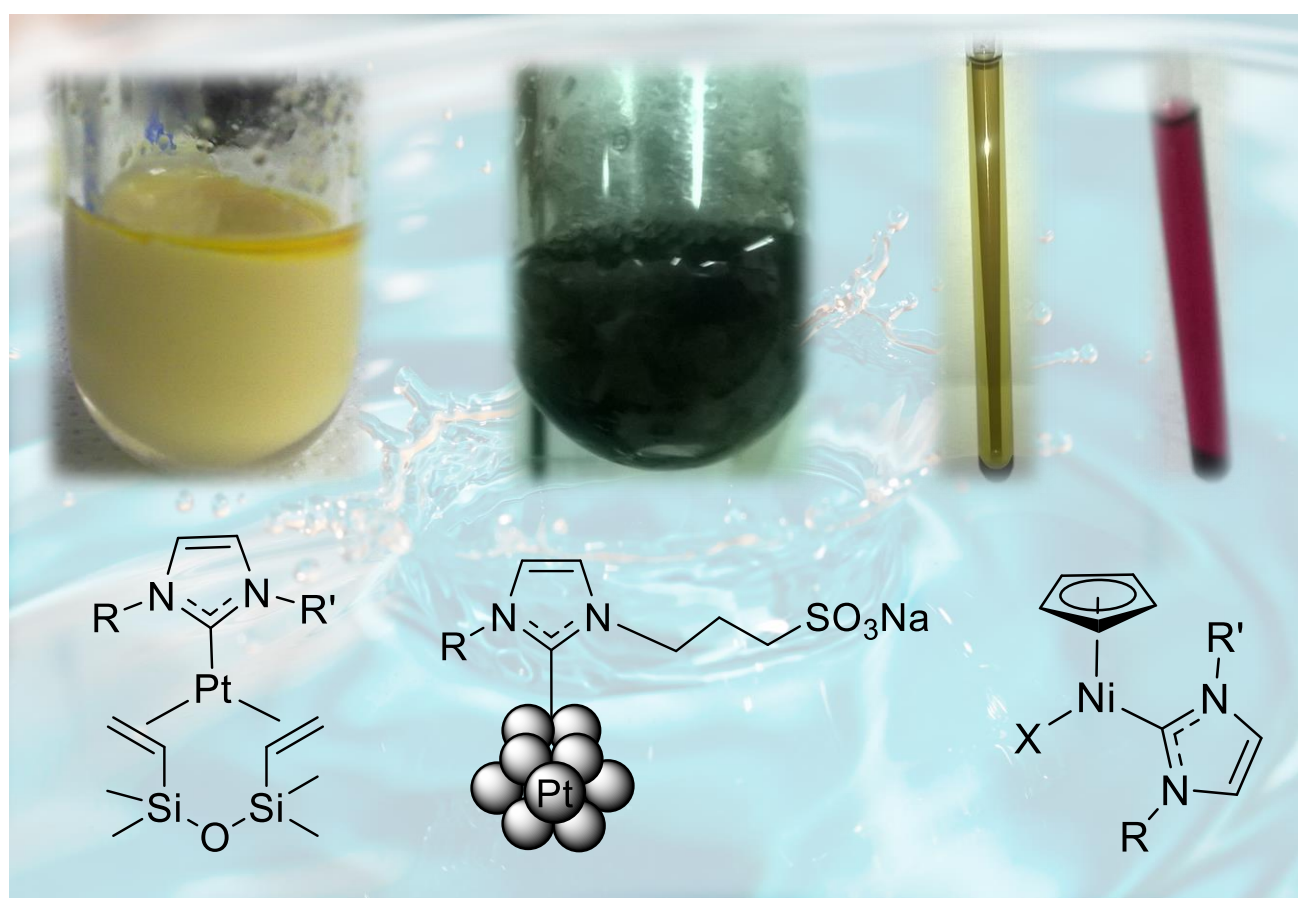
Alcalá de Henares a \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 20 \_\_\_\_\_



Fdo. El Funcionario

# Sistemas carbeno N-heterocíclico hidrosolubles de platino(0) y níquel(II): catálisis y comportamiento en fase acuosa

Doctorado en Química



Andrea María Ruiz Varilla



Universidad  
de Alcalá

Departamento de Química Orgánica  
y Química Inorgánica





FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica  
Unidad Docente de Química Inorgánica

TESIS DOCTORAL  
2018

**SISTEMAS CARBENO N-HETEROCÍCLICO  
HIDROSOLUBLES DE PLATINO(0) Y NÍQUEL(II):  
CATÁLISIS Y COMPORTAMIENTO EN FASE ACUOSA**

Doctorado en Química

Memoria presentada en la Universidad de Alcalá por la licenciada en  
Química **Andrea María Ruiz Varilla** para optar al grado de  
Doctora en Química

Directores: Prof. Dr. Juan Carlos Flores Serrano y Dra. María del  
Camino González Arellano





Juan Carlos Flores Serrano, Catedrático del Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá

y

María del Camino González Arellano, Profesora Contratada Doctora del Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá,

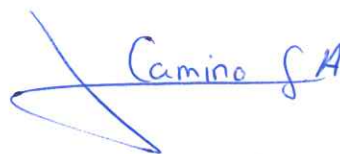
CERTIFICAN:

Que la presente Memoria titulada “**Sistemas carbeno N-heterocíclico hidrosolubles de platino(0) y níquel(II): catálisis y comportamiento en fase acuosa**” ha sido realizada por **Andrea María Ruiz Varilla** en el Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica con nuestra inmediata dirección y autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, a 27 de junio de 2018



Fdo.: Prof. Juan Carlos Flores Serrano



Fdo.: Dra. Camino González Arellano



Jesús Alberto Escarpa Miguel, Catedrático de la Universidad de Alcalá y  
Coordinador del Programa de Doctorado en Química,

CERTIFICA:

Que la presente Memoria titulada **“Sistemas carbeno N-heterocíclico hidrosolubles de platino(0) y níquel(II): catálisis y comportamiento en fase acuosa”** ha sido realizada por **Andrea María Ruiz Varilla** en el Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá y dirigida por el Prof. Juan Carlos Flores Serrano y la Dra. María del Camino González Arellano y cumple todos los requisitos para su presentación como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, a 27 de junio de 2018



Fdo.: Prof. Jesús Alberto Escarpa Miguel



## **Agradecimientos**

Ya ha llegado el momento de cerrar este capítulo de mi vida y me gustaría hacerlo reconociendo el apoyo, la ayuda y la dedicación de todas las personas que me han acompañado durante este tiempo.

En primer lugar, querría agradecer a mis directores de tesis, los Doctores Juan Carlos Flores y Camino González Arellano por haberme dirigido en este trabajo. Gracias por vuestra ayuda, por vuestra enorme paciencia cuando las circunstancias eran adversas y por haberme enseñado que los resultados negativos también son resultados, de los que se puede aprender cosas muy positivas. Una enseñanza que se puede aplicar a todos los ámbitos de la vida y que no olvidaré nunca.

También quiero agradecer a Ernesto de Jesús por todos los sabios consejos que me ha dado desde que me uní al grupo de investigación (Dendrocat). A Carmen López Mardomingo por su ayuda con las cuestiones de síntesis orgánica del trabajo. A Román Andrés, por tu paciencia y tu disposición a ayudarme siempre que lo he necesitado.

A los Doctores Mikhail Galakhov y Antonio Salgado por su ayuda con los experimentos de RMN, en especial, los bidimensionales y los de platino. A los técnicos Esther Sánchez y Chema Arribas por realizar, respectivamente, el análisis elemental y los espectros de masas de los compuestos.

Al Ministerio de Educación, por haberme concedido la beca FPU que me ha permitido extender mi formación científica y desarrollar la investigación de esta tesis doctoral.

Al Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid por realizar los espectros de masas de los compuestos de níquel.

Al Dr. Manuel Hernández Cutuli, de la Unidad Docente de Microbiología de la UAH, por cedernos la bomba de HPLC que nos ha permitido purificar las sustancias preparadas.

Al grupo de investigación del Dr. Julio Álvarez-Builla y, en concreto, al Dr. Gonzalo García Navazo por prestarnos amablemente algunos reactivos y permitirnos usar el equipo de microondas.

Al grupo de Metalocubanos, por lo mucho que me habéis ayudado siempre con mis dudas sobre la caja seca.

Al Dr. Manuel Gómez Rubio por haberme dado la primera oportunidad de acercarme al mundo de la investigación.

A mis mentores, Chema y Gustavo, por haberme ayudado a dar mis primeros pasos en la investigación y por enseñarme cómo se ven la química y la vida desde vuestros ojos. Me siento afortunada de haber contado con vosotros en mis comienzos.

A todos mis compañeros de Dendrocat, por las ideas que habéis aportado y por hacer mucho más ameno el trabajo de laboratorio: Ana (Palme), Alba, Fran, Juanma, Pili, Rober, Marina, Edwin, Ana 2 y Georgiana. Espero que el futuro os aguarde los éxitos personales y profesionales que os merecéis. También quiero agradecer a Edwin por haber realizado los análisis de TEM de las reacciones y los experimentos de RMN en fase gas durante su estancia en Toulouse, y por sus valiosas aportaciones a la discusión de los resultados.

Gracias también a las demás personas del departamento que, de una forma u otra, habéis enriquecido mi experiencia en este periodo y quiero deseáros mucho ánimo a todos aquellos que estáis empezando vuestra andadura por la investigación. Tarde o temprano, veréis que el esfuerzo y las horas dedicadas tienen su recompensa.

A mis amigos, que habéis sido un gran apoyo tanto dentro como fuera del laboratorio. A Elena, por todas las conversaciones, los abrazos, los ánimos que me has dado siempre y todos los momentos que hemos compartido. Porque sé que puedo contar contigo siempre que lo necesite y porque yo también estaré ahí para ti, en todos los altibajos que encuentres por el camino. Sin dudarlo. A María, por tu sentido del humor y por afrontar la vida de forma tan positiva. Gracias también por tus consejos

y por estar siempre dispuesta a escucharnos y a ofrecer la mejor de tus sonrisas. A Alba, por el entusiasmo que le pones a todo lo que haces. A Marta y Borja, por vuestra bondad, alegría y por llenar cualquier estancia con vuestra elegancia. Sois un gran ejemplo. A Mary, por los divertidos momentos de manualidades en tu casa, con el permiso de Manolito, y por descubrirme las arepas. A Pili, por hacer tan entretenida la vuelta a casa. A Fran, por hacerme reír en el laboratorio e intentar ampliar mis gustos musicales, pero Camela no es para mí. A Ana (Palme), por tu espontaneidad e inmensas ganas de disfrutar de todo. A Gallegos y Pablo, por todas las veces que me acercasteis a casa para que llegara segura. A Mariano, Víctor y Mainer por hacer que el trabajo en la caja seca fuera tan divertido.

Finalmente, el agradecimiento más importante se lo reservo a mi familia, en concreto, a mis padres y mi hermano por todo lo que habéis hecho por mí durante toda mi vida. Gracias por todo el amor, el apoyo y la paciencia que me habéis mostrado siempre, y por los valores que me habéis inculcado. Me habéis enseñado a ser perseverante, honesta y a trabajar para ser mejor persona cada día. Y en las circunstancias difíciles, nunca os habéis rendido ni habéis dejado que yo lo hiciera. Todo lo que soy lo soy por vosotros. No existen palabras suficientes para expresar lo mucho que os quiero y mi profundo agradecimiento por todo ello. No podría haber tenido una familia mejor.

A todos los que habéis creído en mí y habéis influido positivamente en algún momento de este camino, ayudándome a recorrerlo, quiero deciros que siempre tendréis un lugar en mi memoria.

MUCHAS GRACIAS





*A mi familia*

*“No hay mejor presente que el futuro”*

*Terry Pratchett*



# ÍNDICE

## Capítulo 1. Introducción

1.1. Presentación	21
1.2. Hipótesis, objetivos y estructura de la memoria	26
1.3. Bibliografía	29

## Capítulo 2. Complejos $[\text{Pt}(0)(\eta^2, \eta^2\text{-1,6-diolefina})(\text{NHC})]$ hidrosolubles

2.1. Introducción y antecedentes	35
2.1.1. Consideraciones generales sobre los carbenos <i>N</i> -heterocíclicos	35
2.1.2. Carbenos <i>N</i> -heterocíclicos hidrofílicos	39
2.1.3. Hidrosililación de alquinos	43
2.2. Discusión de resultados	53
2.2.1. Síntesis y caracterización de complejos $[\text{Pt}(0)(\eta^2, \eta^2\text{-1,6-dieno})(\text{NHC})]$ hidrosolubles	53
2.2.2. Hidrosililación de alquinos terminales en agua catalizada por los complejos $[\text{Pt}(0)(\eta^2, \eta^2\text{-1,6-dieno})(\text{NHC})]$ hidrosolubles	70
2.2.3. Comportamiento y estabilidad térmica de los complejos $[\text{Pt}(0)(\eta^2, \eta^2\text{-1,6-dieno})(\text{NHC})]$ hidrosolubles	73
2.3. Conclusiones	87
2.4. Parte experimental	88
2.4.1. Condiciones generales de trabajo	88
2.4.2. Disolventes y reactivos utilizados	88
2.4.3. Técnicas instrumentales	90
2.4.4. Preparación de los compuestos <b>5-8</b>	92
2.4.5. Preparación de los compuestos <b>AE 9-11</b>	96
2.4.6. Datos de RMN de los productos <b>AE III-V</b> preparados en el grupo recogidos como referencia	99
2.4.7. Preparación de la formamida <b>3<sup>f</sup></b>	100
2.4.8. Hidrosililación de alquinos terminales en agua	101

2.4.9. Transformación del complejo precursor <b>5</b> en H <sub>2</sub> O desionizada a escala preparativa	102
2.4.10. Transformación del complejo precursor <b>5</b> en D <sub>2</sub> O desionizada a escala preparativa	105
2.5. Bibliografía	105

### **Capítulo 3. Hidrogenación de sustratos aromáticos con nanopartículas Pt-NHC hidrosolubles**

3.1. Introducción y antecedentes	111
3.1.1. Consideraciones generales sobre las nanopartículas metálicas	111
3.1.2. Nanopartículas de metales de transición con ligandos carbeno <i>N</i> -heterocíclico	112
3.1.3. Reacciones de hidrogenación con nanopartículas metálicas	115
3.1.4. Reacciones de hidrogenación en agua con nanopartículas de platino	120
3.2. Discusión de resultados	122
3.2.1. Hidrogenación de fenilacetileno	122
3.2.2. Hidrogenación de benzaldehído	132
3.2.3. Hidrogenación de acetofenona	138
3.2.4. Hidrogenación de nitroarenos	141
3.3. Conclusiones	149
3.4. Parte experimental	151
3.4.1. Reactivos, disolventes y equipos empleados	151
3.4.2. Técnicas instrumentales	151
3.4.3. Condiciones generales de catálisis	153
3.4.4. Ensayos de intercambio H/D sobre las nanopartículas sólidas	156
3.5. Bibliografía	156

## Capítulo 4. Complejos $[\text{NiCl}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})]$ y $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})_2]$ sulfonados

4.1. Introducción y antecedentes	163
4.1.1. Consideraciones generales sobre el níquel	163
4.1.2. Complejos carbeno <i>N</i> -heterocíclico de níquel	164
4.2. Discusión de resultados	171
4.2.1. Síntesis e identificación de complejos $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})\text{X}]$ hidrosolubles	173
4.2.2. Estabilidad de los complejos $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})\text{X}]$ , X = Cl, NHC	185
4.3. Conclusiones	193
4.4. Parte experimental	193
4.4.1. Reactivos, disolventes y equipos empleados	193
4.4.2. Preparación de los compuestos de níquel(II) del tipo monocarbeno $[\text{NiCl}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})]$ <b>16-19</b>	194
4.4.3. Preparación de los compuestos de níquel(II) del tipo biscarbeno $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})_2]$ <b>20-21</b>	198
4.4.4. Datos de caracterización de los compuestos biscarbeno <b>22 y 23</b> obtenidos en la síntesis de los monocarbenos <b>18 y 19</b>	200
4.4.5. Ensayos de estabilidad de los compuestos	201
4.5. Bibliografía	204

## Capítulo 5. Resumen y conclusiones

5.1. Introducción y antecedentes	209
5.2. Síntesis de complejos $[\text{Pt}(0)(\eta^2,\eta^2\text{-1,6-diolefina})(\text{NHC})]$ sulfonados y su comportamiento en agua (Capítulo 2)	211
5.3. Hidrogenación de sustratos aromáticos con nanopartículas Pt-NHC hidrosolubles (Capítulo 3)	215
5.4. Síntesis de complejos $[\text{NiCl}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})]$ y $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})_2]$ hidrosolubles (Capítulo 4)	218
5.5. Conclusiones	221
5.6. Bibliografía	223



## ABREVIATURAS

AAB	Alcohol 3-aminobencílico
ABA	3-aminobenzaldehído
AE	Dialil éter
ANB	Alcohol 3-nitrobencílico
Ar	Arilo
BzOH	Alcohol bencílico
cod	1,5-ciclooctadieno
Cp	Ciclopentadienilo
Da	Dalton
d.i.	Diámetro Interno (GC)
DME	1,2-dimetoxietano
DMSO	Dimetilsulfóxido
dvtms	1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano
EA	3-etilanilina
EB	Etilbenceno
ENB	3-etilnitrobenceno
ESI	Ionización por Electrospray (MS)
HMBC	“Heteronuclear Multiple Bond Correlation” (RMN)
GC-MS	Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas
GFC	Cromatografía de Filtración en Gel
HSQC	“Heteronuclear Single Quantum Correlation” (RMN)
ICP-MS	Espectrometría de Masas con fuente de Plasma acoplado Inductivamente
IMes	1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilideno
Imz	Anillo imidazólico (imidazolio, imidazolinio, ó imidazol(in)-2-ilideno)
$\text{tPr}_2\text{Ph}$	Diisopropilfenilo
IPr	1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno
MeOH	Metanol



Mes	Mesitilo (2,4,6-trimetilfenilo)
MS	Espectrometría de Masas
NBA	3-nitrosobenzaldehído
nbe	2-norborneno
NHC	Carbeno <i>N</i> -heterocíclico
NOESY	“Nuclear Overhauser Spectroscopy” (RMN)
NPs	Nanopartículas
ppm	Partes por millón
ppt	Partes por trillón
PTFE	Politetrafluoroetileno o teflón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
ROESY	“Rotating frame Overhauser Effect Spectroscopy” (RMN)
SIMes	1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolin-2-ilideno
ST	Estireno
t.a.	Temperatura ambiente
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
THF	Tetrahidrofurano
TOF (TON/tiempo)	Frecuencia de conversiones o “Turnover Frequency”
TOF	Analizador de Tiempo de Vuelo (MS)
TON	Nº de conversiones o “Turnover Number” (moles convertidos de sustrato/moles de catalizador)
VA	3-vinilanilina
Xyl	2,6-dimetilfenilo

# Capítulo 1

## Introducción



## 1.1. Presentación

En las últimas décadas la catálisis ha experimentado un rápido progreso que ha permitido desarrollar nuevos procesos y transformaciones químicas de gran interés para la industria.<sup>1</sup> La catálisis supone hoy en día una de las contribuciones más importantes de la química hacia el desarrollo sostenible, pues promueve la búsqueda de condiciones de reacción más suaves para realizar los procesos y mejorar la selectividad de dichas transformaciones, con el consiguiente ahorro de energía, como medio para reducir las importantes cantidades de residuos que se generan y los costes de su gestión, permitiendo un uso más eficiente de las materias primas utilizadas.<sup>2,3</sup>

La mayoría de los procesos industriales catalizados (aproximadamente un 80%) se lleva a cabo en condiciones heterogéneas.<sup>1,4</sup> El uso de complejos organometálicos de metales de transición como catalizadores que operan en fase homogénea resulta interesante y deseable en los términos de la alta actividad y selectividad que suele caracterizar a este tipo de procesos catalíticos. Sin embargo, presentan una desventaja importante que ha limitado en gran medida su utilización más extensamente en la industria: la dificultad que existe para separar y reutilizar el catalizador. Las reacciones en fase homogénea se llevan a cabo tradicionalmente en disolventes orgánicos, donde tanto el catalizador como los reactivos de partida y los productos formados son solubles, de modo que la separación del catalizador requiere realizar destilaciones o técnicas químicas que pueden producir estrés térmico o químico en el catalizador,<sup>4</sup> además de aumentar los costes de producción.

Una idea interesante para abordar este problema consiste en el confinamiento del complejo organometálico en un “soporte” líquido. Esta idea fue formulada teóricamente por Manassen en 1972, que sugirió el uso de dos fases líquidas inmiscibles para poder separar el catalizador de los productos formados en la correspondiente reacción.<sup>5</sup> Una de las fases debía contener el catalizador homogéneo disuelto y la segunda los productos y los reactivos de partida que no hubieran reaccionado. Así, surgió la idea general de la catálisis bifásica. En estas

condiciones, el catalizador se encuentra “heterogeneizado” con respecto a los productos de la reacción, mientras ésta transcurre en fase líquida.<sup>4</sup>

La utilización de agua como una de las fases (catálisis bifásica acuosa) se puso en práctica en los trabajos pioneros de Joó y colaboradores en hidrogenación<sup>6,7</sup> y de Cornils en hidroformilación de alquenos después.<sup>8</sup> Sin embargo, estos trabajos inicialmente atrajeron poco interés, debido a la idea general preconcebida, y en muchos casos acertada, de que los compuestos organometálicos eran demasiado sensibles al aire y a la humedad y se descomponían con cierta facilidad en agua.

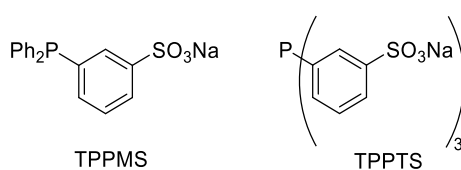
En los últimos años, la catálisis acuosa bifásica,<sup>4,9-11a</sup> donde se combinan las características de la catálisis homogénea y heterogénea, ha ido adquiriendo una notable importancia por las numerosas ventajas que presenta el agua como “soporte”.<sup>4</sup> Su uso permite disminuir el volumen de disolventes orgánicos empleados habitualmente, reduciendo la exposición a la peligrosidad que suele caracterizarlos (suelen ser inflamables, tóxicos o cancerígenos, en algunos casos explosivos). La disminución del uso de estos disolventes orgánicos por agua o incluso su sustitución total, por tanto, conduce a procesos más seguros. Sin embargo, no se debe olvidar que el agua en contacto con sustancias químicas se convierte en un residuo que hay que gestionar.<sup>11b</sup>

El agua presenta un conjunto de propiedades interesantes,<sup>4</sup> entre las que destacan:

- Su carácter polar, que facilita su separación de los disolventes apolares. Además, su densidad ( $\approx 1$  g/mL) proporciona una diferencia suficiente con respecto a la observada para la mayoría de productos orgánicos, lo cual también contribuye a facilitar la separación de fases.
- No es inflamable ni tóxica, lo que permite su uso en grandes cantidades sin ningún peligro asociado.
- Está ampliamente disponible en una calidad adecuada (es barata).
- Es inodora e incolora, lo que hace que sea fácil reconocer si está contaminada.

- Tiene una alta capacidad calorífica y conductividad térmica, lo que le permite absorber energía de las reacciones homogeneizándolas térmicamente y evitando puntos calientes.
- Tiene una influencia positiva en la reactividad química: puede contribuir considerablemente a la formación de intermedios polares o iónicos o experimentar adición oxidante con complejos de metales de transición en los estados de oxidación más bajos. Incluso puede dar lugar a reactividades y selectividades inhabituales en disolventes orgánicos.<sup>12</sup>

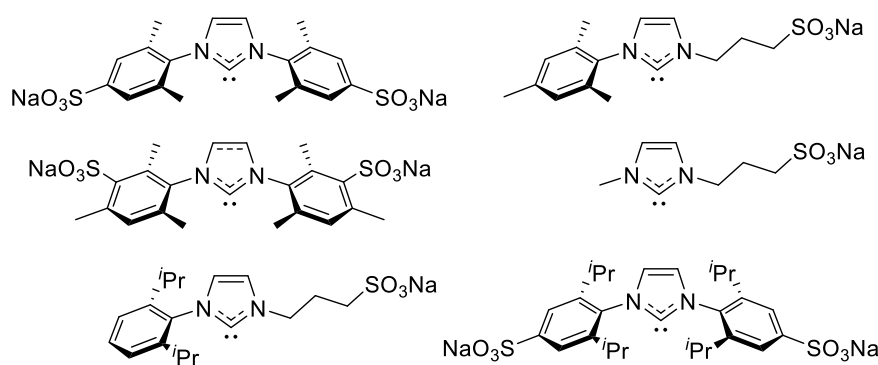
El uso de los complejos organometálicos en fase acuosa requiere su solubilización en el medio, lo cual se puede conseguir por coordinación de ligandos hidrosolubles al centro metálico.<sup>4,10,13</sup> Generalmente, los ligandos que más se han utilizado en catálisis en disolución acuosa son las fosfinas terciarias hidrosolubles,<sup>4,8,10,11a</sup> que suelen ser adecuadas para estabilizar los estados de oxidación bajos que pueda adoptar el metal durante el ciclo catalítico. Estos ligandos pueden presentar grupos neutros polares como cadenas de polioxietileno o aminas, como en la PTA (1,3,5-triaza-7-fosfa-adamantano), o iónicos como carboxilato, amonio, fosfonio, o el más utilizado, el grupo sulfonato. Este grupo confiere características apropiadas a los ligandos por su inercia y su carácter poco coordinante, que han propiciado su mayor aplicación frente a otras funcionalidades. En general, las fosfinas sulfonadas, por ejemplo, 3-difenilfosfanobencenosulfonato de sodio TPPMS y trifenilfosfano-3,3',3''-sulfonato de trisodio TPPTS (Figura 1.1), que se disuelven bien en todo el rango de pH, son insolubles en los disolventes orgánicos apolares comunes. Además, pueden prepararse con métodos simples, incluso la sulfonación directa, y presentan una estabilidad suficiente en la mayoría de las condiciones catalíticas empleadas. Estos ligandos se han usado ampliamente en reacciones de hidrogenación,<sup>14</sup> acoplamiento C-C (Heck,<sup>15</sup> Suzuki-Miyaura,<sup>16</sup> Sonogashira,<sup>17</sup> etc.) o en la telomerización de dienos,<sup>18</sup> por citar algunas.



**Figura 1.1.** Ejemplos de fosfinas sulfonadas.

Paralelamente se ha venido produciendo el rápido desarrollo de la química de los carbenos *N*-heterocíclicos (NHC, por sus siglas en inglés)<sup>2,19-22</sup> y su utilización como ligandos de metales de transición en la síntesis de catalizadores. Los NHCs se han comparado extensamente con los ligandos fosfina, encontrándose que presentan unas características que hacen de ellos una alternativa muy atractiva. Entre ellas, cabe destacar que son dadores  $\sigma$  neutros más fuertes que las fosfinas más básicas, como  $\text{PCy}_3$ , y que además de poder presentar propiedades ácidas- $\pi$ , también pueden actuar como dadores- $\pi$ ,<sup>23-26</sup> de modo que presentan una elevada flexibilidad electrónica que les permite interactuar con metales en distintos estados de oxidación y formar enlaces robustos con ellos. Además, sus propiedades estéricas y electrónicas se pueden modular con relativa facilidad para modificar la actividad catalítica del complejo.

Los ligandos NHC también se han funcionalizado convenientemente con grupos hidrosolubles como sulfonato (Figura 1.2),<sup>27-33</sup> para preparar complejos organometálicos cuyo comportamiento catalítico puede estudiarse en fase acuosa.



**Figura 1.2.** Ejemplos de NHC sulfonados.

Por otro lado, la síntesis catalítica de moléculas orgánicas a través de la formación de enlaces C-C tiene un papel central.<sup>3,10,19,22</sup> Los complejos organometálicos más empleados en este tipo de transformaciones son de paladio,<sup>34-36</sup> pero las preocupaciones que se han ido generando sobre la disponibilidad de los metales preciosos a largo plazo y una mayor concienciación sobre la sostenibilidad han urgido a los investigadores a buscar alternativas.<sup>2,19</sup> En

este sentido, los compuestos derivados de níquel constituyen una propuesta interesante, pues es mucho más abundante que el paladio y su extracción resulta más barata. En consecuencia, se ha procedido a la síntesis de complejos de níquel, algunos de los cuales presentan ligandos NHC, que se han empleado en reacciones de acoplamiento cruzado C-C de Suzuki-Miyaura,<sup>37-40</sup> de Kumada-Corriu<sup>41,42</sup> y, en menor medida, de Negishi<sup>43</sup> y Heck,<sup>37</sup> encontrando en muchos casos comportamientos singulares.

La reacción de hidrosililación<sup>3,19,44-46</sup> de alquinos catalizada por metales constituye una de las formas de mayor economía atómica para producir vinilsilanos, que sirven como intermedios de reacción para preparar compuestos orgánicos que se usan en química fina. Aunque la hidrosililación es termodinámicamente favorable, necesita ser catalizada para ser un proceso eficiente. En este contexto, los complejos de platino han contribuido de forma notable a su desarrollo a nivel industrial. Sin embargo, el catalizador de Karstedt, que es el más empleado, presenta problemas de selectividad y de formación de coloides de platino que pueden impurificar los productos formados. Los complejos carbeno *N*-heterocíclico diolefina de platino(0)<sup>45-48</sup> se han erigido como una alternativa atractiva para abordar estos problemas, incluso, en condiciones de catálisis bifásica acuosa.<sup>49</sup>

Las reacciones de hidrogenación constituyen otra de las transformaciones más relevantes en síntesis orgánica.<sup>2,10,11a</sup> Se ven involucradas en etapas de síntesis de multitud de productos industriales y de química fina, tales como herbicidas, productos farmacéuticos, aromas, perfumes, etc. En los últimos años, ha crecido el interés por estudiar y utilizar nanopartículas (NPs) metálicas como catalizadores de esta reacción.<sup>2,50-56</sup> El interés de las NPs metálicas radica en su pequeño tamaño y en su alta proporción de átomos en la superficie, lo que genera un gran número de sitios activos e incluso comportamientos novedosos también derivados de su tamaño nanoscópico. En las NPs metálicas se puede modificar su tamaño y forma, y se pueden funcionalizar con ligandos en su superficie. Lo anterior hace que sean versátiles y potencialmente capaces de combinar las ventajas de los catalizadores homogéneos y heterogéneos, principalmente en lo que respecta a la alta eficiencia y selectividad. La presencia de ligandos estabilizantes coordinados a las NPs metálicas



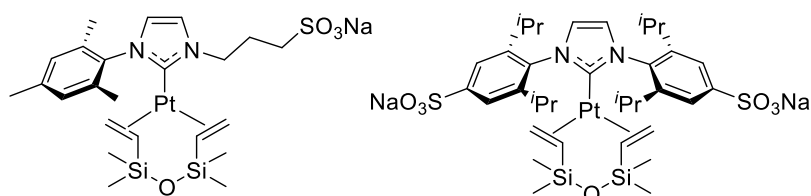
puede evitar su agregación y, además, permitir su solubilización en el medio correspondiente. Los ligandos NHC también se han utilizado en este contexto como ligandos estabilizantes de NPs de Ru<sup>57</sup> y Pt<sup>58,59</sup> y, convenientemente modificados, han permitido la solubilización de las NPs de Pt en agua y su uso en la reacción de hidrogenación de estireno con la obtención de buenas conversiones.<sup>59</sup>

## 1.2. Hipótesis, objetivos y estructura de la memoria

La hipótesis de partida de este trabajo se basa en que el diseño de complejos organometálicos que presenten una funcionalidad útil para poder solubilizarlos en agua debe permitir su estudio como precatalizadores suficientemente robustos en reacciones de catálisis bifásica acuosa, con el propósito adicional de poder recuperarlos y reutilizarlos mediante operaciones simples de separación de fases.

Como se ha indicado en el apartado anterior, la solubilización de los complejos organometálicos en fase acuosa habitualmente se consigue mediante la utilización de ligandos sustituidos con grupos hidrofílicos, siendo los sulfonatos los más utilizados. Los complejos se podrían utilizar para catalizar reacciones de interés, como la hidrosililación de alquinos, el acoplamiento cruzado C-C o la hidrogenación de enlaces dobles y triples carbono-carbono y otros grupos funcionales. Concluidas las reacciones, las dos fases del sistema, a saber, la fase acuosa que contiene el catalizador y la fase orgánica que contiene idealmente los productos y los reactivos de partida que eventualmente puedan quedar sin reaccionar, se podrían separar fácilmente por simple decantación o con la ayuda de disolventes orgánicos para facilitar la extracción de la fase orgánica. Esto eliminaría la necesidad de utilizar tratamientos más agresivos que pueden comprometer la integridad del catalizador. Los ligandos carbeno *N*-heterocíclico imidazólicos funcionalizados con grupos sulfonato son candidatos adecuados para formar este tipo de complejos metálicos, con la ventaja de que dependiendo de los sustituyentes unidos a ambos nitrógenos del anillo central de imidazol o imidazolina, se puede modificar la protección estérica del centro metálico, afectando a la actividad y selectividad del catalizador.<sup>19</sup>

El objetivo inicial de este trabajo, en consonancia con la hipótesis planteada, consiste en la síntesis de familias de complejos hidrosolubles carbeno *N*-heterocíclico diolefina de platino(0). Con estos complejos, se pretende evaluar la influencia que puede tener la sustitución de los NHCs y el distinto carácter ácido  $\pi$  de la diolefina utilizada en el progreso de la reacción de hidrosililación de alquinos terminales, en medio acuoso y en condiciones suaves como las utilizadas en nuestro grupo de investigación con los complejos representados en la Figura 1.3.<sup>49</sup> Asimismo, será interesante estudiar la estabilidad general de los nuevos complejos, y del enlace NHC-Pt en particular, frente a la temperatura y en disolventes polares próticos (*e.g.*, H<sub>2</sub>O) y no próticos (*e.g.*, DMSO).

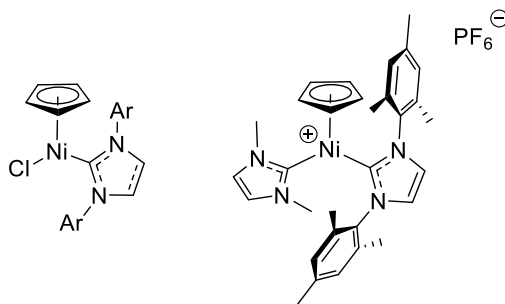


**Figura 1.3.** Complejos NHC-platino(0) empleados en la reacción de hidrosililación de alquinos terminales en agua.<sup>49</sup>

En la bibliografía, se pueden encontrar diversas publicaciones relativas a la síntesis de complejos carbeno *N*-heterocíclico de níquel(II) que presentan, además, ligandos ciclopentadienilo (Cp) en su estructura (Figura 1.4).<sup>60-66</sup> Estos compuestos son estables al aire y a la humedad en estado sólido, y han demostrado ser útiles en la catálisis homogénea de numerosas reacciones interesantes como las de acoplamiento cruzado C-C de Suzuki-Miyaura,<sup>62,67</sup> la aminación de Buchwald-Hartwig<sup>68</sup> y la hidrotiolación de alquinos,<sup>69</sup> entre otras. La gran estabilidad de estas especies ciclopentadienilo de Ni(II), en comparación con la del níqueloceno, nos permite considerar la posibilidad de introducir grupos sulfonato en la estructura de los NHCs para obtener finalmente complejos hidrosolubles de Ni(II).

El segundo objetivo que nos planteamos en esta tesis doctoral fue, por tanto, la síntesis de complejos hidrosolubles de níquel(II) con ligandos ciclopentadienilo y NHC sulfonados, y el estudio de su estabilidad en disolución acuosa, para evaluar

estos complejos como precatalizadores en reacciones de acoplamiento C-C en agua.<sup>70</sup>



**Figura 1.4.** Ejemplos de complejos  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})\text{X}]$ .

Como último objetivo, se planteó extender el uso de las NPs de platino(0) estabilizadas por NHCs sulfonados, previamente preparadas en nuestro grupo,<sup>59</sup> en la reacción de hidrogenación de alquinos, nitroarenos, aldehídos y cetonas aromáticas en condiciones bifásicas, evaluando su selectividad, durabilidad y reciclado.

Los resultados obtenidos durante el desarrollo del trabajo para la presente tesis doctoral, a partir de los objetivos planteados anteriormente, se organizan en la presente memoria como sigue:

- En el presente capítulo, se expone el tema principal del trabajo y sus objetivos.
- En el Capítulo 2, se revisa la química de los ligandos NHC, más focalizada sobre los que están sulfonados, y los aspectos básicos de la reacción de hidrosililación de alquinos, particularmente catalizada con complejos de platino, para describir después la síntesis y la caracterización de nuevos complejos hidrosolubles monocarbena diolefina de platino(0) y su comportamiento químico en agua, tanto en la reacción de hidrosililación de alquinos terminales como para generar simultáneamente complejos biscarbena y NPs de platino.
- En el Capítulo 3, tras los antecedentes más relevantes en el campo de las nanopartículas metálicas aplicadas a la hidrogenación de sustratos aromáticos, se describe el comportamiento de las NPs de Pt(0)-NHC en

reacciones de hidrogenación de alquinos terminales, nitroarenos, aldehídos y cetonas aromáticas, en condiciones de catálisis bifásica acuosa, así como los resultados obtenidos en los estudios de recuperación y reutilización de las NPs.

- El Capítulo 4 presenta una breve revisión bibliográfica de las síntesis, propiedades y aplicaciones catalíticas de los complejos NHC ciclopentadienilo de níquel(II). Posteriormente, se describe la síntesis de nuevos complejos mono- y biscarbenos sulfonados de níquel(II) con ligandos Cp y el estudio cualitativo por RMN de la estabilidad del enlace NHC-Ni.
- El Capítulo 5 recoge un resumen con las conclusiones más relevantes que pueden extraerse del trabajo presentado en esta memoria.

Las condiciones de trabajo experimental, las técnicas de caracterización y los equipos utilizados, así como los métodos sintéticos y los datos de caracterización de los compuestos preparados se presentan al final de cada capítulo. Las referencias bibliográficas de cada capítulo se incluyen al final del mismo.

### 1.3. Bibliografía

- <sup>1</sup> *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, 3rd ed. (Ed.: J. Hagen), Wiley-VCH, **2015**.
- <sup>2</sup> *Advances in Organometallic Chemistry and Catalysis: The Silver/Gold Jubilee International Conference on Organometallic Chemistry Celebratory Book* (Ed.: A. J. L. Pombeiro), Wiley, **2014**.
- <sup>3</sup> *Homogeneous Catalysis. Understanding the Art* (Ed.: P. W. N. M. van Leeuwen), Kluwer Academic Publishers, **2004**.
- <sup>4</sup> *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, 2nd ed. (Ed.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, **2004**.
- <sup>5</sup> J. Manassen en *Catalysis Progress in Research* (Ed.: F. Basolo, R. L. Burwell Jr.), Proceedings of the NATO Science Committee Conference on Catalysis held at Santa Margherita di Pula, December 1972, Plenum Press, **1973**, 177-185.
- <sup>6</sup> F. Joó, Z. Tóth, *J. Molec. Catal.* **1980**, *8*, 369-383.
- <sup>7</sup> F. Joó, Z. Tóth, M. T. Beck, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *25*, L61-L62.
- <sup>8</sup> B. Cornils, E. G. Kuntz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 177-186.
- <sup>9</sup> *Catalysis from A to Z: A Concise Encyclopedia*, 4th ed. (Ed.: B. Cornils, W. A. Herrmann, C.-H. Wong, H.-W. Zanthoff), Wiley-VCH, **2013**.
- <sup>10</sup> F. Joó en *Aqueous Organometallic Catalysis* (Ed.: B. R. James, P. W. N. M. van Leeuwen), Kluwer Academic Publishers, **2002**.
- <sup>11</sup> a) *Green Solvents: Reactions in Water* (Ed.: P. T. Anastas, C.-J. Li), Wiley-VCH, **2013**. b) H. Diaz Velazquez, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7032-7060.
- <sup>12</sup> M.-O. Simon, C.-J. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1415-1427.

- <sup>13</sup> a) K. H. Shaughnessy, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1827-1835. b) K. H. Shaughnessy, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 643-710.
- <sup>14</sup> D. U. Parmar, S. D. Bhatt, H. C. Bajaj, R. V. Jasra, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *202*, 9-15.
- <sup>15</sup> S. Lemaire-Audoire, M. Savignac, C. Dupuis, J.-P. Genêt, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2003-2006.
- <sup>16</sup> E. J. García Suárez, A. Ruiz, S. Castellón, W. Oberhauser, C. Bianchini, C. Claver, *Dalton Trans.* **2007**, 2859-2861.
- <sup>17</sup> J.-P. Genêt, E. Blart, M. Savignac, *Synlett* **1992**, 715-717.
- <sup>18</sup> I. Pennequin, J. Meyer, I. Suisse, A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *120*, 139-142.
- <sup>19</sup> *N-Heterocyclic Carbenes: Effective Tools for Organometallic Synthesis* (Ed.: S.P. Nolan), Wiley-VCH, **2014**.
- <sup>20</sup> L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Lapponnaz, V. César, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705-2733.
- <sup>21</sup> W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162-2187.
- <sup>22</sup> *Topics in Organometallic Chemistry: N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis* (Ed.: F. Glorius), Springer, **2007**.
- <sup>23</sup> U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 678-686.
- <sup>24</sup> a) N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516-3526. b) H. Jacobsen, A. Correa, C. Costabile, L. Cavallo, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4350-4358.
- <sup>25</sup> K. C. Mondal, S. Roy, B. Maity, D. Koley, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 163-169.
- <sup>26</sup> D. Munz, *Organometallics* **2018**, *37*, 275-289.
- <sup>27</sup> L. R. Moore, S. M. Cooks, M. S. Anderson, H.-J. Schanz, S. T. Griffin, R. D. Rogers, M. C. Kirk, K. H. Shaughnessy, *Organometallics* **2006**, *25*, 5151-5158.
- <sup>28</sup> M. Yoshizawa, H. Ohno, *Ionics* **2002**, *8*, 267-271.
- <sup>29</sup> M. Yoshida, Y. Katagiri, W.-B. Zhu, K. Shishido, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 4062-4066.
- <sup>30</sup> C. Fleckenstein, S. Roy, S. Leuthäuffer, H. Plenio, *Chem. Commun.* **2007**, 2870-2872.
- <sup>31</sup> S. Roy, H. Plenio, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1014-1022.
- <sup>32</sup> C. E. Czégéni, G. Papp, Á. Kathó, F. Joó, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, *340*, 1-8.
- <sup>33</sup> M. Bierenstiel, E. D. Cross, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 574-590.
- <sup>34</sup> C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5062-5085.
- <sup>35</sup> K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442-4489.
- <sup>36</sup> E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768-2813.
- <sup>37</sup> K. Inamoto, J.-i. Kuroda, K. Hiroya, Y. Noda, M. Watanabe, T. Sakamoto, *Organometallics* **2006**, *25*, 3095-3098.
- <sup>38</sup> K. Inamoto, J.-i. Kuroda, E. Kwon, K. Hiroya, T. Doi, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 389-396.
- <sup>39</sup> J.-i. Kuroda, K. Inamoto, K. Hiroya, T. Doi, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 2251-2261.
- <sup>40</sup> Z. Xi, X. Zhang, W. Chen, S. Fu, D. Wang, *Organometallics* **2007**, *26*, 6636-6642.
- <sup>41</sup> Z. Xi, B. Liu, W. Chen, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3954-3957.
- <sup>42</sup> K. Matsubara, K. Ueno, Y. Shibata, *Organometallics* **2006**, *25*, 3422-3427.
- <sup>43</sup> Z. Xi, Y. Zhou, W. Chen, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8497-8501.
- <sup>44</sup> *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances* (Ed.: B. Marciniec), Springer, **2009**.
- <sup>45</sup> G. Berthon-Gelloz, J.-M. Schumers, G. De Bo, I. E. Markó, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4190-4197.
- <sup>46</sup> G. De Bo, G. Berthon-Gelloz, B. Tinant, I. E. Markó, *Organometallics* **2006**, *25*, 1881-1890.

- <sup>47</sup> G. Berthon-Gelloz, O. Buisine, J.-F. Brière, G. Michaud, S. Stérin, G. Mignani, B. Tinant, J.-P. Declercq, D. Chapon, I. E. Markó, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6156-6168.
- <sup>48</sup> S. Dierick, E. Vercruyse, G. Berthon-Gelloz, I. E. Markó, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17073-17078.
- <sup>49</sup> G. F. Silbestri, J. C. Flores, E. de Jesús, *Organometallics* **2012**, *31*, 3355-3360.
- <sup>50</sup> A. Corma, P. Serna, *Science* **2006**, *313*, 332-334.
- <sup>51</sup> A. Ferry, K. Schaepe, P. Tegeder, C. Richter, K. M. Chepiga, B. J. Ravoo, F. Glorius, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5414-5420.
- <sup>52</sup> P. Lara, K. Philippot, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2445-2465.
- <sup>53</sup> J. Li, B. Zhang, Y. Chen, J. Zhang, H. Yang, J. Zhang, X. Lu, G. Li, Y. Qin, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 4218-4223.
- <sup>54</sup> J. Llop Castelbou, E. Bresó-Femenia, P. Blondeau, B. Chaudret, S. Castellón, C. Claver, C. Godard, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 3160-3168.
- <sup>55</sup> I. Schrader, J. Warneke, J. Backenköhler, S. Kunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 905-912.
- <sup>56</sup> J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 618-624.
- <sup>57</sup> D. Gonzalez-Galvez, P. Lara, O. Rivada-Wheelaghan, S. Conejero, B. Chaudret, K. Philippot, P. W. N. M. van Leeuwen, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 99-105.
- <sup>58</sup> P. Lara, A. Suárez, V. Collière, K. Philippot, B. Chaudret, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 87-90.
- <sup>59</sup> E. A. Baquero, S. Tricard, J. C. Flores, E. de Jesús, B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13220-13224.
- <sup>60</sup> C. D. Abernethy, A. H. Cowley, R. A. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 3-5.
- <sup>61</sup> R. A. Kelly, N. M. Scott, S. Díez-González, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 3442-3447.
- <sup>62</sup> W. Buchowicz, Ł. Banach, J. Conder, P. A. Guńka, D. Kubicki, P. Buchalski, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5847-5857.
- <sup>63</sup> B. Landers, O. Navarro, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *380*, 350-353.
- <sup>64</sup> A. M. Oertel, V. Ritleng, A. Busiah, L. F. Veiros, M. J. Chetcuti, *Organometallics* **2011**, *30*, 6495-6498.
- <sup>65</sup> A. M. Oertel, V. Ritleng, M. J. Chetcuti, L. F. Veiros, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13588-13589.
- <sup>66</sup> V. Ritleng, E. Brenner, M. J. Chetcuti, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 1646-1648.
- <sup>67</sup> V. Ritleng, A. M. Oertel, M. J. Chetcuti, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8153-8160.
- <sup>68</sup> A. R. Martin, Y. Makida, S. Meiries, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2013**, *32*, 6265-6270.
- <sup>69</sup> D. A. Malyshev, N. M. Scott, N. Marion, E. D. Stevens, V. P. Ananikov, I. P. Beletskaya, S. P. Nolan, *Organometallics* **2006**, *25*, 4462-4470.
- <sup>70</sup> R. Garrido, P. S. Hernández-Montes, Á. Gordillo, P. Gómez-Sal, C. López-Mardomingo, E. de Jesús, *Organometallics* **2015**, *34*, 1855-1863.



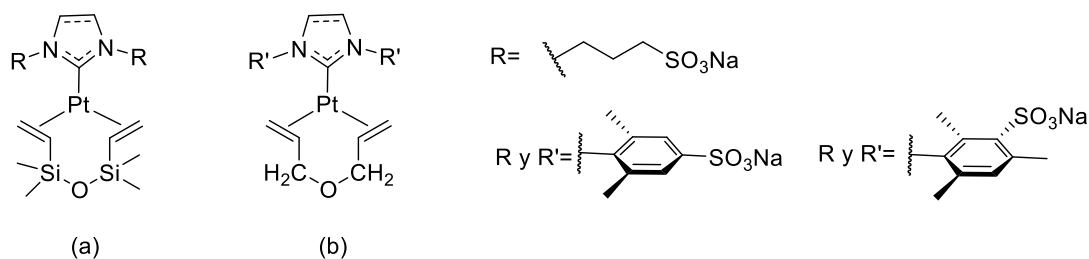
## Capítulo 2

Complejos [Pt(0)( $\eta^2,\eta^2$ -1,6-diolefina)(NHC)] hidrosolubles





En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de complejos carbeno *N*-heterocíclico sulfonados de platino(0) con ligandos diolefina (Figura 2.1), así como su comportamiento en agua, incluyendo su uso como catalizadores en la reacción de hidrosililación de alquinos terminales y como precursores en la formación de biscarbenos hidruro en agua.

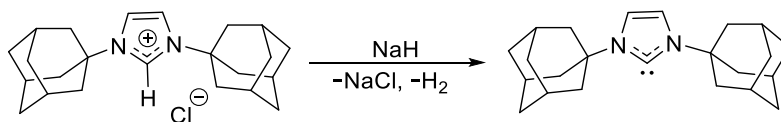


**Figura 2.1.** Complejos NHC-metal con una diolefina (a) dvtms (1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano), (b) AE (dialil éter).

## 2.1. Introducción y antecedentes

### 2.1.1. Consideraciones generales sobre los carbenos *N*-heterocíclicos

Los ligandos carbeno *N*-heterocíclico (NHC) son especies carbeno que contienen, al menos, un átomo de nitrógeno en su estructura.<sup>1,2</sup> Los primeros complejos metálicos con ligandos NHC fueron publicados de manera independiente en 1968 por Wanzlick<sup>3</sup> y Öfele.<sup>4</sup> Sin embargo, hubo que esperar hasta 1991 para que Arduengo y colaboradores consiguieran aislar el primer carbeno libre estable, el [1,3-bis(adamantil)imidazol-2-ilideno](Figura 2.1.1).<sup>5</sup>

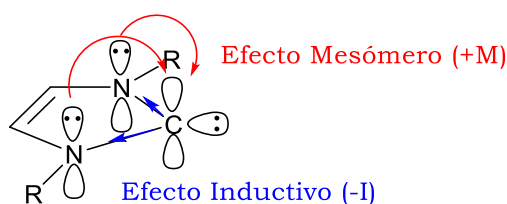


**Figura 2.1.1.** Síntesis del primer carbeno *N*-heterocíclico estable aislado.

El aislamiento de este carbeno y su fácil manipulación en las condiciones habituales de atmósfera inerte, provocaron un creciente interés en el desarrollo de otras especies NHC estables y de sus respectivos complejos metálicos.<sup>1</sup> En la actualidad son numerosos los ejemplos de complejos de metales de transición, de

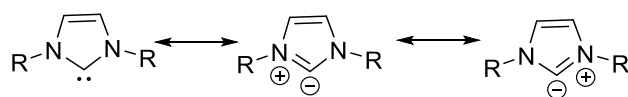
los grupos principales y de lantánidos y actínidos,<sup>1,6,7</sup> que se emplean en el estudio amplio, tanto a nivel experimental como teórico, de las propiedades electrónicas y estéricas de estos ligandos,<sup>6,8-11</sup> así como de sus aplicaciones en general<sup>2</sup> y, tras los trabajos pioneros de Herrmann, en catálisis en particular.<sup>12</sup>

Los ligandos NHC más utilizados son los derivados de los azoles y sus análogos saturados, sobre todo los derivados de imidazol. Estos ligandos NHC muestran una configuración electrónica singlete en el estado fundamental, por apareamiento de sus electrones en un orbital  $sp^2$  del átomo de carbono carbénico (Figura 2.1.2), y además presentan un LUMO  $p_\pi$  ortogonal al plano del heterociclo.<sup>6a</sup> Los átomos de nitrógeno son electroattractores  $\sigma$  y electrodonadores  $\pi$  y estabilizan la estructura del carbeno por efecto inductivo negativo y mesómero (o conjugativo) positivo.<sup>2</sup> Como consecuencia de la combinación de estos dos efectos electrónicos, la diferencia de energía entre el HOMO ( $sp^2$ ) y el LUMO ( $p_\pi$ ) se hace más grande y esto conduce a una mayor estabilización del estado fundamental singlete.<sup>6a</sup>



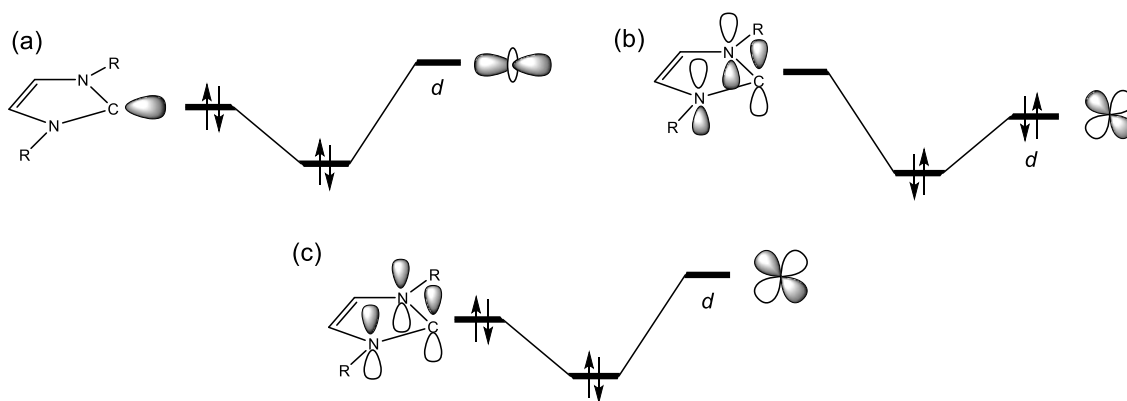
**Figura 2.1.2.** Representación de los efectos inductivo y mesómero en los NHCs.

Tanto los estudios teóricos como experimentales sugieren cierto carácter aromático parcial en los carbenos imidazol-2-ilidenos debido a la observación de cierta deslocalización electrónica cíclica.<sup>6c,13</sup> Aunque el carácter aromático observado en este tipo de NHCs es apreciablemente menor que en el benceno y en las sales de imidazolio, es suficientemente significativo.<sup>13</sup> En los carbenos imidazolin-2-ilidenos, esta aromaticidad no existe, pero también se ha encontrado que hay una destacada donación  $\pi$  desde los orbitales  $p$  de los átomos de nitrógeno vecinos al carbono carbénico que ayuda a estabilizar este tipo de carbenos.<sup>6c,14</sup> Esta importante donación  $\pi$  se deduce de las formas resonantes como las que se muestran para un imidazol-2-ilideno en la Figura 2.1.3.



**Figura 2.1.3.** Estructuras resonantes en NHC imidazol-2-ilidenos.

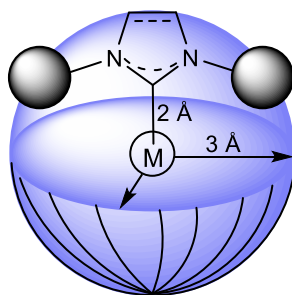
La estructura electrónica del estado fundamental de los NHCs proporciona una información valiosa para entender su reactividad. En contraposición con la electrofilia típica de los carbenos de Fischer, el par de electrones solitario que presentan los NHCs en el orbital  $sp^2$  hace que éstos sean nucleófilos (Figura 2.1.3), como los de Schrock, y puedan actuar como dadores  $\sigma$  fuertes.<sup>2,13</sup> La donación  $\sigma$  supone la contribución más importante al enlace metal-ligando NHC, pero estudios teóricos recientes realizados por autores como Radius,<sup>9</sup> Nolan,<sup>13</sup> y Jacobsen<sup>6c,15</sup> también han puesto de manifiesto que la contribución de las interacciones  $\pi$  en el enlace puede ser importante. En estas interacciones contribuyen tanto la retrodonación  $\pi$  del metal al carbeno como la donación  $\pi$  del ligando al metal (b y c en la Figura 2.1.4), cada una con un grado de participación que depende de la naturaleza del metal y de la situación electrónica del complejo metálico<sup>6b,9,15</sup> (*e.g.*, de la naturaleza de los otros ligandos presentes en el complejo). La donación  $\pi$  NHC $\rightarrow$ M es esencial para estabilizar complejos de metales electrodeficientes con una configuración  $d^0$ , mientras que los NHC actúan como aceptores  $\pi$  cuando se coordinan a metales ricos en electrones que pueden retrodonar densidad electrónica desde sus orbitales  $d$  llenos a los orbitales  $\pi$  vacíos y de baja energía del ligando.<sup>6b,6c,9,15</sup>



**Figura 2.1.4.** Representación de los orbitales moleculares involucrados en el enlace M–NHC. (a) Donación  $\sigma$ , (b) Retrodonación  $\pi$  M $\rightarrow$ NHC, (c) Donación  $\pi$  NHC $\rightarrow$ M.

Las propiedades electrónicas y estéricas de los NHCs pueden cuantificarse en base a parámetros como TEP (Parámetro Electrónico de Tolman) y  $\%V_{\text{bur}}$  (porcentaje de volumen enterrado), respectivamente.<sup>2,6b</sup> El TEP fue originalmente desarrollado para las fosfinas y evalúa la capacidad electrodonadora de un ligando mediante la medida de las frecuencias de vibración de tensión de los ligandos carbonilo de complejos modelo de metales de transición. Cuanto más electrodonador es el ligando de interés, más se enriquece electrónicamente el metal, lo que aumenta el grado de retrodonación  $\pi$  a los ligandos carbonilo y reduce, por tanto, su orden de enlace y su frecuencia de vibración de tensión.<sup>2</sup>

El  $\%V_{\text{bur}}$  de un NHC fue un concepto desarrollado por Nolan, Cavallo y colaboradores y se refiere al porcentaje de una esfera que está ocupada o “enterrada” por un ligando coordinado a un metal que está en el centro de la esfera.<sup>2,6b,16</sup> El volumen de la esfera representa el espacio alrededor del átomo metálico que debe ser compartido por los diferentes ligandos del complejo.<sup>6b,16</sup> Para calcular el  $\%V_{\text{bur}}$ , se fijan valores de 2 Å para la distancia de enlace M-NHC y en torno a 3 Å para el radio de la esfera (Figura 2.1.5). Además, se debe considerar la geometría del NHC, que puede determinarse mediante cálculos computacionales teóricos o con datos cristalográficos.<sup>6b,16,17</sup> A partir de ellos, se puede calcular fácilmente el  $\%V_{\text{bur}}$  usando la aplicación web “SambVca” que desarrollaron Cavallo y colaboradores.<sup>17</sup>



**Figura 2.1.5.** Representación esquemática de la esfera que se emplea para el cálculo del  $\%V_{\text{bur}}$ .

Este parámetro puede emplearse también para cuantificar las propiedades estéricas de otros ligandos que no sean NHC, incluso las de las fosfinas con las que

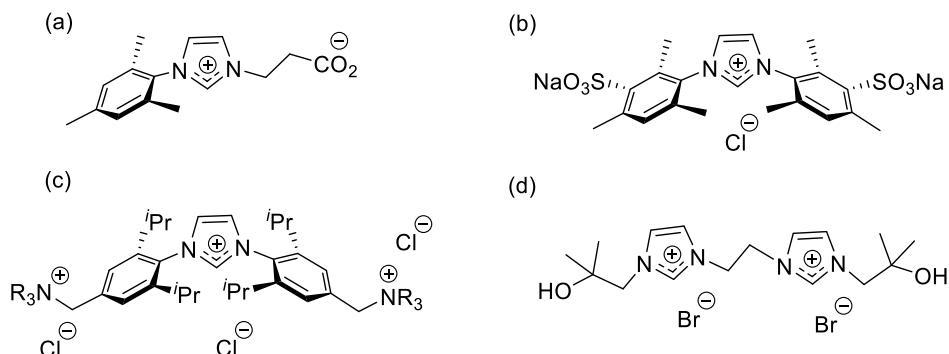
se suelen comparar.<sup>6b</sup> Cuanto mayor es el valor de  $\%V_{bur}$ , mayor es la influencia estérica del ligando sobre el metal.<sup>2,16</sup> Sin embargo, también presenta limitaciones, pues es un valor promedio que depende mucho de la naturaleza del ligando estudiado y de la geometría del compuesto al que está coordinado, con lo que resulta muy difícil comparar valores de  $\%V_{bur}$  de diferentes familias de complejos. Su valor para un ligando en concreto varía dependiendo de cuál sea el tipo de complejo considerado.<sup>6b</sup> Además, el  $\%V_{bur}$  no describe cómo se distribuye la ocupación de la esfera porque los ligandos NHC no tienen una estructura cónica uniforme, a diferencia de las fosfinas que se describen perfectamente por el ángulo cónico de Tolman. Recientemente se han comenzado a introducir mapas de contorno<sup>18</sup> o la excentricidad del volumen enterrado<sup>19</sup> como complementos al  $\%V_{bur}$ .

Los ligandos NHC se suelen preparar, principalmente, por desprotonación de las correspondientes sales de imidazolio precursoras. Los métodos generales de síntesis de estas sales precursoras,<sup>20</sup> de los ligandos NHCs libres y de sus complejos de metales de transición,<sup>6a,6b,8</sup> así como las rutas de descomposición<sup>6a,10</sup> más habituales de estos compuestos metálicos, han sido el objeto de diversas revisiones bibliográficas, muy completas. A continuación, nos centraremos en los métodos más empleados específicamente en la síntesis de los precursores de los NHC hidrofílicos, en concreto, con sustituyentes sulfonato, y de sus complejos organometálicos, que son más relevantes en el contexto del trabajo que se presenta en esta memoria.

### 2.1.2. Carbenos *N*-heterocíclicos hidrofílicos

Los precursores comunes de los complejos carbeno *N*-heterocíclico son sales de imidazolio (iónicas) que en muchos casos son solubles en agua. Sin embargo, la coordinación a los centros metálicos requiere la formación de los ligandos NHC neutros, con sustituyentes aromáticos o alifáticos que confieren hidrofobicidad al complejo.<sup>21b-23</sup> No obstante, se puede lograr su solubilidad en agua introduciendo grupos apropiados en la estructura del precursor del NHC. Estos grupos pueden ser iónicos (*e.g.*, carboxilato, amonio, sulfonato, etc.) o fuertemente polares pero neutros (*e.g.*, alcohol, éter, éster, amida; Figura 2.1.6).<sup>21,24</sup> En los antecedentes que siguen se

presentan los métodos habituales para preparar sales de azolio con sustituyentes sulfonato, que es el grupo más popular de este tipo debido a su inercia y poca o nula tendencia a coordinarse.



**Figura 2.1.6.** Ejemplos de sales de imidazolio hidrofílicas sustituidas con grupos iónicos ((a)-(c)) y no-iónicos (d).

### 2.1.2.1. Métodos de síntesis de las sales de imidazolio precursoras funcionalizadas con grupos sulfonato

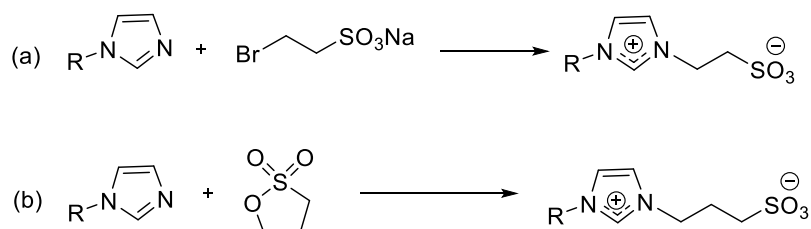
El grupo sulfonato es uno de los grupos iónicos más comunes, seguido de lejos por el carboxilato, en la síntesis de complejos NHC hidrofílicos. Entre sus principales ventajas cabe destacar su excelente solubilidad en agua, que se debe a su naturaleza iónica y, como se ha comentado, su comportamiento generalmente no coordinante.<sup>21b</sup>

Se pueden preparar dos tipos de sales de imidazolio sulfonadas dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes unidos a los nitrógenos del heterociclo: alquil o arilsulfonadas. Los primeros ejemplos de sales de imidazolio con sustituyentes alquilsulfonato fueron registrados en una patente presentada por Herrmann y colaboradores en 1995.<sup>25</sup>

#### 2.1.2.1.1. Síntesis de sales de imidazolio con sustituyentes alquilsulfonato

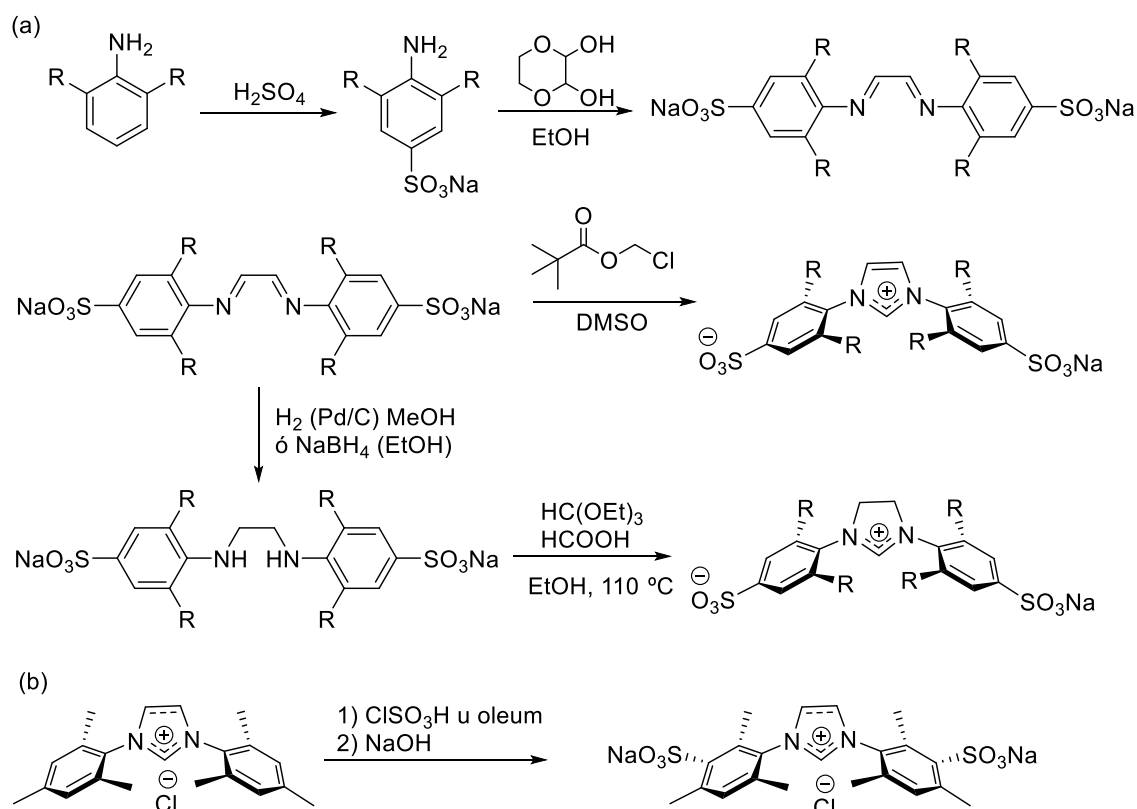
Para preparar este tipo de sales precursoras se han empleado los dos métodos generales recogidos en el Esquema 2.1.1, en los que se utilizan imidazoles como productos de partida.<sup>21a,25</sup> En el método a) se emplea 2-bromoetilsulfonato de sodio como agente *N*-alquilante, mientras que en el método b) se produce la sal deseada mediante la apertura de sulfonas, como 1,3-propanosulfona o 1,4-butanosulfona,

obteniéndose el compuesto zwitteriónico directamente libre de otras sales. Este segundo método con 1,3-propanosulfona se ha convertido en una ruta estándar para preparar sales alquilsulfonadas pues, además de permitir la síntesis de sales de imidazolio (Esquema 2.1.1), se puede emplear para producir sales de bis(imidazolio), de bis(triazolio) o bencimidazolio.<sup>21b</sup>



**Esquema 2.1.1.** Métodos de síntesis generales de sales de imidazolio sulfonadas. Con (a) 2-bromoetilsulfonato, (b) 1,3-propanosulfona.

### 2.1.2.1.2. Síntesis de sales de imidazolio simétricas con sustituyentes arilsulfonato



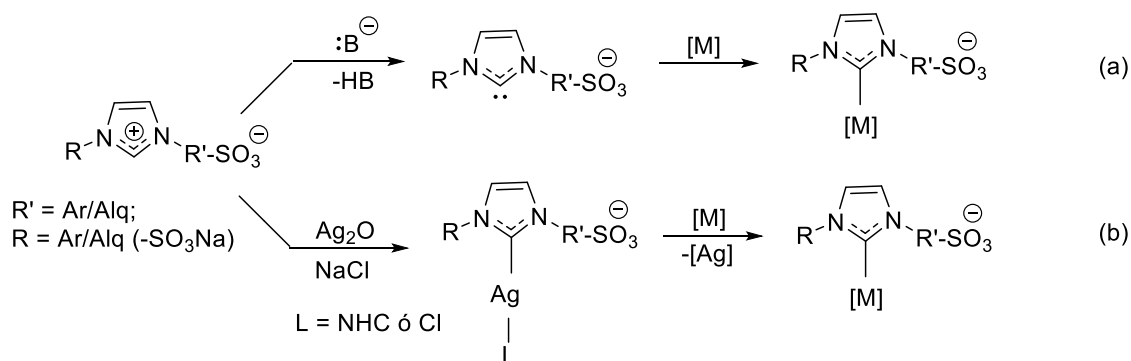
**Esquema 2.1.2.** Métodos de síntesis de sales de imidazolio sulfonadas  $N,N'$ -diarilsustituidas. (a) A partir de anilinas sulfonadas, (b) sulfonación de la sal de imidazolio previamente formada.



Los procedimientos habituales de preparación<sup>26-28</sup> de este tipo de compuestos (Esquema 2.1.2) implican realizar reacciones análogas a las que se emplean comúnmente en la síntesis de sales de imidazolio e imidazolinio no sulfonadas,<sup>29-31</sup> tales como reacciones de condensación entre aminas o anilinas y aldehídos (*e.g.*, glicoxal o su versión protegida, 1,4-dioxano-2,3-diol) para generar las correspondientes diiminas, que pueden reducirse a diaminas, y reacciones de ciclación. La principal diferencia en las síntesis de las sales de imidazolio aromáticas sulfonadas radica en la necesidad de sulfonar el anillo aromático, lo cual se puede realizar al inicio de la síntesis (método (a) del Esquema 2.1.2) o por sulfonación post-sintética de la sal de imidazolio preformada (método (b)).

### 2.1.2.2. Métodos de síntesis de complejos M-NHC sulfonados

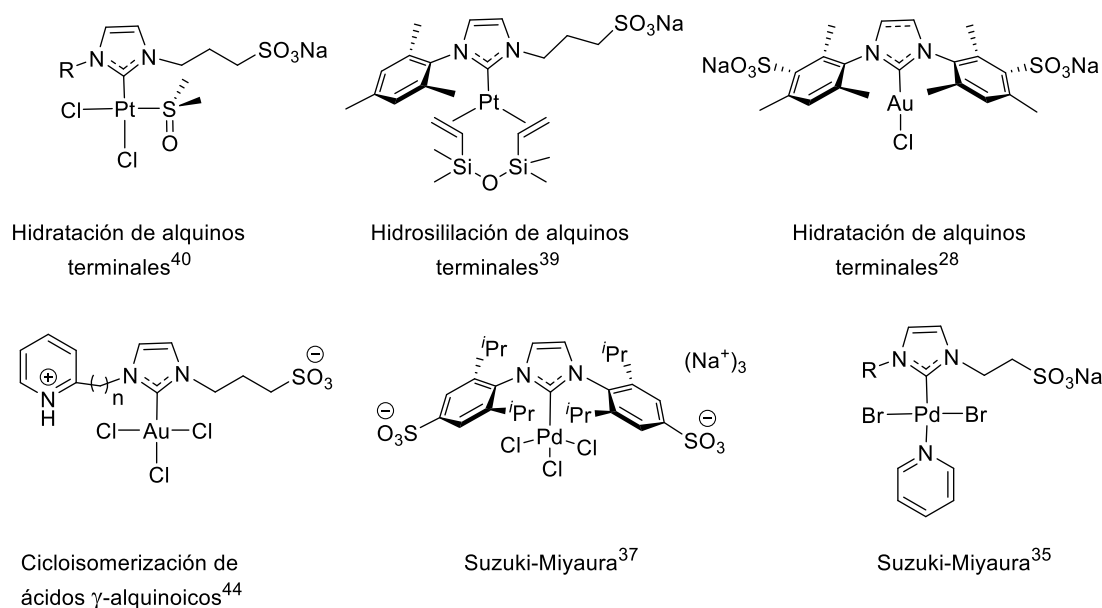
Los métodos más empleados de síntesis de los complejos M-NHC sulfonados también son similares a los descritos para los complejos lipofílicos NHC convencionales.<sup>6a,6b,8</sup> La correspondiente sal de imidazolio sulfonada se desprotona mediante el uso de una base fuerte (*e.g.*, KO<sup>t</sup>Bu; método (a) Esquema 2.1.3), o con un complejo metálico que ya presenta propiedades básicas (*e.g.*, Ag<sub>2</sub>O, Pd(OAc)<sub>2</sub>; método (b)). El complejo final se puede obtener por reacción del correspondiente NHC libre con un precursor metálico apropiado, o por transferencia del NHC desde un agente transmetalante, como los complejos de plata(I) mono y bis(NHC), al complejo metálico de interés.



**Esquema 2.1.3.** Rutas más comunes de síntesis de complejos M-NHC sulfonados. (a) Base fuerte/precursor metálico, (b) precursor metálico básico/transmetalación.

Estos procedimientos de síntesis han permitido preparar una gran variedad de complejos NHC hidrosolubles de distintos metales (Rh,<sup>32</sup> Ru,<sup>33</sup> Pd,<sup>27,34-38</sup> Pt,<sup>39-41</sup>

Ag,<sup>28,40,42</sup> Au,<sup>28,43,44</sup> etc.), que además se han estudiado en reacciones catalíticas como las que se indican en los ejemplos de la Figura 2.1.7.



**Figura 2.1.7.** Ejemplos de complejos M-NHC sulfonados de Pt, Pd y Au usados en distintas reacciones de catálisis y descritos en la bibliografía.

### 2.1.3. Hidrosililación de alquinos

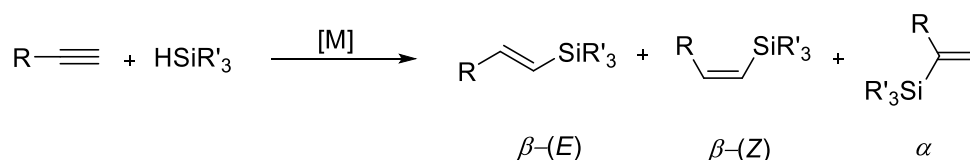
La hidrosililación de alquinos es la reacción de adición de hidruros de silicio orgánicos e inorgánicos al enlace triple C-C de estos compuestos para dar lugar a alquensilanos. En la actualidad, esta reacción constituye la forma más directa y de mayor economía atómica para preparar este tipo de compuestos, que posteriormente se emplean como bloques de construcción en síntesis orgánica o de polímeros.<sup>6b,45</sup> Los productos de hidrosililación insaturados son fáciles de manejar, baratos, presentan toxicidad mínima y son compatibles con un gran número de transformaciones orgánicas, con lo que son particularmente útiles como material de partida en otras transformaciones como la oxidación, la sustitución electrófila, el acoplamiento cruzado de Hiyama catalizado por paladio, etc., transformando el grupo sililo en otros grupos funcionales de interés.<sup>45</sup>

Aunque las reacciones de hidrosililación a enlaces múltiples están favorecidas termodinámicamente, necesitan ser catalizadas para ser realmente operativas,

encontrándose que los procesos más eficientes son aquellos en los que se emplean catalizadores de metales de transición en fase homogénea.<sup>6b</sup>

### 2.1.3.1. Hidrosililación de alquinos terminales catalizada por complejos de metales de transición

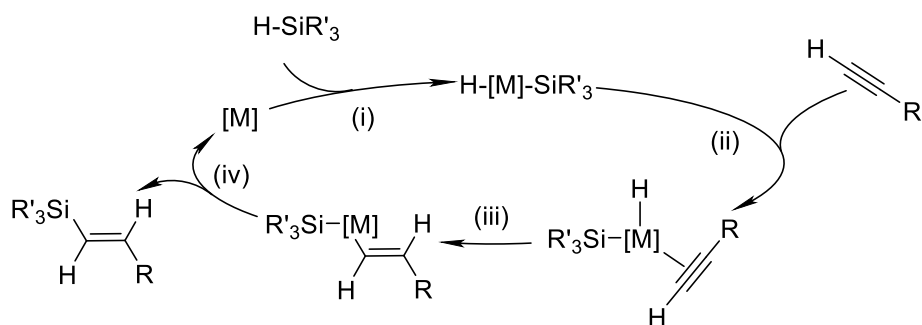
Los complejos de metales de transición juegan un papel importante en la reacción de hidrosililación de alquinos pero su uso extenso se ha visto limitado debido a las dificultades existentes para obtener regio- y estereoisómeros definidos de los alquenilsilanos.<sup>45</sup> Partiendo de alquinos terminales, el producto de la hidrosililación se puede obtener en forma de tres isómeros:  $\beta$ -(E),  $\beta$ -(Z) y  $\alpha$  (Esquema 2.1.4).<sup>45</sup>



**Esquema 2.1.4.** Reacción de hidrosililación de alquinos terminales.

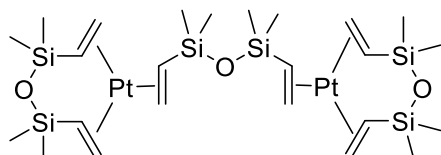
El isómero  $\beta$ -(E) es el más estable termodinámicamente y habitualmente el producto mayoritario, mientras que los vinilsilanos  $\alpha$ , resultantes de la adición Markovnikov, suelen obtenerse con rendimientos muy bajos y rara vez de forma selectiva. La regioselectividad de este proceso depende de varios factores, tales como la naturaleza del catalizador, la naturaleza de los sustituyentes del alquino y del silano y las condiciones de reacción (disolvente, temperatura, carga de catalizador e, incluso, la secuencia de adición de los reactivos).<sup>45</sup>

La formación de los tres productos de hidrosililación anteriormente mencionados se ha explicado mediante varias propuestas mecanísticas. El mecanismo Chalk-Harrod se propuso para explicar la formación de vinilsilanos  $\beta$ -(E) (Esquema 2.1.5) y consiste en: (i) la adición oxidante del silano, (ii) coordinación del alquino seguida de (iii) inserción migratoria 1,2 del alquino en el enlace M-H y, finalmente, (iv) la eliminación reductora para obtener el vinilsilano  $\beta$ -(E) y recuperación de la especie activa.<sup>45</sup>



**Esquema 2.1.5.** Mecanismo de Chalk-Harrod para la hidrosililación de alquinos terminales.

El platino es uno de los metales que más se han estudiado en la reacción de hidrosililación, debido a su gran habilidad para activar e insertarse en el enlace Si-H, que es bastante fuerte (75-100 kcal/mol), y producir complejos platinohidrurosililo relativamente estables.<sup>6b</sup> Los catalizadores más convencionales de platino usados en la hidrosililación son el catalizador de Speier ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  en  $\text{PrOH}$  al 1-10%, descrito en 1957 por Speier y colaboradores) y el catalizador de Karstedt ( $\text{Pt}_2(\text{dvtms})_3$ ;  $\text{dvtms}$  = 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano; Figura 2.1.8), ambos con altos valores de TON (“Turnover Number”: moles de producto obtenido, o de sustrato convertido, por mol usado de catalizador).<sup>45</sup>

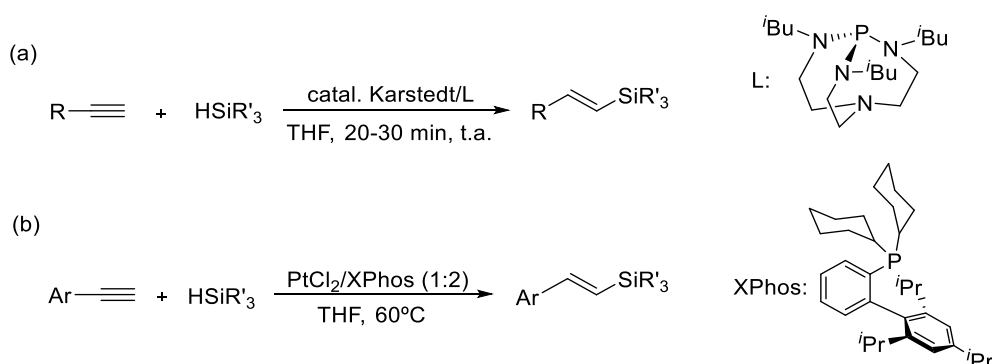


**Figura 2.1.8.** Estructura del catalizador de Karstedt.

Karstedt describió la preparación de su catalizador en 1973, que consiste en la reacción del ácido hexacloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) con  $\text{dvtms}$ .<sup>6b,45</sup> Aunque la estructura de este catalizador no estuvo clara durante varios años, su popularidad creció por el menor periodo de inducción y la mayor actividad que muestra en comparación con el catalizador de Speier, de modo que el catalizador de Karstedt se fue utilizando cada vez más tanto en aplicaciones industriales como en usos académicos. Conviene precisar que ninguno es muy selectivo y el de Karstedt presenta otras desventajas tales como la formación de coloides de platino, que pueden contaminar el producto

final, o su baja tolerancia hacia grupos funcionales que sean sensibles a ácidos de Lewis.<sup>6b,45</sup>

En la búsqueda de sistemas más selectivos, se han producido notables avances con derivados del catalizador de Karstedt combinado, por ejemplo, con ligandos fosfano<sup>46a</sup> o derivados fosfatranos<sup>46b</sup> (Figura 2.1.9.a), con los que se alcanzan buenas conversiones (63-96%) y se favorece la formación del isómero  $\beta$ -(*E*) hasta en un 99%. Sin embargo, este tipo de ligandos presenta distintas desventajas, como por ejemplo que los fosfanos son sensibles al aire y tóxicos y que el alcance de las reacciones, cuando se utilizan fosfatranos, es limitado debido a la escasa utilidad práctica de los silanos empleados; además, con ambos sistemas se deben utilizar cargas de catalizador elevadas (1-10%).



**Figura 2.1.9.** Ligando (a) fosfatrano (b) XPhos.

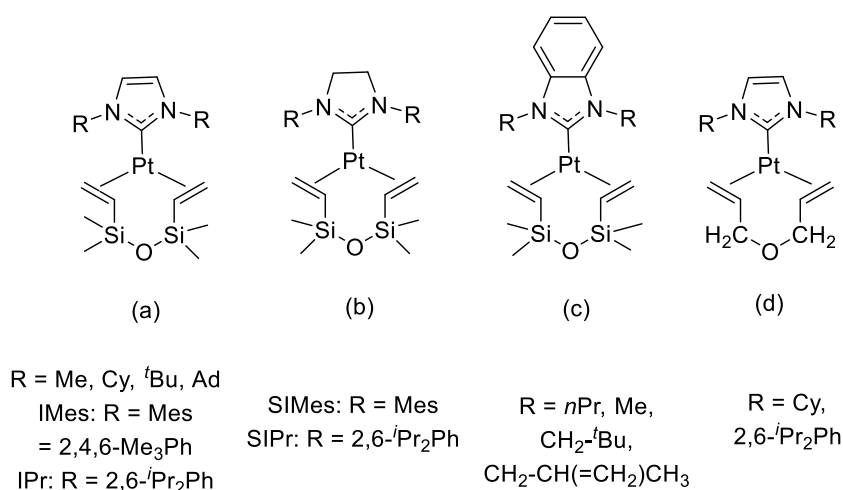
Otro sistema de platino interesante, aunque precisa de una carga metálica elevada (5 mol%), es el formado por  $PtCl_2$  y XPhos (Figura 2.1.9.b),<sup>47</sup> una arildiciclohexilfosfina voluminosa y estable al aire, que permite obtener una regioselectividad alta hacia el isómero  $\beta$ -(*E*) en la hidrosililación, con elevados rendimientos (67-98%), de arilalquinos terminales funcionalizados con agentes alquil- o alcoxisilanos.

La regioselectividad de la reacción de hidrosililación puede modificarse utilizando catalizadores de otros metales. Mientras que la mayor selectividad hacia los  $\beta$ -(*E*)-vinilsilanos se obtiene con compuestos de platino, el uso de complejos de rodio, iridio y rutenio permite obtener, en general, el isómero  $\beta$ -(*Z*) con elevada selectividad (>90%).<sup>45</sup>

La hidrosililación de alquinos terminales ha sido estudiada por Markó y colaboradores en disolventes orgánicos, o sin disolventes, empleando complejos [Pt(0)(1,6-diolefina)(NHC)].<sup>48-50</sup> Por la analogía estructural con los compuestos sulfonados presentados en este capítulo, su actividad catalítica se tratará en el siguiente apartado (2.1.3.2), junto con un breve resumen sobre su síntesis y características.

### 2.1.3.2. Complejos [Pt(0)(1,6-dieno)(NHC)]

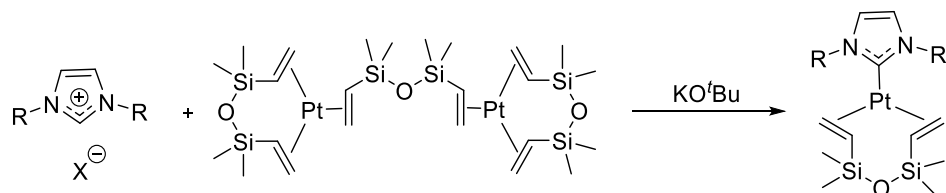
Los primeros complejos de fórmula [Pt(0)( $\eta^2,\eta^2$ -1,6-dieno)(NHC)]<sup>48,51,52</sup> fueron preparados por Markó y colaboradores y derivan de imidazol-2-ilidenos, bencimidazol-2-ilidenos e imidazolin-2-ilidenos (Figura 2.1.10). En su mayoría, contienen el ligando dtvms, que presenta efecto quelato y una fuerte afinidad por metales de los últimos grupos de transición en bajo estado de oxidación.



**Figura 2.1.10.** Compuestos [Pt(0)(1,6-dieno)(NHC)] preparados por Markó. (a) Imidazol-2-ilidenos, (b) Imidazolin-2-ilidenos y (c) Bencimidazol-2-ilidenos con dtvms, (d) Imidazol-2-ilidenos con AE.

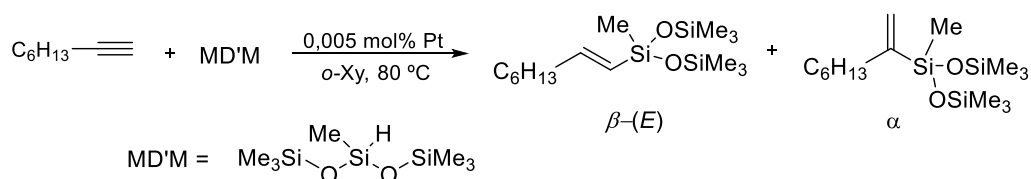
La síntesis general de los compuestos imidazólicos con un ligando dtvms (Esquema 2.1.6) se realiza formando primero una suspensión bajo argón de la sal de imidazolio correspondiente con el catalizador de Karstedt en tolueno, para posteriormente añadir la base (KO<sup>t</sup>Bu) a 0 °C y agitar la mezcla a temperatura ambiente el tiempo necesario para completar la reacción en cada caso.<sup>51</sup> Estos

complejos con el ligando dvtms son estables frente al oxígeno y a la humedad, tanto en estado sólido como en disolución y pueden conservarse durante largos periodos de tiempo protegidos de la luz.<sup>51,53,54</sup>



**Esquema 2.1.6.** Síntesis de los derivados dvtms a partir de sales de imidazolio.

La actividad catalítica de estos complejos se ha ensayado en reacciones de hidrosililación de alquenos<sup>51,53-55</sup> y de alquinos terminales,<sup>48-50</sup> como el 1-octino y el fenilacetileno, y con diversos silanos, como el bis(trimetilsililoxi)-metilsilano (MD'M; Esquema 2.1.7).<sup>49</sup>



**Esquema 2.1.7.** Reacción modelo de hidrosililación de 1-octino.

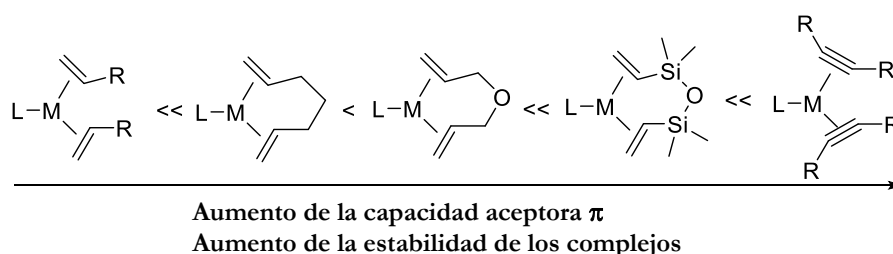
**Tabla 2.1.1.** Comparación de [Pt(dvtms)(IPr)] y [Pt(AE)(IPr)] en la hidrosililación de 1-octino con MD'M, sin disolvente.<sup>48</sup>

Catalizador	mol%	T (°C)	t (min)	$\beta(E)/\alpha$	Rto (%)
[Pt(dvtms)(IPr)]	0,1	25	720	–	<5
[Pt(dvtms)(IPr)]	0,1	60	720	10/1	60
[Pt(AE)(IPr)]	0,1	25	80	100/1	95
[Pt(AE)(IPr)]	0,1	60	5	200/1	97
[Pt(AE)(IPr)]	0,05	60	10	100/1	98

Con el complejo [Pt(dvtms)(IPr)] (IPr = bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno) se han obtenido conversiones cuantitativas, en tiempos largos de reacción (6 h) y a temperaturas relativamente altas (80 °C).<sup>49</sup> Markó y colaboradores mejoraron la actividad y selectividad de la reacción, además de disminuir los periodos de inducción, sustituyendo el dvtms por una olefina más lábil como es el dialil éter

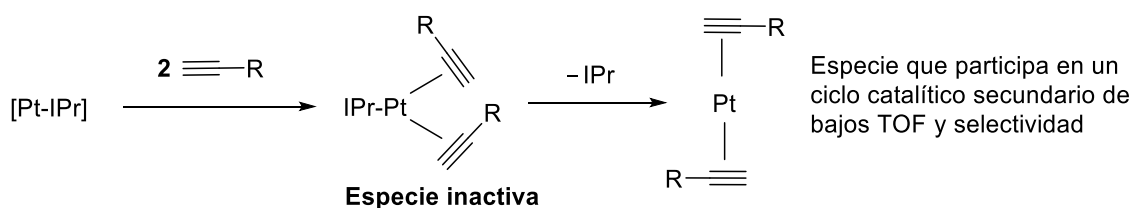
(AE) y utilizando el compuesto análogo [Pt(AE)(IPr)], que fue sintetizado mediante una ruta similar, empleando  $\text{Pt}_2(\text{AE})_3$  como precursor metálico (Tabla 2.1.1).<sup>48,50</sup>

Los autores señalan que la mayor actividad del complejo que tiene el AE en lugar de dtvms podría explicarse por su mayor facilidad para formar la especie activa, puesto que la diolefina AE es un ligando aceptor  $\pi$  más débil que el dtvms, lo que hace que sea más lábil. La fuerte coordinación del dtvms al Pt se atribuye a que los grupos sililo aumentan la acidez  $\pi$  de los dobles enlaces del ligando, lo que fortalece la retrodonación desde el platino.<sup>6b</sup> La escala de estabilidad termodinámica de los complejos  $[\text{M}(0)(\eta^2,\eta^2\text{-1,6-dieno})(\text{L})]$  en función de la capacidad aceptor  $\pi$  del ligando insaturado se representa en la Figura 2.1.11.<sup>52,56</sup>



**Figura 2.1.11.** Escala de estabilidad de los complejos  $[\text{M}(0)(\text{dieno})(\text{NHC})]$  y de la capacidad aceptor  $\pi$  de distintos alquenos y alquinos.

Markó y colaboradores sugieren que la hidrosililación de alquinos terminales con el complejo [Pt(AE)(IPr)] sigue el mecanismo propuesto de Chalk-Harrod (Esquema 2.1.5), pero además proponen un mecanismo para explicar la desactivación del complejo (Figura 2.1.12).<sup>48,49</sup>



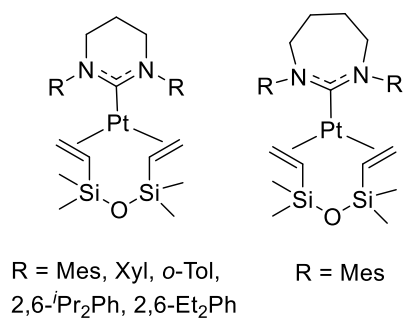
**Figura 2.1.12.** Desactivación propuesta para el complejo [Pt(AE)(IPr)].

La desactivación del catalizador puede producirse por la coordinación de dos moléculas de alquino, formándose una especie inactiva que, posteriormente, puede perder el ligando NHC para generar una especie menos activa y poco selectiva. Este



ciclo catalítico secundario se ve favorecido cuando se emplean alquinos fuertemente coordinantes.<sup>48</sup>

Relacionado con estos trabajos, Cavell y colaboradores publicaron en 2011 la síntesis de los primeros complejos  $[\text{Pt}(0)(\text{dvtms})(\text{NHC})]$  con NHCs de ciclo expandido con 6 y 7 eslabones (Figura 2.1.13).<sup>57</sup>



**Figura 2.1.13.** Estructuras generales de los compuestos  $[\text{Pt}(\text{dvtms})(\text{NHC})]$  de ciclo expandido.

Todos estos complejos presentan el ligando dvtms como diolefina y también se preparan siguiendo el protocolo descrito por Markó y colaboradores.<sup>51,57</sup> Estos compuestos de NHC expandido presentan una alta estabilidad en condiciones aeróbicas, tanto en estado sólido como en disolución, mostrando un comportamiento similar al de los derivados imidazol-2-ilidenos de Markó.<sup>57</sup>

La actividad de estos compuestos de ciclo expandido también se estudió en la reacción de hidrosililación de alquinos terminales, tomando como modelo la reacción de 1-octino con varios silanos (trietilsilano, MD<sup>3</sup>M), donde se obtuvieron altas conversiones y selectividades hacia el isómero  $\beta$ -(*E*).<sup>57</sup>

### 2.1.3.3. Hidrosililación de alquinos terminales en agua

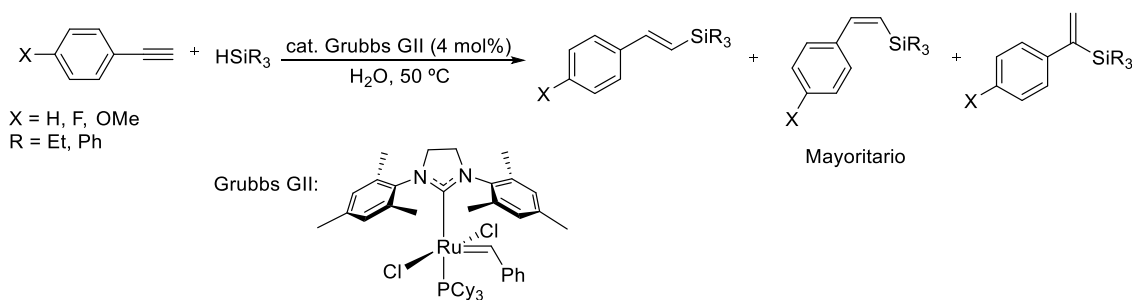
En la actualidad, hay pocos ejemplos de sistemas que se hayan utilizado para catalizar la reacción de hidrosililación de alquinos terminales en agua.

Li y colaboradores<sup>58</sup> describieron en 2003 un método para realizar la hidrosililación estereoselectiva de alquinos con trietilsilano en agua, en un trabajo en el que se ensayan catalizadores de platino como el de Speier y Karstedt, de rodio y

rutenio. El sistema catalítico más eficaz, dando lugar a conversiones y selectividades cuantitativas, fue el formado por el catalizador de Karstedt y el ligando bis(difenilfosfinometileno)butilamina. La reacción se estudió con alquinos terminales aromáticos y alifáticos, con muy buenos resultados.

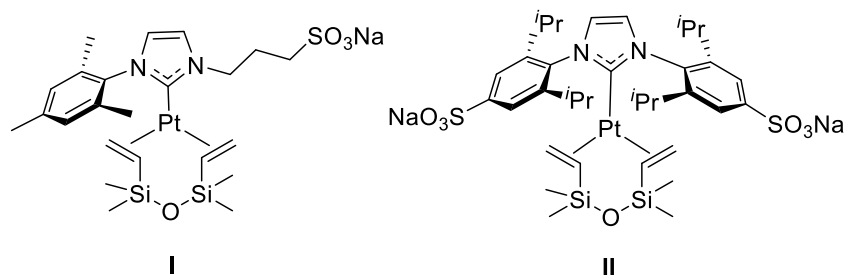
### 2.1.3.3.1. Hidrosililación de alquinos en agua en presencia de NHCs

Varma y colaboradores publicaron en 2008 el uso de un catalizador convencional de Grubbs de segunda generación en la reacción de hidrosililación de alquinos terminales en un medio acuoso, en un ejemplo que podría considerarse el primero en el que se emplean los ligandos NHC en este tipo de reacciones (Esquema 2.1.8).<sup>59</sup> Estudiaron la actividad y selectividad de este sistema en la hidrosililación de alquinos terminales aromáticos y obtuvieron buenas conversiones y selectividades, en este caso hacia el isómero  $\beta$ -(Z). La falta de homogeneidad en la mezcla de reacción no impidió tener altas conversiones.



**Esquema 2.1.8.** Hidrosililación de alquinos terminales en agua usando el catalizador de Grubbs de 2<sup>a</sup> generación.

El precedente en la hidrosililación de alquinos terminales en agua más relevante para el presente capítulo de esta tesis doctoral es el publicado por nuestro grupo de investigación en 2012, con el uso de los primeros complejos NHC-imidazol-2-ilideno de platino(0) hidrosolubles (Figura 2.1.14). Estos compuestos se emplearon como precatalizadores en la reacción de hidrosililación de alquinos tales como fenilacetileno, 1-octino y trimetilsililacetileno, usando trietilsilano como agente sililante, una temperatura muy suave (30 °C) y cargas de 0,1 y 0,5 mol% de [Pt].<sup>39</sup>



**Figura 2.1.14.** Estructuras de los primeros complejos  $[Pt(0)(\eta^2, \eta^2-1,6\text{-dieno})(\text{NHC})]$  hidrosolubles.

El compuesto **I** mostró una mayor actividad y selectividad hacia el isómero  $\beta(E)$  en el caso del fenilacetileno. Con los demás sustratos ensayados, los dos compuestos mostraron regioselectividades similares (Tabla 2.1.2). En el estudio, además, se comprobó mediante TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión) la ausencia de Pt coloidal en las fases acuosas analizadas al final de la reacción.

**Tabla 2.1.2.** Ejemplos de la actividad y selectividad de los complejos **I** y **II**.

Sustrato	Catalizador (mol%)	$\beta(E)/\alpha$	Conv (%)	Rto (%)
PhC $\equiv$ CH	<b>I</b> (0,1)	90/10	100	97
	<b>II</b> (0,1)	60/40	71	67
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -C $\equiv$ CH	<b>I</b> (0,5)	93/7	100	94
	<b>II</b> (0,5)	88/12	80	75
Me <sub>3</sub> Si-C $\equiv$ CH	<b>I</b> (0,1)	64/36	100	90
	<b>II</b> (0,1)	60/40	100	92

Estos catalizadores se reciclaron en 8-9 ciclos consecutivos sin pérdida apreciable de la actividad (conversiones  $\approx 100\%$ ), usando en un ensayo trimetilsililacetileno como alquino de partida y una carga de catalizador del 0,5 mol% de [Pt]. En las mismas condiciones, la hidrosililación de fenilacetileno alcanzó conversiones  $>95\%$  sólo durante dos ciclos.<sup>39</sup>

## 2.2. Discusión de resultados

Con la idea de estudiar la influencia de la sustitución de los ligandos coordinados al platino en la reacción de hidrosililación catalítica de alquinos terminales en fase acuosa, nos propusimos sintetizar una serie de complejos de fórmula [Pt(0)( $\eta^2,\eta^2$ -1,6-dieno)(NHC)] hidrosolubles y que contuvieran distintos ligandos carbeno y el ligando 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano (dvtms) o dialil éter (AE) como dieno. Para ello, se han sintetizado las sales de imidazolio e imidazolinio representadas en la Figura 2.2.1, siguiendo los métodos descritos por Plenio (sal **1**),<sup>26</sup> Joó (sales **2** y **3**)<sup>28</sup> y Ohno (sal **4**).<sup>60</sup>

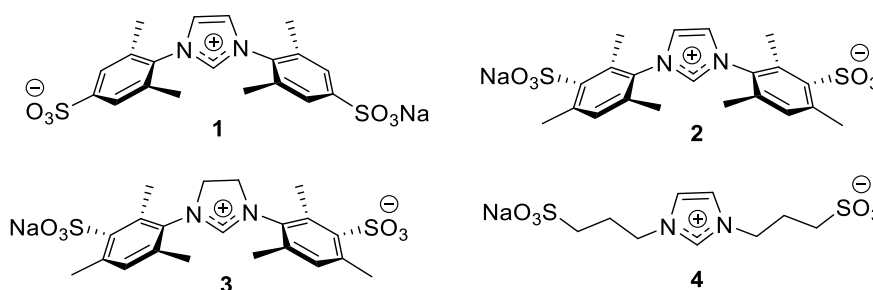


Figura 2.2.1. Sales de imidazolio empleadas en la síntesis de los complejos descritos en el presente capítulo.

### 2.2.1. Síntesis y caracterización de complejos [Pt(0)( $\eta^2,\eta^2$ -1,6-dieno)(NHC)] hidrosolubles

#### 2.2.1.1. Síntesis y caracterización de complejos [Pt(0)(dvtms)(NHC)] hidrosolubles

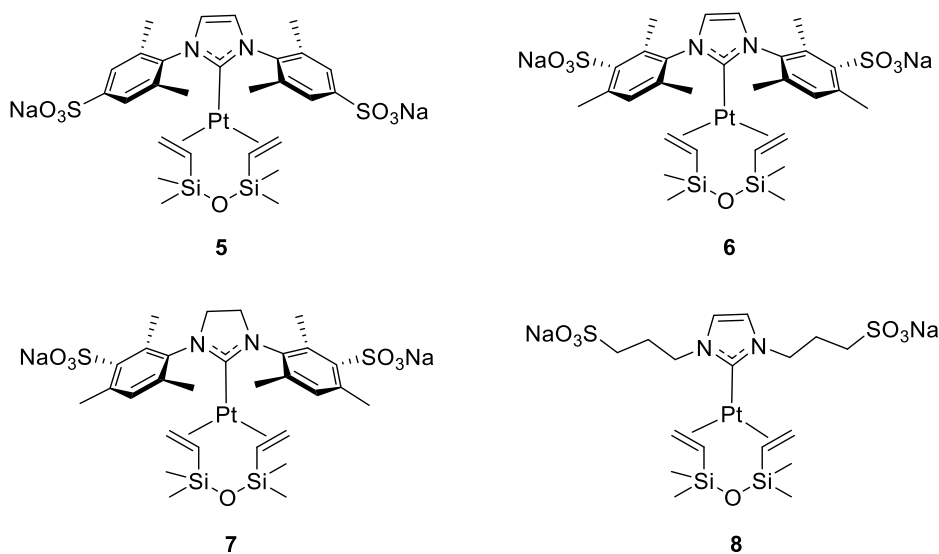
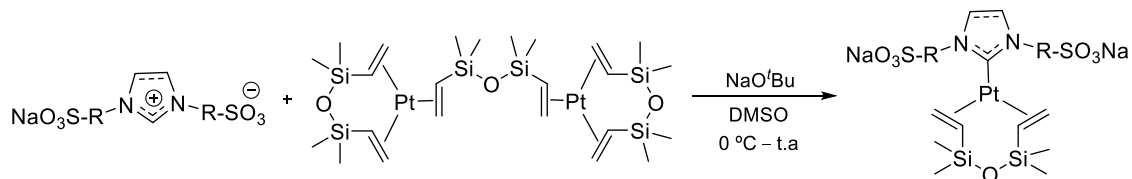


Figura 2.2.2. Complejos dvtms preparados.

Los complejos de platino(0) **5-8** (Figura 2.2.2) se han preparado modificando el procedimiento de Markó<sup>51</sup> y de modo análogo a la síntesis de **I** y **II** (Figura 2.1.14).<sup>39</sup>

La síntesis se lleva a cabo bajo atmósfera inerte de argón e implica la desprotonación *in situ* de las correspondientes sales de imidazoli(ni)o **1-4** (Figura 2.2.1) con *tert*-butóxido de sodio (NaO<sup>t</sup>Bu), en DMSO y en presencia del complejo de Karstedt (Esquema 2.2.1).



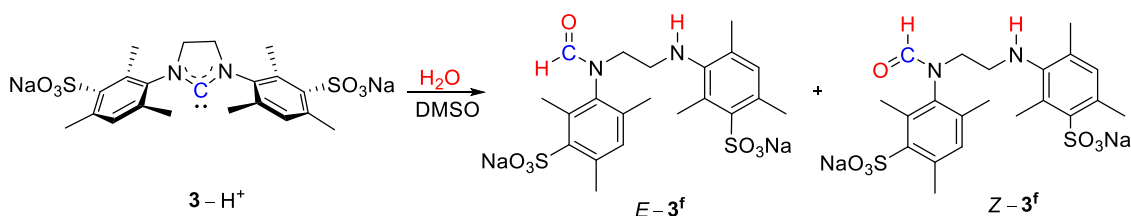
**Esquema 2.2.1.** Ruta sintética general de los complejos [Pt(dvtms)(NHC)] sulfonados.

La reacción se puede monitorizar por RMN <sup>1</sup>H, en DMSO-*d*<sub>6</sub>, siguiendo la desaparición del protón en C2 de la sal de imidazol(in)io. Una vez completa, se filtra la mezcla sobre un lecho de celite bajo atmósfera inerte para eliminar posibles agregados de platino(0) que pudieran quedar en suspensión. El filtrado resultante se concentra a vacío parcialmente y se añade lentamente sobre THF seco y agitando vigorosamente para facilitar la precipitación de los compuestos **5-8**. La adición lenta se realiza para evitar la formación de precipitados aceitosos. Los complejos **5** y **6** se obtienen con rendimientos estimados como cuantitativos, aunque presentan cantidades residuales de DMSO y THF que persisten tras calentar los sólidos a vacío a 60 °C (6 h). Estos disolventes residuales también se observan en el complejo **7**, pero su secado en estado sólido a vacío, a 60 °C y durante 3-6 h, conlleva una descomposición parcial del mismo, que se manifiesta con la aparición de negro de platino y dvtms libre (evidenciado por <sup>1</sup>H-RMN en D<sub>2</sub>O). El complejo **8** se obtiene con un 54% de rendimiento, aunque también presenta THF que no se pudo eliminar por calentamiento a vacío.

La purificación de este tipo de compuestos suele ser complicada debido a su naturaleza higroscópica o su tendencia general a atrapar disolventes polares que solvatan firmemente los grupos iónicos. Además, su solubilidad en dichos disolventes condiciona que sea difícil separarlos de sales y otros compuestos

inorgánicos hidrofílicos contaminantes (*i.e.*, haluros de metales alcalinos y bases alcalinas, a menudo implicados en su preparación). Sin embargo, la diálisis de disoluciones acuosas de **5**, **6** y **8** ha permitido eliminar los disolventes atrapados y aislar los productos en forma de hidratos como sólidos de color naranja (**5**), amarillo (**6**) y marrón anaranjado (**8**) con un rendimiento global moderado (43-70%).

La síntesis y la purificación del complejo **7** ha sido más problemática debido a la ya señalada inestabilidad térmica que muestra este compuesto y a que el correspondiente carbeno libre se hidroliza con facilidad. Tras la formación de **7**, este complejo precipita de mezclas DMSO/THF con cantidades significativas ( $\geq 50$  mol%, con respecto a la sal inicial **3**) de la formamida **3<sup>f</sup>** (Esquema 2.2.2). Dicha formamida se genera, en forma de dos isómeros, por hidrólisis del NHC no coordinado y preparado *in situ* (Esquema 2.2.2). Los procesos de diálisis que se han llevado a cabo para esta mezcla no han permitido separar el subproducto **3<sup>f</sup>** del compuesto objetivo **7**. Sin embargo, sí se ha podido purificar el complejo **7** mediante cromatografía de filtración en gel usando Sephadex® G10 como fase estacionaria y agua como el único eluyente, obteniéndose en forma de hidrato como un sólido amarillo analíticamente puro, aunque con bajo rendimiento (18%).



**Esquema 2.2.2.** Formación de la formamida **3<sup>f</sup>** por hidrólisis con apertura de anillo del NHC obtenido a partir de la sal **3**.

A diferencia de los imidazol-2-ilidenos, que están estabilizados aromáticamente, los NHC saturados de 5 miembros experimentan una hidrólisis con apertura de ciclo de forma casi instantánea en disolventes polares apróticos que contienen trazas de humedad,<sup>61</sup> mientras que la hidrólisis de los imidazol-2-ilidenos sólo suele ser apreciable tras unos días y tarda meses en completarse. Los estudios realizados por Nyulászi y colaboradores demostraron que esta hidrólisis está favorecida en presencia de cantidades más pequeñas de agua porque la basicidad del anión

hidróxido aumenta con una solvatación más pobre.<sup>62</sup> Todos los intentos realizados cuidadosamente para secar totalmente el DMSO y prevenir así la formación de **3<sup>f</sup>** fueron infructuosos, probablemente por la naturaleza altamente higroscópica de este disolvente y por el efecto contraproducente que deriva de tener una concentración más baja de agua.

Con el objetivo de confirmar inequívocamente la formación e identidad de la formamida **3<sup>f</sup>**, se llevó a cabo un experimento control en las mismas condiciones de reacción usadas en la preparación de **7**, pero en ausencia de  $[\text{Pt}_2(\text{dvtms})_3]$  (catalizador de Karstedt). En efecto, la reacción de la sal de imidazolinio **3** con NaO*t*Bu en DMSO (recién destilado sobre  $\text{CaH}_2$ ) durante 30 min, a temperatura ambiente y bajo argón, generó la formamida **3<sup>f</sup>** de manera cuantitativa. El producto de esta reacción se obtuvo como una mezcla de isómeros *E* y *Z*, lo que se atribuye a la existencia de una barrera de rotación alrededor del enlace N-CHO. La mezcla de isómeros *E/Z* presenta una composición de 60/40%, similar a la observada cuando se forma como subproducto en la síntesis de **7** (65/35%), lo que indica que la repulsión estérica entre los sustituyentes más voluminosos alrededor de ese enlace favorece ligeramente la conformación *E* de **3<sup>f</sup>**.

Los compuestos **5-8** son solubles en agua (>50 g/L), metanol y DMSO e insolubles en THF, acetona o dietil éter. En estado sólido, han demostrado ser higroscópicos y estables al aire a temperatura ambiente y pueden conservarse durante un tiempo prolongado cuando se mantienen protegidos de la luz. Las disoluciones de **6** en  $\text{D}_2\text{O}$  permanecen prácticamente inalteradas a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo indefinido (durante, al menos, 5 meses) en presencia de aire, aunque en el caso de **7** y **8** se llegan a observar evidencias de cierta descomposición. La resistencia a la descomposición del complejo **7** disuelto en  $\text{D}_2\text{O}$  es destacable considerando la mencionada falta de estabilidad hidrolítica del carbeno libre **3**, que se hidroliza inmediatamente.

Los espectros de RMN para los complejos **5-8** muestran las características descritas por Markó y colaboradores para complejos análogos no sulfonados,<sup>48,51,52</sup> y corroboran el modo de coordinación  $\eta^2, \eta^2$  del ligando quelato. Por ejemplo, la

conformación de pseudo-silla del dvtms en disolución da lugar a dos resonancias distintas para los protones de los fragmentos SiCH<sub>3</sub>, que corresponden a los protones de los metilos en posición pseudo-ecuatorial (aprox. a  $\delta$  0,0 para **5-7** y a  $\delta$  0,2 para **8**) y en posición pseudo-axial, apuntando hacia los sustituyentes del NHC (aprox. a  $\delta$  -0,9 para **5-7** y a  $\delta$  -0,3 para **8**; ver ejemplos en Figuras 2.2.3 y 2.2.4). Lo anterior indica la ausencia de un intercambio conformacional rápido silla-silla en la escala de tiempos de RMN y una destacable rigidez del metalacilo en disolución. La coordinación del alqueno al metal también se ha confirmado por la observación, en los complejos **5** y **8**, de satélites de <sup>195</sup>Pt en las resonancias de los núcleos de los grupos CH=CH<sub>2</sub> ( $^2J_{\text{Pt-H}} \approx 50\text{-}60$  Hz para los complejos **5** y **8**). El carbono carbénico resuena a  $\delta$  180-182 para los complejos NHC insaturados **5**, **6** y **8** y a  $\delta$  211 para el compuesto imidazolin-2-ilideno **7**, en consonancia con los datos de la bibliografía y que apuntan a las propiedades electrodonadoras más fuertes del ligando saturado.<sup>51</sup>

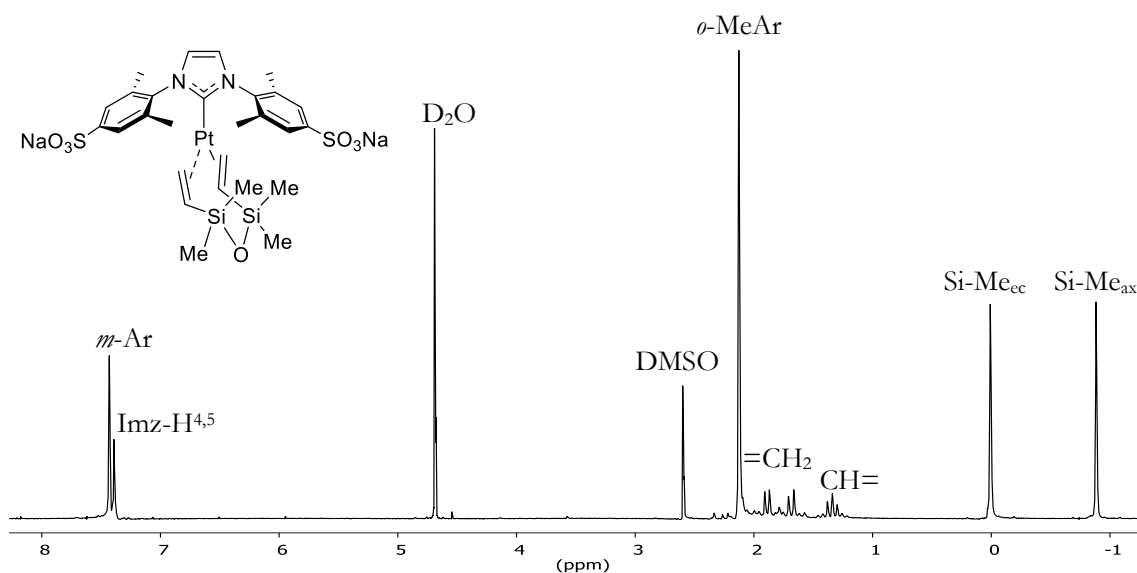
Markó ha utilizado los espectros de RMN-<sup>195</sup>Pt de este tipo de complejos para evaluar el entorno electrónico del centro de platino. La resonancia de <sup>195</sup>Pt para los complejos **5-8** aparece alrededor de -5350 ppm (Tabla 2.2.1), de acuerdo con la presencia de platino en estado de oxidación cero. Los desplazamientos químicos de <sup>195</sup>Pt en estos complejos se ven afectados por dos factores: la capacidad dadora  $\sigma$  del ligando NHC al Pt y la retrodonación  $\pi$  desde el Pt a los orbitales  $\pi^*$  del NHC y de la diolefina.<sup>51</sup> La capacidad aceptora  $\pi$  del ligando dvtms impide que se puedan extraer conclusiones sobre el grado de retrodonación  $\pi$  en el enlace Pt-NHC.<sup>63</sup> Sin embargo, en esta serie de complejos en que el ligando diolefina (dvtms) se mantiene constante, los valores de  $\delta$  del <sup>195</sup>Pt sí proporcionan información sobre la capacidad dadora  $\sigma$  de los NHCs. Cuanto más electrodonador sea el ligando NHC, mayor será la densidad electrónica alrededor del platino, estará más apantallado y el desplazamiento químico de <sup>195</sup>Pt será menor. Así, por ejemplo, la comparación de los datos de RMN de <sup>195</sup>Pt para los complejos **6** (aprox. -5343 ppm) y **7** (aprox. -5373 ppm), por tanto, está de acuerdo con el carácter dador  $\sigma$  ligeramente superior que tiene el ligando NHC saturado. Además, el valor de desplazamiento de <sup>195</sup>Pt para el compuesto **8** aparece a campo más alto (-5364 ppm) con respecto a los



complejos **5** (−5336 ppm) y **6**, lo que indica una capacidad dadora  $\sigma$  ligeramente mayor para el ligando NHC con sustituyentes sulfonatopropilo.

**Tabla 2.2.1.**  $\delta(^{195}\text{Pt})$  para algunos complejos  $[\text{Pt}(\text{dvtms})(\text{NHC})]$ .

Complejo	$\delta(^{195}\text{Pt})$ ( $\text{CDCl}_3$ )
$[\text{Pt}(\text{dvtms})(\text{IMes})]$ ( $\text{CDCl}_3$ ) <sup>51</sup>	−5339
$[\text{Pt}(\text{dvtms})(\text{SIMes})]$ ( $\text{CDCl}_3$ ) <sup>51</sup>	−5365
<b>6</b> ( $\text{D}_2\text{O}$ )	−5343
<b>7</b> ( $\text{D}_2\text{O}$ )	−5373



**Figura 2.2.3.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del complejo **5** en  $\text{D}_2\text{O}$ .

La geometría trigonal plana típica encontrada en estado sólido alrededor del centro de platino en los complejos  $[\text{Pt}(\text{dieno})(\text{NHC})]$  no sulfonados, dispone los fragmentos olefínicos coplanares al plano de coordinación del metal para maximizar el solapamiento de los orbitales que están implicados en la retrodonación  $\pi$   $\text{Pt} \rightarrow \text{dvtms}$ . Esta situación da lugar a la mencionada conformación de pseudo-silla, mientras el ligando carbeno tiende a ser ortogonal a ese plano de coordinación del metal, adoptando una disposición menos impedida.<sup>51</sup> En contraposición con la rigidez, también mencionada, del metalacilo en disolución, la ausencia de una barrera de rotación alrededor del enlace NHC-Pt se evidencia por la presencia de un

único juego de señales de RMN- $^1\text{H}$  para el ligando NHC en los complejos **5** (Figura 2.2.3) y **8** (Figura 2.2.4).

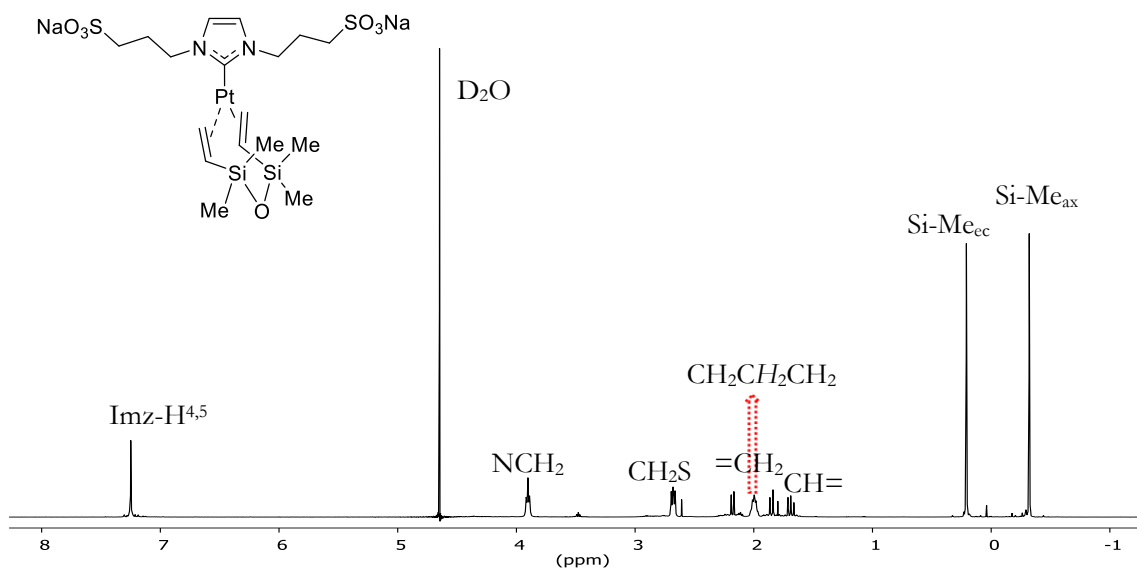


Figura 2.2.4. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del complejo **8** en  $\text{D}_2\text{O}$ .

Los complejos **6** y **7** presentan una característica especial con relación a sus anillos mesitilo sulfonados. La asimetría longitudinal de este sustituyente posibilita la presencia de conformémeros *anti* y *syn* dependiendo de la posición relativa de los dos anillos arilo del carbeno (Figura 2.2.5).

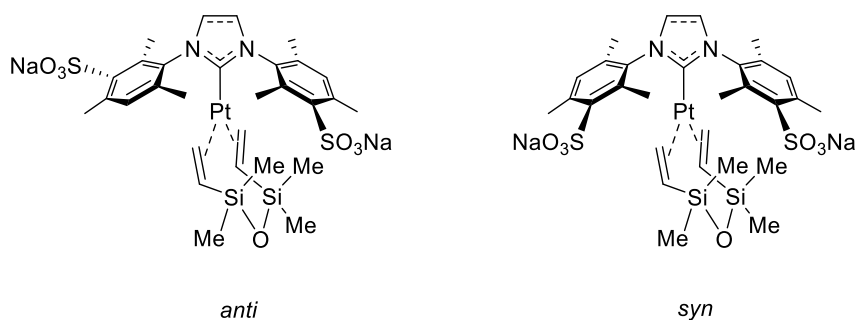
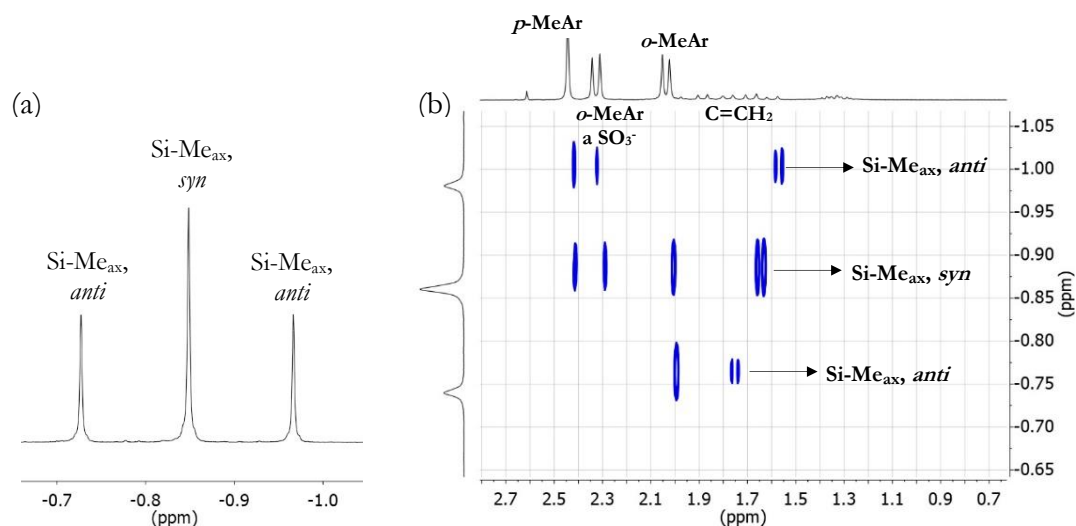


Figura 2.2.5. Conformémeros *anti* y *syn* de los complejos **6** y **7**.

La presencia de estos dos conformémeros en disolución (aprox. 1:1) se ha corroborado claramente por RMN para ambos complejos con la observación de dos juegos de señales en los espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{195}\text{Pt}$ . Para hacer las asignaciones de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de cada rotámero se realizaron experimentos de RMN bidimensionales

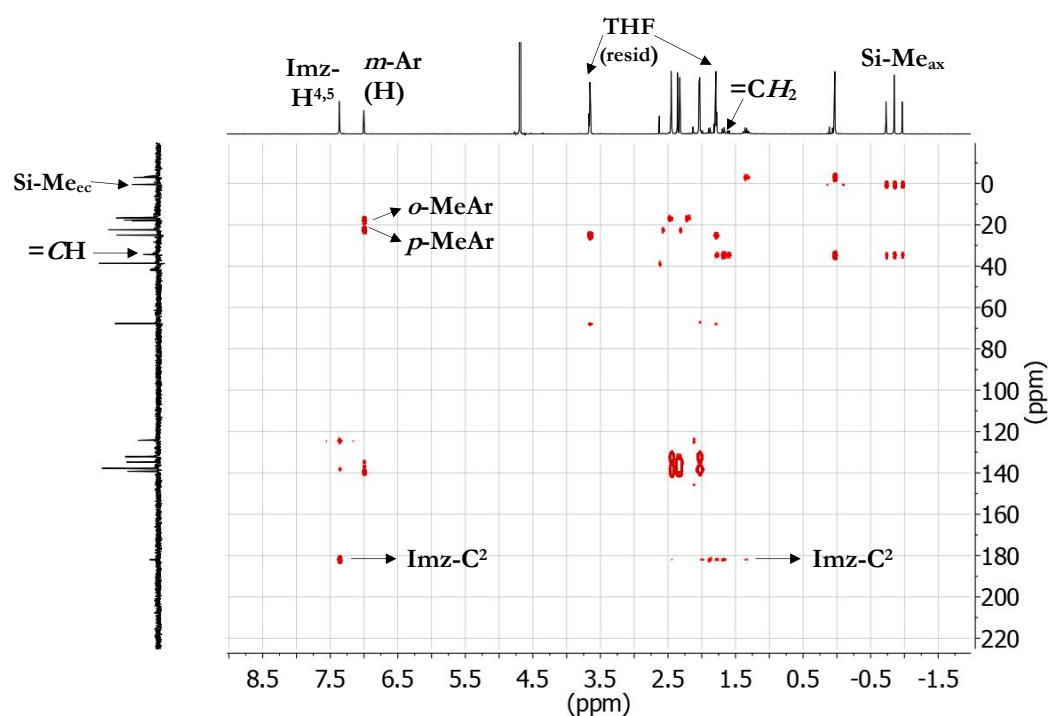
como HSQC y HMBC- $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$  o ROESY-2D en  $\text{D}_2\text{O}$ . Como se discute a continuación, estos espectros confirman una rotación rápida en torno al enlace Pt-NHC y, además, están de acuerdo con un giro impedido alrededor del enlace NHC-mesitilo.

En los espectros de los conformémeros *anti* de los derivados **6** y **7** se observan mitades magnéticamente no equivalentes del ligando dvtms (*i.e.*, fragmentos  $-\text{SiMe}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), por ejemplo, con la observación de dos grupos SiMe ecuatoriales y otros dos axiales. Para los conformémeros *syn*, sin embargo, estas dos mitades aparecen como equivalentes, como corresponde a una rápida rotación alrededor del enlace Pt-NHC que interconvierte una parte del ligando dieno en la otra, cosa que no ocurre en el conformémero *anti* (ver en Figura 2.2.5). Así, por ejemplo, los protones de los grupos  $\text{Si-Me}_{\text{ax}}$  aparecen como singletes en torno a  $\delta -0,75$  y  $-1,00$  para los conformémeros *anti*, mientras que en los *syn* sólo aparece una resonancia en torno a  $\delta -0,90$  (Figura 2.2.6.a). Estas señales, a su vez, se han distinguido de las correspondientes a  $\text{Si-Me}_{\text{ec}}$  por la observación en el espectro de ROESY-2D del complejo **6** de una interacción espacial entre los metilos de los anillos mesitilo y los  $\text{Si-Me}_{\text{ax}}$  (Figura 2.2.6.b).



**Figura 2.2.6.** (a) Detalle del espectro de  $\text{RMN-}^1\text{H}$  del complejo **6** en  $\text{D}_2\text{O}$  mostrando las resonancias de los grupos  $\text{Si-Me}_{\text{ax}}$ . (b) Espectro ROESY-2D en  $\text{D}_2\text{O}$  del complejo **6**, ampliación de la zona  $-1,05$  a  $-0,65$  ppm. Correlación ( $\rightarrow$ ) de los  $\text{Si-Me}_{\text{ax}}$  con los grupos Me y  $\text{C}=\text{CH}_2$  de los dos conformémeros.

Los espectros HMBC- $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$  de los complejos **6** y **7** muestran las correlaciones presentes, a 2-3 enlaces, entre los distintos grupos químicos de estos compuestos (Figura 2.2.7). Así, se observa la correlación entre el protón en posición *meta*- del anillo mesitilo (*i.e.*, *m*-Ar) y los carbonos de los metilos en *orto*- y en *para*- a él (*i.e.*, *o*-MeAr y *p*-MeAr). Por el contrario, no interactúa con el carbono del metilo que está en *orto*- al grupo sulfonato (*i.e.*, *o*-MeAr a  $\text{SO}_3^-$ ), que se sitúa a cinco enlaces. La asignación de este segundo tipo de metilo en *orto*- se ha realizado, por tanto, identificando previamente los dos metilos que sí correlacionan con el protón aromático. Este espectro bidimensional muestra también la correlación a 3 enlaces del carbono carbénico (Imz-C<sup>2</sup>) con los H<sup>4,5</sup> del anillo imidazol y con los protones =CH<sub>2</sub> del ligando dtvms. Finalmente, también se observan correlaciones entre los protones de los grupos Si-Me<sub>ax</sub> y los carbonos de los grupos =CH y Si-Me<sub>ec</sub>, que evidencian la presencia de los conformeros *anti* y *syn* en forma de tres señales adyacentes entre -0,75 y -1,00 ppm.



**Figura 2.2.7.** Espectro HMBC- $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$  en  $\text{D}_2\text{O}$  del complejo **6**. Se observan las señales correspondientes a C<sup>2</sup> del NHC y a los C de los Me *o*- y *p*-MeAr.

El giro rápido en torno al enlace Pt-NHC y la flexibilidad conformacional del N-heterociclo en el complejo **7** hace que los protones de los grupos metileno en

posiciones 4 y 5 (Imz-H<sup>4,5</sup>) aparezcan en el espectro como equivalentes para el conformero *anti*, mientras el *syn* da lugar a dos resonancias.

Como se ha mencionado, los espectros de RMN proporcionan información conformacional que confirma la rápida rotación alrededor del enlace Pt-NHC y la rotación impedida alrededor del enlace NHC-mesitilo. El rápido giro en torno al enlace Pt-NHC se pone de manifiesto con la equivalencia magnética de los núcleos análogos de los anillos mesitilo de cada rotámero. Asimismo, se aprecia en la correlación a través del espacio entre los protones de los metilos de ambos anillos mesitilo y los correspondientes protones de los grupos Si-Me<sub>ax</sub> (Figura 2.2.6.b).

Por otra parte, el giro impedido alrededor del enlace NHC-mesitilo justifica la observación de los dos conformeros en los complejos **6** y **7**. Esa barrera de rotación, que impide la transformación de un rotámero en el otro, se pone en evidencia por la ausencia de correlaciones debidas a intercambio químico intramolecular entre los grupos Si-Me<sub>ax</sub> de los dos rotámeros.

La comparación de los datos de RMN recogidos en la Tabla 2.2.2 nos permite observar las importantes diferencias existentes, tanto en RMN-<sup>1</sup>H como en RMN-<sup>13</sup>C, entre los compuestos con sustituyentes arilo (**5-7**) y alquilo (**8**) en el ligando NHC. En concreto, la comparación de los desplazamientos químicos de los grupos Si-Me<sub>ec</sub> y Si-Me<sub>ax</sub> da una idea del entorno diferente que presentan estos metilos en estos dos tipos de compuesto. En el caso del compuesto **8**, los valores de  $\delta$  para los protones y carbonos son mayores que para los correspondientes de los complejos **5-7**, lo que parece indicar que los Si-Me<sub>ec</sub> y Si-Me<sub>ax</sub> del complejo **8** tienen un entorno menos apantallado.

**Tabla 2.2.2.**  $\delta(^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C})$  de los complejos **5-8** para los grupos Si-Me<sub>ec</sub> y Si-Me<sub>ax</sub>.

RMN- <sup>1</sup> H (D <sub>2</sub> O)	<b>5</b>	<b>6-anti</b>	<b>6-syn</b>	<b>7-anti</b>	<b>7-syn</b>	<b>8</b>
Si-Me <sub>ec</sub> (s)	0,01	0,04 y 0,03	0,03	-0,01 y -0,02	-0,03	0,25
Si-Me <sub>ax</sub> (s)	-0,88	-0,74 y -0,98	-0,86	-0,76 y -1,08	-0,92	-0,28
RMN- <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} (D <sub>2</sub> O)						
Si-Me <sub>ec</sub>	0,4	0,6	0,5	0,5 y 0,4	0,6	1,3
Si-Me <sub>ax</sub>	-3,1	-3,0 y -3,4	-3,0	-3,0 y -3,6	-3,1	-1,7

Los espectros de masas ESI(-) de todos los complejos muestran el pico que resulta de la pérdida de los dos iones  $\text{Na}^+$  y genera el dianión  $[\text{M} - 2\text{Na}]^{2-}$  como la señal más intensa. En el caso del compuesto **6**, va acompañada de la señal de la especie sucesora protonada  $[\text{M} - 2\text{Na} + \text{H}]^-$ .

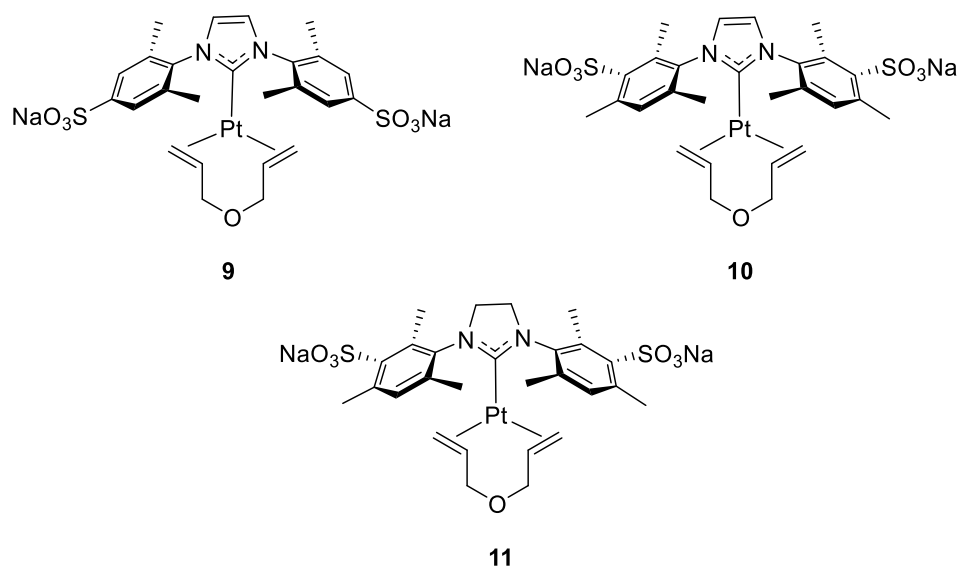
La caracterización de la formamida **3<sup>f</sup>** se ha realizado mediante RMN mono- y bidimensional de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y mediante espectrometría de masas. La correlación observada en HSQC- $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$  entre los protones a 8,23 y 7,87 ppm y los carbonos a 165,3 y 166,6 ppm, respectivamente, es consecuencia de la presencia de un grupo formilo,  $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ , en cada isómero (*Z* y *E*).

La proporción de isómeros *E* y *Z* de **3<sup>f</sup>** se ha determinado mediante la integración de los singletes de los protones  $\text{H}-\text{C}=\text{O}$  de cada isómero. Dichos protones pudieron identificarse realizando un experimento de NOESY-1D. En el espectro, se observa un efecto NOE entre el protón a 8,23 ppm ( $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ ) y los protones que aparecen entre 3,76 y 3,60 ppm correspondientes a los grupos  $\text{NCH}_2$ . Dicha interacción es esperable en el isómero *Z* pero no en el isómero *E*, que sitúa al protón del grupo formilo en una disposición distante a los protones de dichos metilenos. Por lo tanto, el protón a 8,23 ppm corresponde al protón del formilo del isómero *Z*, mientras que el protón a 7,87 ppm pertenece al isómero *E*.

El espectro de masas del derivado **3<sup>f</sup>** muestra el pico que resulta de la pérdida de los dos  $\text{Na}^+$ , correspondiente a la especie  $[\text{M} - 2\text{Na}]^{2-}$ , como la señal más intensa. También se observan en el espectro picos menos intensos para la especie sin uno de los cationes sodio  $[\text{M} - \text{Na}]^-$  y para la especie protonada  $[\text{M} - 2\text{Na} + \text{H}]^-$ .

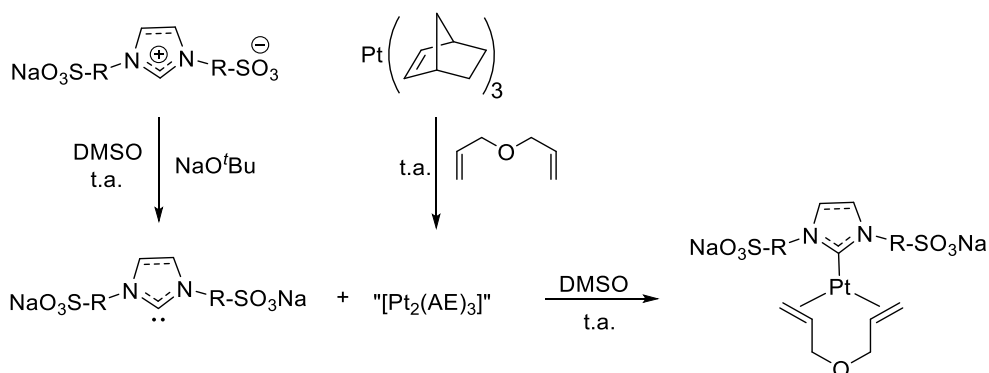
### 2.2.1.2. Síntesis y caracterización de complejos [Pt(0)(AE)(NHC)] hidrosolubles

Los complejos dialil éter **9-11** (Figura 2.2.8) se han preparado adaptando el procedimiento descrito en el grupo de Markó para la síntesis “one-pot” de los complejos  $[\text{Pt}(\eta^2,\eta^2\text{-AE})(\text{L})]_n$ ,<sup>48</sup> intentando optimizar los rendimientos. En estas síntesis se genera la especie  $[\text{Pt}_2(\text{AE})_3]$  *in situ*, porque es difícil aislarla y caracterizarla debido a sus propiedades dinámicas en disolución y a su naturaleza inestable.



**Figura 2.2.8.** Complejos AE preparados.

Los complejos **9** y **10** se han preparado bajo atmósfera inerte mediante una ruta sintética que implica dos pasos (Esquema 2.2.3), desarrollada por nuestro grupo para preparar los derivados AE **III**, **IV**<sup>64</sup> y **V**<sup>65</sup> (Figura 2.2.9). Primero se forman separadamente tanto el complejo precursor,  $[\text{Pt}_2(\text{AE})_3]$ , como el carbeno libre. Después se realiza la adición lenta del ligando carbeno libre sobre el complejo precursor, para favorecer la formación de especies monocarbeno. Como para los complejos descritos anteriormente, el avance de las reacciones puede ser seguido por RMN-<sup>1</sup>H y, una vez concluidas, se elaboran siguiendo un procedimiento similar: filtración sobre celite, concentración a vacío y precipitación por adición lenta sobre THF con agitación.



**Esquema 2.2.3.** Síntesis de los derivados  $[\text{Pt}(\text{AE})(\text{NHC})]$  **9-11**.

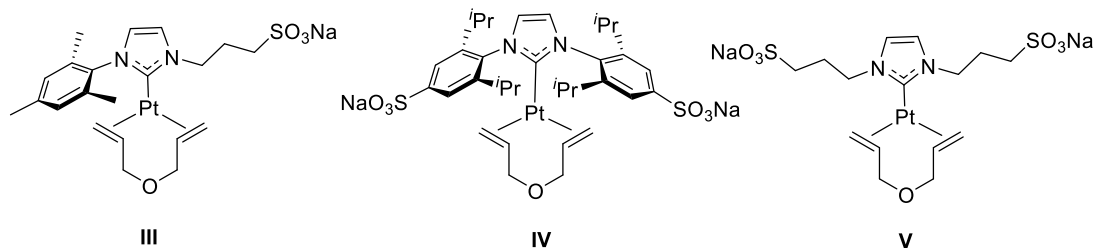


Figura 2.2.9. Estructuras de otros derivados AE preparados en el grupo.

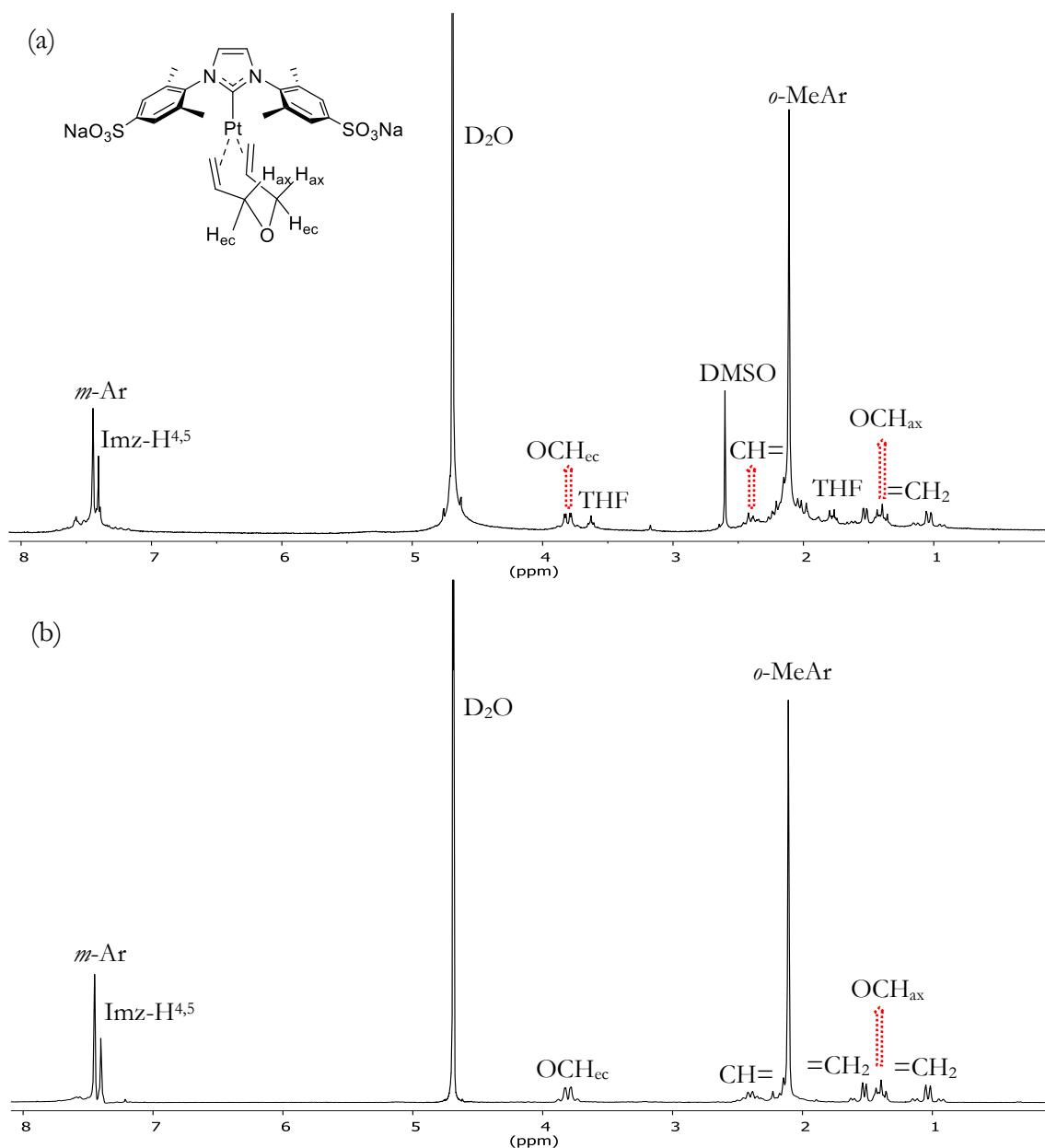


Figura 2.2.10. Espectros de RMN- $^1\text{H}$  en  $\text{D}_2\text{O}$  del complejo **9**. (a) Antes y (b) después de la purificación por GFC.



Para la purificación del complejo **9** fue necesario realizar GFC (Cromatografía de Filtración en Gel) en Sephadex® G10 de disoluciones del producto en agua (Figura 2.2.10). De esta forma se obtuvieron muestras analíticamente puras de **9**, aunque con un bajo rendimiento (31%) debido a una descomposición parcial del complejo en la columna de cromatografía. En cambio, todos los intentos realizados para purificar el complejo **10** por ese método condujeron a su deterioro y al aumento de las impurezas en el compuesto.

En este punto cabe mencionar que los compuestos **9-11** son menos estables en disolución que sus análogos **5-7** con el ligando dtvms como dieno. Por ejemplo, las disoluciones de los complejos AE **9** y **10** tanto en DMSO-*d*<sub>6</sub> como en D<sub>2</sub>O sufren descomposición a temperatura ambiente tras 1 semana; sus análogos con dtvms, **5** y **6**, por el contrario, se mantienen estables en disolución de D<sub>2</sub>O a temperatura ambiente durante meses. Además, se puede observar en los espectros de protón cierto grado de descomposición en los sólidos de los complejos **9-11** tras conservarlos durante varias semanas (4-8) a temperatura ambiente. Esta menor estabilidad de los derivados AE, combinada con la propensión de los carbonos saturados a hidrolizarse, dificultó la preparación del correspondiente complejo **11** a partir de la sal **3**, obteniéndose siempre mezclas en las que se pudo detectar ese complejo **11** por RMN y MS, pero no se pudo purificar.

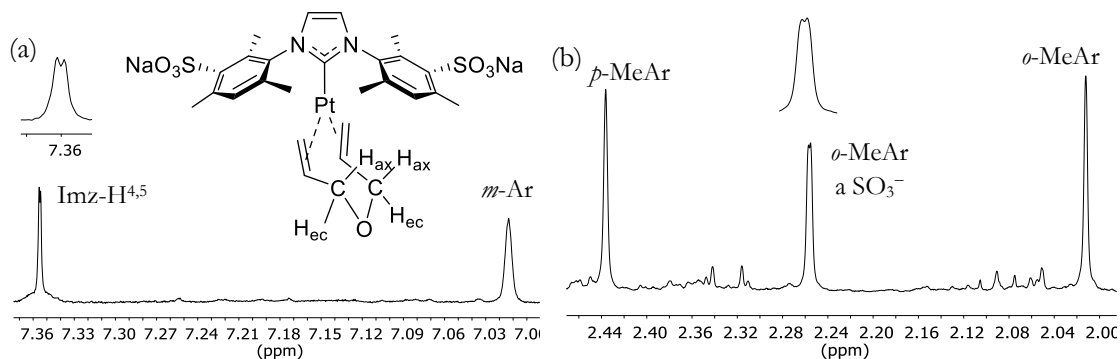
Los complejos **9** y **10** son solubles en agua (>50 g/L) y en DMSO e insolubles en THF, dietil éter o acetona. Se obtuvieron como sólidos de color naranja (**9**) o rojo (**10**) y se conservan a baja temperatura bajo argón.

Los espectros de RMN para los complejos **9-11**, y los otros derivados **III-V** (Figura 2.2.9) preparados en el grupo,<sup>64,65</sup> muestran las características publicadas para el compuesto [Pt(AE)(IPr)] no sulfonado,<sup>48,52</sup> y corroboran el modo de coordinación quelato del ligando AE. Cuando ha sido necesario, se han realizado experimentos bidimensionales HSQC y HMBC-<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C y ROESY-2D para facilitar la asignación. La conformación de pseudo-silla en disolución, en todos los derivados AE, da lugar a dos resonancias distintas para los protones de los fragmentos OCH<sub>2</sub>, que corresponden a los protones en posición pseudo-ecuatorial

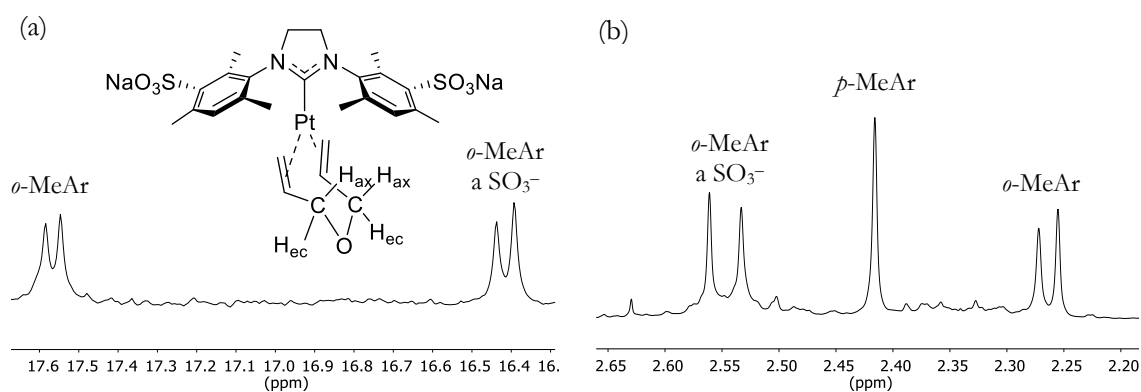
(aprox. a  $\delta$  3,8 para **9-11**, **III** y **IV**;  $\delta$  4,1 para **V**) y en posición pseudo-axial (aprox.  $\delta$  1,5 para **9-11**, **III** y **IV**;  $\delta$  2,0 para **V**). Esto indica, también con este dieno, la ausencia de un intercambio conformacional rápido silla-silla en la escala de tiempos de RMN. La coordinación del alqueno al metal también se ha confirmado por la observación, en los complejos **9** y **10**, así como en los derivados **III-V**, de satélites de  $^{195}\text{Pt}$  en las resonancias de los núcleos del grupo  $\text{CH}=\text{CH}_2$  ( $^2J_{\text{Pt-H}} \approx 50\text{-}60$  Hz y  $^1J_{\text{Pt-C}} \approx 140$  y  $190$  Hz) y del grupo  $\text{OCH}_2$  ( $^3J_{\text{Pt-H}} \approx 45$  Hz,  $^2J_{\text{Pt-C}} \approx 30$  Hz). El carbono carbénico resuena a  $\delta$  181-184 para los complejos NHC insaturados **9**, **10** y **III-V** pero no ha sido posible detectarlo en el caso del complejo **11**. Asimismo, pudieron observarse las constantes de acoplamiento entre  $^{195}\text{Pt}$  y los  $\text{Imz-C}^{4,5}$  para los complejos **9** y **10** ( $^3J_{\text{Pt-C}} \approx 40$  Hz), siendo del mismo orden que las registradas para los derivados **IV** y **V**. Los datos de RMN de los complejos **III-V** se incluyen en la Parte experimental, para facilitar la comparación con los compuestos **9-11**.

Como se ha indicado anteriormente, los espectros de RMN de  $^{195}\text{Pt}$  de este tipo de complejos pueden utilizarse para evaluar el entorno electrónico del centro de platino.<sup>51,52</sup> Los datos observados por RMN están de acuerdo con la geometría trigonal plana alrededor del centro de platino en disolución, semejante a la comentada para los derivados *dvtms* **5-8** o la encontrada, en estado sólido, en complejos con ligandos no sulfonados por Markó.<sup>51,52</sup> Este mismo autor ha establecido una correlación, en series en las que la naturaleza de uno de los ligandos permanecía constante, entre la estabilidad termodinámica del complejo y su valor de  $\delta(^{195}\text{Pt})$ .<sup>52</sup> La relación establece que una mayor retrodonación  $\pi$  hacia el alqueno da lugar a complejos  $[\text{Pt}(\eta^2,\eta^2\text{-1,6-dieno})(\text{NHC})]$  más estables y a la aparición de la resonancia del platino a mayores desplazamientos químicos, debido a una menor densidad electrónica en el entorno del metal. Las señales de RMN de  $^{195}\text{Pt}$  para los complejos **5-8** aparecen alrededor de  $-5350$  ppm (en concreto, a  $-5336$  y  $-5364$  ppm para **5** y **8**, respectivamente), como las mostradas por los derivados **I** y **II**,<sup>39</sup> mientras que para los complejos **9** y **III-V** se encuentran a desplazamientos menores, en torno a  $-5580$  ppm (*e.g.*,  $-5562$  y  $-5607$  ppm para **9** y **V**;  $\Delta\delta \approx 230\text{-}240$  para las parejas de complejos **5/9**, **II/IV** y **8/V**, que contienen el mismo ligando

NHC).<sup>39,64,65</sup> Esta comparación sugiere que los complejos que contienen el ligando dvtms (**5-8**) son más estables que los derivados AE, donde el dieno es un aceptor  $\pi$  más débil.



**Figura 2.2.11.** Detalles del espectro de RMN-<sup>1</sup>H (500 MHz) en D<sub>2</sub>O del complejo **10**. (a) Zona aromática, (b) zona de metilos del mesitilo.

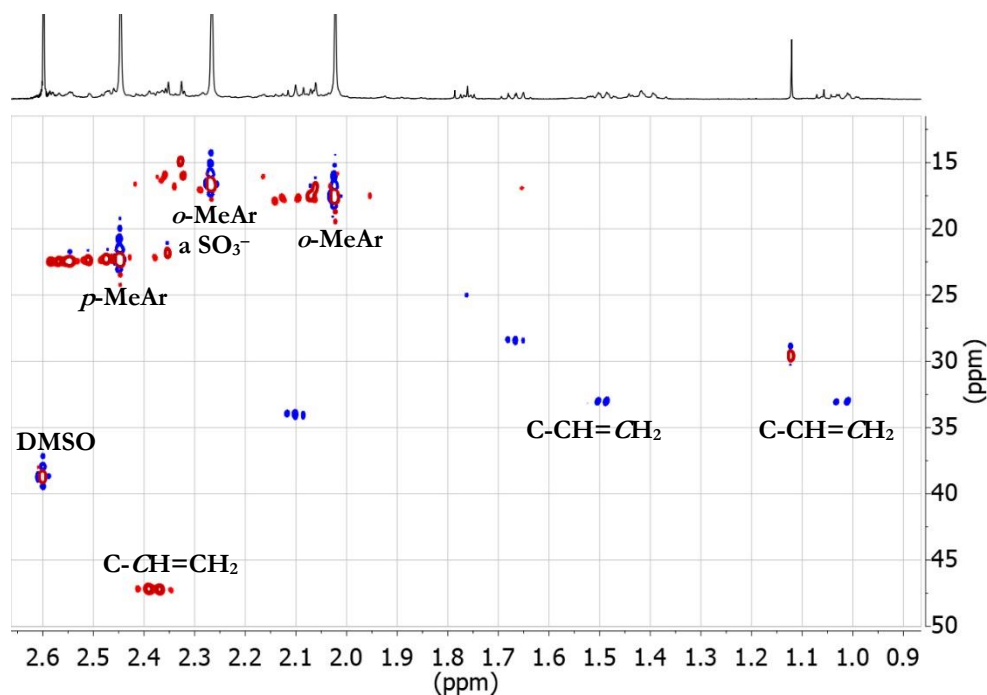


**Figura 2.2.12.** Detalles de los espectros de (a) RMN <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H y (b) <sup>1</sup>H en D<sub>2</sub>O del complejo **11**.

Los fragmentos olefinicos se sitúan coplanares al plano de coordinación del metal para facilitar la retrodonación  $\pi$  Pt $\rightarrow$ AE, lo que resulta en la conformación pseudo-silla relativamente rígida del metalacido Pt-AE, mientras que el ligando carbeno tiende a ser ortogonal a ese plano en estado sólido, pero con libertad de giro en torno al enlace Pt-NHC en disolución. Podemos comparar el comportamiento que presentan en disolución los complejos **10** y **11** con el de sus análogos con dvtms (**6** y **7**). Mientras los complejos **6** y **7** se observan como una mezcla prácticamente equimolar de conformeros *anti* y *syn*, la presencia de dichos rotámeros se detecta con dificultad para los complejos AE **10** y **11** por RMN, observándose indicios de ellos sólo en los espectros obtenidos en un espectrómetro

de 500 MHz. En el caso del complejo **10**, se observan dos juegos de señales muy próximos para los protones Imz-H<sup>4,5</sup> y para el grupo Me en *orto*- al sulfonato (*i.e.*, *o*-MeAr a SO<sub>3</sub><sup>-</sup>; Figura 2.2.11), y en el caso del complejo **11**, para los dos tipos de grupos Me en *orto*- (en <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C) y para los carbonos olefínicos (Figura 2.2.12). Este comportamiento concuerda con la mayor flexibilidad conformacional que aporta el dieno menos voluminoso a los complejos AE.

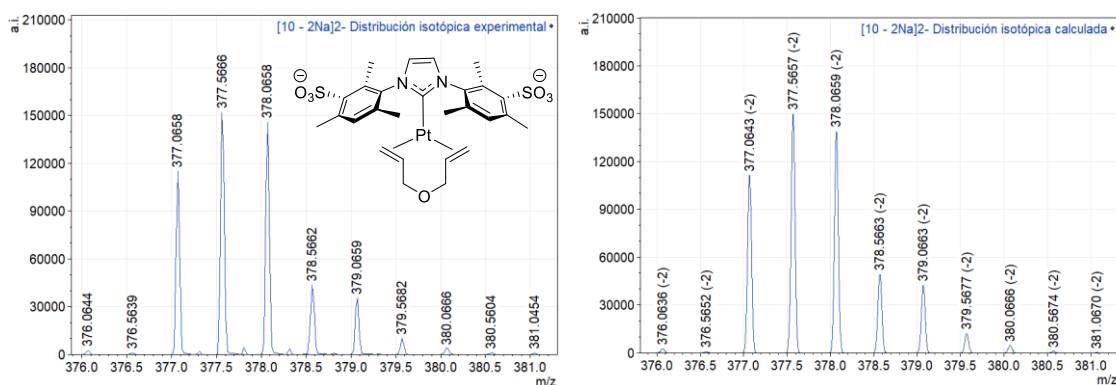
También son destacables los distintos valores de  $\delta(^{13}\text{C})$  que se obtienen para los grupos CH=CH<sub>2</sub> en los compuestos **9-11** en comparación con los complejos **5-7**. En los derivados dvtms, los carbonos Si-CH=CH<sub>2</sub> aparecen aprox. a  $\delta$  47, mientras el Si-CH=CH<sub>2</sub> aparece en torno a 34 ppm. En cambio, para los compuestos **9-11**, esta asignación se invierte, tal y como demuestra el hecho de que, en el derivado **10**, C-CH=CH<sub>2</sub> resuena a aprox. 47 ppm (Figura 2.2.13).



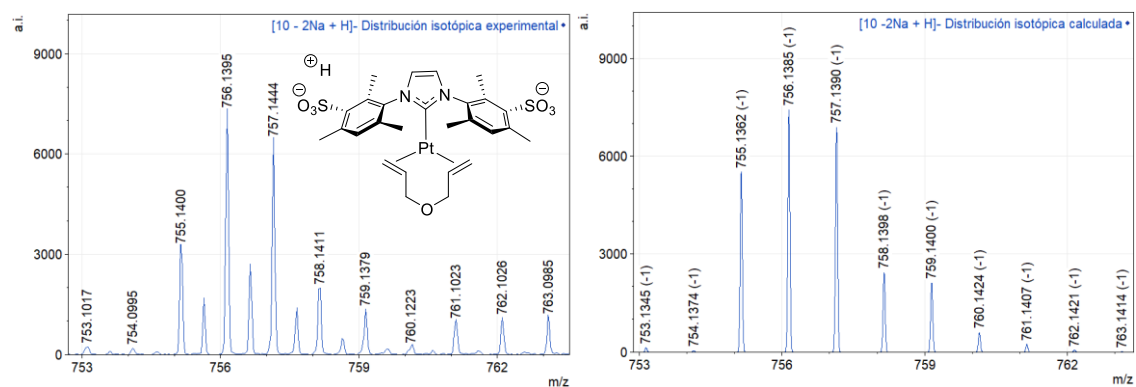
**Figura 2.2.13.** Detalle del espectro HSQC- $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$  en D<sub>2</sub>O del compuesto **10**.

Los espectros de masas ESI(-) de los complejos **9-11** muestran el pico que resulta de la pérdida de dos Na<sup>+</sup> y corresponde al dianión [M - 2Na]<sup>2-</sup> (Figura 2.2.14) como la señal más intensa. En el caso del complejo **10**, además, va

acompañada de una señal, menos intensa, correspondiente a la especie sucesora protonada  $[M - 2Na + H]^-$  (Figura 2.2.15).



**Figura 2.2.14.** Espectro MS–ESI(–) experimental (MeOH; izda.) y calculado (dcha.) para la especie  $[10 - 2Na]^{2-}$ .



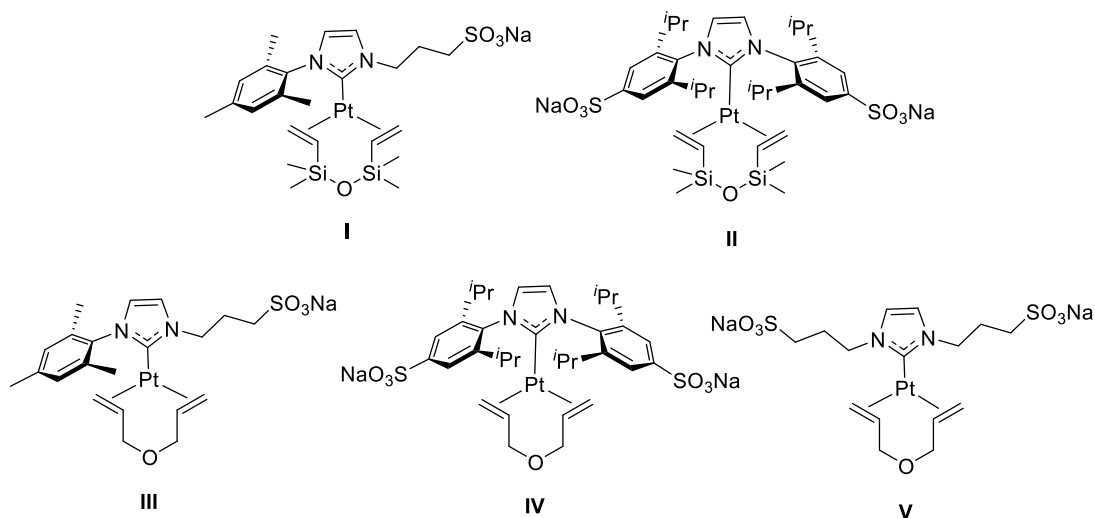
**Figura 2.2.15.** Espectro MS–ESI(–) experimental (MeOH; izda.) y calculado (dcha.) para la especie  $[10 - 2Na + H]^-$ .

## 2.2.2. Hidrosilación de alquinos terminales en agua catalizada por los complejos $[Pt(0)(\eta^2, \eta^2\text{-1,6-dieno})(NHC)]$ hidrosolubles

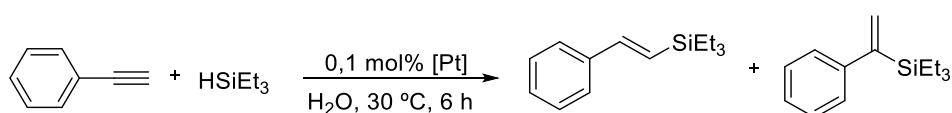
Los complejos preparados que han podido ser aislados puros, **5-8** y **9**, se han ensayado como catalizadores en reacciones modelo de hidrosilación de acetilenos en agua, como las estudiadas previamente con los complejos **I** y **II**.<sup>39</sup> En el estudio también se han incorporado los compuestos  $[Pt(\eta^2, \eta^2\text{-AE})(NHC)]$  hidrosolubles **III**, **IV**<sup>64</sup> y **V**<sup>65</sup> preparados en el grupo (Figura 2.2.16).

La primera reacción de hidrosilación abordada es la que tiene lugar entre el fenilacetileno y el trietilsilano (Esquema 2.2.4), en las condiciones optimizadas para

los compuestos **I** y **II** (Figura 2.2.16), con los que el isómero  $\beta$ -(*Z*) no fue detectado.<sup>39</sup>



**Figura 2.2.16.** Complejos [Pt(dieno)(NHC)] **I-V** estudiados en la hidrosililación de alquinos junto a los complejos **5-8** y **9**.



**Esquema 2.2.4.** Reacción modelo de hidrosililación de fenilacetileno con trietilsilano.

**Tabla 2.2.3.** Comparación de los catalizadores empleados en la hidrosililación de fenilacetileno con trietilsilano en agua.<sup>a</sup>

Catalizador	Conv <sup>b</sup> (%)	$\beta$ -( <i>E</i> )/ $\alpha$	TON/TOF <sup>c</sup> (h <sup>-1</sup> )
<b>I</b>	100 <sup>d</sup>	90/10 <sup>d</sup>	1000/167
<b>II</b>	71 <sup>d</sup>	60/40 <sup>d</sup>	710/118
<b>5</b>	31	80/20	310/52
<b>6</b>	47	77/23	470/78
<b>7</b>	42	81/19	420/70
<b>8</b>	38	79/21	380/63
<b>9</b>	44	80/20	440/73
<b>III</b>	67	77/23	670/112
<b>IV</b>	43	78/22	430/72
<b>V</b>	57	74/26	570/95

<sup>a</sup> 1 mmol PhCCH, 1,1 mmol HSiEt<sub>3</sub>, 0,1 mol% [Pt], 3 mL totales, 6 h, 30 °C. <sup>b</sup> Determinada por GC-MS. <sup>c</sup> Basado en los moles de sustrato convertido. <sup>d</sup> Datos de la Ref. 39.

Las reacciones en este estudio se han realizado por triplicado como mínimo o quintuplicado en casos de peor reproducibilidad de los resultados catalíticos. Con fenilacetileno, ninguno de los complejos presentados en este capítulo (**5-9**) ni otros preparados por nuestro grupo (**III**, **IV** y **V**) han resultado ser superiores en actividad a los complejos **I** o **II** (Tabla 2.2.3) y todos ellos conducen a regioselectividades hacia el producto  $\beta$ -(*E*) (77-81%) intermedias entre las publicadas anteriormente (90% para **I** y 60% para **II**),<sup>39</sup> con una formación de  $\beta$ -(*Z*)  $\leq 0,3\%$  cuando se ha podido detectar.

Los resultados que se han obtenido para **6**, **8**, **III** y **V** utilizando trimetilsililacetileno como sustrato, y manteniendo las demás condiciones de reacción, también son similares a los observados para **I** y **II**. Así, en todos los casos, al cabo de 6 h de reacción, se obtienen conversiones del 100% que conducen a un 57-60% del isómero  $\beta$ -(*E*), observando que **I** y **II** también producen la conversión total hacia el isómero  $\beta$ -(*E*) con una selectividad del 64% y 60%, respectivamente.<sup>39</sup>

Se han propuesto en la bibliografía varias correlaciones estructura-reactividad para complejos relacionados [Pt(dvtms)(NHC)] no hidrofílicos, encontrándose que los catalizadores muestran mejores actividades y selectividades cuando se emplean: i) ligandos NHC saturados en vez de NHC insaturados, ii) NHCs diarilsustituídos con un mayor volumen estérico en los grupos *orto*-, y iii) NHCs que presentan sustituyentes arilo en vez de grupos alquilo.<sup>49,51</sup> Además, se han descrito mejores resultados en las reacciones de hidrosililación para el complejo [Pt(AE)(IPr)], en comparación con el complejo [Pt(dvtms)(IPr)], que son los análogos no sulfonados de **IV** y **II**, respectivamente. El hecho se ha atribuido a una eliminación más fácil del dieno espectador coordinado más débilmente al Pt (*i.e.*, AE) para formar fragmentos “[Pt(IPr)]” catalíticamente activos.<sup>48,50</sup> Sin embargo, todas estas relaciones parecen estar enmascaradas en agua para los compuestos de platino descritos aquí.

Así, en general (excepto al comparar **8** y **V**), no se observan mejoras significativas al pasar de complejos dvtms a los derivados AE, lo que podría estar asociado con la menor estabilidad mostrada por los complejos AE (incluidos, **III**, **IV**, y **V**). Dentro de cada serie **I**, **II**, **5-8** y **9**, **III-V**, los catalizadores más eficientes

son aquéllos que contienen un sustituyente alquilsulfonado y un anillo arilo no sulfonado (**I** y **III**), mientras que todos los complejos sustituidos con los anillos arilo sulfonados muestran un comportamiento químico bastante similar. Una posible interpretación de estos resultados es que la hidratación de los fragmentos aniónicos debe jugar un papel importante. Para los complejos **I** y **III**, el grupo sulfonato solvatado puede situarse lejos del centro metálico, a la vez que el grupo arilo mantiene cierto grado de lipofilia y la protección estérica necesaria alrededor del mismo. Por el contrario, el posicionamiento de la esfera de hidratación de ambos grupos iónicos en los anillos arilo debe proporcionar un entorno hidrofílico alrededor del metal, que debe interferir en la reacción catalítica y, en cierto modo, amortiguar los efectos estructurales causados por los ligandos NHC en los complejos no sulfonados.

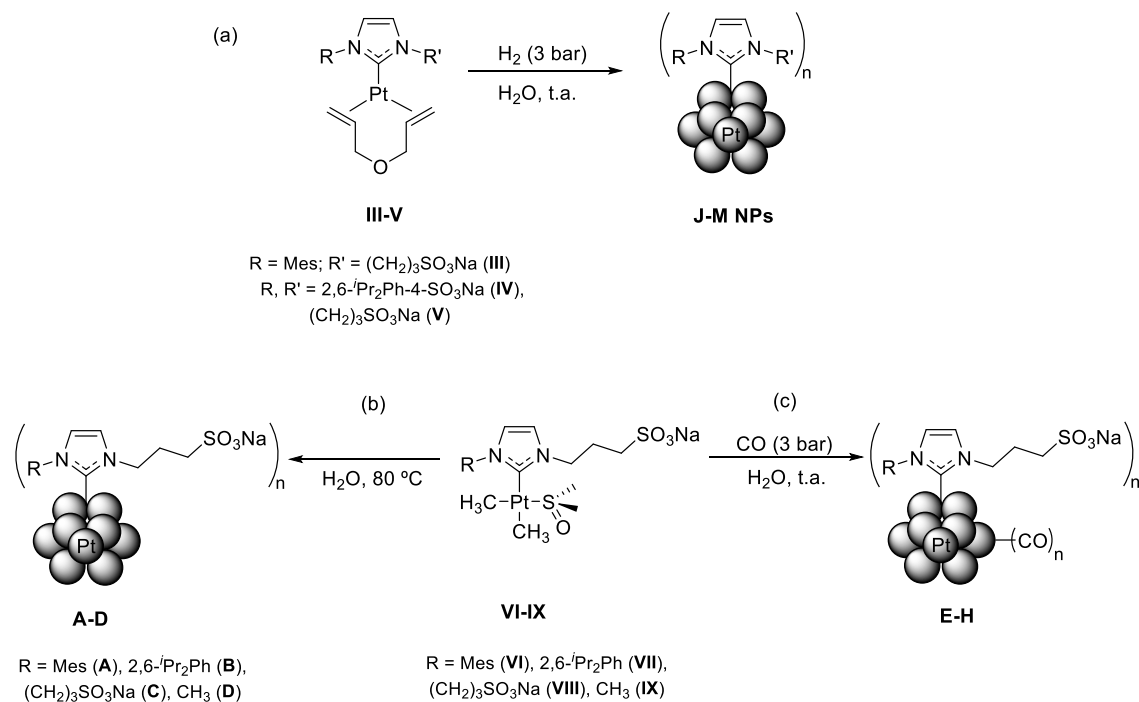
### 2.2.3. Comportamiento y estabilidad térmica de los complejos [Pt(0)( $\eta^2,\eta^2$ -1,6-dieno)(NHC)] hidrosolubles

A continuación, se describen los ensayos realizados encaminados a estudiar la estabilidad de estos complejos de Pt(0). Resumidamente, estos experimentos han consistido en calentar sus disoluciones en DMSO o H<sub>2</sub>O, en ausencia o presencia de H<sub>2</sub> que pudiera facilitar la eliminación del dieno mediante su hidrogenación. Además, intentando favorecer la formación de especies bis(NHC) de platino, estos ensayos también se han realizado en presencia de un equivalente adicional del correspondiente NHC.

Recientemente, nuestro grupo de investigación ha demostrado que los complejos como **III-V** pueden dar lugar a nanopartículas (NPs) hidrosolubles de platino estabilizadas con ligandos NHC, mediante su reducción con hidrógeno, a temperatura ambiente y en agua (Esquema 2.2.5.a).<sup>65</sup> Además, también hemos preparado NPs similares mediante la descomposición térmica de precursores dimetilplatino(II) a 80 °C, con eliminación de etano (Esquema 2.2.5.b) o por reducción con monóxido de carbono, a temperatura ambiente (Esquema 2.2.5.c).<sup>65,66</sup>



Estos resultados mostraron que, para dar las NPs finales, los complejos precursores evolucionan previamente a intermedios, entre los que con frecuencia se identifican complejos bis(NHC),<sup>65,66</sup> cuya formación debe entenderse como resultado del exceso de ligandos carbeno que se libera al medio a medida que se forman las NPs metálicas.



**Esquema 2.2.5.** Rutas sintéticas de NPs hidrosolubles de Pt(0) usadas en nuestro grupo.

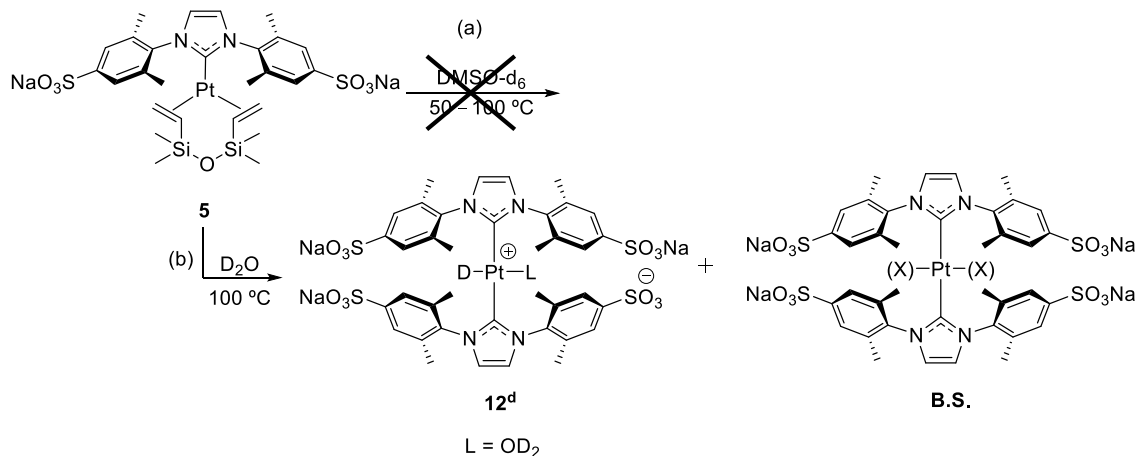
### 2.2.3.1. Ensayos de estabilidad realizados a escala de tubo de RMN

Con la idea de acceder a complejos bis(NHC), la mayoría de los experimentos se han realizado con el complejo **5** (ver Figura 2.2.2) porque existen evidencias de que los sustituyentes voluminosos arilo sulfonados dificultan la evolución a NPs por la mayor protección estérica del ligando NHC al metal y porque los grupos sulfonato solvatados de los anillos sufren repulsión estérica con la superficie de las NPs, desestabilizándolas.<sup>65</sup> Además, el seguimiento de las transformaciones del complejo **5** por RMN se facilita por la simetría de su ligando NHC (*i.e.*, IXylSO<sub>3</sub>Na: 1,3-bis(2,6-dimetilfenil-4-sulfonato de sodio)-imidazol-2-ilideno) y es un buen producto de partida que, a diferencia del derivado con AE (complejo **9**), muestra una estabilidad relativa suficiente y es más fácil de manipular.

Tabla 2.2.4. Estabilidad térmica de los derivados IXylSO<sub>3</sub>Na.<sup>a</sup>

Ent.	Prec.	Disolvente	Aditivos	H <sub>2</sub> (bar)	T (°C)	t (días)	Mezcla final reac
1	5	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	—	—	50	0,1	Sin cambios
2	5	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	—	—	100	6,5	Sin cambios
3	5	D <sub>2</sub> O	—	—	100	11,8	<b>12<sup>d</sup></b> /B.S. (68/32)
4	5	D <sub>2</sub> O	—	3,0	50	2,7	Sin cambios
5	5	D <sub>2</sub> O	—	3,0	100	3,7	<b>12<sup>d</sup></b> /B.S.
6	9	D <sub>2</sub> O	—	—	100	0,6	<b>12<sup>d</sup></b>
7 <sup>b</sup>	5	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	1, NaO <sup>t</sup> Bu	—	t.a.	0,8	5 + N.I.
8 <sup>b</sup>	5	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	1, NaO <sup>t</sup> Bu	—	50	3,9	5 + N.I.
9 <sup>b</sup>	5	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	1, NaO <sup>t</sup> Bu	—	100	1,8	N.I.
10 <sup>b</sup>	5	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	1, NaO <sup>t</sup> Bu	3,0	t.a.	3,7	5 + N.I.
11 <sup>b</sup>	5	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	1, NaO <sup>t</sup> Bu	3,0	50	1,2	5 + N.I.
12	5	D <sub>2</sub> O	1, NaOD	—	50	6,5	5 + 1
13	5	D <sub>2</sub> O	1, NaOD	—	100	6,5	<b>12<sup>d</sup></b> /B.S. (80/20) + 1
14	5	D <sub>2</sub> O	1, NaOD	3,0	t.a.	0,8	5 + 1
15	5	D <sub>2</sub> O	1, NaOD	3,0	50	6,0	<b>12<sup>d</sup></b> /B.S. (56/44) + 1
16	5	D <sub>2</sub> O	NaOD	3,0	50	4,8	<b>12<sup>d</sup></b> /B.S.

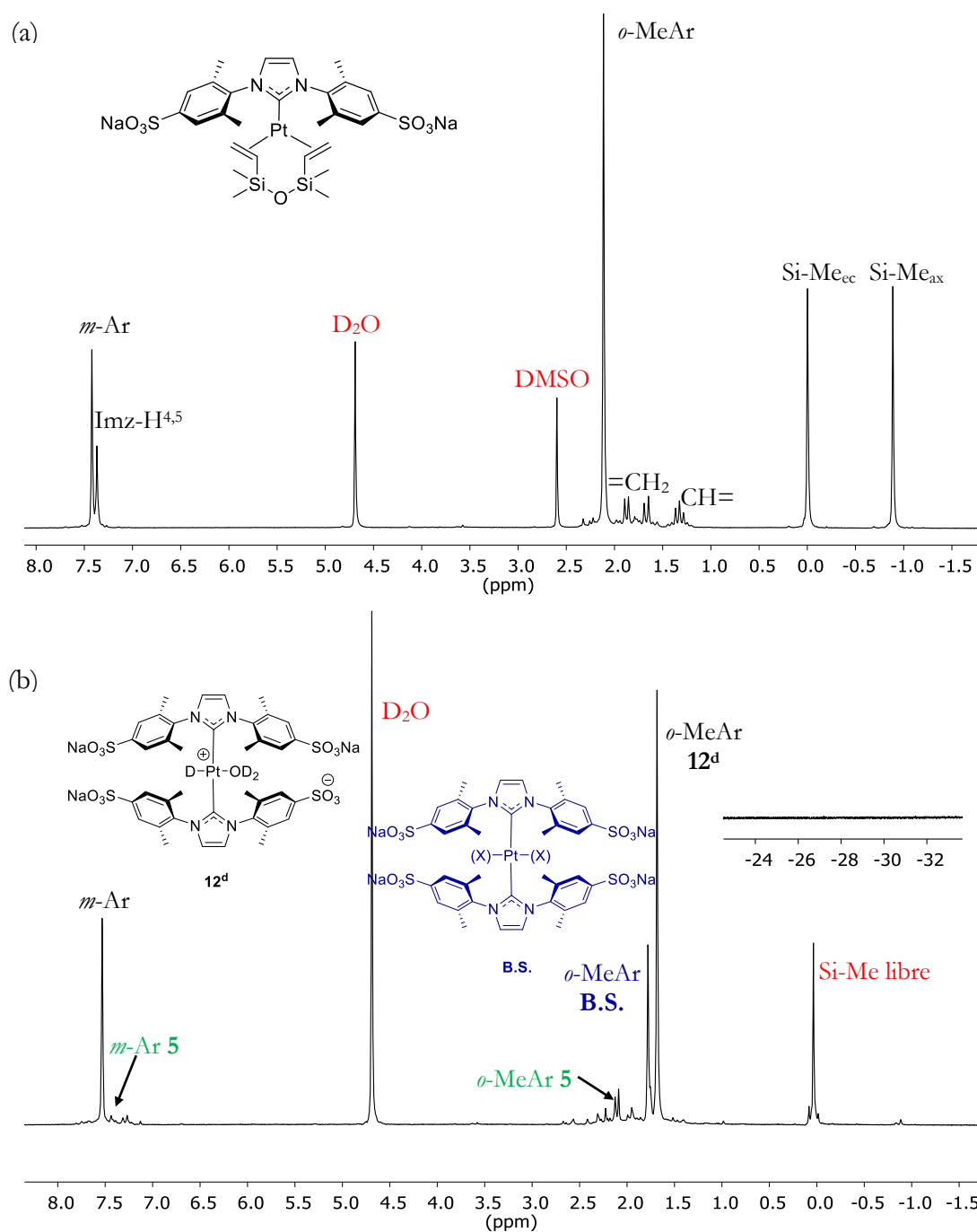
<sup>a</sup> Ent. = Entrada; Prec. = Precursor. B.S. = Biscarbano secundario; N.I. = Especie(s) no identificada(s). Entre paréntesis: Proporción **12<sup>d</sup>**/B.S. <sup>b</sup> Se forma <sup>t</sup>BuOH.



Esquema 2.2.6. Influencia del disolvente en la reactividad de 5.

La Tabla 2.2.4 resume los ensayos realizados a escala de RMN, que evalúan la estabilidad del complejo **5** en disolución, aplicando distintas condiciones (entradas

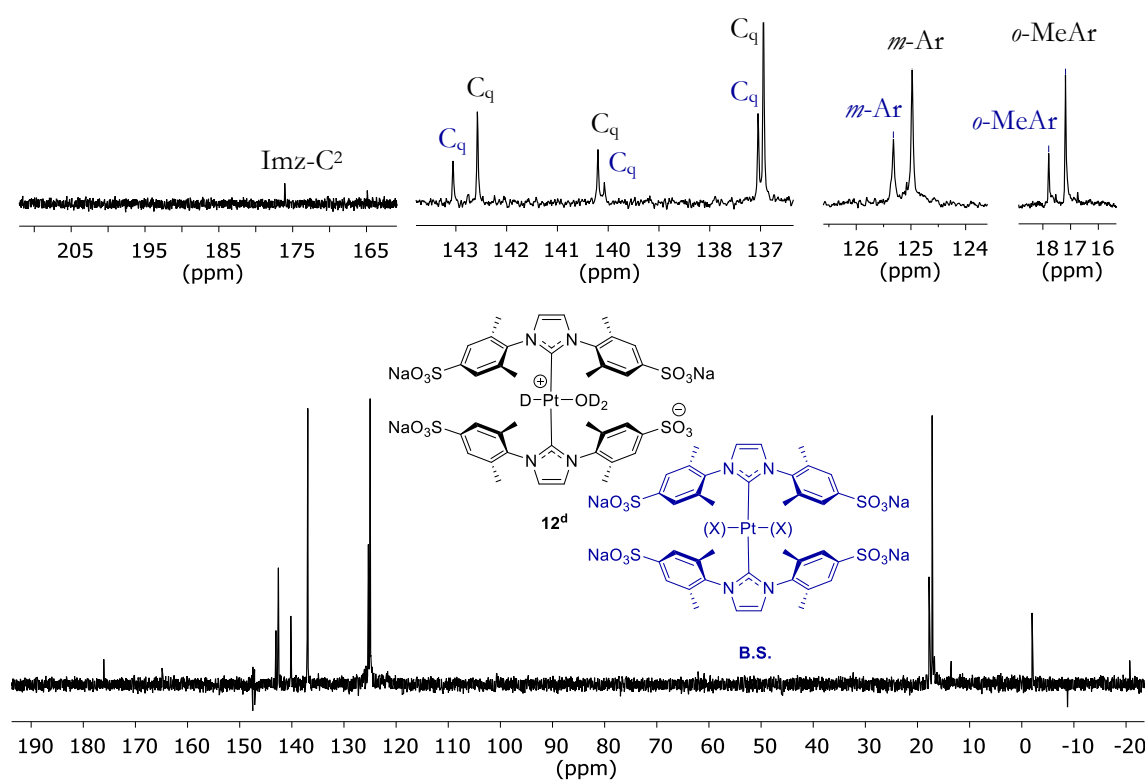
1-5 y 7-16). Los resultados se han comparado con los obtenidos a partir del complejo **9** (entrada 6).



**Figura 2.2.17.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  inicial (a) y final (b) tras calentar una disolución del derivado **5** en  $\text{D}_2\text{O}$ , a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 12 días. Negro: Señales atribuidas al biscarbeneo **12<sup>d</sup>**. Azul: Señales del biscarbeneo secundario. Verde: Señales del complejo **5**.

Encontramos que el disolvente tiene una relevancia enorme en la estabilidad térmica del compuesto **5**. Mientras que el  $\text{DMSO-}d_6$  da lugar a disoluciones estables

que no sufren cambios ni a 50 °C ni a 100 °C (Esquema 2.2.6), incluso tras una semana (entradas 1 y 2), el D<sub>2</sub>O promueve a 100 °C la precipitación de platino negro y la conversión casi total (RMN <sup>1</sup>H; Figura 2.2.17) del producto de partida **5** en dos especies cuyos NHCs parecen ser los únicos ligandos orgánicos presentes (entrada 3). Ambas especies muestran desplazamientos químicos similares, tanto en <sup>1</sup>H (Figura 2.2.17.b) como en <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (Figura 2.2.18), y su caracterización, como se discute más adelante, sugiere que se trata de complejos biscarbena con un entorno químico distinto para sus ligandos NHC, siendo uno de ellos mayoritario (**12<sup>d</sup>**, en el Esquema 2.2.6).

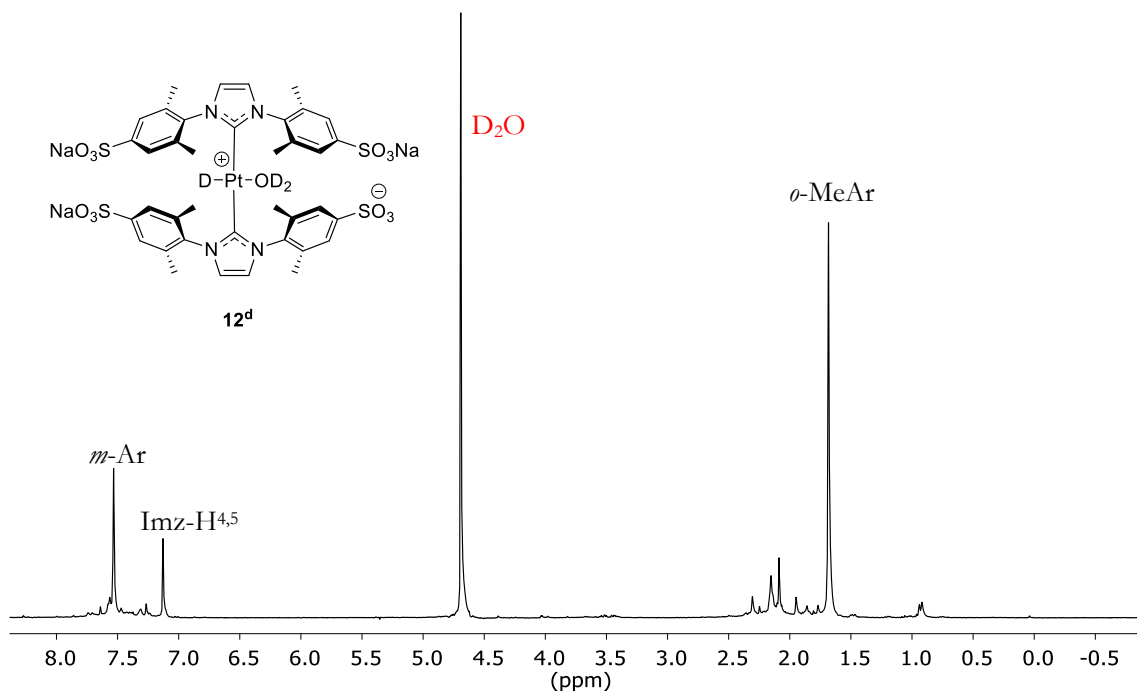


**Figura 2.2.18.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} obtenido tras la transformación del complejo **5** en D<sub>2</sub>O, a 100 °C. Negro: Señales atribuidas al biscarbena **12<sup>d</sup>**. Azul: Señales del biscarbena secundario.

El calentamiento del complejo **5** en D<sub>2</sub>O también se realizó en presencia de H<sub>2</sub> (entradas 4 y 5) para promover la descoordinación del dieno, mediante la hidrogenación de sus enlaces insaturados.<sup>65,67-69</sup> De nuevo a 50 °C la disolución se mantiene inalterada (entrada 4) y hay que calentar a 100 °C para transformar el

complejo **5** en los biscarbenos detectados (entrada 5). La presencia del H<sub>2</sub> presente permitió disminuir el tiempo de reacción de 12 días (entrada 3) a 4 días (entrada 5).

Por el contrario, el calentamiento del complejo análogo pero con el dieno AE (**9**) en D<sub>2</sub>O, a 100 °C y sin H<sub>2</sub> (entrada 6), genera el complejo **12<sup>d</sup>** casi únicamente (≥96% según RMN <sup>1</sup>H; Figura 2.2.19), en apenas 15 h, frente a los 12 días necesarios para convertir el derivado **5** en las mismas condiciones (entrada 3), lo que está en consonancia con la mayor labilidad que muestra el AE con respecto al dtvms. Que el proceso requiera un menor tiempo de reacción conlleva que se observen los protones H<sup>4,5</sup> del heterociclo, los cuales habitualmente sufren intercambios H/D con facilidad.



**Figura 2.2.19.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H de la reacción del complejo AE **9** en D<sub>2</sub>O, a 100 °C, tras 15 h.

En un intento por favorecer la formación de especies biscarbeno de platino y evitar que precipitase negro de platino, como ocurre en las condiciones de las entradas 3 y 5, se trató térmicamente el complejo **5** en presencia de la sal de imidazolio **1** y de una base apropiada (NaO<sup>t</sup>Bu en DMSO-*d*<sub>6</sub>, NaOD en D<sub>2</sub>O), tanto en presencia como en ausencia de H<sub>2</sub>. En DMSO-*d*<sub>6</sub> (entradas 7-11), se produjeron,

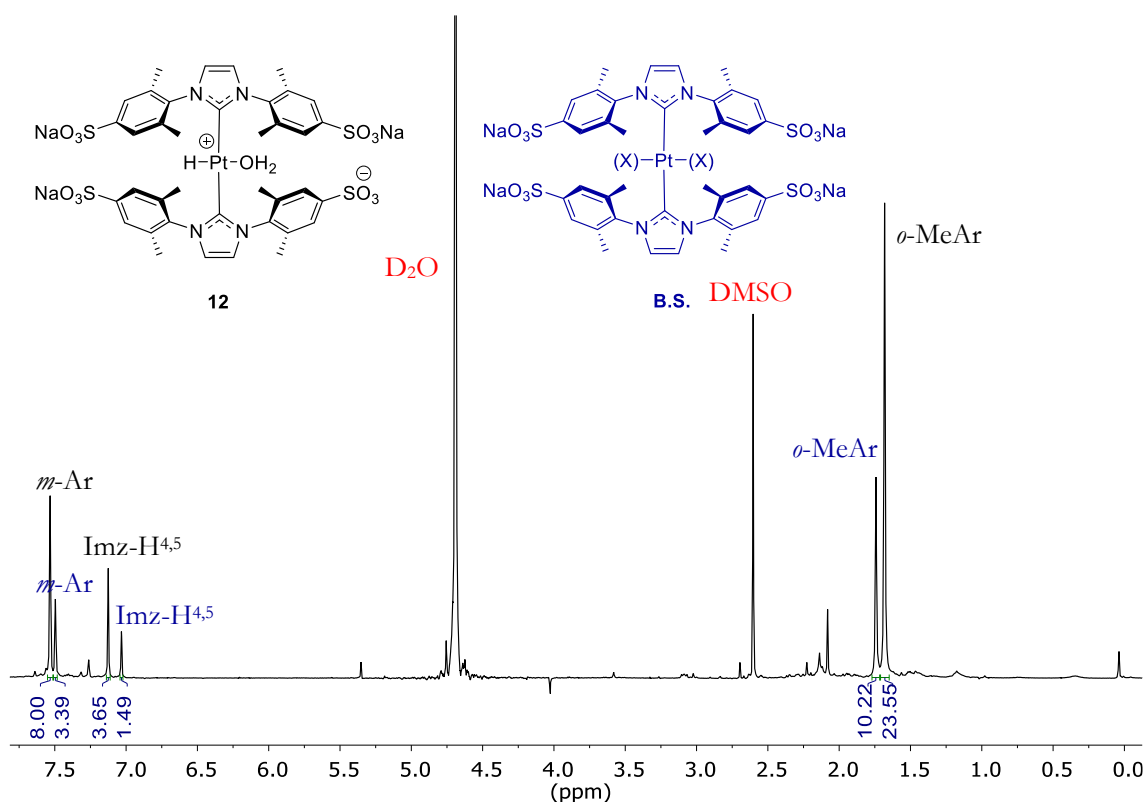
en todos los casos, mezclas complejas cuyos componentes no se pudieron identificar. Por el contrario, las pruebas realizadas en D<sub>2</sub>O de nuevo revelaron la necesidad de calentar a 100 °C para producir cambios significativos (entradas 12 y 13), dando mezclas de la sal **1** y los biscarbenos, con el producto **12** como mayoritario (**12**/B.S. = 80/20). La presencia de la sal **1** y la base parecen acelerar la reacción (entrada 3 *vs.* entrada 13) y si, además, hay H<sub>2</sub> presente, incluso se puede reducir la temperatura a 50 °C (entradas 15 y 16 *vs.* entradas 12 y 13). El papel de estos aditivos no está claro, pero sólo afectan ligeramente a las cinéticas de la reacción y, en ocasiones, a la proporción de los biscarbenos formados. En todos estos ensayos, se observó el oscurecimiento de las disoluciones y, en muchos casos, la precipitación de Pt(0).

Los resultados obtenidos en las pruebas recogidas en la Tabla 2.2.4 pusieron de manifiesto, por tanto, la gran influencia de la temperatura y el disolvente en la transformación del derivado dvtms **5**. Los biscarbenos detectados se formaron más limpiamente por calentamiento del complejo inicial a 100 °C en D<sub>2</sub>O, observando un efecto menor por la presencia o ausencia de H<sub>2</sub> y prácticamente nulo por la adición de base y de sal de imidazolio.

### 2.2.3.2. Tratamiento térmico del complejo **5** a escala preparativa

Para estudiar los biscarbenos con más detalle, intentamos obtenerlos a escala preparativa por tratamiento térmico del complejo **5**, con H<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O y sin H<sub>2</sub> tanto en H<sub>2</sub>O como en D<sub>2</sub>O (ver Parte experimental). En todos los casos, se formó principalmente el complejo **12** o su versión deuterada **12<sup>d</sup>** (Esquema 2.2.6) y precipitaron pequeñas cantidades de sólido negro, que se eliminaron por filtración. El análisis de los filtrados, de color casi negro, por RMN <sup>1</sup>H reveló que el compuesto **12** preparado en H<sub>2</sub>O presentaba una resonancia en la zona de hidruros (*i.e.*,  $\delta$  -27,19), incluso cuando la reacción tenía lugar en ausencia de H<sub>2</sub>. Por el contrario, si la reacción se llevaba a cabo en D<sub>2</sub>O, el filtrado que contenía **12<sup>d</sup>** no mostraba ninguna resonancia en esa región, como correspondería si hubiese un deuteruro coordinado al platino. Estos resultados indican que el ligando hidruro

observado en **12** procede del agua usada como disolvente y no del H<sub>2</sub> empleado ni de posibles activaciones C-H que puedan experimentar los ligandos.

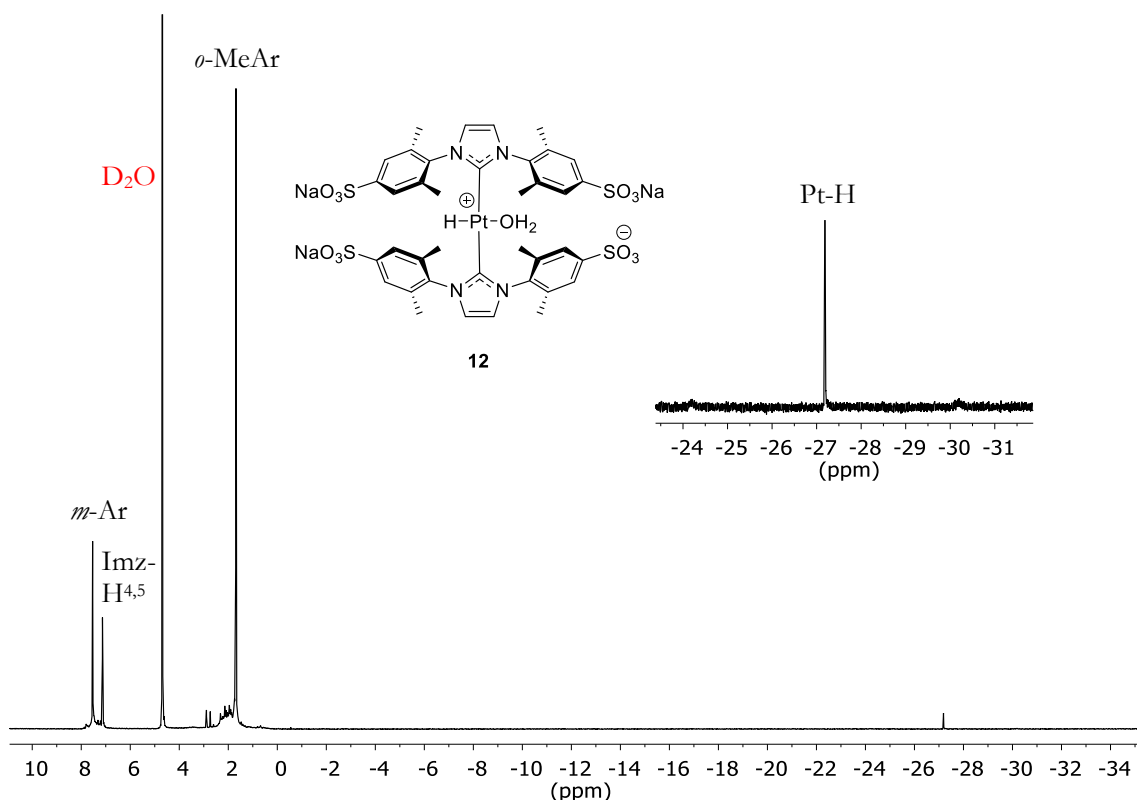


**Figura 2.2.20.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H del permeato recuperado tras dializar la mezcla obtenida en H<sub>2</sub>O sin H<sub>2</sub>. Negro: Biscarbeno **12**. Azul: Biscarbeno secundario.

La purificación del complejo **12** ó **12<sup>d</sup>** y su separación de otras especies moleculares presentes se realizó mediante diálisis en agua desionizada (H<sub>2</sub>O), empleando membranas de celulosa, con un peso molecular de corte de 12-14 kDa, y cambiando los baños de agua cada 1-2 h. Los retentatos recuperados en cada mezcla se evaporaron a vacío para dar sólidos negros de apariencia cristalina (55 mol% Pt; ver Parte experimental), que sólo mostraban, por RMN <sup>1</sup>H, señales estrechas para el biscarbeno **12** ó **12<sup>d</sup>**. En el caso de **12<sup>d</sup>**, la región de hidruros ya comenzaba a mostrar una resonancia poco intensa para el ligando hidruro, como consecuencia del intercambio D/H que tiene lugar durante la diálisis.

Por otra parte, la evaporación de los permeatos recuperados generó sólidos amarillos o naranjas (con 16-45 mol% Pt), que contenían mezclas del biscarbeno **12** ó **12<sup>d</sup>** y del B.S. (Figura 2.2.20). Los dos complejos biscarbeno presentes muestran la

misma relación de intensidad (*i.e.*, 2:1:6) entre las resonancias de protón para *m*-Ar, Imz-H<sup>4,5</sup> y *o*-MeAr, a desplazamientos muy próximos, lo que sugiere que los NHCs tienen un entorno químico sólo ligeramente diferente en estas especies. Además, se ha comprobado que el complejo **12<sup>d</sup>** en H<sub>2</sub>O se transforma en el complejo **12**. La formación del hidruro a partir del complejo inicial se produce con eliminación de OH<sup>-</sup> al medio, como refleja el pH medido (pH = 9). Este proceso conlleva también la protonación del Pt(0), lo que formalmente constituye una oxidación del centro metálico producida por el agua.



**Figura 2.2.21.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H en D<sub>2</sub>O del compuesto **12**.

Volviendo al producto del retentato, los espectros de RMN <sup>1</sup>H (Figura 2.2.21) y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (Figura 2.2.22) del complejo **12** muestran un único juego de señales para los dos ligandos NHC, cuya equivalencia concuerda con una situación *trans* para estos ligandos, como la encontrada para otras especies bis(NHC) de platino(II) descritas en la bibliografía (Figura 2.2.23).<sup>70,71</sup> El ligando hidruro que está directamente coordinado al centro de platino aparece en <sup>1</sup>H como un singlete estrecho a -27,19 ppm, junto con satélites de platino muy anchos y una constante de



acoplamiento  $^1J_{\text{Pt-H}}$  elevada (aprox. 1800 Hz). Este valor de desplazamiento es similar a los publicados por Conejero para los complejos  $[\text{PtH}(\text{IPr})_2][\text{BAr}^{\text{F}}]$  y  $[\text{PtH}(\text{IMes}^*)_2][\text{BAr}^{\text{F}}]$ ,<sup>71</sup> a  $-35,86$  y  $-25,40$  ppm, respectivamente. Sin embargo, resulta interesante comparar la constante de acoplamiento  $^1J_{\text{Pt-H}}$  de **12** con las de los complejos hidruro bis(NHC) de Conejero<sup>71</sup> y bis(fosfina) de Kubas,<sup>72</sup> ya que la presencia y naturaleza de un ligando en *trans* al hidruro hace que disminuya significativamente su valor.<sup>71,72</sup> Los complejos  $[\text{PtH}(\text{IPr})_2][\text{BAr}^{\text{F}}]$ ,<sup>71</sup>  $[\text{PtH}(\text{IMes}^*)_2][\text{BAr}^{\text{F}}]$ ,<sup>71</sup> y  $[\text{PtH}(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2][\text{BAr}^{\text{F}}]$ ,<sup>72</sup> que no presentan ligandos en *trans* al hidruro, tienen valores de  $^1J_{\text{Pt-H}}$  muy elevados (2669, 2183 y 2605 Hz, respectivamente), mientras que los complejos hidruro **12** y  $[\text{PtH}(\text{P}^t\text{Pr}_3)_2(\eta^1\text{-ClCH}_2\text{Cl})][\text{BAr}^{\text{F}}]$ <sup>72</sup> presentan constantes bastante menores (1809 y 1852 Hz, respectivamente). Además, se ha observado que la sustitución del ligando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  del complejo bis(fosfina) por un ligando acuo disminuye tanto el desplazamiento químico del hidruro en *trans* (de  $-22,82$  a  $-26,90$  ppm) como el valor de  $^1J_{\text{Pt-H}}$  (de 1852 a 1644 Hz).<sup>72</sup> Por tanto, el biscarbeneo **12** muestra una constante  $^1J_{\text{Pt-H}}$  que concuerda con la presencia de un ligando en *trans* al hidruro y dado que no se han detectado otros ligandos orgánicos coordinados al centro de platino y que su síntesis se ha realizado en agua, es probable que sea un ligando acuo. De esta forma, **12** tendría una estructura análoga a la descrita por nuestro grupo para el biscarbeneo  $\text{Na}_3[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Me}(\text{NHC})_2]$ ,<sup>66</sup> que presenta dos sustituyentes 3-sulfonatopropilo en cada NHC y un ligando acuo en *trans* al ligando metilo.

En estas especies, los ligandos NHC son equivalentes entre sí. Esta equivalencia o promedio de las señales de ambos ligandos puede explicarse atendiendo al estudio computacional y experimental, realizado por Conejero, Lledós y colaboradores, sobre el comportamiento fluxional de complejos hidruro bis(NHC) de platino(II) ó iridio(III), de bajo índice de coordinación,<sup>71,73</sup> donde se demuestra que los ligandos hidruro pueden describir movimientos intramoleculares de tipo orbital alrededor del centro metálico. En nuestro caso, ese movimiento ocurriría tras la descoordinación previa del ligando acuo, por ser más lábil. Esta descoordinación es reversible, haciendo que las especies del tipo  $\text{Na}_3[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{X}(\text{NHC})_2]$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Me}$ ) se puedan considerar como complejos tricoordinados “enmascarados”,<sup>74</sup> que sólo

necesitan liberar el ligando acuo para alcanzar una geometría similar a la descrita para las especies de 14 electrones NHC tricoordinadas de platino(II) publicadas en la bibliografía (Figura 2.2.23),<sup>70,71,74-77</sup> y que parecen participar en procesos relevantes como la activación intramolecular de enlaces C-H,<sup>70,74-76</sup> y la eliminación  $\beta$  de hidrógeno.<sup>74,75</sup>

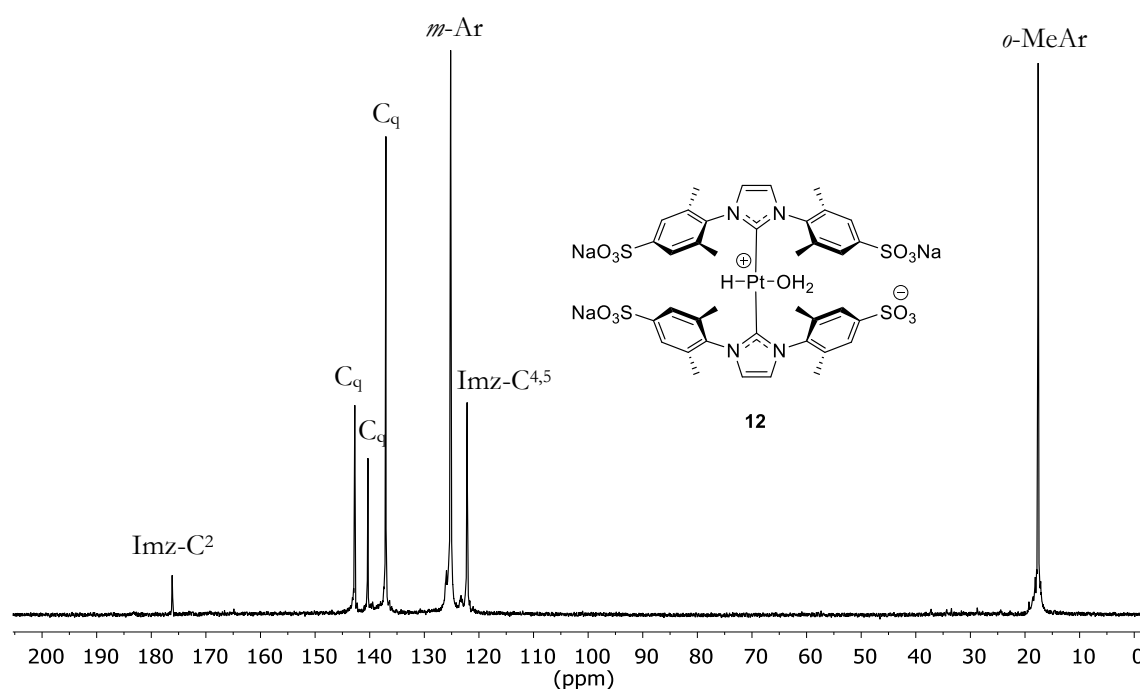


Figura 2.2.22. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{D}_2\text{O}$  del compuesto **12**.

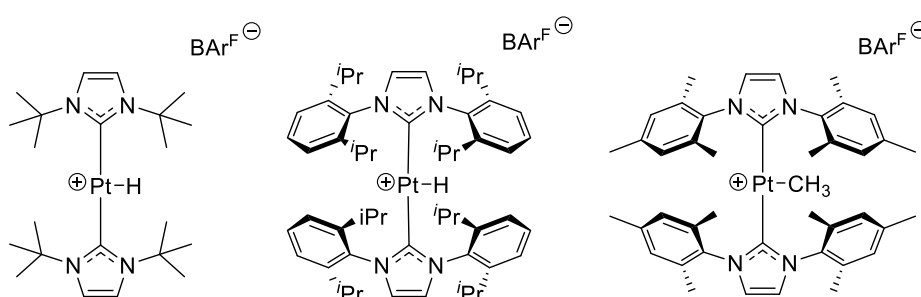
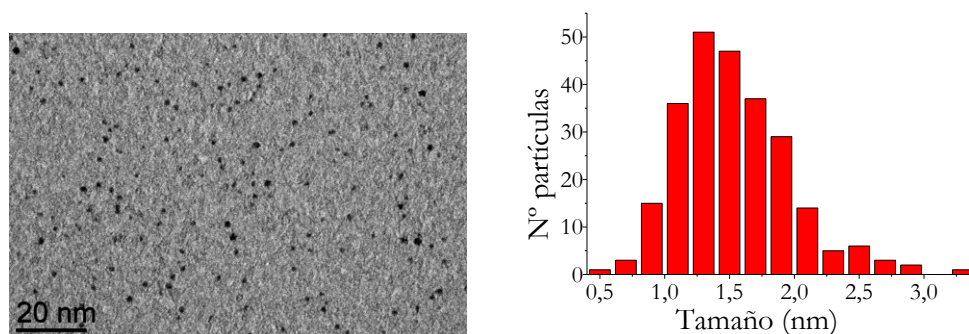


Figura 2.2.23. Ejemplos de especies tricoordinadas bis-NHC de platino(II) de la bibliografía.<sup>71,75,77</sup>

El espectro  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{D}_2\text{O}$ , por su parte, presenta un singlete a 176,2 ppm, para el carbono Imz- $\text{C}^2$  directamente enlazado al centro de Pt, lo que aporta una información valiosa sobre su estado de oxidación. Este desplazamiento concuerda

con los datos publicados, entre 170 y 180 ppm, para complejos *trans*-bis(carbeno *N*-heterocíclico) de platino(II), tales como  $\text{Na}_3[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Me}(\text{NHC})_2]$  (donde  $\text{NHC}: \text{R,R}' = (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3$ ),<sup>66</sup>  $[\text{Pt}(\text{IMes})(\text{IMes})_2]$ ,<sup>75</sup>  $[\text{PtH}(\text{IPr})_2][\text{BAr}^{\text{F}}]$ ,<sup>71</sup>  $[\text{PtH}(\text{IMes}^*)_2][\text{BAr}^{\text{F}}]$ <sup>71</sup> y  $[\text{PtMe}(\text{IMes})_2][\text{BAr}^{\text{F}}]$ .<sup>75</sup> En cambio, para los complejos *trans*-biscarbena de platino(0) (*e.g.*,  $[\text{Pt}(\text{IMes})_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{IPr})_2]$ ),<sup>78,79</sup> este carbono Imz-C<sup>2</sup> resuena generalmente entre 195 y 200 ppm. La comparación con estos datos bibliográficos nos permite proponer que el centro de platino del biscalbena **12** se encuentra en estado de oxidación II, es decir, el complejo de partida **5** se oxida en el proceso. Los espectros de RMN <sup>195</sup>Pt registrados en D<sub>2</sub>O muestran una resonancia a -5927 ppm para el núcleo de <sup>195</sup>Pt del complejo **12**, en consonancia con los datos publicados por Duckett para los complejos de platino(II) *cis*- $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2(\text{H})_2]$ ,<sup>80</sup> cuyos núcleos de <sup>195</sup>Pt resuenan entre -5200 y -5500 ppm. En cambio, el desplazamiento de la resonancia del metal en el complejo de platino(0)  $[\text{Pt}(\text{IMes})_2]$  es bastante diferente (*i.e.*,  $\delta$ -1196).<sup>78</sup>

Dado el color negro del complejo **12** y sus disoluciones, decidimos investigar la posible presencia de NPs de platino en el producto sólido, realizando análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de muestras preparadas tras evaporar el retentato.



**Figura. 2.2.24.** Imagen de TEM (izda.) e histograma de distribución de tamaños (dcha.) del nano-objeto **12**/NPs.

En las imágenes obtenidas por TEM (Figura 2.2.24, izda.), se pueden observar NPs de platino con un tamaño medio de  $1,45 \pm 0,37$  nm. El correspondiente histograma (Figura 2.2.24, dcha.) revela una distribución de tamaños homogénea, con una polidispersidad relativamente estrecha. La presencia de NPs en el sólido que contiene el bis(NHC) **12** indica, por tanto, que la protección estérica de su

ligando NHC con los dos anillos arilo sulfonados no es suficiente para evitar la formación de estas partículas. La distribución de tamaños obtenida es similar a la observada, previamente en nuestro grupo, para el nano-objeto formado por las NPs **C** y el *trans*-biscarbena de platino(II),  $\text{Na}_3[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Me}(\text{NHC})_2]$ <sup>66</sup> (Figura 2.2.25), que constituye la segunda esfera de coordinación del platino de esas NPs. La resonancias estrechas de la especie **12** en RMN (Figuras 2.2.21 y 2.2.22) y su persistencia en los retentados tras la diálisis parece indicar que existe una interacción entre estas NPs y el biscarbena **12**, ambos formados en la reacción, y que el biscarbena forma parte de la segunda esfera de coordinación de las NPs, como ocurre con el complejo  $\text{Na}_3[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Me}(\text{NHC})_2]$  mencionado.

Los núcleos de los ligandos que se sitúan cerca de la superficie de las NPs producen resonancias anchas, que pueden dejar de observarse al combinarse los efectos producidos por la mayor rigidez de los ligandos coordinados a las NPs, por tiempos de relajación espín-espín ( $T_2$ ) cortos y por la heterogeneidad de la superficie.<sup>66,81-84</sup> En este sentido, nuestro grupo ha observado que la resonancia de los protones *m*-Ar de las NPs **B** (Figura 2.2.25), que presentan el ligando 2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>Ph-NHC-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na (*i*-Pr<sub>2</sub>Ph = diisopropilfenilo), no son detectables por RMN <sup>1</sup>H.<sup>66</sup> El hecho de que las resonancias del biscarbena **12** sean estrechas y se observen a la perfección, incluso en el caso de los protones *m*-Ar, concuerda mejor con una estructura molecular que con el ligando coordinado a la superficie de las NPs de Pt. Por tanto, podemos considerar que el biscarbena **12** no es una especie aislada, sino que forma parte de un nano-objeto que implica a las NPs.

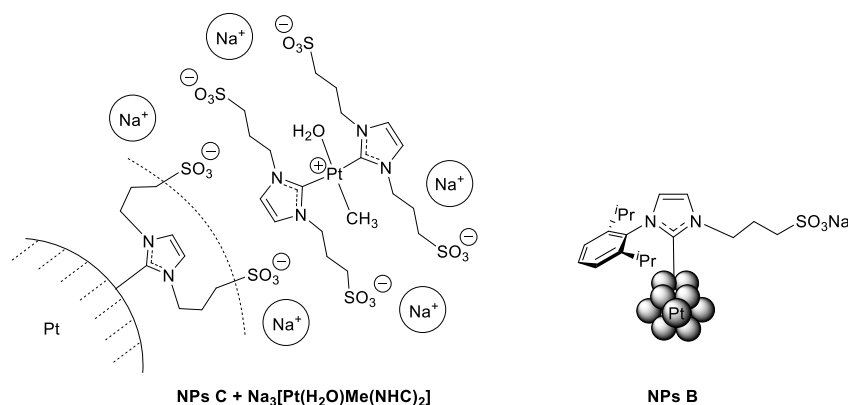
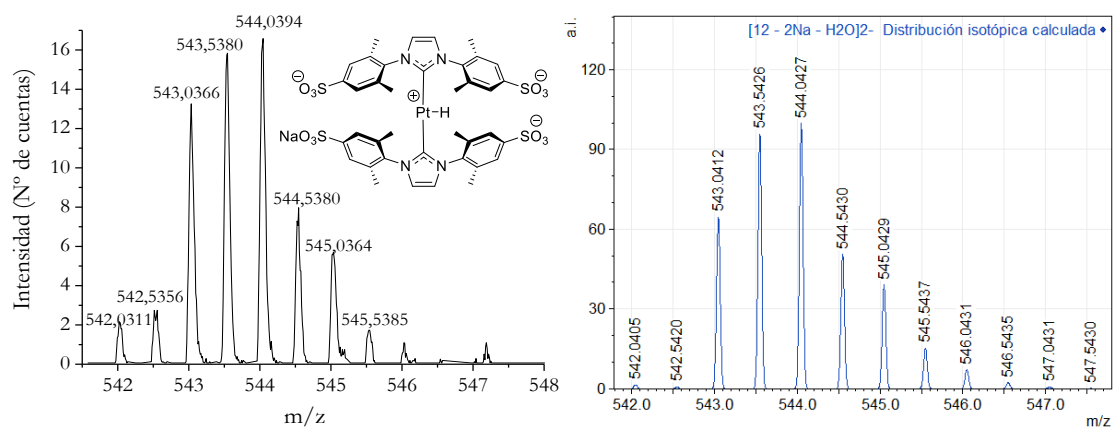
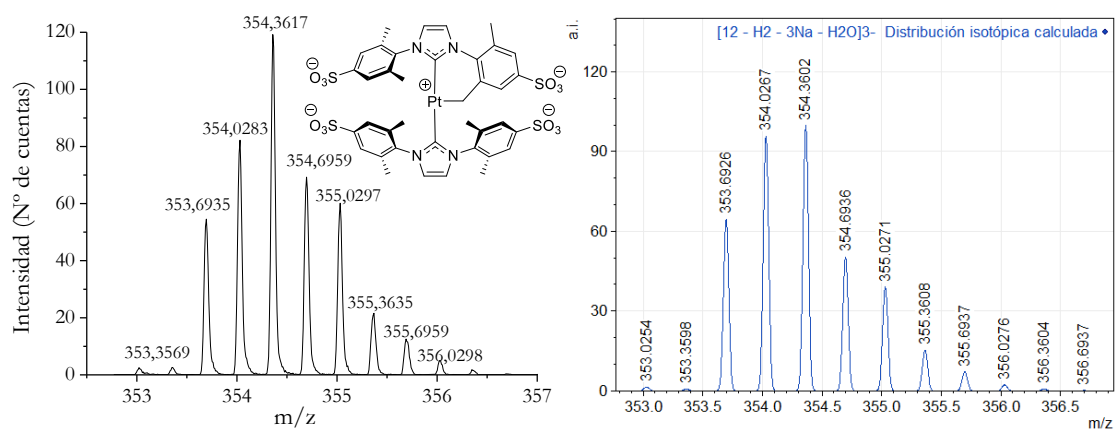


Figura 2.2.25. Representación de las NPs **B** y **C** descritas en el grupo.<sup>66</sup>

El espectro de masas ESI(-) del objeto **12**/NPs muestra principalmente dos picos. En primer lugar, destaca la señal producida por la pérdida de dos cationes sodio y del ligando acuo, lo que genera el dianión  $[\mathbf{12} - 2\text{Na} - \text{H}_2\text{O}]^{2-}$  (Figura 2.2.26), pero manteniendo el enlace Pt-H que se ha detectado por RMN  $^1\text{H}$ . Sin embargo, el pico más intenso resulta de la pérdida de  $\text{H}_2$ , de  $\text{H}_2\text{O}$  y de tres  $\text{Na}^+$  y corresponde al trianión  $[\mathbf{12} - \text{H}_2 - 3\text{Na} - \text{H}_2\text{O}]^{3-}$  (Figura 2.2.27). La especie formada podría corresponderse con la que se ha representado en la Figura 2.2.27, de estructura similar a las descritas en la bibliografía por Conejero y colaboradores.<sup>70,75</sup> Se obtendría en un proceso de ciclometalación, que ocurriría por activación intramolecular de uno de los enlaces C-H de los grupos *o*-MeAr y la posterior eliminación reductora de  $\text{H}_2$ , además de agua.



**Figura 2.2.26.** Espectro MS–ESI(-) en metanol, experimental (izda.) y calculado (dcha.) para la especie  $[\mathbf{12} - 2\text{Na} - \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ .



**Figura 2.2.27.** Espectro MS–ESI(-) en metanol, experimental (izda.) y calculado (dcha.) para la especie  $[\mathbf{12} - \text{H}_2 - 3\text{Na} - \text{H}_2\text{O}]^{3-}$ .

### 2.3. Conclusiones

Hemos extendido la familia de complejos hidrosolubles [Pt(dvtms)(NHC)] disponibles y hemos preparado una nueva familia de complejos análogos con AE como dieno. Su síntesis y caracterización han revelado que los compuestos AE son significativamente menos estables, mientras que los derivados dvtms se pueden preparar y purificar de forma más sencilla (precipitación, y diálisis o GFC en agua). Se han encontrado dificultades adicionales en la preparación de complejos con ligandos NHC saturados debido a lo proclive que es el carbeno libre a sufrir hidrólisis con apertura de anillo en el disolvente usado en su síntesis (DMSO).

Los compuestos de platino con dvtms han demostrado tener mayor rigidez en disolución, con una rotación restringida de los sustituyentes arilo, que aquellos derivados con AE (un dieno aceptor  $\pi$  más débil y menos voluminoso), en los que se observa una mayor flexibilidad conformacional.

En contraposición con lo que se ha observado con compuestos no sulfonados, la evaluación catalítica de los complejos en la hidrosililación de alquinos indica que reemplazar el dvtms por AE, como dieno espectador, no tiene beneficios catalíticos en agua. La situación de los grupos hidrofílicos en el complejo parece ser un aspecto relevante, ya que se observan mejores comportamientos cuando el fragmento sulfonado se localiza alejado del centro de platino.

El derivado dvtms **5** ha demostrado ser inerte en DMSO a alta temperatura, pero reactivo en agua, produciendo el biscarbeneo [Na<sub>3</sub>[Pt(H<sub>2</sub>O)H(NHC)<sub>2</sub>] **12**, cuyo enlace Pt-H se forma tanto en ausencia como en presencia de H<sub>2</sub>. Una combinación de experimentos en H<sub>2</sub>O y D<sub>2</sub>O nos ha permitido confirmar que el agua usada como disolvente es la fuente del hidruro que se coordina al centro de Pt. La caracterización de este biscarbeneo ha revelado la formación simultánea de nanopartículas de platino, con las que interacciona formando parte de su segunda esfera de coordinación. El biscarbeneo **12** se puede preparar también, y en menor tiempo, a partir del derivado AE **9**, lo que concuerda con la mayor labilidad de su dieno.

## 2.4. Parte experimental

### 2.4.1. Condiciones generales de trabajo

Salvo que se indique lo contrario, la manipulación de los reactivos y productos se realizó en condiciones de atmósfera inerte, empleando para ello técnicas de Schlenk en líneas de vacío/argón (argón de tipo UN 1006 de Air-Liquide con cantidades de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O menores de 2 y 3 ppm, respectivamente). Cuando la sensibilidad al aire o a la humedad de los productos manipulados era mayor, se utilizó una caja seca MBraun, modelo MB150-GII (O<sub>2</sub> <0,2 ppm y H<sub>2</sub>O <0,5 ppm).

### 2.4.2. Disolventes y reactivos utilizados

El dimetilsulfóxido usado se purificó y se secó mediante cromatografía con alúmina neutra activada, posterior secado con hidruro de calcio durante una noche y destilación a vacío. El dietil éter y THF se secaron empleando un sistema de purificación de disolventes MBraun MB-SPS. Las sales de imidazolio e imidazolinio no sulfonadas con grupos mesitilo como sustituyentes, precursoras de las sales empleadas en este trabajo, fueron preparadas de acuerdo a los métodos publicados por Hintermann<sup>29</sup> y Zhu.<sup>85</sup> Las sales de imidazolio e imidazolinio con sustituyentes *m*-mesitilsulfonato y la sal de imidazolio con sustituyentes 3-sulfonatopropilo fueron sintetizadas siguiendo los métodos descritos por Joó<sup>28</sup> y Ohno,<sup>60</sup> respectivamente. La sal de imidazolio con sustituyentes 2,6-dimetilfenilo-4-sulfonato se preparó según el método descrito por Plenio,<sup>26</sup> pero se aisló por precipitación con acetona a partir de la mezcla de reacción en DMSO. El complejo precursor [tris(2-norborneno)platino(0)] fue sintetizado siguiendo el procedimiento descrito por Crascall y Spencer.<sup>86</sup> Los complejos [Pt(AE)(NHC)] hidrosolubles **III**, **IV** y **V** se prepararon de acuerdo a los métodos publicados por nuestro grupo de investigación.<sup>64,65</sup>

Las disoluciones madre de los compuestos empleados como precatalizadores en la reacción de hidrosililación de alquinos se prepararon en agua desionizada y se conservaron bajo atmósfera inerte y en frío (2-8 °C), en viales cerrados con tapones

de goma (caucho de butilo). El volumen necesario de disolución de cada compuesto se tomó bajo argón a través del septum del vial correspondiente.

En la Tabla 2.4.1, se recogen los reactivos comerciales empleados en los ensayos descritos en este capítulo.

**Tabla 2.4.1.** Reactivos comerciales empleados.

Compuesto	Casa comercial	Referencia
Catalizador de Karstedt	Johnson-Matthey	Pt-114
<i>Terc</i> -butóxido de sodio	Aldrich	359270
Tetracloroplatinato(II) de potasio	Johnson-Matthey	180094
1,5-Ciclooctadieno	Aldrich	C109207
Litio (en barras)	Aldrich	220914
1,3,5,7-Ciclooctatetraeno	Acros Organics	16057
Biciclo[2.2.1]hept-2-eno	Aldrich	N32407
Dialil éter	Aldrich	259470
2,6-Dimetilanilina	Aldrich	D146005
2,4,6-Trimetilanilina	Acros Organics	15796
1,4-Dioxano-2,3-diol	Acros Organics	43837
Pivalato de clorometilo	Aldrich	141186
Glioxal	Fluka	50660
Paraformaldehído	Aldrich	158127
Clorotrimetilsilano	Aldrich	92361
Ortoformiato de trietilo	Aldrich	T60453
Cloruro de amonio	Panreac	141121
Hidróxido de sodio	Panreac	211687
Ácido clorhídrico	Aldrich	30721
Carbonato de sodio	Panreac	141648
Ácido sulfúrico	Probus	15020
Ácido sulfúrico fumante	Aldrich	30736
Fenilacetileno	Acros Organics	15246
Trietilsilano	Alfa Aesar	A10320
Trimetilsililacetileno	Aldrich	218170
Naftaleno	Aldrich	184500
H <sub>2</sub>	Alphagaz	Bot-L Smartop 50

El agua desionizada (calidad tipo II) fue obtenida mediante un sistema de purificación de agua Millipore Elix 10 UV. Además, se desoxigenó por borboteo



con argón antes de ser utilizada para preparar las disoluciones. El diclorometano y el dietil éter, que se usaron como disolventes para la extracción de las fases orgánicas en la hidrosililación, se emplearon sin tratamiento alguno. El fenilacetileno se purificó mediante destilación sencilla antes de ser usado como sustrato en las reacciones de hidrosililación.

### 2.4.3. Técnicas instrumentales

**Análisis elemental C, H y N:** Los análisis cuantitativos de C, H, N y S de los compuestos presentados en esta memoria se han llevado a cabo en el Centro de Apoyo a la Investigación en Química de la Universidad de Alcalá utilizando un microanalizador LECO CHNS-932.

**Espectroscopía de RMN:** Los experimentos de resonancia magnética nuclear llevados a cabo durante este trabajo se han realizado en el Centro de Apoyo a la Investigación en Química de la Universidad de Alcalá en equipos Varian, modelos Mercury 300, Unity 300 o Unity 500 Plus. Los espectros se registraron a 25 °C, salvo que se especifique lo contrario. Los desplazamientos químicos se expresan en ppm con respecto al tetrametilsilano (TMS), tomando como referencia interna la señal residual de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  de los disolventes deuterados ( $\text{D}_2\text{O}$   $^1\text{H}$   $\delta$  4,69;  $\text{DMSO-}d_6$   $^1\text{H}$   $\delta$  2,49,  $^{13}\text{C}$   $\delta$  39,5). Los datos de  $^{195}\text{Pt}$  se dan tomando como referencia externa la señal de  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  -1617). Las constantes de acoplamiento ( $J$ ) se expresan en Hz.

**Espectrometría de masas:** Los espectros de masas fueron obtenidos por la técnica ESI/TOF y se llevaron a cabo en el Centro de Apoyo a la Investigación en Química de la Universidad de Alcalá en un espectrómetro Agilent 6210 LC/MS TOF (“Multimode source” MM ESI/APCI). Alternativamente se realizaron en la Unidad de Espectrometría de Masas del Servicio Interdepartamental de Investigación (SIIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid, en un espectrómetro de masas con un analizador híbrido QTOF, modelo QSTAR pulsar i de la casa comercial AB Sciex. Los disolventes y aditivos empleados se especifican más adelante en la colección de datos recogidos para cada compuesto.

**Purificación por diálisis:** En el caso de los derivados dieno, se realizó en un Float-A-Lyzer® G2 (1 mL, membrana de Biotech Grade Cellulose Ester con un peso molecular de corte de 0,1-0,5 kDa). Las muestras se dializaron en agua desionizada en series de baños de 500 mL, a temperatura ambiente y con agitación constante durante 1,5 h cada baño. En cambio, la diálisis del objeto **12/NPs** se realizó en membranas de celulosa regenerada estándar Spectra/Por® 4, con una anchura plana de 25 mm y un peso molecular de corte de 12-14 kDa. En este caso, las muestras se dializaron en baños de 250 mL, con agitación constante durante 5 h totales y también a temperatura ambiente. Durante el tiempo que duró cada diálisis, se cambió el agua (desionizada) del baño tras cada hora.

**Purificación por GFC:** Las purificaciones cromatográficas se realizaron usando una columna XK 16 (GE Healthcare, 40 cm × 16 mm), empaquetada con el polímero entrecruzado dextrano-epiclorohidrina (Sephadex® G-10, adquirido en Sigma-Aldrich) como fase estacionaria. Se utilizó solamente agua desionizada como eluyente. La columna se conectó a una bomba de cromatografía líquida Shimadzu modelo LC-9A. Esta bomba fue acoplada, a su vez, a un inyector manual Rheodyne modelo 7725(i), equipado con un bucle de 5 mL. Las muestras inyectadas fueron eluidas con un flujo constante de 0,25 mL/min, medido a la salida de la columna, a temperatura ambiente y bajo una presión constante de argón (0,25 bar).

**Cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS):** Las medidas de conversión de la reacción catalítica de hidrosililación de alquinos terminales se realizaron en un equipo de cromatografía de gases Agilent 7820A acoplado a un equipo de masas Agilent, serie 5975. Se utilizó una columna apolar modelo HP-5MS de Agilent (30 m de longitud × 0,25 mm de d.i.; 0,25  $\mu$ m de espesor de fase; 95 % dimetilpolisiloxano). El equipo dispone de un inyector automático. Los métodos utilizados para las distintas reacciones se describen a continuación:

-Para las reacciones del fenilacetileno: inyector: 250 °C; solvent delay: 2 min; horno: 50 °C (0 min) y una rampa de 10 °C/min hasta 230 °C (2 min); detector: 230 °C.

- Para las reacciones del trimetilsililacetileno: inyector: 250 °C; solvent delay: 1,80 min; horno: 34 °C (5 min) y una rampa de 10 °C/min hasta 220 °C; detector: 230 °C.

La conversión se determinó a partir de la concentración de alquino presente en la mezcla de reacción, utilizando naftaleno como patrón. Para ello, se realizó una recta de calibrado para cada alquino estudiado. La proporción de los isómeros  $\beta(E)$ ,  $\beta(Z)$  y  $\alpha$  se determinó por integración manual de las señales correspondientes.

La preparación de las muestras consistió en la extracción de la mezcla de reacción final en diclorometano (para el caso de la reacción de fenilacetileno), o en dietil éter (para el caso del trimetilsililacetileno), seguida de la adición de la cantidad correspondiente de naftaleno. Se usó el volumen de disolvente orgánico necesario para tener la misma concentración de patrón que se hubiera usado en la correspondiente recta de calibrado. De esa disolución de la fase orgánica, se inyectó, en modo automático, 1  $\mu$ L de muestra en el equipo.

**Microscopía electrónica de transmisión (TEM):** El análisis de microscopía de transmisión electrónica y la preparación de la muestra del objeto **12/NPs** se realizó como se describe en el Capítulo 3.

#### 2.4.4. Preparación de los compuestos dvtms 5-8

**[Pt(dvtms)(IXylSO<sub>3</sub>Na)] (5):** En un schlenk de 25 mL, se disuelven, en atmósfera inerte de argón, la disolución comercial del catalizador de Karstedt (5,43 g, 3,83% en Pt, 1,07 mmol Pt) y la sal de imidazolio **1** (486 mg, 1,06 mmol) en DMSO (15 mL). A continuación, se enfría la mezcla a 0 °C y se añade sobre ella, *tert*-butóxido de sodio (127 mg, 1,33 mmol). Se forma una disolución de color naranja oscuro que se deja agitar durante 2,5 h a temperatura ambiente en ausencia de luz. Al cabo de este tiempo, se filtra la mezcla de reacción bajo argón sobre un lecho de celite 545, para ayudar a eliminar posibles restos suspendidos de Pt(0), y se concentra el filtrado a 60 °C y a vacío, hasta la mitad de su volumen inicial. La disolución remanente se añade gota a gota sobre un volumen de THF (300 mL)

agitado vigorosamente para causar la precipitación del complejo. Tras la adición, la suspensión se deja agitar durante 10-20 min a temperatura ambiente antes de proceder a su filtración. Posteriormente, el precipitado aislado se seca a vacío a 60 °C durante 6 h. El compuesto **5** obtenido (821 mg) presenta cantidades significativas de DMSO y THF que no se pueden eliminar por secado. La purificación del compuesto se realiza, por tanto, mediante diálisis en agua. El complejo **5** se obtiene como un sólido naranja de aspecto cristalino (636 mg, 70%), que es soluble en agua, metanol y DMSO e insoluble en THF y en dietil éter.

**Anal. Calc.** para  $C_{27}H_{41}N_2Na_2O_{9,5}PtS_2Si_2 \cdot 2,5H_2O$ : C, 35,76; H, 4,56; N, 3,09%. Encontrado: C, 35,67; H, 4,62; N, 3,43%. **RMN  $^1H$**  ( $D_2O$ , 300 MHz):  $\delta$  7,43 (s, 4H, *m*-Ar), 7,38 (s, 2H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 2,12 (s, 12H, *o*-MeAr), 1,88 (d con satélites de  $^{195}Pt$ ,  $^3J_{H-H} = 11,5$ ,  $^2J_{Pt-H} = 51$ , 2H, C=CH<sub>2</sub>), 1,68 (d con satélites de  $^{195}Pt$ ,  $^3J_{H-H} = 13,5$ ,  $^2J_{Pt-H} = 51$ , 2H, C=CH<sub>2</sub>), 1,34 (t con satélites de  $^{195}Pt$ ,  $^3J_{H-H} = 12,0$ ,  $^2J_{Pt-H} = 61$ , 2H, Si-CH=C), 0,01 (s, 6H, SiMe<sub>cc</sub>), -0,88 (s, 6H, SiMe<sub>ax</sub>). **RMN  $^1H$**  (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$  7,63 (s, 2H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 7,32 (s, 4H, *m*-Ar), 2,09 (s, 12H, *o*-MeAr), 1,76 (d con satélites de  $^{195}Pt$ ,  $^3J_{H-H} = 11,7$ ,  $^2J_{Pt-H} = 57$ , 2H, C=CH<sub>2</sub>), 1,52 (d con satélites de  $^{195}Pt$ ,  $^3J_{H-H} = 13,2$ ,  $^2J_{Pt-H} = 52$ , 2H, C=CH<sub>2</sub>), 1,26 (t con satélites de  $^{195}Pt$ ,  $^3J_{H-H} = 12,0$ ,  $^2J_{Pt-H} = 61$ , 2H, Si-CH=C), 0,00 (s, 6H, SiMe<sub>cc</sub>), -0,86 (s, 6H, SiMe<sub>ax</sub>). **RMN  $^{13}C$ -{ $^1H$ }** ( $D_2O$ , 75 MHz):  $\delta$  180,3 (Imz-C<sup>2</sup>), 142,6, 141,0, 137,0, 125,2 (Ar), 123,8 (Imz-C<sup>4,5</sup>), 41,7 (C=CH<sub>2</sub>), 34,7 (Si-CH=C), 17,6 (*o*-MeAr), 0,4 (SiMe<sub>cc</sub>), -3,1 (SiMe<sub>ax</sub>). **RMN  $^{195}Pt$**  ( $D_2O$ , 64 MHz):  $\delta$  -5336. **MS** (ESI-/TOF, H<sub>2</sub>O): *m/z* (%) 408,0549 (100%) [M - 2Na]<sup>2-</sup> (calc 408,0581).

**[Pt(dvtms)(IMesSO<sub>3</sub>Na)] (6):** El compuesto **6** se prepara de forma similar a la descrita para el compuesto **5**, partiendo de la disolución comercial del catalizador de Karstedt (5,17 g, 3,83% en Pt, 1,02 mmol Pt), la sal de imidazolio **2** (491 mg, 1,01 mmol) y *tert*-butóxido de sodio (121 mg, 1,26 mmol). Se aísla el complejo **6** como un sólido naranja pulverulento (870 mg) que contiene DMSO y THF y se purifica posteriormente mediante diálisis en agua (440 mg, 49%). El complejo **6** ha resultado ser soluble en agua, metanol y DMSO e insoluble en THF y dietil éter y se ha

caracterizado como una mezcla de dos conformémeros en disolución (*anti*- y *syn*-6, 50/50%).

**Anal. Calc.** para  $C_{29}H_{48}N_2Na_2O_{11}PtS_2Si_2 \cdot 4H_2O$ : C, 36,21; H, 5,03; N, 2,91%. Encontrado: C, 36,02; H, 4,87; N, 3,30%. **Conformémero anti-6: RMN  $^1H$**  ( $D_2O$ , 500 MHz):  $\delta$  7,36 (s, 2H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 7,02 (s, 2H, *m*-Ar), 2,45 (s, 6H, *p*-MeAr), 2,34 (s, 6H, *o*-MeAr adyacente al  $SO_3^-$ ), 2,02 (s, 6H, *o*-MeAr), 2,00 (d,  $^3J_{H-H} = 11,5$ , 1H,  $C=CH_2$ ), 1,78 (d,  $^3J_{H-H} = 11,5$ , 2H,  $C=CH_2$ ), 1,59 (d,  $^3J_{H-H} = 13,5$ , 1H,  $C=CH_2$ ), 1,39-1,27 (m, 2H, Si-CH=C), 0,04 (s, 3H, SiMe<sub>cc</sub>), 0,03 (s, 3H, SiMe<sub>cc</sub>), -0,74 (s, 3H, SiMe<sub>ax</sub>), -0,98 (s, 3H, SiMe<sub>ax</sub>). **RMN  $^{13}C$ -{ $^1H$ }** ( $D_2O$ , 75 MHz):  $\delta$  182,0 (Imz-C<sup>2</sup>), 139,2, 138,1, 138,0, 137,8, 134,8, 132,2 (Ar), 124,2 (Imz-C<sup>4,5</sup>), 42,0 ( $C=CH_2$ ), 41,6 ( $C=CH_2$ ), 34,4 (Si-CH=C), 34,3 (Si-CH=C), 22,4 (*p*-MeAr), 17,6 (*o*-MeAr), 16,7 (*o*-MeAr adyacente al  $SO_3^-$ ), 0,6 (SiMe<sub>cc</sub>), -3,0 (SiMe<sub>ax</sub>), -3,4 (SiMe<sub>ax</sub>). **Conformémero syn-6: RMN  $^1H$**  ( $D_2O$ , 500 MHz):  $\delta$  7,35 (s, 2H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 7,00 (s, 2H, *m*-Ar), 2,44 (s, 6H, *p*-MeAr), 2,31 (s, 6H, *o*-MeAr adyacente al  $SO_3^-$ ), 2,05 (s, 6H, *o*-MeAr), 1,88 (d,  $^3J_{H-H} = 11,5$ , 2H,  $C=CH_2$ ), 1,68 (d,  $^3J_{H-H} = 13,5$ , 2H,  $C=CH_2$ ), 1,39-1,27 (m, 2H, Si-CH=C), 0,03 (s, 6H, SiMe<sub>cc</sub>), -0,86 (s, 6H, SiMe<sub>ax</sub>). **RMN  $^{13}C$ -{ $^1H$ }** ( $D_2O$ , 75 MHz):  $\delta$  181,9 (Imz-C<sup>2</sup>), 139,3, 138,1, 138,0, 137,5, 135,0, 132,0 (Ar), 124,2 (Imz-C<sup>4,5</sup>), 41,7 ( $C=CH_2$ ), 34,5 (Si-CH=C), 22,5 (*p*-MeAr), 17,9 (*o*-MeAr), 16,5 (*o*-MeAr adyacente al  $SO_3^-$ ), 0,5 (SiMe<sub>cc</sub>), -3,0 (SiMe<sub>ax</sub>). **Conformémeros anti- y syn-6: RMN  $^{195}Pt$**  ( $D_2O$ , 64 MHz):  $\delta$  -5342 y -5344. **MS** (ESI-/TOF,  $H_2O$ ):  $m/z$  (%) 845,1548 (1%)  $[M - 2Na + H]^-$  (calc 845,1551), 422,0742 (100%)  $[M - 2Na]^{2-}$  (calc 422,0740).

**[Pt(dvtms)(SIMesSO<sub>3</sub>Na)] (7):** El complejo **7** se prepara de forma análoga a la descrita para el compuesto **5**, partiendo de la disolución comercial del catalizador de Karstedt (4,69 g, 3,83% en Pt, 0,921 mmol Pt), la sal de imidazolinio **3** (445 mg, 0,91 mmol) y *tert*-butóxido de sodio (129 mg, 1,34 mmol). Tras la precipitación en THF, el crudo (550 mg) contiene una mezcla 49/51% del complejo deseado **7** y la formamida **3<sup>f</sup>**, que a su vez se encuentra como una mezcla 65/35% de isómeros *E* y *Z*. La eliminación de la formamida **3<sup>f</sup>** se realiza mediante cromatografía GFC de Sephadex® G10 usando agua desionizada como único eluyente. El compuesto **7** se

aísla como un sólido amarillo claro (150 mg, 18%) que es soluble en agua, metanol y DMSO e insoluble en THF y dietil éter, y se obtiene como una mezcla de dos conformeros en disolución (*anti*- y *syn*-**7**, 47/53%).

**Anal. Calc.** para  $C_{29}H_{48}N_2Na_2O_{10}PtS_2Si_2 \cdot 3H_2O$ : C, 36,82; H, 5,11; N, 2,96%. Encontrado: C, 36,52; H, 5,03; N, 3,27%. **Conformero *anti*-**7**: RMN  $^1H$**  ( $D_2O$ , 300 MHz):  $\delta$  6,87 (s, 2H, *m*-Ar), 3,97 (s, 4H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 2,63 (s, 6H, *o*-MeAr adyacente al  $SO_3^-$ ), 2,37 (s, 6H, *p*-MeAr), 2,19 (s, 6H, *o*-MeAr), 2,06 (d,  $^3J_{H-H} = 11,7$ , 1H, C=CH<sub>2</sub>), 1,78 (t aparente,  $^3J_{H-H} = 12,0$ , 2H, C=CH<sub>2</sub>), 1,57 (d,  $^3J_{H-H} = 12,0$ , 1H, C=CH<sub>2</sub>), 1,26 (t aparente,  $^3J_{H-H} = 12,0$ , 2H, Si-CH=C), -0,01 (s, 3H, SiMe<sub>ec</sub>), -0,02 (s, 3H, SiMe<sub>ec</sub>), -0,76 (s, 3H, SiMe<sub>ax</sub>), -1,08 (s, 3H, SiMe<sub>ax</sub>). **RMN  $^{13}C$ - $\{^1H\}$**  ( $D_2O$ , 75 MHz):  $\delta$  211,1 (Imz-C<sup>2</sup>), 139,4, 139,2, 139,1, 138,6, 138,5, 136,8, 135,8, 135,7, 132,4 (Ar para *anti*- y *syn*-**7**), 51,1 (Imz-C<sup>4,5</sup>), 42,7 (C=CH<sub>2</sub>), 41,8 (C=CH<sub>2</sub>), 34,8 (Si-CH=C), 22,2 (*p*-MeAr), 17,6 (*o*-MeAr), 16,5 (*o*-MeAr adyacente al  $SO_3^-$ ), 0,5 (SiMe<sub>ec</sub>), 0,4 (SiMe<sub>ec</sub>), -3,0 (SiMe<sub>ax</sub>), -3,6 (SiMe<sub>ax</sub>). **Conformero *syn*-**7**: RMN  $^1H$**  ( $D_2O$ , 300 MHz):  $\delta$  6,80 (s, 2H, *m*-Ar), 3,97 (s, 2H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 3,84 (s, 2H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 2,54 (s, 6H, *o*-MeAr adyacente al  $SO_3^-$ ), 2,34 (s, 6H, *p*-MeAr), 2,20 (s, 6H, *o*-MeAr), 1,89 (d,  $^3J_{H-H} = 12,0$ , 2H, C=CH<sub>2</sub>), 1,66 (d,  $^3J_{H-H} = 13,5$ , 2H, C=CH<sub>2</sub>), 1,26 (t aparente,  $^3J_{H-H} = 12,0$ , 2H, Si-CH=C), -0,03 (s, 6H, SiMe<sub>ec</sub>), -0,92 (s, 6H, SiMe<sub>ax</sub>). **RMN  $^{13}C$ - $\{^1H\}$**  ( $D_2O$ , 75 MHz):  $\delta$  211,0 (Imz-C<sup>2</sup>), 139,4, 139,2, 139,1, 138,6, 138,5, 136,8, 135,8, 135,7, 132,4 (Ar para *anti*- y *syn*-**7**), 51,1 (Imz-C<sup>4,5</sup>), 42,2 (C=CH<sub>2</sub>), 34,8 (Si-CH=C), 22,4 (*p*-MeAr), 18,0 (*o*-MeAr), 16,3 (*o*-MeAr adyacente al  $SO_3^-$ ), 0,6 (SiMe<sub>ec</sub>), -3,1 (SiMe<sub>ax</sub>). **Conformeros *anti*- y *syn*-**7**: RMN  $^{195}Pt$**  ( $D_2O$ , 64 MHz):  $\delta$  -5372 y -5373. **MS** (ESI-/TOF, H<sub>2</sub>O):  $m/z$  (%) 423,0809 (100%) [M - 2Na]<sup>2-</sup> (calc 423,0818).

**[Pt(dvtms)(IPr<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na)] (**8**):** El compuesto **8** se prepara de forma similar a la descrita para el compuesto **5**, partiendo de la disolución comercial del catalizador de Karstedt (3,82 g, 3,83% en Pt, 0,75 mmol Pt), la sal de imidazolio **4** (250,1 mg, 0,75 mmol) y *tert*-butóxido de sodio (202,1 mg, 2,10 mmol) en 35 mL de DMSO. Se aísla el complejo **8** como un sólido naranja muy claro pulverulento (300,7 mg) que

contiene aún DMSO y THF y se purifica posteriormente mediante diálisis en agua (239,4 mg, 43%). El complejo **8** ha resultado ser soluble en agua y DMSO e insoluble en THF.

**Anal. Calc.** para  $C_{19}H_{44}N_2Na_2O_{11}PtS_3Si_2$  (**8**·3H<sub>2</sub>O·DMSO): C, 26,23; H, 5,10; N, 3,22; S, 11,03%. Encontrado: C, 26,21; H, 5,01; N, 3,51; S, 10,25%. **RMN <sup>1</sup>H** (D<sub>2</sub>O, 500 MHz):  $\delta$  7,29 (s, 2H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 3,95 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,0, 4H, NCH<sub>2</sub>), 2,72 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,0, 4H, CH<sub>2</sub>S), 2,22 (d con satélites de <sup>195</sup>Pt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11,0, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 52, 2H, C=CH<sub>2</sub>), 2,07-2,01 (quint, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,5, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,89 (d con satélites de <sup>195</sup>Pt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 13,5, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 52, 2H, C=CH<sub>2</sub>), 1,75-1,70 ( $\approx$ dd con satélites de <sup>195</sup>Pt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11,5 y 13,0, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 62, 2H, Si-CH=C), 0,25 (s, 6H, SiMe<sub>ec</sub>), -0,28 (s, 6H, SiMe<sub>ax</sub>). **RMN <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}** (D<sub>2</sub>O, 75 MHz):  $\delta$  180,0 (Imz-C<sup>2</sup>), 122,5 (Imz-C<sup>4,5</sup>), 48,8 (NCH<sub>2</sub>), 48,8 (CH<sub>2</sub>S), 41,4 (con satélites de <sup>195</sup>Pt, <sup>1</sup>J<sub>Pt-C</sub> = 157, C=CH<sub>2</sub>), 33,3 (con satélites de <sup>195</sup>Pt, <sup>1</sup>J<sub>Pt-C</sub> = 118, Si-CH=C), 26,0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,3 (SiMe<sub>ec</sub>), -1,7 (SiMe<sub>ax</sub>). **RMN <sup>195</sup>Pt** (D<sub>2</sub>O, 107,5 MHz):  $\delta$  -5364. **MS** (ESI-/TOF, MeOH):  $m/z$  (%) 714,0656 (1%) [M-Na]<sup>-</sup> (calc 714,0740), 345,5432 (100%) [M - 2Na]<sup>2-</sup> (calc 345,5425).

#### 2.4.5. Preparación de los compuestos AE 9-11

**[Pt(AE)(IXylSO<sub>3</sub>Na)] (9):** En un schlenk de 25 mL, se disuelve el complejo [Pt( $\eta^2$ -nbe)<sub>3</sub>] (nbe = 2-norborneno; 190 mg, 0,398 mmol) en dialil éter (0,43 g, 4,4 mmol) y se deja agitar la mezcla a temperatura ambiente durante 20 min en ausencia de luz. En otro schlenk, se genera el carbeno libre por reacción de la sal de imidazolio **1** (180 mg, 0,393 mmol) con *tert*-butóxido de sodio (39 mg, 0,406 mmol) en DMSO (5 mL) durante 5 min a temperatura ambiente. A continuación, el carbeno libre se añade lentamente, vía cánula, sobre la disolución del complejo precursor de platino y se deja agitar la mezcla resultante durante 15 min a temperatura ambiente en ausencia de luz. Al cabo de ese tiempo, la mezcla se filtra sobre un lecho de celite 545 y el filtrado resultante se añade sobre un volumen de THF (100 mL) bajo agitación vigorosa. De esta forma, se produce la precipitación del complejo **9**, que se filtra, se lava con THF (2 × 25 mL) y se seca a vacío. El complejo **9** se aísla como un sólido naranja espectroscópicamente puro (267 mg)

pero se purifica por cromatografía GFC (en Sephadex® G10, con agua desionizada como único eluyente) para obtener muestras analíticamente puras. Durante la purificación, sin embargo, se produce la descomposición parcial del complejo en la columna. El complejo **9** así aislado (94 mg, 31%) ha resultado ser soluble en agua, metanol y DMSO e insoluble en THF y dietil éter.

**Anal. Calc.** para  $C_{25}H_{36}N_2Na_2O_{11}PtS_2$  (**9**·4H<sub>2</sub>O): C, 35,50; H, 4,29; N, 3,31%. Encontrado: C, 35,13; H, 4,11; N, 3,71%. **RMN <sup>1</sup>H** (D<sub>2</sub>O, 300 MHz):  $\delta$  7,44 (s, 4H, *m*-Ar), 7,40 (s, 2H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 3,80 (dd con satélites de <sup>195</sup>Pt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 12,3, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 3,3, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 45, 2H, OCH<sub>ec</sub>), 2,49-2,32 (m, 2H, C-CH=C), 2,11 (s, 12H, *o*-MeAr), 1,52 (dd con satélites de <sup>195</sup>Pt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,4, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 2,1, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 55, 2H, C=CH<sub>2</sub>), 1,39 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11,7, 2H, OCH<sub>ax</sub>), 1,03 (dd con satélites de <sup>195</sup>Pt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10,5, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 2,1, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 62, 2H, C=CH<sub>2</sub>). **RMN <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}** (D<sub>2</sub>O, 75 MHz):  $\delta$  182,1 (Imz-C<sup>2</sup>), 142,3, 141,2, 137,2, 124,8 (Ar), 123,0 (con satélites de <sup>195</sup>Pt, <sup>3</sup>J<sub>Pt-C</sub> = 38, Imz-C<sup>4,5</sup>), 69,0 (con satélites de <sup>195</sup>Pt, <sup>2</sup>J<sub>Pt-C</sub> = 32, OCH<sub>2</sub>), 47,3 (con satélites de <sup>195</sup>Pt, <sup>1</sup>J<sub>Pt-C</sub> = 139, C-CH=C), 33,1 (con satélites de <sup>195</sup>Pt, <sup>1</sup>J<sub>Pt-C</sub> = 186, C=CH<sub>2</sub>), 17,5 (*o*-MeAr). **RMN <sup>195</sup>Pt** (D<sub>2</sub>O, 64 MHz):  $\delta$  -5562. **MS** (ESI-/TOF, H<sub>2</sub>O):  $m/z$  (%) 363,5502 (100%) [M - 2Na]<sup>2-</sup> (calc 363,5500).

**[Pt(AE)(IMesSO<sub>3</sub>Na)] (10)**: El complejo **10** se obtiene de manera análoga a la descrita para el compuesto **9**, partiendo de [Pt( $\eta^2$ -nbe)<sub>3</sub>] (335 mg, 0,701 mmol), la sal de imidazolio **2** (340 mg, 0,700 mmol), dialil éter (0,29 g, 3,0 mmol), *tert*-butóxido de sodio (81 mg, 0,84 mmol), y DMSO (6 mL). La mezcla de reacción se deja agitar durante 2 h antes de ser tratada. El compuesto **10** se obtiene como un sólido rojo y ha resultado ser soluble en agua, metanol y DMSO, e insoluble en THF, dietil éter y acetona. Después de precipitar el complejo en THF (570 mg), se han detectado (por RMN y Anál. Elem) impurezas minoritarias que no se han podido eliminar. Todos los intentos de purificación realizados producen el deterioro del compuesto **10** y el aumento del contenido de impurezas.



**Anal. Calc.** para  $C_{27}H_{43}N_2Na_2O_{12.5}PtS_2$  ( $10 \cdot 5,5H_2O$ ): C, 36,00; H, 4,81; N, 3,11%. Encontrado: C, 35,36; H, 4,10; N, 3,40%. **RMN  $^1H$**  ( $D_2O$ , 300 MHz):  $\delta$  7,34 (s, 2H, Imz- $H^{4,5}$ ), 7,01 (s, 2H, *m*-Ar), 3,78 (d ancho con satélites de  $^{195}Pt$ ,  $^3J_{H-H} = 12,3$ ,  $^3J_{Pt-H} = 43$ , 2H,  $OCH_{ec}$ ), 2,42 (s, 6H, *p*-MeAr), 2,24 (s y m, 8H, *o*-MeAr adyacente al  $SO_3^-$  y  $C-CH=C$ ; solapando), 2,00 (s, 6H, *o*-MeAr), 1,49-1,40 (m, 4H,  $C=CH_2$  y  $OCH_{ax}$ ; solapando), 1,00 (d ancho con satélites de  $^{195}Pt$ ,  $^3J_{H-H} = 10,2$ ,  $^2J_{Pt-H} = 59$ , 2H,  $C=CH_2$ ). **RMN  $^1H$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz):  $\delta$  7,49 (s, 2H, Imz- $H^{4,5}$ ), 6,86 (s, 2H, *m*-Ar), 3,71 (d ancho,  $^3J_{H-H} = 12,0$ , 2H,  $OCH_{ec}$ ), 2,53-2,49 (*p*-MeAr y señal residual del DMSO; solapando), 2,31 (s y s ancho, 8H, *o*-MeAr adyacente al  $SO_3^-$  y  $C-CH=C$ ; solapando), 2,00 (s, 6H, *o*-MeAr), 1,40-1,30 (m, 4H,  $C=CH_2$  y  $OCH_{ax}$ ; solapando), 0,93 (d ancho,  $^3J_{H-H} = 8,1$ , 2H,  $C=CH_2$ ). **RMN  $^{13}C$ - $\{^1H\}$**  (DMSO- $d_6$ , 50 MHz):  $\delta$  184,3 (Imz- $C^2$ ), 143,9, 137,8, 135,9, 134,4, 134,0, 130,4 (Ar), 123,4 (con satélites de  $^{195}Pt$ ,  $^3J_{Pt-C} = 39$ , Imz- $C^{4,5}$ ), 68,8 (con satélites de  $^{195}Pt$ ,  $^2J_{Pt-C} = 32$ ,  $OCH_2$ ), 46,8 (con satélites de  $^{195}Pt$ ,  $^1J_{Pt-C} = 142$ ,  $C-CH=C$ ), 31,6 (con satélites de  $^{195}Pt$ ,  $^1J_{Pt-C} = 191$ ,  $C=CH_2$ ), 23,1 (*p*-MeAr), 17,7 (*o*-MeAr), 16,5 (*o*-MeAr adyacente al  $SO_3^-$ ). **MS** (ESI-/TOF, MeOH):  $m/z$  (%) 377,5666 (100%)  $[M - 2Na]^2-$  (calc 377,5657), 756,1395 (5%)  $[M - 2Na + H]^-$  (calc 756,1385).

**[Pt(AE)(SIMesSO<sub>3</sub>Na)] (11):** La reacción de formación del compuesto **11** se lleva a cabo de forma análoga a la descrita para el compuesto **9**, partiendo de  $[Pt(\eta^2-nbe)_3]$  (71 mg, 0,15 mmol), la sal de imidazolinio **3** (51 mg, 0,10 mmol), dialil éter (86 mg, 0,88 mmol), *tert*-butóxido de sodio (15 mg, 0,16 mmol), y DMSO (2 mL). El compuesto **11** se obtiene impuro (63 mg), entre otros compuestos, con formamida **3f**, que no se puede eliminar ya que los intentos de purificación dan lugar a la descomposición del complejo de platino. Sin embargo, el complejo **11** ha podido ser identificado en la mezcla de reacción por RMN y MS.

**RMN  $^1H$**  ( $D_2O$ , 500 MHz):  $\delta$  6,97 (s, 2H, *m*-Ar), 4,03 (s, 4H, Imz- $H^{4,5}$ ), 3,78 (dd,  $^3J_{H-H} = 12,5$ ,  $^2J_{H-H} = 3,5$ , 2H,  $OCH_{ec}$ ), 2,56 y 2,53 ( $2 \times$  s, 6H, *o*-MeAr adyacente al  $SO_3^-$ ), 2,42 (s, 6H, *p*-MeAr), 2,39-2,36 (m, 2H,  $C-CH=C$ ), 2,27 y 2,25 ( $2 \times$  s, 6H, *o*-MeAr), 1,55 (dd,  $^3J_{H-H} = 8,5$ ,  $^2J_{H-H} = 2,0$ , 2H,  $C=CH_2$ ), 1,34-1,28 (m, 2H,  $OCH_{ax}$ ),

1,16-1,08 (m, 2H, C=CH<sub>2</sub>). **RMN <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H** (D<sub>2</sub>O, 125 MHz):  $\delta$  139,5, 139,0, 138,9, 138,6, 136,5, 135,99, 135,96, 132,1 (Ar), 68,85 y 68,79 (OCH<sub>2</sub>), 50,8 (Imz-C<sup>4,5</sup>), 47,86, 47,80 y 47,76 (C-CH=C), 33,8 y 33,7 (C=CH<sub>2</sub>), 22,2 (*p*-MeAr), 17,59 y 17,55 (*o*-MeAr), 16,44 y 16,39 (*o*-MeAr adyacente al SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Imz-C<sup>2</sup> no fue observado. **MS** (ESI-/TOF, H<sub>2</sub>O):  $m/z$  (%) 378,5739 (100%) [M - 2Na]<sup>2-</sup> (calc 378,5735).

#### 2.4.6. Datos de RMN de los productos AE III-V preparados en el grupo recogidos como referencia

**[Pt(AE)(Mes-NHC-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na)] (III):** **RMN <sup>1</sup>H** (D<sub>2</sub>O, 300 MHz):  $\delta$  7,33 y 6,79 (2 × d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 1,8, 2H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 6,59 (s, 2H, *m*-Ar), 3,99 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,3, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3,86 (d ancho con satélites de <sup>195</sup>Pt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9,2, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 44, 2H, OCH<sub>ec</sub>), 2,70-2,64 (m, 2H, CH<sub>2</sub>S), 2,53-2,36 (m, 2H, C-CH=C), 2,04 (q aparente, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,5, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,91 (s, 3H, *p*-MeAr), 1,76 (s, 6H, *o*-MeAr), 1,67 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9,3, 2H, C=CH<sub>2</sub>), 1,65 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 13,2, 2H, OCH<sub>ax</sub>), 1,21 (d ancho con satélites de <sup>195</sup>Pt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9,7, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 52, 2H, C=CH<sub>2</sub>). **RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$  7,64 y 7,31 (2 × d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 1,8, 2H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 6,86 (s, 2H, *m*-Ar), 4,02 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,9, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3,92 (dd con satélites de <sup>195</sup>Pt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 12,4, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 3,2, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 43, 2H, OCH<sub>ec</sub>), 2,48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>S), 2,31-2,27 (m, 2H, C-CH=C), 2,19 (s, 3H, *p*-MeAr), 2,00-1,94 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,94 (s, 6H, *o*-MeAr), 1,62 (dd con satélites de <sup>195</sup>Pt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,2, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 1,8, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 50, 2H, C=CH<sub>2</sub>), 1,62 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11,9, 2H, OCH<sub>ax</sub>), 1,18 (dd con satélites de <sup>195</sup>Pt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9,6, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 1,8, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 60, 2H, C=CH<sub>2</sub>). **RMN <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H** (D<sub>2</sub>O, 50 MHz):  $\delta$  181,3 (Imz-C<sup>2</sup>), 136,9 (*p*-Ar), 135,8 (*ipso*-Ar), 134,4 (*o*-Ar), 127,2 (*m*-Ar), 121,7 y 120,3 (Imz-C<sup>4,5</sup>), 68,2 (OCH<sub>2</sub>), 47,7 (NCH<sub>2</sub>), 47,1 (CH<sub>2</sub>S), 46,3 (C-CH=C), 31,5 (C=CH<sub>2</sub>), 24,4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 19,4 (*p*-MeAr), 16,4 (*o*-MeAr). **RMN <sup>195</sup>Pt** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 64 MHz):  $\delta$  -5597.

**[Pt(AE)(IPrSO<sub>3</sub>Na)] (IV):** **RMN <sup>1</sup>H** (D<sub>2</sub>O, 500 MHz):  $\delta$  7,55 (s, 4H, *m*-Ar), 7,54 (s, 2H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 3,78 (dd con satélites de <sup>195</sup>Pt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 12,2, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 3,6, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 48, 2H, OCH<sub>ec</sub>), 2,85 (hept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,7, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,36-2,28 (m, 2H, C-CH=C), 1,51 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11,4, 2H, OCH<sub>ax</sub>), 1,41 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,9, 2H, C=CH<sub>2</sub>), 1,13

(d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$ , 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1,04 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$ , 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0,89 (dd con satélites de  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 10,8$ ,  $^2J_{\text{H-H}} = 0,9$ ,  $^2J_{\text{Pt-H}} = 52$ , 2H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ). **RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz):  $\delta$  7,73 (s, 2H, Imz-H $^{4,5}$ ), 7,41 (s, 4H, *m*-Ar), 3,77 (dd con satélites de  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 12,0$ ,  $^2J_{\text{H-H}} = 3,1$ ,  $^3J_{\text{Pt-H}} = 44$ , 2H,  $\text{OCH}_{\text{ec}}$ ), 2,89 (hept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,8$ , 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2,30-2,23 (m, 2H,  $\text{C}-\text{CH}=\text{C}$ ), 1,40 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 11,3$ , 2H,  $\text{OCH}_{\text{ax}}$ ), 1,26 (dd con satélites de  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$ ,  $^2J_{\text{H-H}} = 3,1$ ,  $^2J_{\text{Pt-H}} = 59$ , 2H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 1,09 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$ , 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1,06 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,1$ , 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0,76 (dd con satélites de  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 10,4$ ,  $^2J_{\text{H-H}} = 0,8$ ,  $^2J_{\text{Pt-H}} = 58$ , 2H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ). **RMN  $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$**  (DMSO- $d_6$ , 75 MHz):  $\delta$  184,4 (Imz-C $^2$ ), 148,1 (*p*-Ar), 144,3 (*o*-Ar), 136,1 (*ipso*-Ar), 124,2 (con satélites de  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^3J_{\text{Pt-C}} = 41$ , Imz-C $^{4,5}$ ), 120,0 (*m*-Ar), 67,9 (con satélites de  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^2J_{\text{Pt-C}} = 32$ ,  $\text{OCH}_2$ ), 46,3 (con satélites de  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^1J_{\text{Pt-C}} = 142$ ,  $\text{C}-\text{CH}=\text{C}$ ), 31,2 (con satélites de  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^1J_{\text{Pt-C}} = 195$ ,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 27,5 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24,7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 21,7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN  $^{195}\text{Pt}$**  (DMSO- $d_6$ , 64 MHz):  $\delta$  -5572.

**[Pt(AE)(IPr $_2$ SO $_3$ Na)] (V):** **RMN  $^1\text{H}$**  (D $_2$ O, 200 MHz):  $\delta$  7,20 (s con satélites de  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^4J_{\text{Pt-H}} = 11$ , 2H, Imz-H $^{4,5}$ ), 4,11 (dd con satélites de  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 12,3$ ,  $^2J_{\text{H-H}} = 3,4$ ,  $^3J_{\text{Pt-H}} = 44$ , 2H,  $\text{OCH}_{\text{ec}}$ ), 3,90 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$ , 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 2,68 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2,28 (m, 2H,  $\text{C}-\text{CH}=\text{C}$ ), 2,12 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2,02 (m, 2H,  $\text{OCH}_{\text{ax}}$ ), 1,91 (dd con satélites de  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 11,8$ ,  $^2J_{\text{H-H}} = 2,1$ ,  $^2J_{\text{Pt-H}} = 55$ , 2H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 1,55 (dd con satélites de  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 10,2$ ,  $^2J_{\text{H-H}} = 1,7$ ,  $^2J_{\text{Pt-H}} = 59$ , 2H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ). **RMN  $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$**  (D $_2$ O, 50 MHz):  $\delta$  180,6 (Imz-C $^2$ ), 121,9 (con satélites de  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^3J_{\text{Pt-C}} = 35$ , Imz-C $^{4,5}$ ), 69,5 (con satélites de  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^2J_{\text{Pt-C}} = 30$ ,  $\text{OCH}_2$ ), 48,9 (con satélites de  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^3J_{\text{Pt-C}} = 34$ ,  $\text{NCH}_2$ ), 48,4 ( $\text{CH}_2\text{S}$ ), 46,7 (con satélites de  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^1J_{\text{Pt-C}} = 142$ ,  $\text{C}-\text{CH}=\text{C}$ ), 31,2 (con satélites de  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^1J_{\text{Pt-C}} = 185$ ,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 25,5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ). **RMN  $^{195}\text{Pt}$**  (DMSO- $d_6$ , 64 MHz):  $\delta$  -5607.

#### 2.4.7. Preparación de la formamida 3<sup>f</sup>

***N,N'*-bis(2,4,6-trimetilfenil-3-sulfonato de sodio)-*N*-formiletildiamina 3<sup>f</sup>:** En un Schlenk de 10 mL, se disuelven la sal de imidazolinio **3** (150 mg, 0,31 mmol) y *tert*-butóxido de sodio (30 mg, 0,31 mmol) en DMSO (2 mL) bajo argón a temperatura ambiente, y se deja agitar la mezcla amarilla resultante durante 30 min.

Al cabo de este tiempo, la mezcla se evapora hasta sequedad total a vacío. De acuerdo con los datos de RMN y análisis elemental obtenidos, el sólido resultante (200 mg) retiene aún moléculas de DMSO y agua y el espectro de RMN  $^1\text{H}$  muestra la presencia de las conformaciones *E* y *Z* de la formamida en una proporción 60/40%.

**Anal. Calc.** para  $\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{12.5}\text{S}_{2.5}$  ( $3\mathbf{f} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{DMSO}$ ): C, 40,18; H, 5,98; N, 4,26%. Encontrado: C, 39,56; H, 5,37; N, 4,33%. **RMN- $^1\text{H}$**  para los conformeros *E* y *Z* ( $\text{D}_2\text{O}$ , 500 MHz):  $\delta$  8,23 y 7,87 ( $2 \times \text{s}$ , 1H, CHO), 7,044, 7,038, 6,83 y 6,82 ( $4 \times \text{s}$ , 2H, *m*-Ar), 3,84-3,49 y 3,06-2,92 ( $2 \times \text{m}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2,470, 2,467 y 2,35 ( $3 \times \text{s}$ , 6H, *p*-MeAr), 2,34, 2,33 y 2,29 ( $3 \times \text{s}$ , 6H, *o*-MeAr adyacente al  $\text{SO}_3^-$ ), 2,02, 1,96 y 1,95 ( $3 \times \text{s}$ , 6H, *o*-MeAr). **RMN  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 125 MHz):  $\delta$  166,6 y 165,3 (CHO), 143,3, 143,0, 139,49, 139,46, 139,20, 139,19, 139,0, 138,2, 137,8, 137,7, 136,6, 135,7, 134,5, 134,4, 132,81, 132,79, 132,75, 132,73, 132,4, 132,35, 132,28, 131,2, 129,2 y 129,1 (Ar), 49,6, 46,0, 45,6 y 45,0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 22,20, 22,18 y 21,8 (*p*-MeAr), 17,5, 17,4, 17,33 y 17,28 (*o*-MeAr), 16,3, 16,06, 16,05 y 15,97 (*o*-MeAr adyacente al  $\text{SO}_3^-$ ). **MS** (ESI-/TOF,  $\text{H}_2\text{O}$ ):  $m/z$  (%) 505,1094 (13%)  $[\text{M} - \text{Na}]^-$  (calc 505,1085), 483,1272 (9%)  $[\text{M} - 2\text{Na} + \text{H}]^-$  (calc 483,1265), 241,0609 (100%)  $[\text{M} - 2\text{Na}]^{2-}$  (calc 241,0596).

#### 2.4.8. Hidrosililación de alquinos terminales en agua

El material de vidrio y los agitadores magnéticos utilizados en los ensayos se han limpiado previamente con agua regia para eliminar cualquier residuo de platino o cualquier otro metal que pudiera encontrarse en el material empleado. Todos los experimentos se han realizado, al menos, por triplicado hasta obtener resultados reproducibles. Se estima que la reproducibilidad de la medida de las conversiones es de  $\pm 5\%$ .

Los ensayos catalíticos se realizan bajo atmósfera inerte en ampollas con un cierre de punzón de PTFE (politetrafluoroetileno o teflón), que contienen el

precatalizador de platino (0,1 mol% [Pt], 1  $\mu$ mol), el alquino (1 mmol), el trietilsilano (1,1 mmol) y agua desionizada hasta un volumen total de mezcla de reacción de 3,0 mL. Las ampollas se cierran bajo argón y se introducen en baños de aceite de silicona termostatizados previamente a 30 °C, donde se dejan agitar durante 6 h. Una vez sumergidas en el baño, se comienza a medir el tiempo de la reacción. Al cabo de las 6 h, se extraen las fases orgánicas, se añade naftaleno y se analizan las muestras por GC-MS en las condiciones indicadas en la sección de Técnicas instrumentales.

Los isómeros  $\beta$ (*E*) y  $\alpha$  de cada reacción de hidrosililación (sustrato: fenilacetileno o trimetilsililacetileno) se han identificado por RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$ , analizando las constantes de acoplamiento olefínicas. Los valores observados concuerdan con los que aparecen en la bibliografía (*i.e.*,  $\beta$ (*E*)  $^3J_{\text{H-H}}$  (*trans* CH=CH)  $\approx$  19-23;  $\alpha$  (C=CH<sub>2</sub>)  $^2J_{\text{H-H}}$  = 3-5).<sup>87</sup>

Además, tanto los productos de cada reacción como los sustratos de partida y el patrón se han identificado por GC-MS, en base a sus valores de  $m/z$  y a sus perfiles isotópicos registrados en la librería del equipo.

## 2.4.9. Transformación del complejo precursor 5 en H<sub>2</sub>O desionizada a escala preparativa

### 2.4.9.1. Formación del biscarbeneo 12 en ausencia de H<sub>2</sub>

$\text{Na}_3[\text{PtH}(\text{H}_2\text{O})(\text{IXylSO}_3)_2]$  (12): En una ampolla, se disuelve, en atmósfera inerte, el complejo precursor 5 (75 mg, 0,09 mmol) en H<sub>2</sub>O (3 mL) para dar una disolución de color naranja intenso que se deja agitar a 100 °C durante 6 días. Al cabo de las primeras dos horas de calentamiento a esa temperatura, la mezcla adquiere el aspecto de una dispersión coloidal de color marrón oscuro. Se sigue oscureciendo durante los 3 días siguientes, hasta alcanzar el color negro final observado. Al cabo del tiempo total de reacción, se deja que la mezcla alcance t.a. y se observa la presencia de una considerable cantidad de sólido negro precipitado, que se separa mediante filtración al aire sobre un microfiltro de teflón de 0,20  $\mu\text{m}$ . El filtrado obtenido, de color marrón oscuro, se purifica mediante diálisis en agua, a

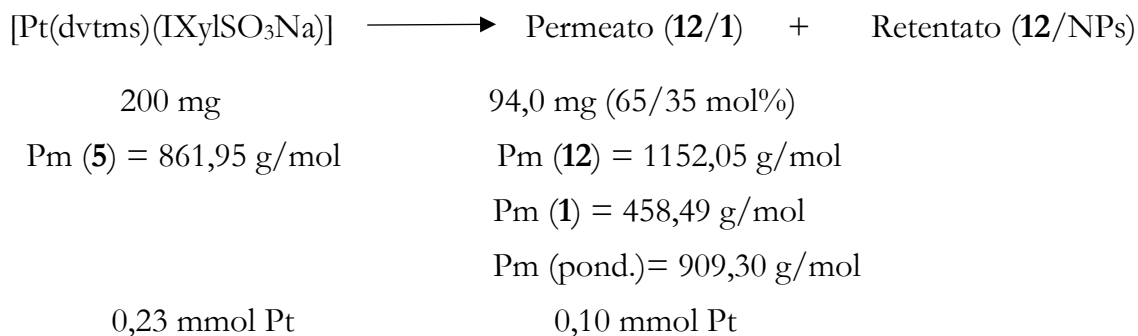
t.a., durante 53 h totales (cambiando el agua de los baños cada 2-3 h). La evaporación a vacío del retentato permite aislar un sólido negro de aspecto cristalino (16 mg), cuyo espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{D}_2\text{O}$  ha revelado la presencia principal del biscarbano **12**.

#### 2.4.9.2. Preparación del objeto **12/NPs** en presencia de $\text{H}_2$

$\text{Na}_3[\text{PtH}(\text{H}_2\text{O})(\text{IXylSO}_3)_2]/\text{NPs}$  (**12/NPs**): En un reactor de vidrio tipo Fischer-Porter, se disuelve, al aire, el complejo precursor **5** (200 mg, 0,23 mmol) en  $\text{H}_2\text{O}$  (5 mL) para dar una disolución de color naranja rojizo intenso. Tras cerrar el reactor, se realizan varios ciclos vacío/ $\text{H}_2$  para evacuar el aire contenido en el recipiente e introducir  $\text{H}_2$  (3,0 bar). La mezcla de reacción se deja agitar a 100 °C y a 800 rpm durante 25 h, tiempo durante el cual se produce la precipitación de un sólido negro y el oscurecimiento de la mezcla. Tras despresurizar el reactor y dejar que alcance t.a., se filtra la suspensión al aire sobre un microfiltro de teflón de 0,20  $\mu\text{m}$ . El filtrado obtenido, de color casi negro, se purifica mediante varias diálisis en agua, a t.a. La evaporación a vacío de los retentatos permite aislar un sólido marrón oscuro negruzco de aspecto cristalino (**12/NPs**, 66 mg, 55 mol% Pt total). La evaporación de los permeatos de las diálisis ha permitido recuperar un sólido amarillo intenso (94,0 mg totales), que contiene una mezcla de biscarbenos y sal de imidazolio **1** en una proporción molar 65/35% (45 mol% Pt total).

El contenido de Pt de ambas fracciones sólidas se ha calculado considerando, como aproximación, que el 100% Pt (cantidad máxima que puede haber) corresponde a los mmoles de Pt presentes en el complejo de partida (0,23 mmoles). En este caso, no se puede determinar la estequiometría de la reacción debido a su complejidad y a la naturaleza del producto principal, que está formado por NPs con un cierto número total de átomos de Pt, un cierto número (indeterminado) de ligandos NHC directamente coordinados a la superficie y un cierto número (indeterminado) de moléculas de biscarbano de Pt(II) en su segunda esfera de coordinación. Esto nos ha impedido determinar cuántos mmoles del complejo de partida se necesitan realmente para formar un mmol del producto (nano-objeto

**12**/NPs) y ha hecho necesario realizar el balance de masas con respecto al complejo monocarbena. Además, se ha hecho otra aproximación obviando la presencia del B.S. y considerando que todo el biscarbena formado es **12**, cuyo peso molecular (Pm) se puede calcular fácilmente. Teniendo todo esto en cuenta, el contenido de Pt del permeato se calcula de la siguiente forma:



Es necesario calcular un Pm ponderado en el permeato porque contiene una mezcla de compuestos con una proporción molar 65/35. Pm (ponderado) =  $[65 \times \text{Pm}(\mathbf{12}) + 35 \times \text{Pm}(\mathbf{1})]/100$ . Los mmoles de Pt se calculan dividiendo la masa total de permeato entre este Pm ponderado. Finalmente, el %Pt (molar) =  $[(\text{mmoles Pt en permeato})/(\text{mmoles Pt en complejo de partida})] \times 100\% = 45\%$ . Por diferencia, el contenido molar del Pt del retentato sería 55%, que estaría distribuido entre las NPs y el biscarbena **12**.

**12**: RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz):  $\delta$  7,54 (s, 8H, *m*-Ar), 7,13 (s, 4H, Imz- $\text{H}^{4,5}$ ), 1,69 (s, 24H, *o*-MeAr), -27,19 (s con satélites anchos de  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^1J_{\text{Pt-H}} = 1809$ , 1H, Pt-H). RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 75 MHz):  $\delta$  176,2 (Imz- $\text{C}^2$ ), 142,7, 140,3, 137,0, 125,2 (Ar), 122,2 (Imz- $\text{C}^{4,5}$ ), 17,6 (*o*-MeAr). MS (ESI-/TOF, MeOH):  $m/z$  (%) 544,0394 (14%)  $[\text{M} - 2\text{Na} - \text{H}_2\text{O}]^{2-}$  (calc 544,0427), 354,3617 (100%)  $[\text{M} - \text{H}_2 - 3\text{Na} - \text{H}_2\text{O}]^{3-}$  (calc 354,3602). RMN  $^{195}\text{Pt}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 107,5 MHz):  $\delta$  -5927. **12**/NPs: TEM:  $1,45 \pm 0,37$  nm.

## 2.4.10. Transformación del complejo precursor 5 en D<sub>2</sub>O desionizada a escala preparativa

### 2.4.10.1. Formación del biscarbeneo 12<sup>d</sup> en ausencia de H<sub>2</sub>

Na<sub>3</sub>[PtD(D<sub>2</sub>O)(IXyISO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (12<sup>d</sup>): En un schlenk, se disuelve, en atmósfera inerte, el complejo precursor **5** (99 mg, 0,11 mmol) en D<sub>2</sub>O (4 mL) para dar una disolución de color naranja intenso que se deja agitar a 100 °C y a 500 rpm durante 7 días. Durante este tiempo, la mezcla adquiere color marrón oscuro y precipita una pequeña cantidad de sólido negro (3,8 mg), que se separa por filtración bajo argón. Se toma una alícuota del filtrado obtenido, que contiene una mezcla de NPs, biscarbeneo 12<sup>d</sup> y del compuesto monocarbeneo de partida, para comprobar la ausencia del hidruro. El resto del filtrado se purifica mediante diálisis en agua, a t.a., durante 24 h totales (cambiando el agua de los baños cada 2 h). La evaporación a vacío del retentato permite aislar un sólido negro de aspecto cristalino (16,9 mg), cuyo espectro de RMN <sup>1</sup>H en D<sub>2</sub>O ha revelado la presencia casi única del biscarbeneo 12<sup>d</sup>. Por el contrario, la evaporación conjunta de los permeatos genera un sólido naranja de aspecto cristalino (19,3 mg), que contiene una mezcla de 12<sup>d</sup> y **5**, en una proporción molar 65/35% (16 mol% Pt). También en este caso, se ha calculado un Pm ponderado (1052,48 g/mol) para la mezcla del permeato, considerando un 65% del biscarbeneo deuterado 12<sup>d</sup> (Pm = 1155, 07 g/mol) y un 35% del complejo inicial (Pm = 861,95 g/mol). Así, el permeato contiene 0,018 mmoles de Pt, que suponen un 16% del Pt inicial (0,11 mmol). Por diferencia, la alícuota evaporada (15,0 mg) y el retentato (16,9 mg) supondrían, en conjunto, 31,9 mg totales y el 84 mol% restante del Pt inicial (~44 mol% Pt para el retentato y ~40% mol% Pt para la alícuota).

## 2.5. Bibliografía

- <sup>1</sup> S. Díez-González, N. Marion, S. P Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.
- <sup>2</sup> M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485-496.
- <sup>3</sup> H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141-142.
- <sup>4</sup> K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42-P43.
- <sup>5</sup> A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- <sup>6</sup> a) *N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*, 2nd ed. (Ed.: S. Díez-González), Royal Society of Chemistry, **2017**. b) *N-Heterocyclic Carbenes: Effective Tools*



- for *Organometallic Synthesis* (Ed.: S. P. Nolan), Wiley-VCH, **2014**. c) H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687-703.
- <sup>7</sup> P. L. Arnold, I. J. Casely, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3599-3611.
- <sup>8</sup> P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862-892.
- <sup>9</sup> U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 678-686.
- <sup>10</sup> C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247-2273.
- <sup>11</sup> D. Munz, *Organometallics* **2018**, *37*, 275-289.
- <sup>12</sup> W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371-2374.
- <sup>13</sup> S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874-883.
- <sup>14</sup> C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023-2038.
- <sup>15</sup> H. Jacobsen, A. Correa, C. Costabile, L. Cavallo, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4350-4358.
- <sup>16</sup> A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322-4326.
- <sup>17</sup> <http://www.molnac.unisa.it/OMtools.php> en A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1759-1766.
- <sup>18</sup> A. Chartoire, M. Lesieur, L. Falivene, A. M. Z. Slawin, L. Cavallo, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 4517-4521.
- <sup>19</sup> A. M. Ortiz, P. Gómez-Sal, J. C. Flores, E. de Jesús, *Organometallics* **2014**, *33*, 600-603.
- <sup>20</sup> L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705-2733.
- <sup>21</sup> a) L. R. Moore, S. M. Cooks, M. S. Anderson, H.-J. Schanz, S. T. Griffin, R. D. Rogers, M. C. Kirk, K. H. Shaughnessy, *Organometallics* **2006**, *25*, 5151-5158. b) L.-A. Schaper, S. J. Hock, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 270-289.
- <sup>22</sup> H. Diaz Velazquez, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7032-7060.
- <sup>23</sup> E. Levin, E. Ivry, C. E. Diesendruck, N. G. Lemcoff, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 4607-4692.
- <sup>24</sup> K. H. Shaughnessy, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 643-710.
- <sup>25</sup> W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, K. Öfele, *US Patent 5,728,839*, **1998**.
- <sup>26</sup> C. Fleckenstein, S. Roy, S. Leuthäuser, H. Plenio, *Chem. Commun.* **2007**, 2870-2872.
- <sup>27</sup> S. Roy, H. Plenio, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1014-1022.
- <sup>28</sup> C. E. Czégéni, G. Papp, Á. Kathó, F. Joó, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, *340*, 1-8.
- <sup>29</sup> L. Hintermann, *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, 22.
- <sup>30</sup> A. J. Arduengo, III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- <sup>31</sup> J. E. Thomson, C. D. Campbell, C. Concellón, N. Duguet, K. Rix, A. M. Z. Slawin, A. D. Smith, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2784-2791.
- <sup>32</sup> M. A. N. Virboul, M. Lutz, M. A. Siegler, A. L. Spek, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9981-9986.
- <sup>33</sup> D. Jantke, M. Cokoja, A. Pöthig, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Organometallics* **2013**, *32*, 741-744.
- <sup>34</sup> F. Godoy, C. Segarra, M. Poyatos, E. Peris, *Organometallics* **2011**, *30*, 684-688.
- <sup>35</sup> R. Zhong, A. Pöthig, Y. Feng, K. Riener, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Green Chem.* **2014**, *16*, 4955-4962.
- <sup>36</sup> Y. Wang, X. Yang, C. Zhang, J. Yu, J. Liu, C. Xia, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 2539-2546.
- <sup>37</sup> R. Garrido, P. S. Hernández-Montes, Á. Gordillo, P. Gómez-Sal, C. López-Mardomingo, E. de Jesús, *Organometallics* **2015**, *34*, 1855-1863.
- <sup>38</sup> a) J. M. Asensio, P. Gómez-Sal, R. Andrés, E. de Jesús, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 6785-6797. b) J. M. Asensio, R. Andrés, P. Gómez-Sal, E. de Jesús, *Organometallics* **2017**, *36*, 4191-4201.

- <sup>39</sup> G. F. Silbestri, J. C. Flores, E. de Jesús, *Organometallics* **2012**, *31*, 3355-3360.
- <sup>40</sup> E. A. Baquero, G. F. Silbestri, P. Gómez-Sal, J. C. Flores, E. de Jesús, *Organometallics* **2013**, *32*, 2814-2826.
- <sup>41</sup> E. A. Baquero, J. C. Flores, J. Perles, P. Gómez-Sal, E. de Jesús, *Organometallics* **2014**, *33*, 5470-5482.
- <sup>42</sup> G. Papini, M. Pelli, G. Gioia Lobbia, A. Burini, C. Santini, *Dalton Trans.* **2009**, 6985-6990.
- <sup>43</sup> A. Almássy, C. E. Nagy, A. C. Bényei, F. Joó, *Organometallics* **2010**, *29*, 2484-2490.
- <sup>44</sup> E. Tomás-Mendivil, P. Y. Toullec, J. Borge, S. Conejero, V. Michelet, V. Cadierno, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 3086-3098.
- <sup>45</sup> *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances* (Ed.: B. Marciniak), Springer, **2009**.
- <sup>46</sup> a) K. Itami, K. Mitsudo, A. Nishino, J.-i. Yoshida, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2645-2652. b) H. Aneetha, W. Wu, J. G. Verkade, *Organometallics* **2005**, *24*, 2590-2596.
- <sup>47</sup> A. Hamze, O. Provot, J.-D. Brion, M. Alami, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2429-2431.
- <sup>48</sup> G. Berthon-Gelloz, J.-M. Schumers, G. De Bo, I. E. Markó, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4190-4197.
- <sup>49</sup> G. De Bo, G. Berthon-Gelloz, B. Tinant, I. E. Markó, *Organometallics* **2006**, *25*, 1881-1890.
- <sup>50</sup> S. Dierick, E. Vercruysse, G. Berthon-Gelloz, I. E. Markó, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17073-17078.
- <sup>51</sup> G. Berthon-Gelloz, O. Buisine, J.-F. Brière, G. Michaud, S. Stérin, G. Mignani, B. Tinant, J.-P. Declercq, D. Chapon, I. E. Markó, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6156-6168.
- <sup>52</sup> G. Berthon-Gelloz, J.-M. Schumers, F. Lucaccioni, B. Tinant, J. Wouters, I. E. Markó, *Organometallics* **2007**, *26*, 5731-5734.
- <sup>53</sup> I. E. Markó, S. Stérin, O. Buisine, G. Berthon, G. Michaud, B. Tinant, J.-P. Declercq, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1429-1434.
- <sup>54</sup> I. E. Markó, S. Stérin, O. Buisine, G. Mignani, P. Branlard, B. Tinant, J.-P. Declercq, *Science* **2002**, *298*, 204-206.
- <sup>55</sup> O. Buisine, G. Berthon-Gelloz, J.-F. Brière, S. Stérin, G. Mignani, P. Branlard, B. Tinant, J.-P. Declercq, I. E. Markó, *Chem. Commun.* **2005**, 3856-3858.
- <sup>56</sup> J. Krause, G. Cestarić, K.-J. Haack, K. Seevogel, W. Storm, K.-R. Pörschke, *J. Amer. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9807-9823.
- <sup>57</sup> J. J. Dunsford, K. J. Cavell, B. Kariuki, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 188-194.
- <sup>58</sup> W. Wu, C.-J. Li, *Chem. Commun.* **2003**, 1668-1669.
- <sup>59</sup> V. Polshettiwar, R. S. Varma, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7417-7419.
- <sup>60</sup> M. Yoshizawa, H. Ohno, *Ionics* **2002**, *8*, 267-271.
- <sup>61</sup> M. K. Denk, J. M. Rodezno, S. Gupta, A. J. Lough, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 242-253.
- <sup>62</sup> O. Hollóczki, P. Terleczky, D. Szieberth, G. Mourgas, D. Gudat, L. Nyulászi, *J. Amer. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 780-789.
- <sup>63</sup> S. Fantasia, J. L. Petersen, H. Jacobsen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, *26*, 5880-5889.
- <sup>64</sup> A. M. Ruiz-Varilla, E. A. Baquero, G. F. Silbestri, C. González-Arellano, E. de Jesús, J. C. Flores, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18360-18369.
- <sup>65</sup> E. A. Baquero, S. Tricard, Y. Coppel, J. C. Flores, B. Chaudret, E. de Jesús, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 4093-4104.
- <sup>66</sup> E. A. Baquero, S. Tricard, J. C. Flores, E. de Jesús, B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13220-13224.

- <sup>67</sup> C. Amiens, B. Chaudret, D. Ciuculescu-Pradines, V. Collière, K. Fajerwerg, P. Fau, M. Kahn, A. Maisonnat, K. Soulantica, K. Philippot, *New J. Chem.*, **2013**, *37*, 3374-3401.
- <sup>68</sup> T. Ayvalı, P. Lecante, P.-F. Fazzini, A. Gillet, K. Philippot, B. Chaudret, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 10809-10811.
- <sup>69</sup> L. M. Martínez-Prieto, A. Ferry, P. Lara, C. Richter, K. Philippot, F. Glorius, B. Chaudret, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17495-17502.
- <sup>70</sup> O. Rivada-Wheellaghan, B. Donnadieu, C. Maya, S. Conejero, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10323-10326.
- <sup>71</sup> O. Rivada-Wheellaghan, M. Roselló-Merino, M. A. Ortuño, P. Vidossich, E. Gutiérrez-Puebla, A. Lledós, S. Conejero, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4257-4268.
- <sup>72</sup> M. D. Butts, B. L. Scott, G. J. Kubas, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11831-11843.
- <sup>73</sup> M. A. Ortuño, P. Vidossich, S. Conejero, A. Lledós, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14158-14161.
- <sup>74</sup> M. A. Ortuño, S. Conejero, A. Lledós, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1352-1382.
- <sup>75</sup> O. Rivada-Wheellaghan, M. A. Ortuño, J. Díez, A. Lledós, S. Conejero, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3936-3939.
- <sup>76</sup> M. Roselló-Merino, O. Rivada-Wheellaghan, M. A. Ortuño, P. Vidossich, J. Díez, A. Lledós, S. Conejero, *Organometallics* **2014**, *33*, 3746-3756.
- <sup>77</sup> M. Roselló-Merino, J. López-Serrano, S. Conejero, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10910-10913.
- <sup>78</sup> A. J. Arduengo, III, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391-4394.
- <sup>79</sup> G. C. Fortman, N. M. Scott, A. Linden, E. D. Stevens, R. Dorta, S. P. Nolan, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 1050-1052.
- <sup>80</sup> C. Godard, J. López-Serrano, M.-D. Gálvez-López, M. Roselló-Merino, S. B. Duckett, I. Khazal, A. Lledós, A. C. Whitwood, *Magn. Reson. Chem.* **2008**, *46*, S107-S114.
- <sup>81</sup> P. Lara, O. Rivada-Wheellaghan, S. Conejero, R. Poteau, K. Philippot, B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12080-12084.
- <sup>82</sup> E. Ramirez, L. Eradès, K. Philippot, P. Lecante, B. Chaudret, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2219-2228.
- <sup>83</sup> E. Ramirez, S. Jansat, K. Philippot, P. Lecante, M. Gomez, A. M. Masdeu-Bultó, B. Chaudret, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4601-4610.
- <sup>84</sup> C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M.-J. Casanove, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584-7593.
- <sup>85</sup> S. Zhu, R. Liang, L. Chen, C. Wang, Y. Ren, H. Jiang, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 815-818.
- <sup>86</sup> L. E. Crascall, J. L. Spencer, R. A. Doyle, R. J. Angelici, en *Inorganic Syntheses: Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Syntheses*, Vol. 28 (Ed.: R. J. Angelici), John Wiley & Sons, Inc., **1990**, pp. 126-132.
- <sup>87</sup> J. J. Hu, F. Li, T. S. A. Hor, *Organometallics* **2009**, *28*, 1212-1220.

## Capítulo 3

Hidrogenación de sustratos aromáticos con nanopartículas

Pt-NHC hidrosolubles



En el capítulo que sigue se describe el uso de nanopartículas de platino(0) estabilizadas con ligandos carbeno *N*-heterocíclico hidrosolubles (NPs Pt-NHC), preparadas en nuestro grupo de investigación (Figura 3.1),<sup>1</sup> como catalizadores en reacciones de hidrogenación en agua de distintas funcionalidades de arenos sustituidos.

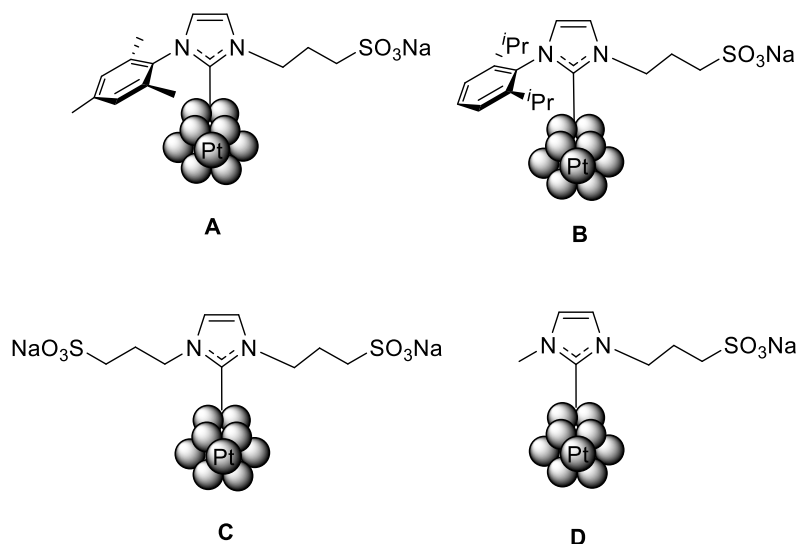


Figura 3.1. NPs Pt-NHC hidrosolubles estudiadas.

### 3.1. Introducción y antecedentes

#### 3.1.1. Consideraciones generales sobre las nanopartículas metálicas

Las nanopartículas de metales de transición son sistemas, en general, con una composición superficial bien definida y de pequeño tamaño (típicamente entre 1 y 100 nm), que presentan una superficie específica grande (*i.e.*, poseen un porcentaje alto de átomos en la superficie).<sup>2-4</sup> La presencia de un gran número de sitios activos superficiales confiere unas propiedades catalíticas interesantes, que dependen de su tamaño concreto, así como de su distribución de tamaños y de su entorno o medio en el que se encuentren.<sup>3</sup>

Las NPs metálicas se pueden preparar por varios métodos dependiendo de la naturaleza orgánica o acuosa del medio, como por ejemplo la reducción química de sales de metales de transición o la descomposición de compuestos organometálicos.<sup>3-8</sup> Las NPs metálicas sólo son cinéticamente estables en disolución,

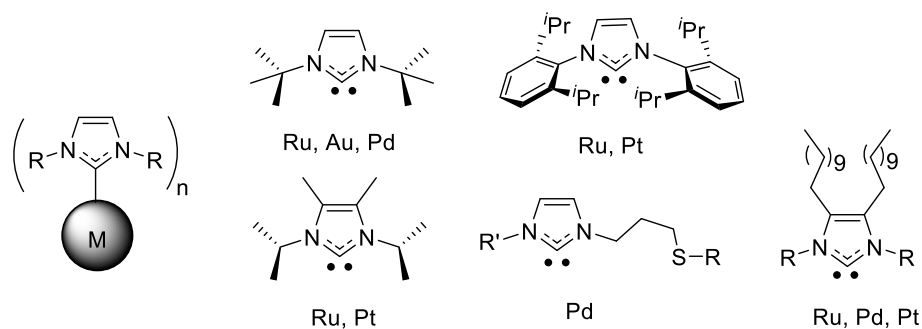
pues presentan una energía superficial alta que favorece, termodinámicamente, la formación de aglomerados<sup>3,4,6,9,10</sup> o procesos de maduración de Ostwald.<sup>11-15</sup> A distancias cortas las fuerzas de van der Waals presentes atraen las partículas entre sí y, en ausencia de fuerzas repulsivas suficientes, estas NPs se agregan y precipitan. Como consecuencia, su área superficial en contacto con el medio disminuye, modificando la actividad que puedan mostrar en sus aplicaciones catalíticas.<sup>4,6,9</sup> En la maduración de Ostwald, las NPs crecen a costa de las más pequeñas, ya que sus átomos migran y se depositan sobre las NPs más grandes.<sup>11-15</sup> Para estabilizar las NPs en disolución y evitar el proceso de aglomeración es necesario usar, con independencia del método de síntesis seguido, agentes o medios estabilizantes.<sup>3,4,6</sup>

Las NPs se pueden estabilizar con varios tipos de agentes, como pueden ser los polímeros, que protegen estéricamente a las adsorbidas en su superficie (*e.g.*, poli-*N*-vinil-2-pirrolidona);<sup>8,10,16</sup> los surfactantes, que las estabilizan mediante interacciones electrostáticas y estéricas (*e.g.*, dodecilsulfato de sodio);<sup>3,10</sup> y los ligandos, que se pueden coordinar directamente a la superficie de las NPs (*e.g.*, fosfanos,<sup>8,17-19</sup> tioles,<sup>20-22</sup> tioéteres,<sup>9,21,23-25</sup> aminas,<sup>19</sup> carbenos *N*-heterocíclicos<sup>1,9,20,21,24-44</sup>). Estos agentes protectores, además, ejercen control sobre el tamaño, la forma y la dispersión de estas NPs, así como sobre el acceso y la composición de su superficie, si están presentes durante su síntesis. Por lo tanto, la elección adecuada del estabilizante permite modificar las propiedades de la superficie y, en consecuencia, su comportamiento general y su capacidad catalítica, actividad y selectividad, en particular.<sup>3,28</sup>

### 3.1.2. Nanopartículas de metales de transición con ligandos carbeno *N*-heterocíclico

En los últimos años, ha habido un creciente interés en el uso de los carbenos *N*-heterocíclicos como agentes estabilizantes de las NPs metálicas, relacionado con su fuerte carácter dador  $\sigma$  y su capacidad de formación de enlaces fuertes M-NHC.<sup>1,9,20,21,24-44</sup> Una ventaja importante que presentan los NHCs como ligandos para estabilizar NPs es la posibilidad de incorporar distintos grupos funcionales en

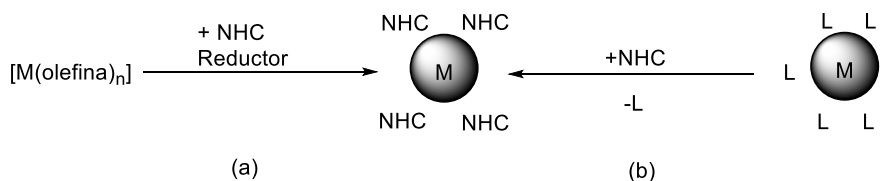
el *N*-heterociclo y, por tanto, modificar las superficies,<sup>9,24</sup> de acuerdo con el disolvente o la reacción catalítica en la que se quieran emplear las NPs.



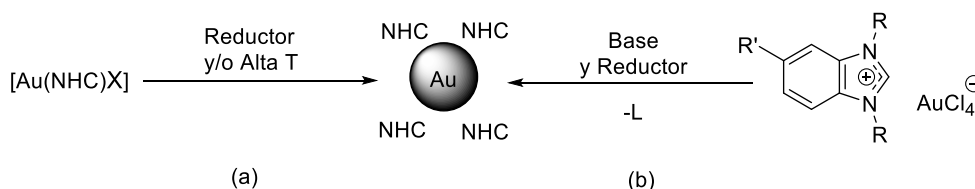
**Figura 3.1.1.** Ligandos NHC empleados en la síntesis y estabilización de NPs metálicas.

Existen, en la actualidad, numerosos ejemplos de NPs de metales de transición estabilizadas por ligandos NHC, y que fueron desarrolladas, principalmente, por los grupos de Philippot y Chaudret,<sup>8,26,28,29,32,37,39-42</sup> Chechik<sup>25</sup> y Glorius.<sup>21,24,29,37,39,40</sup> Especialmente, destacan ejemplos de Ru,<sup>8,26,28,29,37,39</sup> de Pt,<sup>32,40</sup> de Au<sup>20,25,27,34,35,38</sup> y de Pd,<sup>21,24,25,41</sup> estabilizadas con los ligandos carbeno que se muestran en la Figura 3.1.1. Estas NPs M-NHC se han preparado principalmente mediante dos métodos generales. La descomposición de un complejo organometálico con agentes reductores (*e.g.*, H<sub>2</sub>), y en presencia del ligando NHC (Esquema 3.1.1.a), es la ruta más empleada para la síntesis de NPs de Ru,<sup>8,26,28,29,37,39</sup> Pt<sup>32,40</sup> e, incluso, Rh.<sup>42</sup> Cuando el carbeno es poco estable, se puede generar *in situ* por desprotonación con una base fuerte<sup>29,37,40</sup> o, incluso, mediante descarboxilación a partir de carboxilatos de imidazolio (*i.e.*, CO<sub>2</sub><sup>-</sup> enlazado al Imz-C<sup>2</sup> del NHC), como los empleados en la síntesis de las primeras NPs de Ni funcionalizadas con ligandos NHC.<sup>30</sup> Por otro lado, las NPs NHC de Pd y Au suelen prepararse por reacción de intercambio de ligando (Esquema 3.1.1.b) a partir de NPs preformadas con ligandos lábiles unidos a su superficie (*e.g.*, tioéteres).<sup>21,24,25,34</sup> Recientemente, se han descrito también otros métodos de síntesis de NPs de Au-NHC, que implican la reducción ó termólisis de complejos [NHC-Au-X] preformados (Esquema 3.1.2.a),<sup>27,35,38</sup> o la desprotonación y reducción de cloroaureatos(III) de benzimidazolio (Esquema 3.1.2.b),<sup>20,38</sup> en procesos donde el carbeno se genera *in situ* y no se aísla.



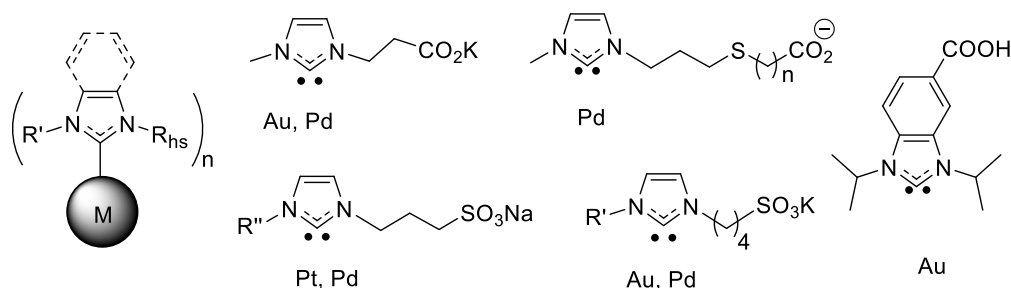


**Esquema 3.1.1.** (a) Descomposición de un complejo organometálico por reducción química, (b) Intercambio de ligando.



**Esquema 3.1.2.** Síntesis de NPs Au-NHC por (a) reducción o termólisis de complejos [(NHC)Au(X)], (b) desprotonación y reducción de cloroaureatos de benzimidazolio.

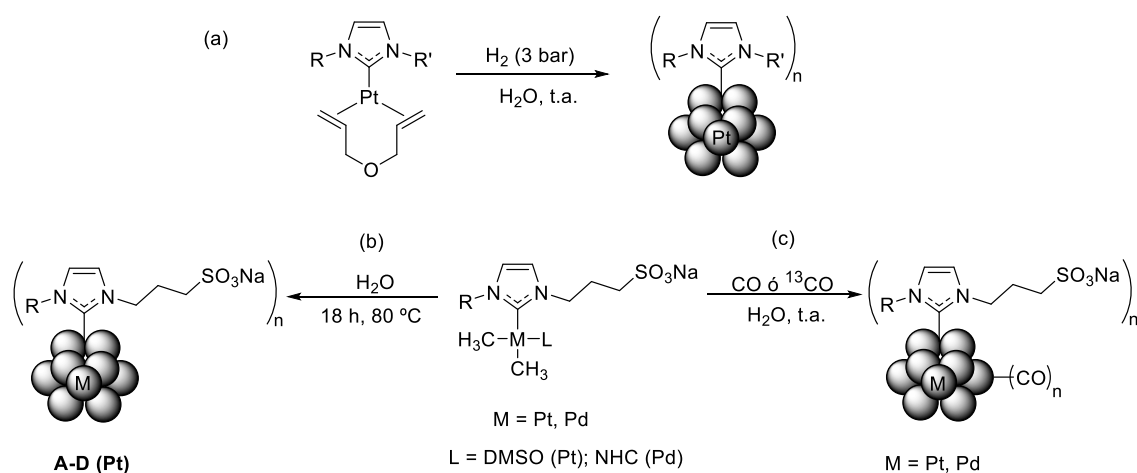
Las NPs metálicas recubiertas con ligandos NHC se emplean habitualmente como catalizadores en medio orgánico, en reacciones tan diversas como la hidrogenación de sustratos aromáticos<sup>28,29,37,39</sup> y olefinas<sup>21,24,29,37</sup> o la hidrobioración de alquinos.<sup>40</sup> El agua es una alternativa muy interesante a los disolventes orgánicos convencionales debido a sus propiedades (ver Capítulo 1) y su uso está motivando el desarrollo de NPs con ligandos hidrosolubles que favorezcan su dispersión en este medio. Los ligandos NHC se han modificado principalmente con grupos iónicos (*e.g.*, sulfonato, carboxilato; Figura 3.1.2) para generar NPs de Pt,<sup>1,33</sup> Pd<sup>9,24,43,44</sup> y Au,<sup>9,31,36</sup> de acuerdo con los métodos indicados en los Esquemas 3.1.1 y 3.1.2.



**Figura 3.1.2.** Ligandos NHC iónicos empleados en la síntesis y estabilización de NPs metálicas hidrosolubles ( $R_{hs}$ : sustituyente hidrosoluble).

En nuestro grupo, se han utilizado complejos organometálicos para preparar NPs de Pt y Pd directamente en agua, a partir de precursores que ya contenían uno

ó dos NHCs en su estructura (Esquema 3.1.3).<sup>1,33,43,44</sup> En agua, el ligando NHC no se puede formar porque se protona inmediatamente, dando la sal de imidazolio o productos de hidrólisis. En este disolvente, la síntesis de las NPs se puede realizar en presencia de H<sub>2</sub>, CO o por tratamiento térmico a 80 °C (Esquema 3.1.3), lo que afecta al tamaño medio de las NPs formadas.<sup>1,33,44</sup> Las suspensiones coloidales obtenidas con los distintos metales han resultado ser muy estables en agua durante  $\geq 3$  meses<sup>9,44</sup> o incluso años<sup>1,33</sup> y, en algunos casos, se han empleado con buenos resultados en la hidrogenación en agua de estireno.<sup>1,44</sup>



**Esquema 3.1.3.** (a) Síntesis de NPs metálicas a partir de un complejo organometálico por (a) reducción con H<sub>2</sub>, (b) tratamiento térmico, (c) reducción con CO.

Las NPs Pt-NHC utilizadas aquí se han preparado por tratamiento térmico, tal y como se ha descrito.<sup>1</sup>

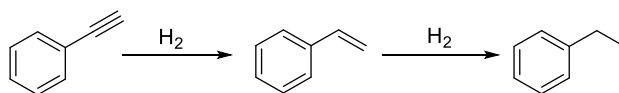
### 3.1.3. Reacciones de hidrogenación con nanopartículas metálicas

La hidrogenación de compuestos orgánicos insaturados es una de las reacciones catalíticas más importantes en la química orgánica sintética, tanto a escala de laboratorio como a escala industrial.<sup>45</sup> El agente reductor más limpio desde el punto de vista medioambiental y más comúnmente usado es el hidrógeno molecular. Especialmente en las últimas décadas, ha habido un creciente interés en la aplicación de las NPs metálicas como catalizadores de esta transformación en condiciones suaves de presión y temperatura (*i.e.*, temperatura ambiente), en distintos medios de

reacción, tanto acuosos<sup>1,9,18,32,46-49</sup> como orgánicos,<sup>24,26,32,37,42,50-57</sup> e incluso, en el desarrollo de procesos potencialmente asimétricos.<sup>29</sup>

Por nuestra parte, hemos estudiado la actividad, selectividad y reciclabilidad de las NPs Pt–NHC de la Figura 3.1, con una selección de sustratos modelo en las mismas condiciones de reacción para poder realizar un análisis comparativo de todos los sistemas de NPs. Los sustratos modelo escogidos son acetilenos,<sup>58,59</sup> aldehídos y cetonas aromáticas<sup>18,28,60-64</sup> y nitroarenos.<sup>32,52,65-68</sup>

La hidrogenación del fenilacetileno comúnmente da lugar a dos productos, además del cicloalcano que se obtiene en condiciones más energéticas. La saturación total del triple enlace produce etilbenceno, mientras que su hidrogenación parcial genera el estireno (Esquema 3.1.4), que se utiliza en la síntesis industrial de poliestireno y cauchos sintéticos.<sup>69</sup> En general, en la hidrogenación de alquinos, se pretende lograr la mayor selectividad posible hacia los alquenos, que son productos de partida valiosos para otras muchas transformaciones (*e.g.*, síntesis de la vitamina K).<sup>69a</sup>

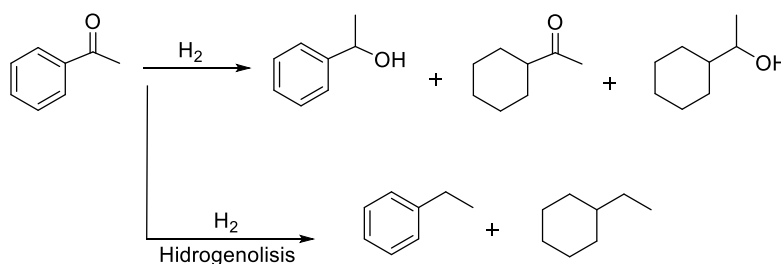


**Esquema 3.1.4.** Hidrogenación de fenilacetileno.

En las últimas décadas, se han diseñado y estudiado NPs de metales de transición con el objetivo de mejorar la selectividad de la semihidrogenación del fenilacetileno. En la bibliografía, se encuentran ejemplos de NPs de paladio,<sup>58,69</sup> níquel,<sup>59,70</sup> rutenio,<sup>71</sup> rodio<sup>72</sup> y platino.<sup>73,74</sup> En el caso de las NPs de Pt cabe destacar los resultados obtenidos por Liang *et al.*, que observaron conversiones totales trabajando a 50 °C y 40 bar de hidrógeno, tras una hora de reacción y una selectividad del 85-88% hacia estireno, que se transforma totalmente en etilbenceno si se aumenta el tiempo de reacción.<sup>73</sup> El uso de NPs de Pt soportadas sobre un material carbonáceo (“Zeolite-Templated Carbon”, ZTC), en condiciones de reacción parecidas a las anteriores, produjo también resultados similares en términos de actividad y selectividad hacia estireno (>80%), que se mantuvo durante al menos tres ciclos más.<sup>74</sup>

La hidrogenación de compuestos carbonilo constituye uno de los procedimientos más importantes de la química orgánica sintética, cuyos productos principales son intermedios clave en las industrias farmacéutica, agroquímica y de aromas.<sup>75</sup> En las últimas décadas, también se ha estudiado el comportamiento catalítico de NPs de Pd,<sup>61,63,76,77</sup> Ag,<sup>62</sup> Ru<sup>63,76,78</sup> y Pt<sup>60,61,63,79,80</sup> en la hidrogenación de benzaldehído. De ellos, son de especial interés, por su relación con el trabajo desarrollado en esta tesis doctoral, los procesos llevados a cabo en mezclas agua/etanol<sup>61,80</sup> y en agua.<sup>62,79</sup>

En el caso de la hidrogenación de la acetofenona son varios los productos que se pueden obtener (Esquema 3.1.5),<sup>64</sup> siendo el de mayor relevancia el 1-feniletanol ya que es un intermedio en la producción de estireno.<sup>81</sup>



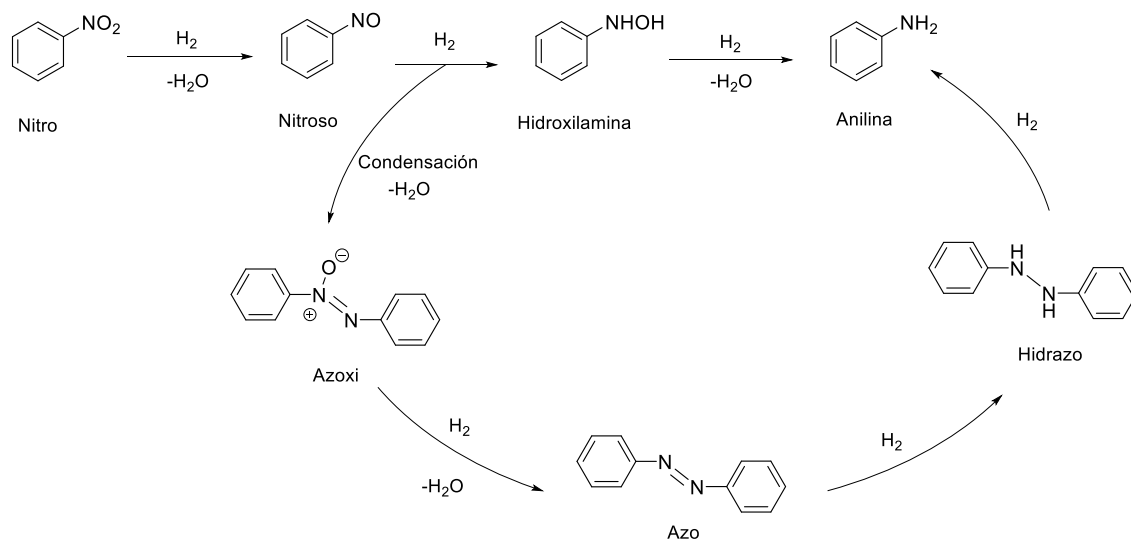
**Esquema 3.1.5.** Hidrogenación de acetofenona.

Los ejemplos de nanosistemas más relevantes en la hidrogenación de la acetofenona son los correspondientes a NPs de Ru, estabilizadas tanto con ligandos fosfina (*e.g.*, trifenilfosfina y difenilfosfinobutano)<sup>64</sup> o carbenos *N*-heterocíclicos (*e.g.*, 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno)<sup>28</sup> solubles en disolventes orgánicos, como con derivados fosfina hidrosolubles (*e.g.*, 1,4-bis[(di-*m*-sulfonatofenil)fosfino]-butano).<sup>18</sup>

La hidrogenación de nitroarenos tiene un gran interés para la industria química debido a la importancia de las anilinas como intermedios orgánicos en la producción de polímeros, tintes y productos agroquímicos y farmacéuticos.<sup>32,49,52,65,66</sup>

El mecanismo general aceptado para la transformación de nitrobenceno fue propuesto por Haber (Esquema 3.1.6).<sup>82,83</sup> En este proceso se pueden producir

mezclas de los posibles intermedios si la reacción es poco selectiva, reduciendo, lógicamente, el rendimiento. Además, la fenilhidroxilamina que se forma como intermedio puede ser explosiva incluso en bajas concentraciones.<sup>65,84</sup>

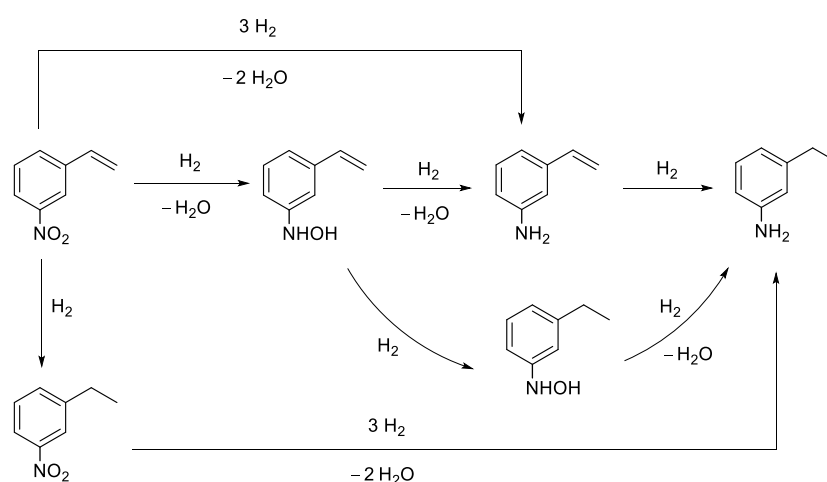


**Esquema 3.1.6.** Mecanismo de la reducción electroquímica del nitrobeneno propuesto por Haber.

El platino está considerado como uno de los elementos más eficientes en la reducción del grupo nitro, con buenas actividades y un grado de selectividad moderado.<sup>65</sup> El interés por mejorar la reacción de síntesis de la anilina, y la hidrogenación selectiva del grupo nitro en presencia de otros grupos funcionales, ha motivado la introducción de las nanopartículas metálicas en este tipo de estudios, y más concretamente, las de Pt estabilizadas con ligandos carbeno *N*-heterocíclico descritas por Chaudret *et al.* en 2014.<sup>32</sup> Las NPs de Pt estabilizadas con el ligando 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno (IPr) son capaces de catalizar la hidrogenación del grupo nitro en nitrobenenos que contienen otros grupos susceptibles de ser hidrogenados, con muy poca cantidad de catalizador y en condiciones muy suaves, incluso en agua, aunque con una actividad relativamente baja.

Aparte de los nanosistemas basados en Pt, se han descrito también ejemplos interesantes de NPs de Ni,<sup>85</sup> y Pd,<sup>66</sup> que catalizan la hidrogenación de derivados de nitrobeneno de forma selectiva.

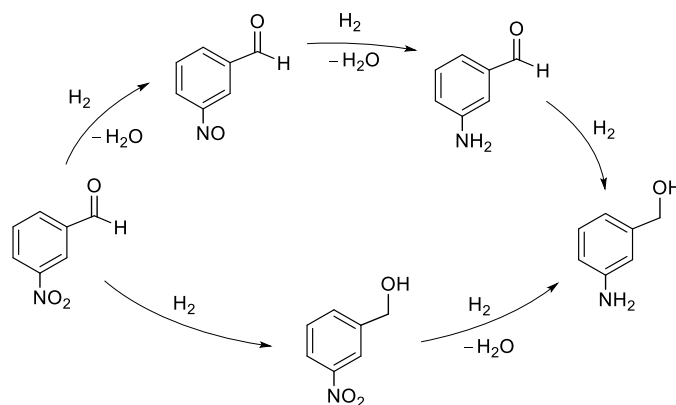
Uno de los sustratos más utilizados en los estudios de la selectividad de los catalizadores (*e.g.*, NPs de Au,<sup>84,86</sup> Rh<sup>87</sup> y de Pt<sup>52,84,88</sup>) es el 3-nitroestireno. Su hidrogenación es compleja ya que puede ocurrir por dos caminos de reacción (*i.e.*, ruta directa y condensación) y además el grupo nitro puede hidrogenarse de manera secuencial (Esquema 3.1.7).<sup>88,89</sup> Corma *et al.*<sup>84,90</sup> han publicado NPs de Au, Pt, Ni y Ru soportadas sobre TiO<sub>2</sub> P-25 (Degussa), que son capaces de catalizar la reducción selectiva de 3-nitroestireno con H<sub>2</sub> y en tolueno para dar el 3-aminoestireno. La alta quimioselectividad mostrada por los cuatro catalizadores se ha justificado en base a un efecto cooperativo metal-soporte de las superficies metálicas con sitios específicos del TiO<sub>2</sub>.



**Esquema 3.1.7.** Hidrogenación de 3-nitroestireno. Solamente se muestran los posibles intermedios de la ruta directa.

Otros sistemas han demostrado que su selectividad depende del reductor utilizado, como por ejemplo las NPs de Rh soportadas sobre hidroxapatita,<sup>87</sup> que reducen selectivamente el doble enlace presente en el 3-nitroestireno con hidrógeno y el grupo nitro con hidrazina.

Otro sustrato que representa un reto en términos de selectividad es el 3-nitrobenzaldehído. Su hidrogenación puede dar lugar a tres productos diferentes: alcohol 3-nitrobenzílico, 3-aminobenzaldehído y alcohol 3-aminobenzílico (Esquema 3.1.8).<sup>91</sup> También se ha detectado 3-nitrosobenzaldehído como intermedio en este proceso.<sup>91</sup>



Esquema 3.1.8. Posibles productos en la hidrogenación de 3-nitrobenzaldehído.

### 3.1.4. Reacciones de hidrogenación en agua con nanopartículas de platino

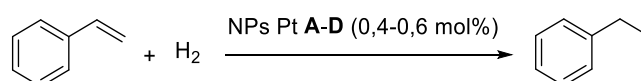
El uso de las NPs en catálisis es interesante porque puede permitir la combinación de las ventajas inherentes de la catálisis homogénea (*i.e.*, alta actividad y eficiencia) con las presentadas por la catálisis heterogénea (*i.e.*, facilidad de separación y reciclaje)<sup>3,28</sup> y producir, además, comportamientos diferenciados y/o novedosos. Con una buena dispersión de las NPs en el medio orgánico en el que los reactivos y los productos sean solubles, la separación del catalizador puede implicar el uso de membranas de nanofiltración. Un modo de facilitar esta separación consiste en usar agentes estabilizantes hidrosolubles que favorezcan la dispersión de las NPs metálicas en medio acuoso, mientras los reactivos y los productos se mantienen en la fase orgánica, de forma análoga a los sistemas bifásicos empleados en la catálisis homogénea.<sup>10</sup>

En los últimos años, se han publicado un par de ejemplos de NPs hidrosolubles de platino muy activas, que se han utilizado en reacciones de hidrogenación de sustratos aromáticos sustituidos en fase acuosa. Así, Philippot y Chaudret han publicado buenas actividades catalíticas con NPs de Pt estabilizadas con el ligando 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano, que permite formar suspensiones coloidales acuosas estables, en la hidrogenación de olefinas y arenos monosustituidos en agua y en condiciones suaves.<sup>48</sup>

Lahiri y colaboradores<sup>79,92</sup> publicaron la síntesis de clusters carbonilo de platino de alta nuclearidad depositados sobre un polímero hidrosoluble, lo que permitió su uso en la hidrogenación de sustratos con grupos carbonilo (*e.g.*, benzaldehído y acetofenona) en medio acuoso. Los clusters demostraron ser selectivos porque, a pesar de trabajar a altas presiones, 50 bar, sólo se hidrogena el grupo carbonilo, dejando intacto el anillo aromático. Otro ejemplo de NPs de Pt estabilizadas por un ligando hidrosoluble es el publicado por Nagashima *et al.* en 2014,<sup>93</sup> que usaron un poliestireno hiperramificado anfifílico sustituido con diferentes grupos hidrocarburo para modificar la capacidad de dispersión de las NPs en un medio acuoso. Estos sistemas mostraron una alta actividad en la hidrogenación de derivados de benzaldehído y acetofenona. Además, se pudieron reciclar con una simple extracción con disolvente orgánico y reusar sin pérdida aparente de actividad.

También han aparecido ejemplos de NPs de platino hidrosolubles que catalizan la reacción de hidrogenación de nitroarenos en agua.<sup>49,65,92,94</sup> Sreedhar *et al.* han publicado la síntesis de NPs de platino soportadas sobre goma arábiga (GA),<sup>49</sup> un polisacárido de arabinogalactano neutro o ligeramente ácido, no tóxico, biocompatible y altamente ramificado. El uso de estas NPs de Pt-GA en la hidrogenación de varios nitroarenos permitió obtener las anilinas correspondientes, quimioselectivamente y con buenos rendimientos. Además, este catalizador se pudo reutilizar durante 5 ciclos con una ligera pérdida de la actividad catalítica.

Nuestro grupo de investigación publicó en 2014, en colaboración con el grupo de Chaudret, la síntesis de las primeras NPs de platino estabilizadas con ligandos NHCs hidrosolubles (**A-D** en la Figura 3.1) y los resultados preliminares de su aplicación en la hidrogenación de estireno en agua para dar etilbenceno, a temperatura ambiente y con 1 bar de H<sub>2</sub> (Esquema 3.1.9).<sup>1</sup>



**Esquema 3.1.9.** Hidrogenación de estireno con las NPs **A-D**.



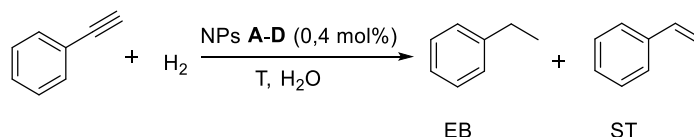
La actividad mostrada por los cuatro sistemas es alta en tiempos cortos de reacción (1 hora) y con bajas cargas de catalizador. Además, se comprobó la reciclabilidad de las NPs **B** en nueve ciclos consecutivos sin que se modificara, de forma apreciable, su comportamiento catalítico y con sólo una pérdida de 0,44% del Pt inicial en el proceso global.

### 3.2. Discusión de resultados

Tras los resultados preliminares prometedores obtenidos en la hidrogenación de estireno,<sup>1</sup> nos planteamos profundizar en la reactividad catalítica de las NPs Pt-NHC **A-D** (Figura 3.1), aplicándolas en la hidrogenación en fase acuosa de otros sustratos aromáticos modelo, como fenilacetileno, benzaldehído, acetofenona y nitrobenzeno. La quimioselectividad de las NPs de Pt en la hidrogenación de nitroarenos se estudió utilizando sustratos que contenían, además del grupo nitro, otro grupo susceptible de reducirse, como un doble enlace carbono-carbono o un grupo carbonilo (*i.e.*, 3-nitroestireno y 3-nitrobenzaldehído).

#### 3.2.1. Hidrogenación de fenilacetileno

La primera reacción de hidrogenación estudiada es la de fenilacetileno para dar etilbenceno (EB) y estireno (ST; Esquema 3.2.1).<sup>59,69a,95,96</sup>



**Esquema 3.2.1.** Reacción de hidrogenación de fenilacetileno.

La optimización de las condiciones de esta reacción ha requerido el estudio y la variación de varios parámetros, tales como el tiempo de reacción, la temperatura y la presión de hidrógeno empleada. Estos ensayos se han realizado con las NPs de Pt **A** y los resultados se muestran en la Tabla 3.2.1. Las condiciones óptimas para alcanzar conversiones completas resultaron ser 30 °C, 2 bares de presión de hidrógeno y un tiempo de reacción de 3 horas (entrada 4).

**Tabla 3.2.1.** Optimización de condiciones con las NPs **A**.<sup>a</sup>

Entrada	T (°C)	P (bar)	t (h)	Conv <sup>b</sup> (%)	EB/ST <sup>b</sup>
1	t.a.	1,0	2	49	27/73
2	t.a.	2,0	2	83	32/68
3	25	2,0	2	71	24/76
4	30	2,0	3	>99	31/69

(a) Condiciones de reacción: 2,0 mg de NPs **A** (2,0 mL de disolución acuosa C = 1,0 mg/mL; 63% total de Pt, 65% Pt superficial, 0,82 mg Pt superficial,  $4,2 \times 10^{-3}$  mmol Pt superf., 0,42 mol%), 1 mmol de fenilacetileno. Las fases orgánicas se extrajeron en tolueno. (b) Medido por GC-MS.

Utilizando esas condiciones óptimas, se ha estudiado la influencia de los sustituyentes de los ligandos NHC de las NPs **A-D** en su actividad, selectividad y estabilidad tras varios ciclos catalíticos consecutivos. En la Tabla 3.2.2 se incluyen los datos de conversión y de selectividad de los productos obtenidos en la reacción inicial, empleando una carga de 0,3-0,4 mol% de Pt superficial (*i.e.*,  $2,9 \times 10^{-3}$  (**C**) ó  $4,0 \times 10^{-3}$  (**A**, **B** y **D**) mmoles de Pt superficial; ver Parte experimental).

**Tabla 3.2.2.** Comparación de las NPs **A-D** en la hidrogenación de fenilacetileno.<sup>a</sup>

Entrada	Catalizador	Conv <sup>b</sup> (%)	EB/ST <sup>b</sup>
1	<b>A</b>	>99	31/69
2	<b>B</b>	96	23/77
3	<b>C</b>	87	22/78
4	<b>D</b>	98	21/79

(a) Condiciones de reacción: 2,0 mg de NPs (2,0 mL de disolución acuosa C = 1,0 mg/mL; 0,3-0,4 mol% Pt superficial), 1 mmol de fenilacetileno, 30 °C, 2,0 bar H<sub>2</sub>, 3 h. (b) Medido por GC-MS.

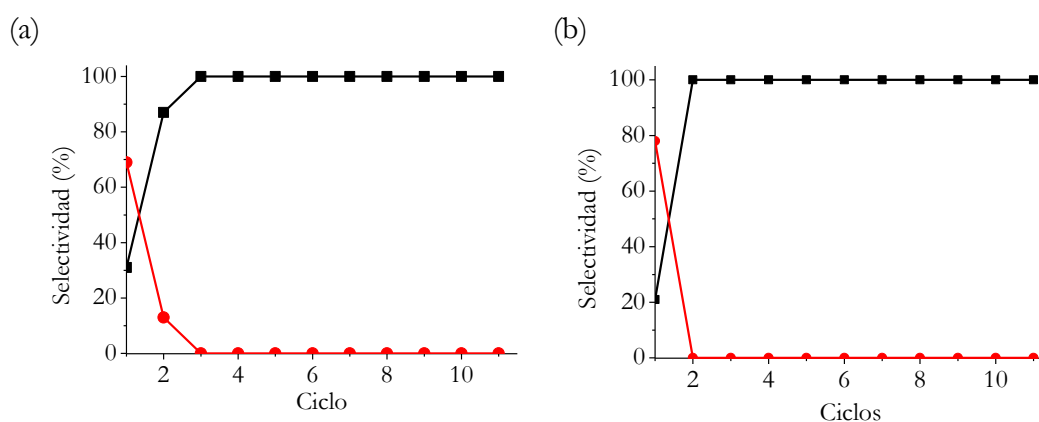
En las condiciones empleadas, las NPs **C**, estabilizadas por ligandos NHC con dos sustituyentes 3-propilsulfonato, son las únicas que no conducen a conversión completa, pero es un efecto de la menor carga de Pt usada (0,3 mol%), porque los valores calculados de TON y TOF muestran que éstas son las NPs más activas.

Para las NPs **A-D** se han calculado de forma orientativa, a partir de la conversión final de fenilacetileno, valores de TOF que permitan comparar en cierta medida su actividad con la de otros sistemas de la bibliografía. Para las NPs **A**

también se ha determinado el TOF a conversiones bajas,<sup>97</sup> puesto que se han empleado estas NPs para estudiar el perfil cinético de la reacción (ver más adelante, Figura 3.2.10). Los valores obtenidos de TOF al cabo de 3 h de reacción son de 83, 80, 100 y 82 h<sup>-1</sup> para las NPs **A**, **B**, **C** y **D**, respectivamente, que corresponderían a valores de TON de 250, 240, 300 y 245 mmol de fenilacetileno convertidos por mmol de Pt superficial. En la bibliografía, se pueden encontrar varios ejemplos de NPs metálicas, especialmente de Pd, que catalizan la hidrogenación de fenilacetileno en condiciones similares. Las NPs de Pd estabilizadas con estereocomplejos de poli(ácido láctico) se emplean en THF, a 25 °C y con 3 bar H<sub>2</sub> para hidrogenar selectivamente el sustrato hacia estireno (aprox. 95%), con conversiones moderadas (17-67%) tras 2 h de reacción y TOFs en el rango 2340-7407 h<sup>-1</sup>.<sup>58</sup> A la misma temperatura, las NPs de Pd-HT1 (hidrotalcita) producen la conversión completa del fenilacetileno en casi 3 h y con un 1 bar de H<sub>2</sub>, con una selectividad similar hacia estireno (80-85%) y un TOF elevado de 5832 h<sup>-1</sup>.<sup>98</sup> En condiciones suaves, las NPs de Pd son, por tanto, más activas y más selectivas hacia la hidrogenación parcial del triple enlace que las NPs de Pt **A-D**. Esto concuerda con el comportamiento mostrado por otras NPs de Pt de la bibliografía, que requieren condiciones más drásticas para producir conversiones completas. Las NPs Pt soportadas sobre ZTC (“Zeolite-Templated Carbon”)<sup>74</sup> necesitan 50 °C y 7 bar H<sub>2</sub> para convertir totalmente el alquino en 1 h, con una selectividad moderada hacia estireno (40-45%) y mayor hacia el etilbenceno. Con presiones de 2,0 bar, como la empleada aquí, sólo alcanzan un 20% de conversión, pero con una selectividad del 90% hacia el alqueno. No se han publicado datos de TON ni TOF para estas NPs,<sup>74</sup> pero los resultados sugieren que las NPs **A-D** son más activas puesto que son capaces de producir conversiones mayores en condiciones de temperatura y presión más suaves.

Todas las NPs **A-D** muestran una selectividad parecida y favorecida hacia el estireno. Los cromatogramas registrados muestran, además, la presencia de subproductos traza, como etilciclohexano (<1%) y otros (≤2%), que podrían producirse por dimerización/oligomerización de estireno o de fenilacetileno (*e.g.*, PhCH=CH-CH=CH-Ph) y su posterior hidrogenación (*e.g.*, PhCH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ph, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Ph).<sup>99</sup>

La actividad de las NPs **A-D** se ha medido en once ciclos catalíticos consecutivos, reciclando un total de 10 veces las NPs mediante separación bifásica. Todos los catalizadores conducen a conversiones casi cuantitativas (>99%) en todos los reciclados, por lo que sus TON acumulados en los once ciclos son de 2750 para las NPs **A**, **B** y **D** e, incluso, de 3450 para las NPs **C**. Además, los cuatro sistemas permiten obtener proporciones de etilbenceno >80% en el segundo uso del catalizador y >90% en los ciclos 3-11. La evolución de la proporción de las especies observadas en la hidrogenación de fenilacetileno para las NPs **A** y **D** se representa en la Figura 3.2.1.



**Figura 3.2.1.** Evolución de la proporción de EB (■) y ST (●), para las NPs **A** (a) y **D** (b).

Es decir, las nanopartículas son más activas tras el primer ciclo de hidrogenación, cambiando la selectividad hacia el producto con el triple enlace completamente hidrogenado. La facilidad de estas NPs para hidrogenar estireno en ensayos de reciclado está de acuerdo con los resultados preliminares obtenidos en la hidrogenación de estireno como producto insaturado de partida.<sup>1</sup>

Este fenómeno se ha observado también para las NPs de Pt soportadas sobre CNT (Nanotubos de Carbono), que producen la conversión completa del sustrato en etilbenceno, tras 2,5 h de reacción, a 50 °C y con 4,0 bar H<sub>2</sub>.<sup>73</sup> Por el contrario, las NPs Pt/ZTC (Zeolite-Templated Carbon),<sup>74</sup> que se utilizan también a 50 °C y sólo durante 1 h, favorecen la formación selectiva de estireno (>80%) excepto a presiones de 7,0 bar H<sub>2</sub>, con las que se llega a un 60% de etilbenceno. Estas NPs se utilizaron durante 4 ciclos totales, con 4 bar de H<sub>2</sub>, en los que se mantuvo una alta

selectividad hacia al alqueno, con una pérdida de actividad del 20%.<sup>74</sup> Las NPs de Pd estabilizadas por estereocomplejos de poli(ácido láctico) también hidrogenan el fenilacetileno a estireno, tras 1 h de reacción, con una alta selectividad (94%), que se mantiene durante 4 ciclos totales.<sup>58</sup> Nuestros sistemas favorecen la hidrogenación total del triple enlace en las condiciones descritas, manteniendo una alta actividad, incluso en un número mayor de ciclos (once) que los descritos en la bibliografía.

Durante los experimentos de reciclado de este trabajo, también se ha estudiado la estabilidad de las nanopartículas de platino presentes en las fases acuosas de las mezclas de reacción. En el caso de las NPs **A** y **B**, se han detectado pequeñas cantidades de Pt(0) precipitado en los últimos dos ciclos, mientras que su precipitación es más evidente con las NPs **C** y **D**, tras el octavo y primer uso, respectivamente. Esta observación, sin embargo, no supone ningún cambio en la actividad catalítica, como muestran las altas conversiones a etilbenceno obtenidas.

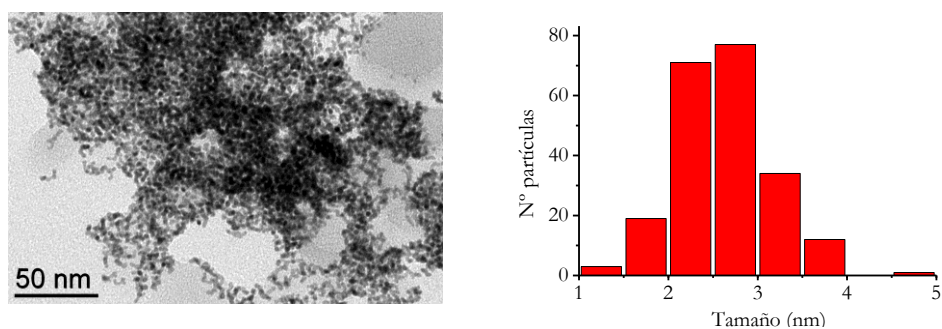
Para determinar si las nanopartículas habían experimentado algún proceso de aglomeración, degradación o de lixiviado en los ciclos de separación-reutilización, se observaron por TEM muestras de las fases acuosas recuperadas tras los once ciclos con cada catalizador y se realizaron análisis elementales de platino, mediante ICP-MS, de las fases orgánicas separadas en los diversos ciclos estudiados con las NPs **A**.

Los análisis de TEM de las muestras de las fases acuosas finales que contienen las NPs **A** (Figura 3.2.2), **B** (Figura 3.2.4), **C** (Figura 3.2.6) y **D** (Figura 3.2.8) revelaron que estas NPs habían experimentado cambios de tamaño durante la catálisis, con respecto a sus valores iniciales (Tabla 3.2.3).<sup>1</sup>

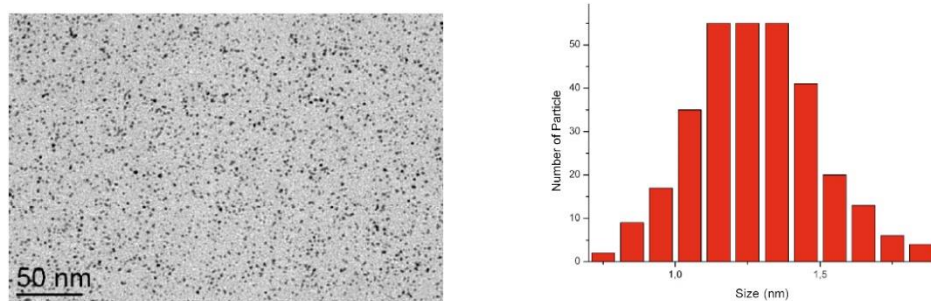
**Tabla 3.2.3.** Valores de los tamaños de las NPs **A-D** antes y después de la hidrogenación de fenilacetileno.

Entrada	Catalizador	Antes de la catálisis (nm)	Después de la catálisis (nm)
1	<b>A</b>	1,3 ± 0,4	2,6 ± 0,5
2	<b>B</b>	1,3 ± 0,4	2,5 ± 0,5
3	<b>C</b>	1,6 ± 0,4	2,9 ± 0,6
4	<b>D</b>	2,0 ± 0,3	2,1 ± 0,7

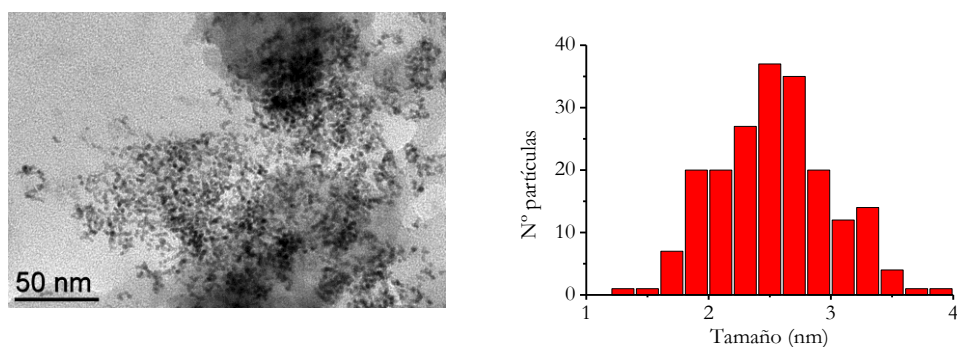
Las NPs **A** recuperadas tras su estudio en la serie de reciclados (Figura 3.2.2) mostraban un tamaño medio que es el doble del inicial (Tabla 3.2.3, entrada 1; Figuras 3.2.2 y 3.2.3). El crecimiento de las partículas podría deberse al proceso termodinámico de la maduración de Ostwald,<sup>11-15</sup> donde disminuye la energía superficial de las NPs que crecen a expensas de otras más pequeñas. Por otro lado, se puede producir la coalescencia de las NPs cuando se desestabilizan, debido a la descoordinación de algunos ligandos NHC de su superficie.



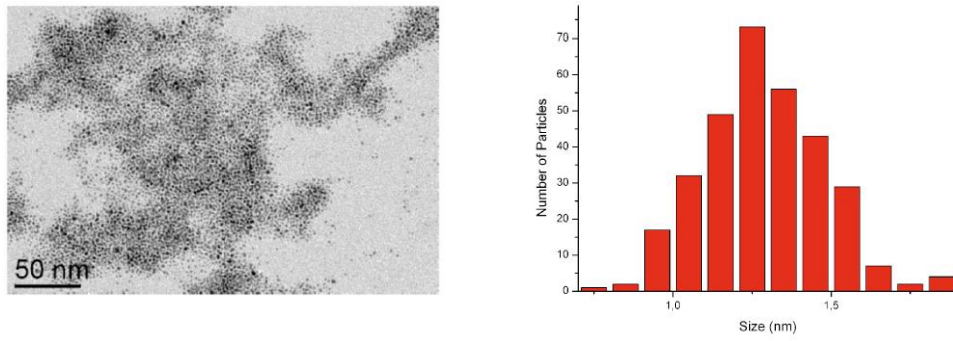
**Figura 3.2.2.** Imagen de TEM (izda.) y su correspondiente distribución de tamaños (dcha.) de las NPs **A** tras su uso en los 11 ciclos de hidrogenación de fenilacetileno.



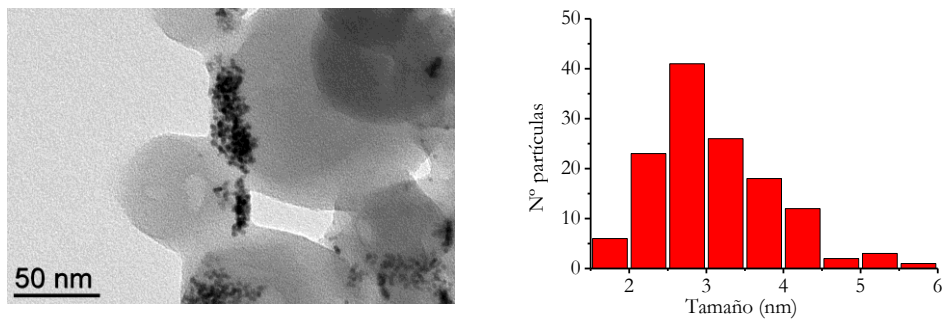
**Figura 3.2.3.** Imagen inicial de TEM (izda.) y correspondiente distribución de tamaños (dcha.) de las NPs **A** antes de su uso como nanocatalizador.<sup>1</sup>



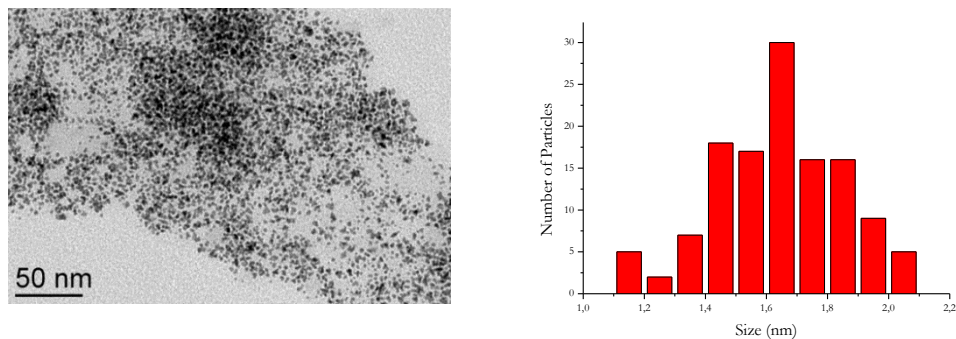
**Figura 3.2.4.** Imagen de TEM (izda.) y su correspondiente distribución de tamaños (dcha.) de las NPs **B** tras su uso en los 11 ciclos de hidrogenación de fenilacetileno.



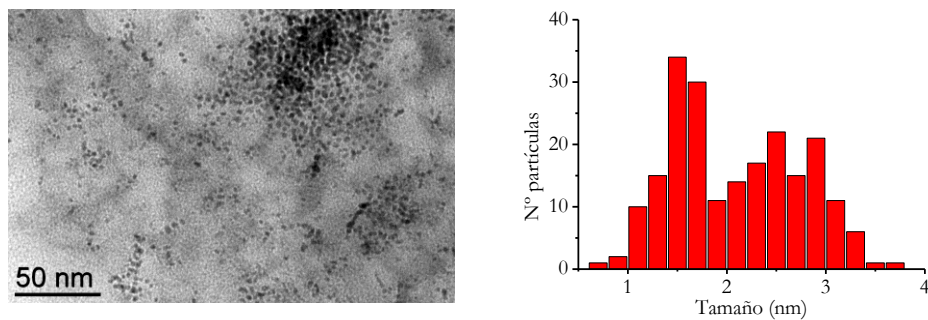
**Figura 3.2.5.** Imagen inicial de TEM (izda.) y correspondiente distribución de tamaños (dcha.) de las NPs **B** antes de su uso como nanocatalizador.<sup>1</sup>



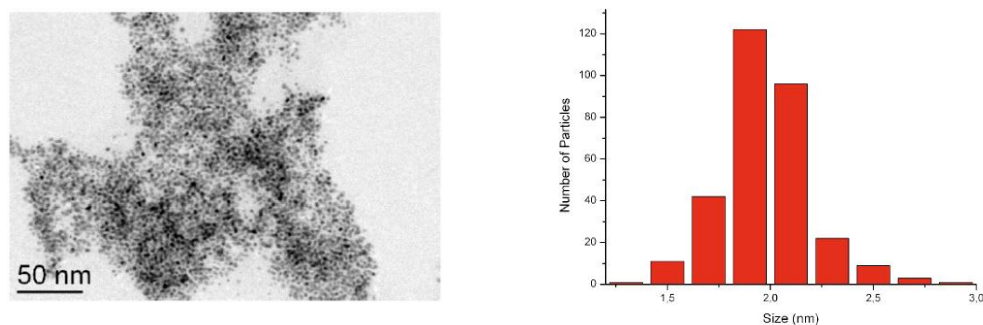
**Figura 3.2.6.** Imagen de TEM (izda.) y su correspondiente distribución de tamaños (dcha.) de las NPs **C** tras su uso en los 11 ciclos de hidrogenación de fenilacetileno.



**Figura 3.2.7.** Imagen inicial de TEM (izda.) y correspondiente distribución de tamaños (dcha.) de las NPs **C** antes de su uso como nanocatalizador.<sup>1</sup>



**Figura 3.2.8.** Imagen de TEM (izda.) y su correspondiente distribución de tamaños (dcha.) de las NPs **D** tras su uso en los 11 ciclos de hidrogenación de fenilacetileno.



**Figura 3.2.9.** Imagen inicial de TEM (izda.) y correspondiente distribución de tamaños (dcha.) de las NPs **D** antes de su uso como nanocatalizador.<sup>1</sup>

Las NPs **B** y **C** mostraron un comportamiento similar a las NPs **A**, aumentando de tamaño tras la catálisis (Tabla 3.2.3, entradas 2 y 3; Figuras 3.2.4 *vs.* 3.2.5 para **B** y 3.2.6 *vs.* 3.2.7 para **C**), mientras mantenían distribuciones de tamaños relativamente estrechas. Sin embargo, las NPs **D** presentaban una polidispersidad mucho mayor que antes de la catálisis (Tabla 3.2.3, entrada 4 y Figuras 3.2.8 y 3.2.9), pudiendo observarse incluso zonas con NPs de 3-4 nm en la imagen de TEM (Figura 3.2.8). El amplio rango de tamaños (1-4 nm) detectado en este caso también podría justificarse, al menos parcialmente, según la maduración de Ostwald.

El aumento del tamaño de las NPs **A-D** tras su uso como catalizadores en la hidrogenación de fenilacetileno contrasta con la ausencia de cambios en la morfología y tamaño de otras NPs empleadas en esta reacción, por ejemplo, las NPs soportadas Pt/ZTC,<sup>74</sup> para las que no se han descrito cambios apreciables tras su reutilización. Sin embargo, en nuestro caso, el aumento de tamaño no va acompañado de pérdida de actividad de las NPs, mientras que para las NPs Pt/ZTC se ha descrito un descenso del 20% en su actividad, tras 4 ciclos totales.

**Tabla 3.2.4.** Pérdida de platino por lixiviado en los ciclos catalíticos de la hidrogenación de fenilacetileno con las NPs **A**.<sup>a</sup>

Nº ciclo	1	2	3-10	11	Total
%Pt lixiviado	0,01	0,01	0,01	0,00	0,03

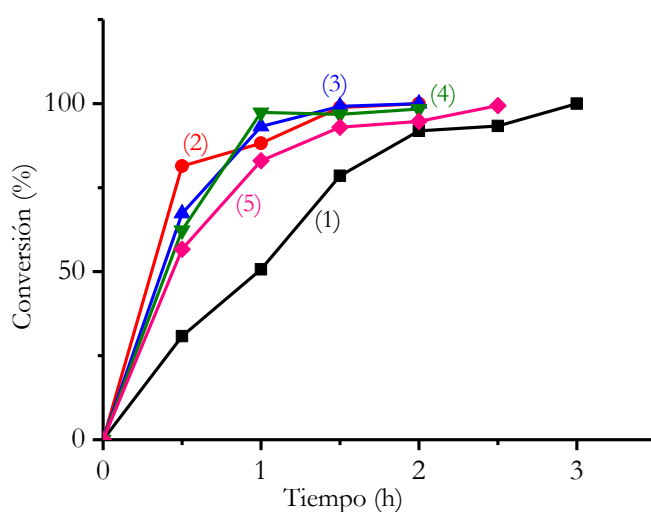
(a) Determinado por ICP-MS, con Desviaciones Estándar Relativas  $\leq 2\%$ .

Por otra parte, los análisis de platino realizados por ICP-MS (Tabla 3.2.4) con las NPs **A** mostraron que prácticamente no se había producido lixiviado del metal



en las fases orgánicas, con un total de platino encontrado en los productos de apenas un 0,03% del platino inicial presente en las NPs.

Finalmente, también se estudió el perfil cinético de la reacción de hidrogenación de fenilacetileno con el catalizador **A** en las condiciones utilizadas con los cuatro sistemas de NPs (*i.e.*, 30 °C y 2,0 bar de H<sub>2</sub>). Los resultados se muestran en la Figura 3.2.10. Cada curva se ha numerado, siendo “1” la correspondiente a la reacción inicial y “2-5”, las de los cuatro ciclos de reciclado analizados.



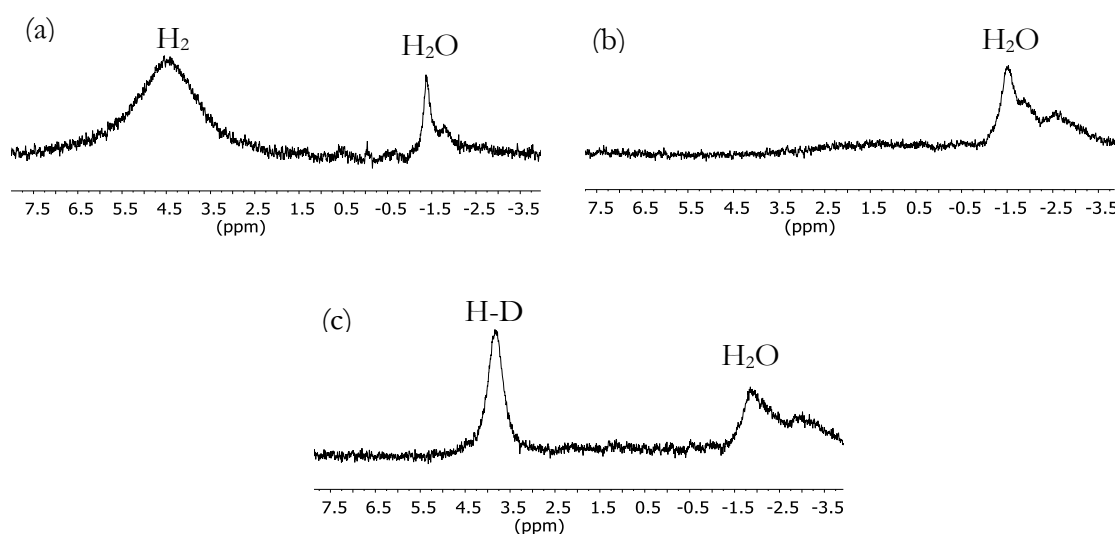
**Figura 3.2.10.** Perfil cinético de la hidrogenación de fenilacetileno, durante cinco ciclos consecutivos: 1 (■), 2 (●), 3 (▲), 4 (▼) y 5 (◆) para el sistema **A**.

Esta figura muestra que la reacción inicial es claramente más lenta y requiere 3 h para conducir a una conversión total del sustrato. Sin embargo, en los ciclos siguientes, la hidrogenación se completa en menos tiempo, pudiéndose calcular un valor máximo de TOF de 154 h<sup>-1</sup>. La observación podría justificarse considerando un proceso de activación de las NPs que tendría lugar en el primer uso del catalizador, mediante la reacción de la superficie con el hidrógeno, formándose especies activas hidruro.

Para intentar detectar estas especies hidruro superficiales de las NPs, en colaboración con los Drs. Baquero y Coppel (INSA y LCC, Toulouse), se han realizado experimentos de intercambio H/D que fueron seguidos por RMN <sup>1</sup>H en

fase gas. El ensayo consiste en someter las NPs **A** sólidas a una atmósfera de  $H_2$  (2,0 bar) durante unas horas, despresurizar y volver a someter las nanopartículas a presión (2,0 bar), pero ahora con  $D_2$ . Durante el experimento, se han registrado tres espectros de protón de la fase gas: con  $H_2$  a 2,0 bar, tras despresurizar y con  $D_2$  a 2,0 bar (Figura 3.2.11). En el primer espectro, la señal a unos 4,51 ppm, con una anchura de 1714 Hz, se corresponde con la presencia de  $H_2$  en la fase gaseosa (Figura 3.2.11.a).<sup>100</sup> La eliminación del  $H_2$  hace que la señal asignada al hidrógeno gas desaparezca (Figura 3.2.11.b) pero aparece en la zona una señal mucho más estrecha (3,82 ppm,  $\Delta v_{1/2}$  360 Hz, ver Figura 3.2.11.c) cuando se represuriza con  $D_2$ . La observación de esta nueva señal tan estrecha desvela la presencia en fase gas de H-D, al que se le asigna una anchura de pico mucho menor que a  $H_2$  y cuya formación sólo es posible por activación de  $D_2$  en la superficie de las NPs y desorción de H-D por recombinación con los hidruros previamente formados al tratarlas con  $H_2$ .<sup>100</sup>

Por lo tanto, no sólo es plausible que las nanopartículas sean capaces de activar  $H_2$  y formar hidruros superficiales, sino que éstos deben permanecer en cierta medida sobre las NPs de modo que, en ciclos sucesivos de recuperación y reutilización, se encuentran ya activadas y muestran cinéticas superiores a la del primer uso.



**Figura 3.2.11.** Estudio del intercambio H/D sobre las NPs **A**. (a) Tras la adición de  $H_2$ , (b) tras la eliminación de  $H_2$  en exceso, (c) tras la adición de  $D_2$ .



Se ha observado que la extracción de los productos con dietil éter (entrada 3) en lugar de tolueno (entradas 1 y 2) facilita la regeneración de la disolución acuosa de las nanopartículas, gracias a su mayor volatilidad y, en consecuencia, a una mayor facilidad para eliminar los restos de disolvente orgánico de la disolución acuosa. La presencia de estos restos de disolvente ralentiza las reacciones y resulta esencial poder eliminarlos completamente (a vacío) para obtener resultados óptimos y reproducibles.

El empleo de una temperatura relativamente alta, 60 °C (Entrada 1), una presión de 4,0 bar de H<sub>2</sub> y un tiempo de 5 h, permitió obtener una conversión del 77%, obteniéndose el alcohol bencílico como producto. La fase acuosa recuperada en esta reacción se reutilizó en dos ciclos posteriores pero, en estas condiciones, la conversión se redujo drásticamente hasta un 9% en el tercer uso del catalizador. Sin embargo, la fase acuosa se mantuvo con el color marrón y el aspecto transparente de la dispersión coloidal inicial, sin Pt(0) precipitado detectable, en todo el proceso. Este resultado nos llevó al estudio en condiciones más suaves de temperatura (*i.e.*, 40 °C, entrada 2, y 30 °C, entrada 3), empleando tiempos de reacción más largos y mayor presión (5,0 bar; entrada 3). A 40 °C se llegó a obtener una conversión máxima del 65% tras 15 h de reacción, que se mantuvo durante los siguientes 7 ciclos (*i.e.*, ciclos 2-8: 59-63%), pudiéndose apreciar la aparición de sólido negro en la fase acuosa a partir del octavo ciclo. La conversión disminuyó ligeramente en el noveno ciclo (*i.e.*, 56%) y más drásticamente en los dos siguientes (*i.e.*, 34% y 8% de conversión en los ciclos 10 y 11, respectivamente).

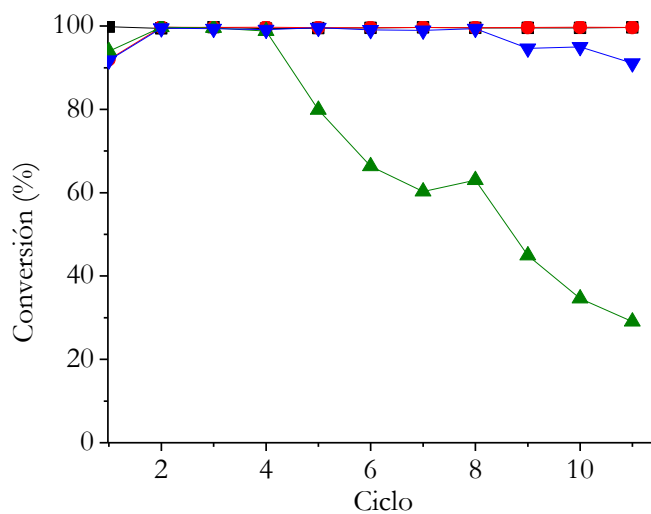
Los resultados aún mejoraron más al emplear 30 °C de temperatura, una presión de 5,0 bar y un tiempo de reacción intermedio a los ensayos previamente, 8 h. A esta presión y temperatura, se produce la conversión casi cuantitativa (>99%) del benzaldehído al BzOH como producto único (>99%). La fase acuosa aislada en esta reacción se pudo reutilizar durante diez ciclos más sin pérdida de actividad (conversiones >99% en todos los casos), y solo se detectó la presencia de una cantidad muy pequeña de sólido negro a partir del noveno ciclo (de once totales), que no aumentó apreciablemente en los dos últimos.

Con estas condiciones (30 °C, 5,0 bar de H<sub>2</sub>, 8 h), se estudió la actividad de los cuatro sistemas **A-D** en once ciclos totales de separación-reutilización consecutivos. Los sistemas **B-D** mostraron conversiones  $\geq 92\%$  en el ciclo inicial, ligeramente menores a la mostrada con las NPs **A** ( $>99\%$ ; Tabla 3.2.6). Los valores de TOF que se calcularon al final de la reacción para las NPs **B** y **D** (29 h<sup>-1</sup>) y **C** (40 h<sup>-1</sup>) son del mismo orden que el obtenido para las NPs **A** (31 h<sup>-1</sup>). En los dos ciclos catalíticos sucesivos, todos los sistemas produjeron conversiones casi cuantitativas ( $>99\%$ ), que sólo pudieron mantenerse hasta el último ciclo con las NPs **A** y **B** (Figura 3.2.12; líneas negra y roja superpuestas). Con las NPs **D**, la conversión descendió ligeramente en los últimos tres ciclos (95-91%; línea azul), mientras que las NPs **C** produjeron un descenso drástico a partir del 5º ciclo (80-29%; línea verde).

**Tabla 3.2.6.** Comparación de las conversiones con las NPs **A-D** en la hidrogenación de benzaldehído.<sup>a</sup>

Entrada	Catalizador	Conv <sup>b</sup> (%)	BzOH <sup>b</sup> (%)
1	<b>A</b>	$>99$	$>99$
2	<b>B</b>	92	$>99$
3	<b>C</b>	94	99
4	<b>D</b>	92	$>99$

(a) Condiciones de reacción: 2,0 mg de NPs (2,0 mL de disolución acuosa C = 1,0 mg/mL; 0,3-0,4 mol% Pt superficial), 1 mmol de benzaldehído, 30 °C, 5,0 bar H<sub>2</sub>, 8 h. (b) Medido por GC-MS.



**Figura 3.2.12.** Evolución de la conversión de benzaldehído con las NPs **A** (■), **B** (●), **C** (▲) y **D** (▼) en las condiciones óptimas.

En todos los ciclos catalíticos de los cuatro sistemas, se obtuvo el alcohol bencílico como producto con una selectividad muy alta ( $\geq 99\%$ ). El ciclohexilmetanol sólo se pudo detectar a nivel de trazas, mostrando la alta selectividad de estas NPs de platino hacia la hidrogenación del enlace C=O del grupo formilo, sin afectar al anillo aromático del sustrato.

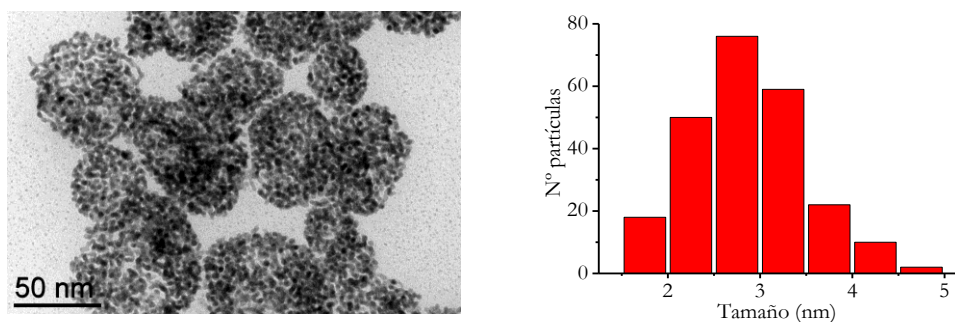
En la bibliografía podemos encontrar ejemplos de NPs de Pt utilizadas en esta transformación, por ejemplo, las estabilizadas por compuestos silsesquioxanos como el OAAPS (octa(ácido aminofenildiacético)silsesquioxano),<sup>60,61,63</sup> que dan lugar a valores de TOF del mismo orden de magnitud, tras 16 h, en mezclas EtOH/agua.<sup>63</sup> Sin embargo, nuestros sistemas presentan la ventaja de que la separación del catalizador ocurre a través de una simple extracción con disolvente orgánico mientras que, para los sistemas mencionados anteriormente, se debe ajustar el pH del medio para provocar la precipitación de las NPs y facilitar su recuperación.

Existen ejemplos de NPs de Ag estabilizadas en carboximetilcelulosa<sup>62</sup> que han demostrado ser mucho menos activas que las NPs **A-D** en agua para esta reacción ya que, para alcanzar conversiones cuantitativas, necesitan condiciones mucho más drásticas, como 100 °C, 40 bar de hidrógeno y 24 h de reacción. Este catalizador pudo ser reciclado, aunque en el sexto ciclo pierde aproximadamente la mitad de su actividad. Por el contrario, las NPs **A**, **B** y **D** mantienen una alta actividad durante, al menos, once ciclos.

Mientras que en el caso de las NPs **A**, no se observó la precipitación de sólido negro hasta el noveno uso, éste apareció tras el primer ciclo de las NPs **C** y **D** y tras el quinto uso de las NPs **B**. En general, para los sistemas **A**, **B** y **D**, la presencia de un sólido negro no afectó a la actividad catalítica de las NPs en agua, en contraposición con la desactivación mostrada por **C** en las mismas condiciones (Figura 3.2.12).

Para estudiar los posibles procesos de aglomeración y lixiviado que pudieran haber sufrido las nanopartículas durante los reciclados, nuevamente se utilizaron

técnicas de TEM e ICP-MS con uno de los sistemas. Los análisis por TEM se realizaron sobre muestras preparadas con la fase acuosa que contenía las NPs **A** (Figura 3.2.13), observándose una distribución de tamaños relativamente estrecha, con un tamaño medio de  $2,8 \pm 0,6$  nm (**A**), mayor que antes de utilizar el catalizador ( $1,3 \pm 0,4$  nm) y muy parecido al obtenido tras reciclar las NPs **A** en los ensayos catalíticos de hidrogenación de fenilacetileno ( $2,6 \pm 0,5$  nm). Es decir, de nuevo debe darse un proceso de crecimiento de las NPs (maduración de Ostwald), que no parece afectar a la actividad catalítica en el número de ciclos ensayados. Este mismo fenómeno de aumento de tamaño de la NP sin cambio en su actividad ha sido observado para NPs de otros metales como el Pd en esta misma reacción.<sup>63</sup>



**Figura 3.2.13.** Imagen de TEM (izda.) y su correspondiente distribución de tamaños (dcha.) de las NPs **A** tras su uso en los 11 ciclos de hidrogenación de benzaldehído.

Los análisis de platino, llevados a cabo por ICP-MS, de las muestras de las fases orgánicas que se separaron con los productos de las NPs **A** (Tabla 3.2.7) muestran resultados muy similares a los observados en la reacción de fenilacetileno. Prácticamente no se produjo el lixiviado de las NPs en las extracciones, tal y como muestra el pequeño porcentaje de platino detectado en estas muestras, con un total del 0,03% con respecto al platino inicial presente en las NPs.

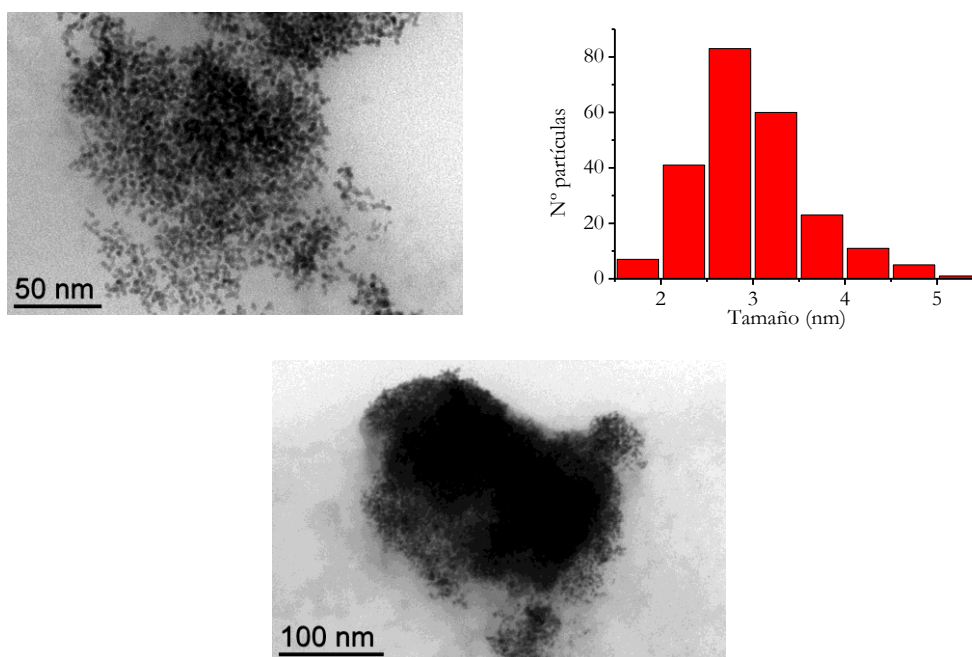
**Tabla 3.2.7.** Pérdida de platino por lixiviado en los ciclos catalíticos de la hidrogenación de benzaldehído con las NPs **A**.<sup>a</sup>

Nº ciclo	1	2	3-10	11	Total
%Pt lixiviado	0,01	0,00	0,02	0,00	0,03

(a) Determinado por ICP-MS, con Desviaciones Estándar Relativas  $\leq 2$  %.

Estos datos indican que las NPs **A** no se desactivan ni sufren lixiviado de forma apreciable en las condiciones ensayadas para la reacción y, aunque tras los 11 ciclos catalíticos totales sufren un cambio de tamaño, el conjunto de resultados mejora los obtenidos con otras NPs, por ejemplo, las de Pd estabilizadas con PVC, que pierden un 1,2% del metal en 3 ciclos.<sup>103</sup> No se han descrito datos de lixiviado y recuperación de metal para las NPs de Pt estabilizadas con silsesquioxanos.<sup>60,61,63</sup>

Las NPs **C** comienzan a perder su actividad en el quinto uso, coincidiendo con la presencia de un precipitado negro, que se ha estudiado por TEM (Figura 3.2.14). Las NPs medidas presentan una distribución de tamaños relativamente estrecha y un tamaño medio de  $2,9 \pm 0,5$  nm (**C**), también mayor que el tamaño inicial de estas NPs ( $1,6 \pm 0,4$  nm) y parecido al obtenido tras los reciclados en la hidrogenación de fenilacetileno con las NPs **C** ( $2,9 \pm 0,6$  nm). Además, es importante destacar que en la muestra también se observan zonas donde hay un grado importante de aglomeración (Figura 3.2.14, abajo).

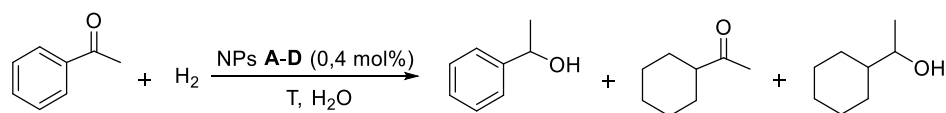


**Figura 3.2.14.** Imagen de TEM (izda.) y su correspondiente distribución de tamaños (dcha.) del sólido negro precipitado a partir de las NPs **C**, tras su uso en los 11 ciclos de hidrogenación (arriba). Aglomerados encontrados en la muestra de las NPs (abajo).



### 3.2.3. Hidrogenación de acetofenona

Para ampliar el estudio sobre la actividad catalítica que presentan nuestras NPs en la hidrogenación de compuestos aromáticos con sustituyentes carbonilo, se decidió estudiar la reacción de la acetofenona, cuyos productos esperables son el 1-feniletanol, la ciclohexilmetilcetona y el 1-ciclohexiletanol (Esquema 3.2.3).<sup>28,64,104</sup>



**Esquema 3.2.3.** Reacción de hidrogenación de acetofenona.

Para determinar las condiciones de reacción catalíticamente operativas, de nuevo se usaron las NPs **A** (Tabla 3.2.8), observando que a la temperatura más alta (60 °C) aparece un sólido negro acompañado de cierta desactivación del catalizador.

**Tabla 3.2.8.** Ensayos preliminares con las NPs **A**.<sup>a</sup>

Entrada	T (°C)	P (bar)	t (h)	Conv <sup>b</sup> (1°)	Conv <sup>b</sup> (2°)	Conv <sup>b</sup> (3°)
1	60	4,0	5	64	57	51
2	40	4,0	15	47	9	1
3	30	5,0	8	20-81	15-87	50-79

(a) Condiciones de reacción: 2,0 mg de NPs **A** (2,0 mL de disolución acuosa C = 1,0 mg/mL; 0,4 mol% Pt superficial), 1 mmol de acetofenona. (b) Medidas (%) por GC-MS.

El uso de una temperatura más suave, 30 °C y una presión mayor, 5,0 bar, no ayudó a mejorar los resultados, ni en términos de conversión ni de estabilidad de las NPs. Para los cuatro sistemas **A-D**, se observa una falta de reproducibilidad considerable en los once ciclos catalíticos (totales) estudiados. Como ejemplo, cabe destacar que las conversiones alcanzadas en el primer ciclo se encuentran en el rango 20-81%, 61-84%, 9-16% y 4-7% para las NPs **A**, **B**, **C** y **D**, respectivamente y que, en el caso de las NPs **A**, además disminuye hasta valores de 1-23% en el último ciclo (11°). En muchas de estas reacciones, aparecen grandes cantidades de precipitado negro, llegando en algún caso a darse la precipitación total y la obtención de una disolución final incolora. La falta de reproducibilidad de los resultados podría intentar explicarse por la desactivación de los sistemas en

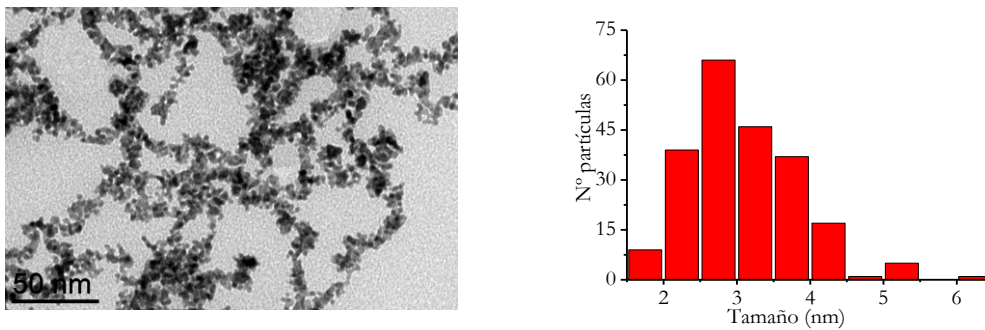
presencia del 1-feniletanol que se produce.<sup>64,105</sup> Herrmann y Kühn han descrito que concentraciones elevadas del 1-feniletanol inhiben al catalizador en la hidrogenación de la acetofenona en agua, ya que el alcohol forma aductos estables con la especie activa e hidrosoluble de Ru, de naturaleza desconocida. Aparentemente, las escasas NPs de Ru que se forman en la hidrogenación no son las especies catalíticamente activas.<sup>105</sup> Otra explicación es que podría darse el auto-envenenamiento de Pt con CO, procedente de la descarbonilación del sustrato o de los subproductos de la hidrogenación (*e.g.*, alcoholes), que se hubieran adsorbido sobre la superficie del catalizador. El CO puede coordinarse fuertemente al Pt, bloqueando sitios activos en su superficie y produciendo su desactivación.<sup>106,107</sup>

No obstante, los ensayos en estas condiciones permiten observar, en general, que las NPs **A** y **B** producen conversiones mayores que las NPs **C** y **D** y que con todas ellas se forma principalmente 1-feniletanol, en proporciones del 80-95%. Los productos de hidrogenolisis, etilciclohexano y etilbenceno, se pudieron detectar sólo como trazas.

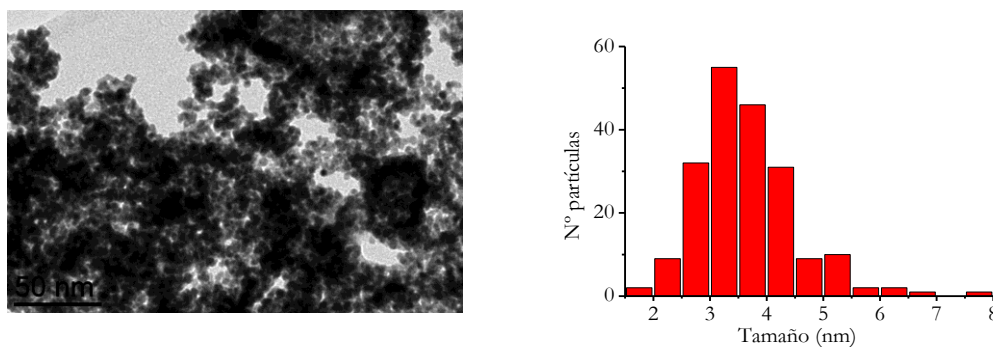
En la bibliografía podemos encontrar ejemplos de NPs de Ru<sup>28,64</sup> y Rh,<sup>64</sup> principalmente, que dan lugar a la conversión total de acetofenona en condiciones de presión mucho más drásticas, 20 y 40 bar, obteniendo también una selectividad diferente que depende del metal, del ligando y del disolvente. Así, para las NPs de Ru-NHC<sup>28</sup> y de Ru-PPh<sub>3</sub> en THF,<sup>64</sup> se favorece la formación del 1-ciclohexiletanol ( $\geq 87\%$ ), el producto de hidrogenación total, mientras que con las NPs Ru-PPh<sub>3</sub> en pentano y Rh-dppb (difenilfosfinobutano) en THF,<sup>64</sup> se obtiene mayoritariamente 1-feniletanol con una selectividad del 53 y 46%, respectivamente, que son menores que las obtenidas con las NPs **A-D** (selectividad, 80-95%). En cambio, las NPs de Ru estabilizadas con difosfinas sulfonadas hidrogenan toda la acetofenona en agua, con 1 bar de H<sub>2</sub> y a t.a., para dar principalmente 1-feniletanol (84%) tras 20 h de reacción.<sup>18</sup>

Otras NPs de Pt utilizadas en esta reacción también se muestran, incluso a altas presiones, selectivas hacia la formación mayoritaria del 1-feniletanol.<sup>79,80,93</sup>

Las Figuras 3.2.15 y 3.2.16 muestran imágenes de TEM de las muestras preparadas a partir de las fases acuosas finales de las NPs **A** y **C**, respectivamente, tras los ensayos de reciclado. Ambas muestras presentaban distribuciones de tamaños relativamente estrechas y valores de tamaño medio similares,  $3,0 \pm 0,7$  nm y  $3,5 \pm 0,7$  nm, para las NPs **A** y **C** respectivamente, mayores que los iniciales (Tabla 3.2.3). En el caso de las NPs **C**, se observa además una gran cantidad de aglomerados.



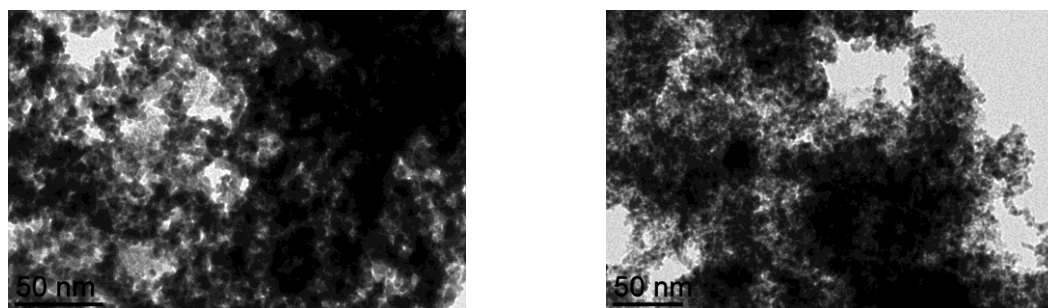
**Figura 3.2.15.** Imagen de TEM (izda.) y su correspondiente distribución de tamaños (dcha.) de las NPs **A** tras su uso en los 11 ciclos de hidrogenación de acetofenona.



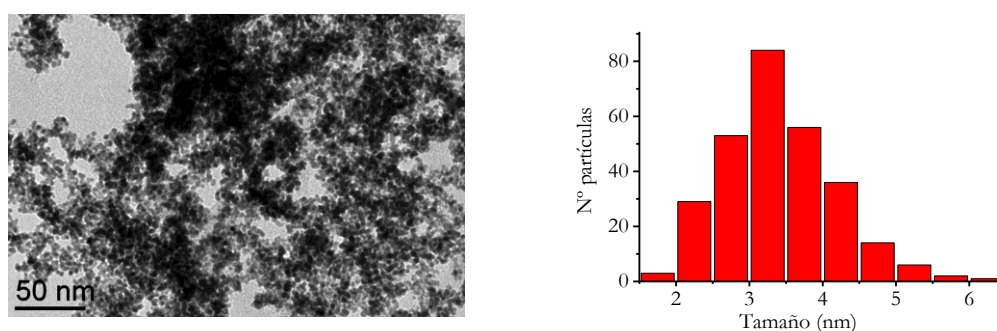
**Figura 3.2.16.** Imagen de TEM (izda.) y su correspondiente distribución de tamaños (dcha.) de las NPs **C** tras su uso en los 11 ciclos de hidrogenación de acetofenona.

También se analizaron por TEM muestras de los sólidos negros precipitados en las reacciones catalizadas por las NPs **A** (Figura 3.2.17, izda.), **D** (Figura 3.2.17, dcha.) y **C** (Figura 3.2.18). Aunque las NPs **A** y **D** mostraron un alto grado de aglomeración, la medida del diámetro de las NPs en las zonas de menor agregación (análisis de un máximo de 135 y 182 partículas para las NPs **A** y **D**, respectivamente) permitió determinar unos valores aproximados de  $4,4 \pm 1,4$  nm (**A**) y  $3,4 \pm 0,8$  nm (**D**). Además del mayor tamaño de partícula, como era de esperar, la agregación de

las NPs **A** en el sólido precipitado es considerablemente mayor que la apreciada en la muestra obtenida de la dispersión de la fase acuosa.



**Figura 3.2.17.** Imágenes de TEM para los sólidos precipitados a partir de las NPs **A** (izda.) y de las NPs **D** (dcha.) tras su uso en los 11 ciclos de hidrogenación de acetofenona.



**Figura 3.2.18.** Imagen de TEM (izda.) y su correspondiente distribución de tamaños (dcha.) para el sólido precipitado a partir de las NPs **C** tras su uso en los 11 ciclos de hidrogenación de acetofenona.

El sólido precipitado a partir de la dispersión coloidal de las NPs **C** presenta también cierto grado de aglomeración, aunque menor que el apreciado para las NPs **A**. El tamaño medio determinado para estas NPs **C** es de  $3,3 \pm 0,7$  nm, muy similar al observado en las muestras obtenidas en fase acuosa.

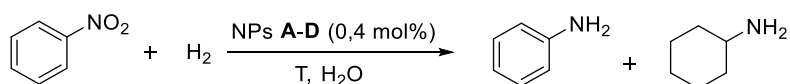
### 3.2.4. Hidrogenación de nitroarenos

La reducción del grupo nitro en compuestos aromáticos que presentan otros grupos funcionales susceptibles de reducirse es un reto por la falta de selectividad que suele acompañar a estos procesos.<sup>65,108</sup> Por ello, nos hemos planteado estudiar si las NPs **A-D** son suficientemente selectivas para producir la reducción del grupo nitro en presencia de dobles enlaces C=C y C=O. Previo a este estudio de

selectividad, se utilizó la hidrogenación de nitrobenceno como reacción modelo, para optimizar las condiciones que posteriormente se aplicaron en la hidrogenación de 3-nitrobenzaldehído y 3-nitroestireno.

### 3.2.4.1. Hidrogenación de nitrobenceno

La hidrogenación selectiva del grupo nitro del nitrobenceno produce principalmente la anilina (Esquema 3.2.4) que, además, puede experimentar la hidrogenación total de su anillo aromático, para generar *N*-ciclohexilamina como subproducto.<sup>32,52</sup> Además de estas dos especies, en ocasiones es posible detectar otros compuestos, como nitrosobenceno y azobenceno, que se generan como intermedios en la formación de la anilina final (Esquema 3.1.4).<sup>65,67,82,83,86</sup>



**Esquema 3.2.4.** Reacción de hidrogenación de nitrobenceno.

Los primeros ensayos se realizaron a 30 °C durante 3 h, a 2 y 3 bar de H<sub>2</sub> y empleando nuevamente las NPs **A** como catalizador. La modificación de la presión de H<sub>2</sub> de 2,0 a 3,0 bar ayudó a mejorar la conversión de nitrobenceno de 52% a 99%, para obtener en ambos casos la anilina como producto mayoritario (≥95%) frente a otros subproductos detectados (*e.g.*, *N*-ciclohexilanilina).

Esas condiciones (*i.e.*, 30 °C, 3,0 bar de H<sub>2</sub> y 3 h) se emplearon para estudiar la actividad de las cuatro NPs **A-D** a lo largo de once ciclos catalíticos consecutivos totales, en los que los productos se aislaron de la fase acuosa por separación bifásica con dietil éter al final de cada ciclo. Con todas las NPs se alcanzan conversiones casi cuantitativas (>99%) del sustrato en el primer uso (Tabla 3.2.9). Los valores de TOF calculados al final de este ciclo (1<sup>o</sup>) son de 83 h<sup>-1</sup> para las NPs **A**, **B** y **D** y de 115 h<sup>-1</sup> para **C**, semejantes a los obtenidos por Philippot y Chaudret (100 h<sup>-1</sup>) en condiciones parecidas, con NPs de Pt estabilizadas con un ligando IPr.<sup>32</sup> Aunque las NPs de Philippot y Chaudret no fueron recicladas, las NPs **A-D** producen conversiones del 95-99% a lo largo de casi todos los ciclos ensayados (once), lo que

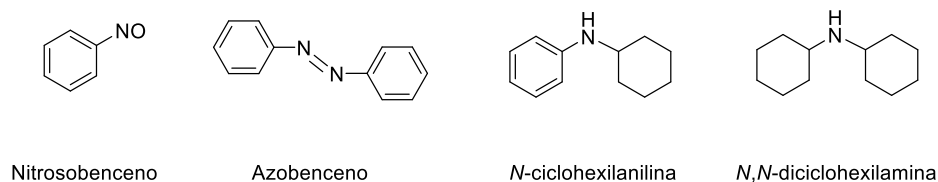
supone TONs acumulados de 2750, 2729, 3723 y 2738 para las NPs **A**, **B**, **C** y **D**, respectivamente. Existen en la bibliografía otras NPs de Pt estabilizadas con otros ligandos que sí se han reciclado en ensayos con condiciones de reacción similares. Por ejemplo, usando un polímero iónico (PICP) se describe que no hay pérdida de actividad en seis ciclos de reacción.<sup>52</sup> Con goma arábica (GA), las NPs se pueden utilizar en, al menos, cinco ciclos, aunque con una ligera pérdida de actividad.<sup>49</sup>

La anilina se obtiene como producto mayoritario, con una selectividad elevada (95-99%), en todos los ciclos catalíticos de las NPs **A-D**. Sin embargo, se ha podido detectar también, incluso en el primer ciclo, la presencia de otras especies (Figura 3.2.19) minoritarias o como trazas, que se forman como intermedios en la reacción (*i.e.*, nitrosobenceno ( $\leq 2\%$ ) y azobenceno ( $\leq 4\%$ )) o por hidrogenación total del sustrato (*i.e.*, ciclohexilamina;  $\leq 0,3\%$ ), además de compuestos condensados (*i.e.*, *N,N*-diciclohexilamina ( $< 1\%$ ) y *N*-ciclohexilanilina ( $\leq 4\%$ )).<sup>56</sup>

**Tabla 3.2.9.** Comparación de las NPs **A-D** en la hidrogenación de nitrobenceno.<sup>a</sup>

Entrada	Catalizador	Conv <sup>b</sup> (%)	PhNH <sub>2</sub> <sup>b</sup>
1	<b>A</b>	>99	96
2	<b>B</b>	>99	>99
3	<b>C</b>	>99	99
4	<b>D</b>	>99	98

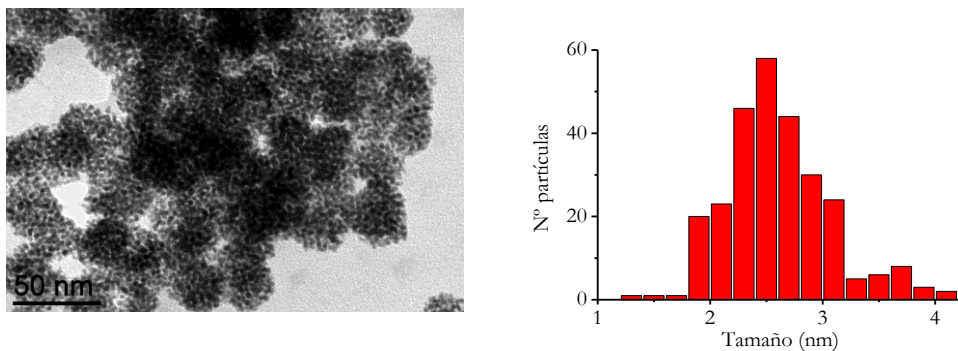
(a) Condiciones de reacción: 2,0 mg de NPs (2,0 mL de disolución acuosa C = 1,0 mg/mL; 0,3-0,4 mol% Pt superficial), 1 mmol de nitrobenceno, 30 °C, 3,0 bar H<sub>2</sub>, 3 h. (b) Medido por GC-MS.



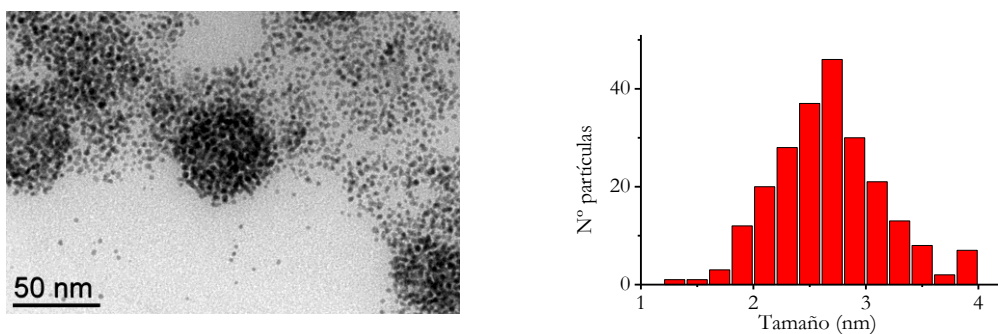
**Figura 3.2.19.** Intermedios y subproductos detectados en la reacción de hidrogenación de nitrobenceno.

También en esta reacción se observaron diferencias a simple vista entre las fases acuosas para cada sistema de nanopartículas. En el caso de las NPs **A**, no se observó la precipitación de sólido negro de NPs aglomeradas en ninguno de los once ciclos estudiados, mientras que sí ocurre en el séptimo en la reacción catalizada por las NPs **B**. Con las NPs **C** y **D**, también se apreció un precipitado metálico adherido a las paredes de los reactores de la reacción en los últimos cinco ciclos.

Se analizaron muestras de las fases acuosas finales que contenían las NPs **A** y **C** por TEM. Los tamaños observados ( $2,5 \pm 0,4$  nm (**A**) y  $2,6 \pm 0,4$  nm (**C**)) en este caso son menores que los encontrados para las mismas NPs en la reacción de la acetofenona y parecidos a los resultantes tras las series de reciclados en la hidrogenación de fenilacetileno y benzaldehído, con además distribuciones de tamaños relativamente estrechas (Figuras 3.2.20 y 3.2.21).



**Figura 3.2.20.** Imagen de TEM (izda.) y su correspondiente distribución de tamaños (dcha.) de las NPs **A** tras su uso en los 11 ciclos de hidrogenación de nitrobenzeno.



**Figura 3.2.21.** Imagen de TEM (izda.) y su correspondiente distribución de tamaños (dcha.) de las NPs **C** tras su uso en los 11 ciclos de hidrogenación de nitrobenzeno.

Las NPs **A-D** muestran un comportamiento similar a las NPs Pt/PICP, para las que se observa un ligero aumento de tamaño después de su uso, pero no parece afectar a su actividad.<sup>52</sup>

Las fases orgánicas obtenidas en los diversos ciclos de reacción de las NPs **A** se analizaron por la técnica ICP-MS (Tabla 3.2.10). En este caso, se observa un grado de lixiviado del platino hacia las fases orgánicas 10 veces superior al detectado en la hidrogenación de fenilacetileno y benzaldehído. Sin embargo, el porcentaje total de platino lixiviado (<0,30%) supone una pérdida muy pequeña del contenido metálico de las NPs, teniendo en cuenta que se ha utilizado el catalizador 11 veces (33 h totales) y que se han realizado operaciones de separación bifásica en 11 ocasiones.

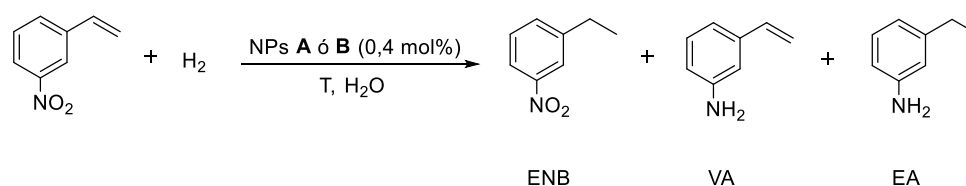
**Tabla 3.2.10.** Pérdida de platino por lixiviado en los ciclos catalíticos de la hidrogenación de nitrobenzeno con las NPs **A**.<sup>a</sup>

Nº ciclo	1	2	3-10	11	Total
%Pt lixiviado	0,01	0,01	0,25	0,02	0,29

(a) Determinado por ICP-MS, con Desviaciones Estándar Relativas  $\leq 3\%$ .

### 3.2.4.2. Hidrogenación de 3-nitroestireno

La elección del 3-nitroestireno como sustrato para estudiar la quimioselectividad de la hidrogenación hacia el grupo nitro resulta interesante por la presencia del grupo vinilo, también susceptible de reducirse. Teniendo en cuenta los distintos grupos funcionales presentes en el sustrato de esta reacción, se pueden esperar principalmente tres posibles productos, que se formarían por la hidrogenación selectiva del doble enlace C=C (3-etilnitrobenzeno; ENB), del grupo nitro (3-vinilanilina; VA) o por la reducción de ambos (3-etilanilina; EA; Esquema 3.2.5), además de productos traza intermedios o de condensación.<sup>65,84,86,87</sup>



**Esquema 3.2.5.** Reacción de hidrogenación de 3-nitroestireno.



Considerando los resultados obtenidos en la hidrogenación de nitrobenzeno, se eligieron las NPs **A** y **B** porque se mostraron menos propensas a la formación de negro de platino. Para intentar favorecer la selectividad del proceso, se decidió utilizar condiciones suaves (30 °C, 1 bar H<sub>2</sub>, 2 h), similares a las empleadas con otras NPs de Pt en esta reacción.<sup>52,88</sup>

Los resultados obtenidos para las NPs **A** y **B** se resumen en la Tabla 3.2.11 (entradas 1 y 4) y muestran que ambos sistemas producen unas conversiones bajas en torno al 30%.

**Tabla 3.2.11.** Comparación de las NPs **A** y **B** en la hidrogenación de 3-nitroestireno.<sup>a</sup>

Entrada	Catalizador	Conv <sup>b</sup> (%)	ENB/EA/VA <sup>b,c</sup>
1	<b>A</b>	32	50/44/6
2 <sup>d</sup>	<b>A</b>	3	78/12/10
3 <sup>e</sup>	<b>A</b>	3	83/9/8
4	<b>B</b>	28	64/26/10

(a) Condiciones de reacción: 2,0 mg de NPs (2,0 mL de disolución acuosa C = 1,0 mg/mL; 0,4 mol% Pt superficial), 1 mmol de 3-nitroestireno, 30 °C, 1,0 bar H<sub>2</sub>, 2 h. (b) Medido por GC-MS. (c) ENB: 3-etilnitrobenzeno; EA: 3-etilanilina; VA: 3-vinilanilina. (d) 30 °C, 1,0 bar H<sub>2</sub>, 1 h. (e) 30 °C, 0,5 bar H<sub>2</sub>, 2 h.

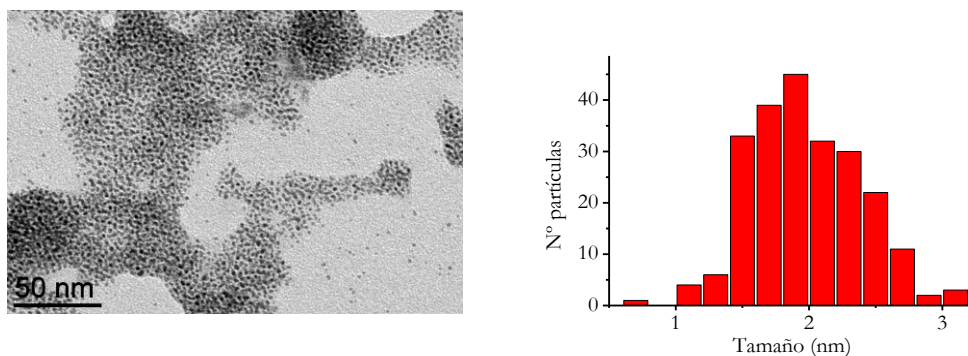
En ambos casos, el producto que se obtuvo en mayor proporción fue el correspondiente a la hidrogenación del grupo vinilo, el 3-etilnitrobenzeno, con las NPs **B** produciendo una proporción mayor que las NPs **A** (64% frente al 50%, respectivamente). Asimismo, el empleo de ambas NPs dio lugar al producto de hidrogenación de los dos grupos funcionales (*i.e.*, 3-etilanilina) como producto secundario mayoritario (44% con las NPs **A** y 26% con las **B**). Además, se obtuvo una proporción máxima del 10% del producto de hidrogenación del grupo nitro únicamente (*i.e.*, 3-vinilanilina).

Las entradas 2 y 3 de la Tabla 3.2.11 muestran el resultado de modificar la presión y el tiempo de reacción en el proceso catalizado por las NPs **A**. El mantenimiento de la presión constante y la reducción del tiempo de reacción a la mitad dio lugar a una conversión de sólo un 3%. Esa misma conversión se obtuvo manteniendo el tiempo de reacción de 2 h y reduciendo la presión a la mitad (*i.e.*, 0,5

bar). En ambos casos, se formaron proporciones muy altas de 3-etilnitrobenzoceno (en torno al 80%) y apenas un 10% de cada anilina, mostrando una mayor selectividad hacia la reducción del grupo vinilo, que se muestra como el más reactivo.

En disolventes orgánicos, las NPs de Pt/PICP muestran conversiones de nitroestireno a etilanilina que son totales a las 3 h, con resultados de selectividad semejantes a los mostrados por las NPs **A** tras 1 h de reacción, donde el producto mayoritario es el 3-etil-1-nitrobenzoceno.<sup>52</sup>

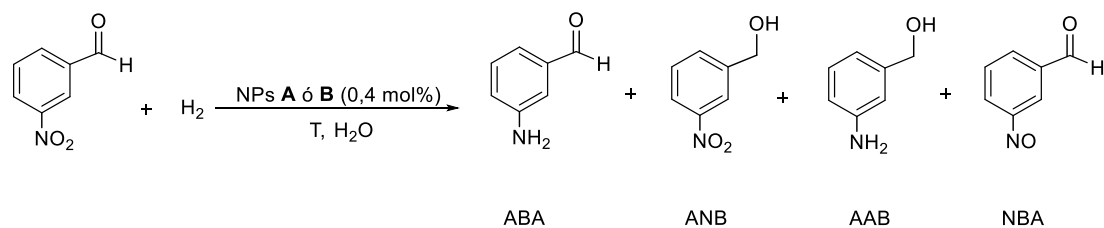
En esta ocasión, se analizó por TEM la fase acuosa que contenía las NPs **A** empleadas en un solo ciclo de reacción. Las NPs presentaban un tamaño medio de  $1,9 \pm 0,4$  nm, lo que supone que habían experimentado un aumento de tamaño con respecto al inicial ( $1,3 \pm 0,4$  nm; Tabla 3.2.3). La imagen de TEM de la Figura 3.2.22 muestra NPs dispersas homogéneamente y de tamaños similares entre sí.



**Figura 3.2.22.** Imagen de TEM (izda.) y su correspondiente distribución de tamaños (dcha.) de las NPs **A** tras su uso en la reacción de hidrogenación de 3-nitroestireno.

### 3.2.4.3. Hidrogenación de 3-nitrobenzaldehído

La reacción de hidrogenación de 3-nitrobenzaldehído (Esquema 3.2.6) puede dar lugar a diversos productos, dependiendo de cuál sea el grupo funcional que se reduzca: alcohol 3-nitrobenzílico o 3-aminobenzaldehído, por la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo o nitro, respectivamente, ó alcohol 3-aminobenzílico, si se hidrogenan los dos grupos funcionales. Además, también se puede formar como intermedio el 3-nitrosobenzaldehído.<sup>91,109</sup>



**Esquema 3.2.6.** Reacción de hidrogenación de 3-nitrobenzaldehído.

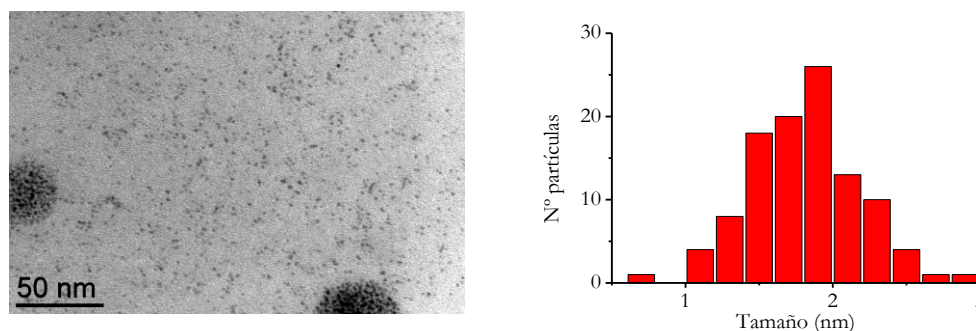
El estudio de esta reacción se realizó empleando las NPs **A** y **B** como catalizadores y las condiciones utilizadas en la reacción del nitrobenzeno (*i.e.*, 30 °C, 3,0 bar H<sub>2</sub> y 3 h), en un intento por conducir la reacción a la hidrogenación selectiva del grupo nitro, porque este grupo en nitrobenzeno se reduce cuantitativamente en esas condiciones, mientras que hemos comprobado que son insuficientes para hidrogenar el grupo carbonilo del benzaldehído, que requiere presiones y tiempos mayores (*i.e.*, 5 bar H<sub>2</sub> y 8 h) a esa temperatura (30 °C). Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.2.12, que muestra que en ningún caso, se ha logrado la conversión completa del sustrato.

**Tabla 3.2.12.** Comparación de las NPs **A** y **B** en la reducción de 3-nitrobenzaldehído.<sup>a</sup>

Entrada	Catalizador	Conv <sup>b</sup> (%)	ABA/NBA <sup>b,c</sup>
1 <sup>d</sup>	<b>A</b>	66	84/16
2	<b>B</b>	13	75/25

(a) Condiciones de reacción: 2,0 mg de NPs (2,0 mL de disolución acuosa C = 1,0 mg/mL; 0,4 mol% Pt superficial), 1 mmol de 3-nitrobenzaldehído, 30 °C, 3,0 bar H<sub>2</sub>, 3 h. (b) Medido por GC-MS. (c) ABA: 3-aminobenzaldehído; NBA: 3-nitrosobenzaldehído. (d) 1,0 mg de NPs (1,0 mL), 0,5 mmol de 3-nitrobenzaldehído.

Las NPs **A** han demostrado ser más activas que las **B**, siendo capaces de producir una conversión mayor. Ambos sistemas muestran una selectividad similar, dando mayoritariamente la especie que resulta de la hidrogenación selectiva del grupo nitro, es decir, el 3-aminobenzaldehído. La otra especie detectada en el proceso es uno de los intermedios de la hidrogenación del grupo nitro, el 3-nitrosobenzaldehído (NBA). Este intermedio también se ha detectado en la reacción catalizada por NPs de Ir/ZrO<sub>2</sub>, aunque en ese caso el producto principal es el alcohol 3-nitrobencílico (ANB).<sup>91</sup>



**Figura 3.2.23.** Imagen de TEM (izda.) y su correspondiente distribución de tamaños (dcha.) de las NPs **A** tras su uso en la reacción de hidrogenación de 3-nitrobenzaldehído.

La fase acuosa que contenía las NPs **A** empleadas en esta reacción tras un solo ciclo se analizó también por TEM (Figura 3.2.23). En este caso, también las NPs presentaban un tamaño medio superior ( $1,8 \pm 0,3$  nm) al tamaño inicial ( $1,3 \pm 0,4$  nm) previo a su uso como catalizador.

### 3.3. Conclusiones

La conclusión general de este estudio es que las NPs **A-D** de platino(0) se muestran activas en la hidrogenación de diversos grupos funcionales en varios sustratos aromáticos con cierta selectividad, pudiendo, además, recuperar y reutilizar las NPs mediante separación bifásica simple.

Todos las NPs de Pt muestran una alta actividad en la hidrogenación del triple enlace del fenilacetileno para dar el etilbenceno. Las NPs son muy productivas en esta reacción porque se pueden reciclar (hasta en diez ocasiones en este estado) sin perder actividad catalítica. Se ha observado que las NPs son más reactivas tras su primer uso en la reacción de hidrogenación, habiendo evidenciado, mediante experimentos de RMN  $^1\text{H}$  en fase gas, que eso se debe muy probablemente a la presencia de ligandos hidruro en la superficie de las NPs tras su exposición a  $\text{H}_2$  gas.

Las NPs **A**, **B** y **D** muestran actividades y selectividades muy similares entre sí en las reacciones de hidrogenación de benzaldehído, produciendo conversiones muy altas y alcohol bencílico como producto mayoritario. Además, estos sistemas también han demostrado ser muy robustos, porque se pueden utilizar en al menos

once ciclos sin perder actividad ni selectividad. Las NPs **C** se desactivan en el quinto ciclo, lo que podría deberse a una menor estabilidad de las NPs.

Los estudios en la reacción de hidrogenación de acetofenona dan resultados poco reproducibles. Este hecho podría explicarse considerando que el sustrato o el 1-feniletanol formado podría desactivar los catalizadores, al sufrir descarbonilación y generar CO, que puede envenenar la superficie de las NPs.

En la hidrogenación del nitrobenzono nuevamente las NPs de Pt **A-D** actuaron como catalizadores muy activos, dando lugar a conversiones muy altas en condiciones suaves, y muy selectivos a la formación de anilina. Las NPs **A** y **B** se pudieron reciclar y usar en al menos 11 ciclos sin perder actividad ni selectividad, y sin que apareciera precipitado en el medio de reacción en, al menos, 7-8 usos del catalizador. La hidrogenación de dos sustratos derivados del nitrobenzono, el 3-nitroestireno y el 3-nitrobenzaldehído, permitió estudiar la quimioselectividad de las NPs, utilizando condiciones muy suaves con las NPs **A** y **B**. En el caso del 3-nitroestireno, dan lugar a la hidrogenación preferente del grupo vinilo y, en el caso del 3-nitrobenzaldehído, los sistemas son más selectivos hacia la hidrogenación del grupo nitro.

Los estudios de TEM realizados sobre las fases acuosas de las NPs empleadas en cada reacción muestran un aumento general del tamaño de las NPs en comparación con los valores iniciales de las mismas, así como una mayor aglomeración en muchos casos. Este envejecimiento debe atribuirse a la liberación y re-deposición de platino sobre las NPs más grandes (maduración de Ostwald), concurrente con cierta pérdida de estabilidad promovida por la pérdida de ligandos NHC.

Finalmente, los análisis de platino realizados sobre las fases orgánicas, que se han utilizado para extraer los productos y separar las NPs en estas reacciones de hidrogenación, han revelado que virtualmente no se han producido procesos de lixiviado irreversibles de platino hacia las mezclas de reacción.

### 3.4. Parte experimental

#### 3.4.1. Reactivos, disolventes y equipos empleados

Las condiciones generales de trabajo y de purificación de disolventes se describen en el Capítulo 2.

En la Tabla 3.4.1, se recogen los reactivos comerciales empleados en el trabajo que se presenta en este capítulo.

**Tabla 3.4.1:** Reactivos comerciales empleados.

Compuesto	Casa comercial	Referencia
Fenilacetileno	Acros Organics	15246
Nitrobenceno	Scharlau	Ni273
Benzaldehído	Panreac	161887
Acetofenona	Aldrich	A10701
3-Nitroestireno	Aldrich	N10845
3-Nitrobenzaldehído	Aldrich	N26601

Las nanopartículas de platino empleadas (NPs **A**, **B**, **C** y **D**) se prepararon siguiendo el método de tratamiento térmico descrito por nuestro grupo.<sup>1</sup> Sus dispersiones coloidales acuosas con concentración  $C = 1 \text{ mg/mL}$  se prepararon en agua desionizada (calidad tipo II) y se conservaron a temperatura ambiente.

El  $\text{H}_2$  usado (Alphagaz 1, Bot-L Smartop 50) se adquirió en Air Liquide. El fenilacetileno se purificó mediante destilación sencilla antes de ser usado. El benzaldehído se purificó por cromatografía en gel de sílice (hexano/acetato de etilo = 4/1) y la acetofenona se destiló a vacío. El nitrobenceno, el 3-nitroestireno y el 3-nitrobenzaldehído se han empleado sin realizar ningún tratamiento previo de purificación.

#### 3.4.2. Técnicas instrumentales

**Análisis elemental de platino:** Los análisis cuantitativos de platino se han realizado en el laboratorio de Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado

Inductivamente (ICP-MS) de la Unidad de Análisis Elemental del Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid, en un equipo ICP-MS NexION 300XX de Perkin-Elmer (límite de detección 1 ppt (ng/L), valores de [RSD]  $\leq 3\%$ ). Las muestras se prepararon en disolución acuosa, tras realizar una digestión previa de las correspondientes fases orgánicas con una mezcla ácido clorhídrico/ácido nítrico (3:1), a alta temperatura (160 °C). Sobre los residuos obtenidos en la digestión, se añadió agua desionizada para preparar las disoluciones y, posteriormente, ácido clorhídrico comercial para asegurar que hubiera un 0,5% en peso de iones cloruro en las muestras. Las disoluciones se enrasaron hasta el volumen final con agua desionizada Milli-Q.

**Microscopía electrónica de transmisión (TEM):** Los análisis de microscopía electrónica de transmisión se han realizado en el “Service Commun de Microscopie Electronique de l’Université Paul Sabatier” (TEMSCAN-UPS), empleando un microscopio electrónico JEOL JEM 1011 CX-T que opera a un voltaje de 100 kV, con una resolución entre puntos de 4,5 Å. La preparación de las muestras se realizó preparando dispersiones de las nanopartículas (disueltas en 0,5 mL de agua) en 2 mL de etanol y añadiendo 3 gotas de estas dispersiones sobre una rejilla de cobre. Las NPs se depositaron tras la evaporación del disolvente. El tamaño de las partículas fue estimado mediante el análisis manual de microimágenes ampliadas, empleando el programa ImageJ para medir un número suficientemente elevado de partículas (>200) como para ser representativo.

**Cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS):** Las medidas de conversión en la reacción de hidrogenación de sustratos aromáticos se realizaron en la misma columna de cromatografía y el mismo equipo de gases acoplado a masas que se describieron en el Capítulo 2. Las temperaturas del equipo se programaron como sigue:

- *Hidrogenación de fenilacetileno, benzaldehído, nitrobenzeno, 3-nitrostireno y 3-nitrobenzaldehído:* Inyector: 250 °C; solvent delay: 1,50 min; horno: 70 °C (2,5 min), rampa de 15 °C/min hasta 230 °C (2,5 min). Detector: 230 °C. A continuación, se recogen los tiempos de retención:

*Fenilacetileno*: etilbenceno (3,57 min), fenilacetileno (3,74 min) y estireno (3,94 min).

*Benzaldehído*: benzaldehído (4,86 min), ciclohexilmetanol (5,38 min) y alcohol bencílico (5,76 min).

*Nitrobenceno*: nitrosobenceno (4,02 min), anilina (5,10 min) y nitrobenceno (6,48 min).

*3-Nitroestireno*: 3-etilanilina (7,44 min), 3-vinilanilina (7,91 min), 3-etilnitrobenceno (8,73 min) y 3-nitroestireno (8,87 min).

*3-Nitrobenzaldehído*: 3-nitrosobenzaldehído (7,20 min), 3-aminobenzaldehído (8,92 min) y 3-nitrobenzaldehído (9,29 min).

- *Hidrogenación de acetofenona*: Inyector: 250 °C; solvent delay: 2,50 min; horno: 50 °C (2,5 min); rampa de 5 °C/min hasta 120 °C; rampa de 25 °C/min hasta 180 °C. Detector: 230 °C.

*Acetofenona*: ciclohexilmetilcetona (10,57 min), 1-ciclohexiletanol (11,06 min), 1-feniletanol (11,48 min) y acetofenona (11,60 min).

Las muestras analizadas por GC-MS se extrajeron con dietil éter. La conversión del sustrato y la proporción de los productos se determinaron por integración manual de las señales correspondientes del sustrato y de los productos.

### 3.4.3. Condiciones generales de catálisis

El material de vidrio y los agitadores magnéticos utilizados en los ensayos se limpiaron previamente con agua regia para eliminar cualquier posible residuo de platino que pudiera encontrarse en el instrumental empleado.

Los ensayos catalíticos se realizan en reactores de vidrio tipo Fischer-Porter (Figura 3.4.1), que contienen 2,0 mL de la dispersión coloidal acuosa de las correspondientes NPs (de concentración 1,0 mg/mL; % Pt total: 63%, 62%, 43% y 57% para **A**, **B**, **C** y **D**, respectivamente) y el sustrato (1 mmol). Los reactores se cierran, se desgasifican las mezclas con varios ciclos vacío/argón y se introduce H<sub>2</sub> en el sistema (2,0-5,0 bar, según sustrato). A continuación, se introducen en baños de aceite de silicona termostatizados previamente a la temperatura deseada (30 °C),



donde se dejan agitar, a 550 rpm, durante el tiempo indicado para cada caso (Tabla 3.4.2).

Para llevar a cabo los reciclados, las fases acuosas con las NPs de las reacciones de hidrogenación de los distintos sustratos se someten a vacío para eliminar los restos del disolvente de extracción y se reutilizan, generalmente, hasta un total de 11 ciclos consecutivos (primer ciclo y 10 reciclados).

Las cinéticas de reacción en la hidrogenación del fenilacetileno se realizan en un reactor Fischer-Porter equipado con una cánula-buzo de teflón conectada a una válvula (VICI Micro Valve) de tres vías para la toma de alícuotas a distintos tiempos.



**Figura 3.4.1.** Reactor Fischer-Porter empleado en las reacciones de hidrogenación.

**Tabla 3.4.2:** Condiciones de reacción para la hidrogenación.

Sustrato	Tiempo (h)	Presión H <sub>2</sub> (bar)
Fenilacetileno	3	2,0
Benzaldehído	8	5,0
Acetofenona	8	5,0
Nitrobenceno	3	3,0
3-Nitroestireno	2	1,0
3-Nitrobenzaldehído	3	3,0

El cálculo de la carga de Pt efectiva (mol%) y de los valores de TON y TOF de las reacciones requiere saber el porcentaje de átomos de Pt que hay en la superficie de las NPs, porque esos son los átomos que pueden actuar en la reacción y tener acceso al sustrato. El % de Pt superficial se determina con la aproximación del

número mágico,<sup>97</sup> y se van a tomar las NPs **A** como ejemplo para ilustrarlo. En primer lugar, se determina el número total de átomos de Pt en las NPs de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$N = (N_A \rho V) / A_r$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $\rho$  es la densidad del metal (*i.e.*,  $21,45 \text{ g/cm}^3$  para Pt),  $A_r$  es el peso de un átomo metálico (*i.e.*,  $195,08$  para Pt) y  $V = (4/3)\pi(D/2)^3$ , donde  $D$  es el tamaño medio de la NP considerada. El tamaño medio de las NPs **A** antes de la catálisis es  $1,3 \text{ nm}$  ( $1,3 \times 10^{-7} \text{ cm}$ ). Por tanto,

$$N = [6,022 \times 10^{23} \times 21,45 \times 4/3 \times \pi \times (1,3 \times 10^{-7}/2)^3] / 195,08 = 76$$

Según la aproximación del número mágico, para clusters icosaédricos que tienen un empaquetamiento cúbico centrado en las caras (FCC), el número total de átomos más próximo y superior a 76 sería 147. A este número, le corresponden 92 átomos en la superficie, es decir, tiene un 62% de átomos en la superficie. La fracción de átomos de platino en la superficie para las cuatro NPs se ha estimado que es  $65 \pm 3\%$ .<sup>1</sup>

El cálculo del Pt efectivo para las NPs **A** tiene en cuenta la masa empleada de las NPs (2,0 mg; a partir de 2,0 mL con  $C = 1,0 \text{ mg/mL}$ ), el % de Pt total (63%; determinado por ICP-MS) y el % de Pt superficial (62%):  $2,0 \text{ mg} \times 0,63 \times 0,62 = 0,78 \text{ mg}$ , que corresponden a  $4,00 \times 10^{-3} \text{ mmol}$ . Para 1 mmol de sustrato, estos mmoles de Pt supondrían una carga efectiva de 0,40 mol% de Pt superficial.

La actividad se expresa en valores de TOF como:  $\text{TOF} = n^\circ \text{ mmoles de sustrato convertido} / [n^\circ \text{ de mmoles de Pt superficial} \times t(\text{h})] = \text{TON}/t(\text{h})$ . La cantidad de sustrato convertido se calcula a partir de la conversión obtenida por GC-MS.

### 3.4.4. Ensayos de intercambio H/D sobre las nanopartículas sólidas

En un tubo de RMN de alta presión, se introducen las NPs **A** (9,5 mg) en estado sólido. Tras evacuar el aire del sistema con varios ciclos vacío/argón, se introduce H<sub>2</sub> (2,0 bar). No se añade ningún disolvente, para poder registrar espectros de RMN <sup>1</sup>H de la fase gas que está en contacto con la superficie de las NPs de Pt. La muestra se deja en reposo durante 1 noche a t.a., tras lo cual se somete a vacío durante 4 h para eliminar el H<sub>2</sub> de partida en exceso. Finalmente, se introduce D<sub>2</sub> en el tubo para producir el intercambio H-D. Se registra el espectro de la fase gaseosa de la muestra tras presurizar con H<sub>2</sub>, después de evacuar el H<sub>2</sub> y tras represurizar con D<sub>2</sub>.

### 3.5. Bibliografía

- <sup>1</sup> E. A. Baquero, S. Tricard, J. C. Flores, E. de Jesús, B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13220-13224.
- <sup>2</sup> *The Chemistry of Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications.* (Eds.: C. N. R. Rao; A. Müller; A. K. Cheetham), Wiley-VCH, **2004**.
- <sup>3</sup> *Nanoparticles and Catalysis* (Ed.: D. Astruc), Vol.1, Wiley-VCH, **2008**.
- <sup>4</sup> A. Roucoux, K. Philippot, en *Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Vol. 1, capítulo 9 (Eds.: J. G. de Vries; C. J. Elsevier), Wiley-VCH, **2007**.
- <sup>5</sup> L. D. Pachón, G. Rothenberg, *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, *22*, 288-299.
- <sup>6</sup> A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757-3778.
- <sup>7</sup> I. Favier, S. Massou, E. Teuma, K. Philippot, B. Chaudret, M. Gómez, *Chem. Commun.* **2008**, 3296-3298.
- <sup>8</sup> P. Lara, K. Philippot, B. Chaudret, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 28-45.
- <sup>9</sup> A. Ferry, K. Schaepe, P. Tegeder, C. Richter, K. M. Chepiga, B. J. Ravoo, F. Glorius, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5414-5420.
- <sup>10</sup> N. Yan, C. Xiao, Y. Kou, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1179-1218.
- <sup>11</sup> P. Parthasarathy, A. V. Virkar, *J. Power Sources* **2013**, *234*, 82-90.
- <sup>12</sup> Y. Ji, S. Yang, S. Guo, X. Song, B. Ding, Z. Yang, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **2010**, *372*, 204-209.
- <sup>13</sup> Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holby, D. Morgan, *Top. Catal.* **2007**, *46*, 285-305.
- <sup>14</sup> T. W. Hansen, A. T. DeLaRiva, S. R. Challa, A. K. Datye, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1720-1730.
- <sup>15</sup> Z. Zhang, Z. Wang, S. He, C. Wang, M. Jin, Y. Yin, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5197-5203.
- <sup>16</sup> C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M.-J. Casanove, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584-7593.
- <sup>17</sup> D. González-Gálvez, P. Nolis, K. Philippot, B. Chaudret, P. W. N. M. van Leeuwen, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 317-321.
- <sup>18</sup> M. Guerrero, A. Roucoux, A. Denicourt-Nowicki, H. Bricout, E. Monflier, V. Collière, K. Fajerweg, K. Philippot, *Catal. Today* **2012**, *183*, 34-41.
- <sup>19</sup> E. Ramirez, S. Jansat, K. Philippot, P. Lecante, M. Gomez, A. M. Masdeu-Bultó, B. Chaudret, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4601-4610.

- <sup>20</sup> X. Ling, N. Schaeffer, S. Roland, M.-P. Pileni, *Langmuir* **2015**, *31*, 12873-12882.
- <sup>21</sup> C. Richter, K. Schaepe, F. Glorius, B. J. Ravoo, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3204-3207.
- <sup>22</sup> M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 801-802.
- <sup>23</sup> M. Ganesan, R. G. Freemantle, S. O. Obare, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3464-3471.
- <sup>24</sup> A. Rühling, K. Schaepe, L. Rakers, B. Vonhören, P. Tegeder, B. J. Ravoo, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5856-5860.
- <sup>25</sup> E. C. Hurst, K. Wilson, I. J. S. Fairlamb, V. Chechik, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1837-1840.
- <sup>26</sup> P. Lara, O. Rivada-Wheellaghan, S. Conejero, R. Poteau, K. Philippot, B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12080-12084.
- <sup>27</sup> J. Vignolle, T. D. Tilley, *Chem. Commun.* **2009**, 7230-7232.
- <sup>28</sup> D. Gonzalez-Galvez, P. Lara, O. Rivada-Wheellaghan, S. Conejero, B. Chaudret, K. Philippot, P. W. N. M. van Leeuwen, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 99-105.
- <sup>29</sup> L. M. Martínez-Prieto, A. Ferry, P. Lara, C. Richter, K. Philippot, F. Glorius, B. Chaudret, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17495-17502.
- <sup>30</sup> M. Díaz de los Bernardos, S. Pérez-Rodríguez, A. Gual, C. Claver, C. Godard, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 7894-7897.
- <sup>31</sup> K. Salorinne, R. W. Y. Man, C.-H. Li, M. Taki, M. Nambo, C. M. Crudden, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 6198-6202.
- <sup>32</sup> P. Lara, A. Suárez, V. Collière, K. Philippot, B. Chaudret, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 87-90.
- <sup>33</sup> E. A. Baquero, S. Tricard, Y. Coppel, J. C. Flores, B. Chaudret, E. de Jesús, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 4093-4104.
- <sup>34</sup> M. Rodríguez-Castillo, D. Laurencin, F. Tielens, A. van der Lee, S. Clément, Y. Guari, S. Richeter, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5978-5982.
- <sup>35</sup> J. Crespo, Y. Guari, A. Ibarra, J. Larionova, T. Lasanta, D. Laurencin, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, S. Richeter, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15713-15718.
- <sup>36</sup> M. J. MacLeod, J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7974-7977.
- <sup>37</sup> L. M. Martínez-Prieto, A. Ferry, L. Rakers, C. Richter, P. Lecante, K. Philippot, B. Chaudret, F. Glorius, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 4768-4771.
- <sup>38</sup> S. Roland, X. Ling, M.-P. Pileni, *Langmuir* **2016**, *32*, 7683-7696.
- <sup>39</sup> P. Lara, L. M. Martínez-Prieto, M. Roselló-Merino, C. Richter, F. Glorius, S. Conejero, K. Philippot, B. Chaudret, *Nano-Struct. Nano-Objects*, **2016**, *6*, 39-45.
- <sup>40</sup> L. M. Martínez-Prieto, L. Rakers, A. M. López-Vinasco, I. Cano, Y. Coppel, K. Philippot, F. Glorius, B. Chaudret, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12779-12786.
- <sup>41</sup> F. Gómez-Villarraga, J. De Tovar, M. Guerrero, P. Nolis, T. Parella, P. Lecante, N. Romero, L. Escriche, R. Bofill, J. Ros, X. Sala, K. Philippot, J. García-Antón, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 11768-11778.
- <sup>42</sup> F. Martínez-Espinar, P. Blondeau, P. Nolis, B. Chaudret, C. Claver, S. Castellón, C. Godard, *J. Catal.* **2017**, *354*, 113-127.
- <sup>43</sup> J. M. Asensio, S. Tricard, Y. Coppel, R. Andrés, B. Chaudret, E. de Jesús, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 865-869.
- <sup>44</sup> J. M. Asensio, S. Tricard, Y. Coppel, R. Andrés, B. Chaudret, E. de Jesús, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13435-13444.
- <sup>45</sup> H.-U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, *345*, 103-151.
- <sup>46</sup> A. Gual, C. Godard, S. Castellón, C. Claver, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11499-11512.
- <sup>47</sup> D. J. M. Snelders, N. Yan, W. Gan, G. Laurenczy, P. J. Dyson, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 201-207.
- <sup>48</sup> P.-J. Debouttière, Y. Coppel, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, B. Chaudret, K. Philippot, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 1229-1236.

- <sup>49</sup> B. Sreedhar, D. K. Devi, D. Yada, *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 1009-1014.
- <sup>50</sup> A. Gual, M. R. Axet, K. Philippot, B. Chaudret, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, S. Castillon, C. Claver, *Chem. Commun.* **2008**, 2759-2761.
- <sup>51</sup> J. L. Castelbou, A. Gual, E. Mercadé, C. Claver, C. Godard, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 2828-2833.
- <sup>52</sup> K. Xu, Y. Zhang, X. Chen, L. Huang, R. Zhang, J. Huang, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1260-1264.
- <sup>53</sup> E. Boymans, S. Boland, P. T. Witte, C. Müller, D. Vogt, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 431-434.
- <sup>54</sup> M. Takasaki, Y. Motoyama, K. Higashi, S.-H. Yoon, I. Mochida, H. Nagashima, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1601-1604.
- <sup>55</sup> Y. Motoyama, Y. Lee, K. Tsuji, S.-H. Yoon, I. Mochida, H. Nagashima, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1578-1581.
- <sup>56</sup> P. Rubio-Marqués, A. Leyva-Perez, A. Corma, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8160-8162.
- <sup>57</sup> V. Kelsen, B. Wendt, S. Werkmeister, K. Junge, M. Beller, B. Chaudret, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3416-3418.
- <sup>58</sup> G. Petrucci, W. Oberhauser, M. Bartoli, G. Giachi, M. Frediani, E. Passaglia, L. Capozzoli, L. Rosi, *Appl. Catal. A. Gen* **2014**, *469*, 132-138.
- <sup>59</sup> S. Carencó, A. Leyva-Pérez, P. Concepción, C. Boissière, N. Mézailles, C. Sanchez, A. Corma, *Nano Today* **2012**, *7*, 21-28.
- <sup>60</sup> W. Zhou, J. Wang, C. Wang, Y. Du, J. Xu, P. Yang, *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *122*, 10-14.
- <sup>61</sup> X. Li, B. Li, M. Cheng, Y. Du, X. Wang, P. Yang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *284*, 1-7.
- <sup>62</sup> A. Y. Li, M. Kaushik, C.-J. Li, A. Moores, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 965-973.
- <sup>63</sup> X. Li, Y. Du, J. Dai, X. Wang, P. Yang, *Catal. Lett.* **2007**, *118*, 151-158.
- <sup>64</sup> J. Llop Castelbou, E. Bresó-Femenia, P. Blondeau, B. Chaudret, S. Castillón, C. Claver, C. Godard, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 3160-3168.
- <sup>65</sup> P. Lara, K. Philippot, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2445-2465.
- <sup>66</sup> N. Arai, N. Onodera, A. Dekita, J. Hori, T. Ohkuma, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 3913-3915.
- <sup>67</sup> F. A. Harraz, S. E. El-Hout, H. M. Killa, I. A. Ibrahim, *J. Catal.* **2012**, *286*, 184-192.
- <sup>68</sup> J. Santhanalakshmi, L. Parimala, *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 1090.
- <sup>69</sup> a) G. Wowsnick, D. Teschner, M. Armbrüster, I. Kasatkin, F. Girgsdies, Y. Grin, R. Schlögl, M. Behrens, *J. Catal.* **2014**, *309*, 221-230. b) J. Hu, Z. Zhou, R. Zhang, L. Li, Z. Cheng, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, *381*, 61-69.
- <sup>70</sup> E. V. Golubina, E. S. Lokteva, A. V. Erokhin, A. A. Veligzhanin, Y. V. Zubavichus, V. A. Likholobov, V. V. Lunin, *J. Catal.* **2016**, *344*, 90-99.
- <sup>71</sup> M. Niu, Y. Wang, W. Li, J. Jiang, Z. Jin, *Catal. Commun.* **2013**, *38*, 77-81.
- <sup>72</sup> X.-Y. Quek, Y. Guan, E. J. M. Hensen, *Catal. Today* **2012**, *183*, 72-78.
- <sup>73</sup> C. Li, Z. Shao, M. Pang, C. T. Williams, C. Liang, *Catal. Today* **2012**, *186*, 69-75.
- <sup>74</sup> C. Jiang, K. Hara, K. Namba, H. Kobayashi, S. Ittisanronnachai, H. Nishihara, T. Kyotani, A. Fukuoka, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1794-1796.
- <sup>75</sup> W. Zhang, G. Li, L. Wang, X. Zhang, *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, *5*, 2532-2553.
- <sup>76</sup> R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, T. I. Gulyaeva, M. V. Trenikhin, A. I. Nizovskii, A. V. Kalinkin, V. I. Bukhtiyarov, A. V. Lavrenov, V. A. Likholobov, *Catal. Today* **2017**, *279*, Part 1, 2-9.
- <sup>77</sup> D. Divakar, D. Manikandan, G. Kalidoss, T. Sivakumar, *Catal. Lett.* **2008**, *125*, 277-282.
- <sup>78</sup> L. Song, X. Li, H. Wang, H. Wu, P. Wu, *Catal. Lett.* **2009**, *133*, 63-69.
- <sup>79</sup> P. Maity, S. Basu, S. Bhaduri, G. K. Lahiri, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *270*, 117-122.
- <sup>80</sup> Y. Ding, X. Li, B. Li, H. Wang, P. Wu, *Catal. Commun.* **2012**, *28*, 147-151.
- <sup>81</sup> D. M. Young, J. Frank, G. Young, H. R. Guest, *Vol. US 2575403*, Union Carbide and Carbon Corporation, **1951**.
- <sup>82</sup> F. Haber, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1898**, *22*, 506-514.

- <sup>83</sup> J. Wang, Z. Yuan, R. Nie, Z. Hou, X. Zheng, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 4664-4669.
- <sup>84</sup> A. Corma, P. Serna, P. Concepción, J. J. Calvino, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8748-8753.
- <sup>85</sup> Y. Yu, W. Zhu, L. Hua, H. Yang, Y. Qiao, R. Zhang, L. Guo, X. Zhao, Z. Hou, *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *415*, 117-126.
- <sup>86</sup> A. Corma, P. Serna, *Science* **2006**, *313*, 332-334.
- <sup>87</sup> L. Huang, P. Luo, W. Pei, X. Liu, Y. Wang, J. Wang, W. Xing, J. Huang, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2689-2694.
- <sup>88</sup> M. J. Beier, J.-M. Andanson, A. Baiker, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2587-2595.
- <sup>89</sup> H.-U. Blaser, *Science* **2006**, *313*, 312-313.
- <sup>90</sup> M. Boronat, P. Concepción, A. Corma, S. González, F. Illas, P. Serna, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16230-16237.
- <sup>91</sup> C. Campos, C. Torres, M. Oportus, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, P. Reyes, *Catal. Today*, **2013**, *213*, 93-100.
- <sup>92</sup> P. Maity, S. Basu, S. Bhaduri, G. K. Lahiri, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1955-1962.
- <sup>93</sup> A. Chaiyanurakkul, L. Gao, T. Nishikata, K. Kojima, H. Nagashima, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1233-1235.
- <sup>94</sup> M. Richter, A. Karschin, B. Spingler, P. C. Kunz, W. Meyer-Zaika, W. Klau, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3407-3413.
- <sup>95</sup> E. V. Belyaeva, V. I. Isaeva, E. E. Said-Galiev, O. P. Tkachenko, S. V. Savilov, A. V. Egorov, L. M. Kozlova, V. Z. Sharf, L. M. Kustov, *Russ. Chem. Bull.* **2014**, *63*, 396-403.
- <sup>96</sup> H. A. Al-Wadhaf, *Catal. Ind.* **2015**, *7*, 234-238.
- <sup>97</sup> A. P. Umpierre, E. de Jesús, J. Dupont, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1413-1418.
- <sup>98</sup> A. Mastalir, Z. Király, *J. Catal.* **2003**, *220*, 372-381.
- <sup>99</sup> S. A. Nikolaev, I. N. Krotova, *Pet. Chem.* **2013**, *53*, 394-400.
- <sup>100</sup> T. Pery, K. Pelzer, G. Buntkowsky, K. Philippot, H.-H. Limbach, B. Chaudret, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 605-607.
- <sup>101</sup> V. Gutiérrez, F. Nador, G. Radivoy, M. A. Volpe, *Appl. Catal., A. Gen.* **2013**, *464-465*, 109-115.
- <sup>102</sup> F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.* **1995**, *152*, 217-236.
- <sup>103</sup> H. P. Hemantha, V. V. Sureshbabu, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 2597-2601.
- <sup>104</sup> I. Schrader, J. Warneke, J. Backenköhler, S. Kunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 905-912.
- <sup>105</sup> D. Jantke, M. Cokoja, M. Drees, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *ChemCatChem*, **2013**, *5*, 3241-3248.
- <sup>106</sup> A. J. Wain, M. A. O'Connell, G. A. Attard, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3561-3570.
- <sup>107</sup> J. Pritchard, A. Ciftci, M. W. G. M. Verhoeven, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, *Catal. Today*, **2017**, *279*, 10-18.
- <sup>108</sup> H.-U. Blaser, H. Steiner, M. Studer, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 210-221.
- <sup>109</sup> H. Goksu, Y. Yıldız, B. Çelik, M. Yaciki, B. Kilbas, F. Sen, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 2318-2324.



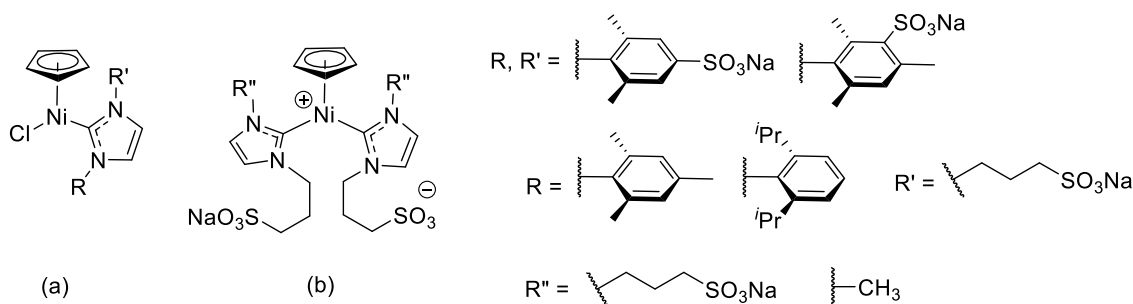
## Capítulo 4

Complejos  $[\text{NiCl}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})]$  y  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})_2]$   
sulfonados





A continuación, se presenta la síntesis, caracterización y estabilidad en disolución acuosa de complejos monociclopentadienilo de níquel(II) que presentan en su estructura uno o dos ligandos carbeno *N*-heterocíclico funcionalizados con grupos sulfonato (Figura 4.1).



**Figura 4.1.** Complejos monociclopentadienilo de níquel(II) con uno (a) o con dos (b) ligandos carbeno *N*-heterocíclico.

## 4.1. Introducción y antecedentes

### 4.1.1. Consideraciones generales sobre el níquel

La disminución de las reservas naturales de los metales nobles, tales como paladio y platino, ha impulsado, en las últimas décadas, la búsqueda y el desarrollo de sistemas alternativos que se basen en metales de la primera serie de transición, más abundantes y baratos.<sup>1</sup> Entre éstos, el níquel, que pertenece al grupo 10, presenta unas propiedades interesantes que permiten considerarlo como una alternativa a su homólogo más ampliamente usado en catálisis, el paladio.<sup>2</sup> Además de su menor precio (*i.e.*, en una escala de mol a mol, el níquel elemental tiene aproximadamente un precio dos mil veces menor que el paladio y diez mil veces menor que el platino),<sup>1,3,4</sup> presenta también un carácter más electropositivo, que facilita la etapa de la adición oxidante en los ciclos catalíticos,<sup>4</sup> permitiendo usar electrófilos que serían considerablemente menos reactivos en las reacciones catalíticas de acoplamiento cruzado con paladio (*e.g.*, derivados fenol, nitrilos aromáticos e, incluso, fluoroarenos).<sup>4</sup> Además, el níquel puede acceder más fácilmente a estados de oxidación que son menos comunes para paladio y platino

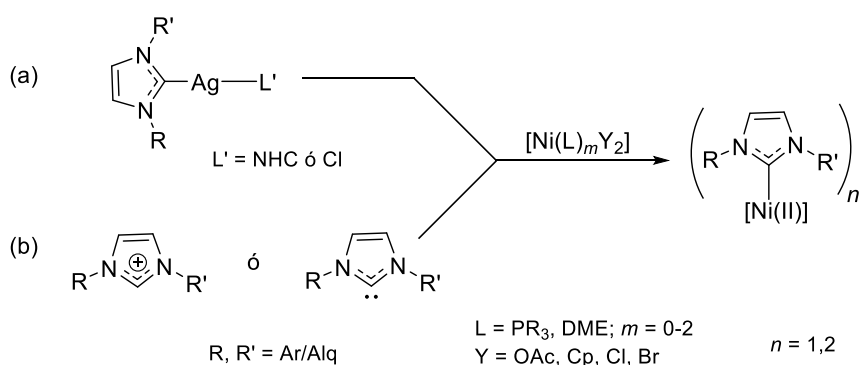
(*i.e.*, I y III), lo que posibilita una reactividad diferente y el desarrollo de un rango más amplio de reacciones catalíticas.<sup>4,5</sup>

#### 4.1.2. Complejos carbeno *N*-heterocíclico de níquel

La capacidad que presentan los ligandos carbeno *N*-heterocíclico para formar enlaces robustos con metales de transición, e influir en su comportamiento catalítico, ha favorecido también el desarrollo de sistemas carbeno *N*-heterocíclico de níquel en diversos estados de oxidación.<sup>2,6</sup>

Los complejos de Ni(II)-NHC representan la clase más importante de compuestos NHC de este metal, siendo especialmente relevantes las familias del tipo  $[\text{Ni}(\text{L})_m(\text{NHC})_n\text{X}_2]$  ( $m = 0-2$ ;  $n = 1, 2$ ) y  $[\text{Ni}(\text{Cp})(\text{NHC})\text{X}]$ . Las rutas sintéticas más habituales son la transmetalación a partir de complejos NHC de plata (Esquema 4.1.1.a) y, sobre todo, el método directo que implica la reacción entre las sales de azolio o los NHC preformados y precursores de Ni(II) apropiados (Esquema 4.1.1.b).<sup>2</sup> Este segundo procedimiento fue descrito en 1997 en el trabajo pionero de Herrmann y colaboradores para la síntesis de compuestos biscarbenos  $[\text{Ni}(\text{NHC})_2\text{X}_2]$ .<sup>7</sup> Desde entonces, se pueden encontrar numerosos ejemplos en la bibliografía que, en general, emplean compuestos de partida del tipo  $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2]$  (R = grupo orgánico y X = haluro),  $[\text{NiY}_2]$  donde Y es un grupo con características básicas (*e.g.*, acetato, acetilacetato) o  $[\text{Ni}(\text{DME})\text{X}_2]$  (DME = 1,2-dimetoxietano), en disolventes como dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano o *N*-metilpirrolidona.<sup>8</sup> Mientras el método directo se puede utilizar para sintetizar complejos de Ni en otros estados de oxidación (*i.e.*, 0, I), la transmetalación es una ruta exclusiva para preparar compuestos Ni(II)-NHC,<sup>2</sup> como los complejos biscarbenos neutros  $[\text{Ni}(\text{NHC})_2\text{X}_2]$  descritos por los grupos de Bouwman y Braunstein con ligandos NHC sustituidos con grupos arilo y alquilo<sup>8g</sup> o éter.<sup>8e</sup> Algunos de estos complejos biscarbeno son estables al aire en estado sólido y se han estudiado en medio orgánico como precursores de reacciones catalíticas relevantes, como los acoplamientos cruzados C-C de Suzuki-Miyaura<sup>7</sup> y Kumada,<sup>8h</sup> la oligomerización de etileno<sup>8e</sup> y la hidrosililación de alquinos internos.<sup>8g</sup> Por otro lado, la ruta de síntesis directa ha permitido sintetizar también complejos mono-NHC de Ni(II) estables al aire en

estado sólido, como el compuesto  $[\text{Ni}(\text{IPr})(\text{PPh}_3)\text{X}_2]$ ,<sup>8h</sup> que se descompone en disolución en condiciones aeróbicas, y los derivados monociclopentadienilo  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})\text{X}]$ ,<sup>2</sup> cuyas propiedades y síntesis se describen con más detalle en el apartado 4.1.2.1, por su relevancia con el trabajo desarrollado por nosotros y recogido en este capítulo.



**Esquema 4.1.1.** Rutas generales de síntesis de complejos Ni(II)-NHC. (a) Transmetalación, (b) Síntesis directa.

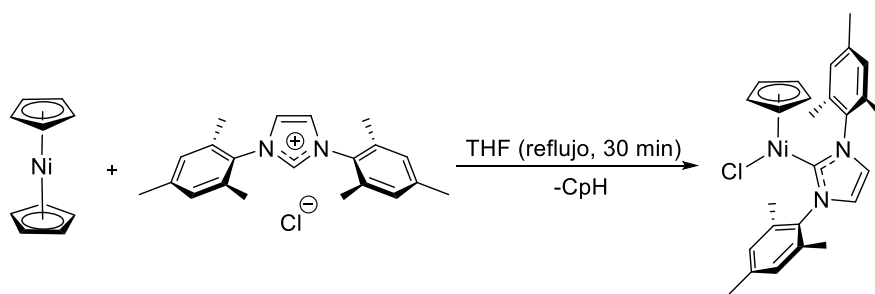
Por otra parte, la estabilidad de los enlaces M-NHC en presencia de agua es una cuestión clave para la utilización de los compuestos organometálicos correspondientes, tanto en medio orgánico como en medio acuoso. Sin embargo, hasta la fecha, solamente se ha publicado un estudio en el que se evalúa detalladamente el comportamiento frente a la hidrólisis de compuestos Ni-NHC. En concreto, Ananikov y colaboradores estudiaron la resistencia hidrolítica de los complejos  $[\text{Ni}(\text{NHC})_2\text{X}_2]$ , que presentaban ligandos NHC derivados de sales de 1,2,4-triazolio, bencimidazolio e imidazolio, y distintos ligandos haluro (Cl, Br, I).<sup>9</sup> Los experimentos se realizaron en disolventes orgánicos, tales como acetonitrilo o THF, que contenían un 10% (en volumen) de agua. Este estudio demostró que los complejos Ni(II)-NHC se pueden hidrolizar en condiciones suaves, sufriendo la ruptura del enlace Ni-C<sub>carb</sub>, y que la estabilidad hidrolítica depende de la naturaleza del ligando NHC y disminuye al aumentar la deficiencia  $\pi$  de los ligandos heterocíclicos.

El estudio anterior parece indicar que los complejos NHC de níquel precisan de ligandos auxiliares que ayuden a mejorar la estabilidad del enlace Ni-NHC frente al oxígeno y la humedad.

#### 4.1.2.1. Complejos $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})\text{X}]$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

En los últimos años, se han descrito numerosos ejemplos de complejos carbeno *N*-heterocíclico monociclopentadienilo de níquel(II),  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})\text{X}]$ ,<sup>2,6,10-21</sup> que han demostrado ser estables al oxígeno y a la humedad en estado sólido y pueden comportarse como precatalizadores versátiles en un gran número de transformaciones orgánicas.<sup>2,10-12,14-16,18,19,22,23</sup>

El primer complejo de este tipo,  $[\text{NiCl}(\eta^5\text{-Cp})(\text{IMes})]$ , fue preparado por Cowley y colaboradores,<sup>13</sup> a partir de niqueloceno y del cloruro de 1,3-dimesitilimidazolio en THF a reflujo (Esquema 4.1.2). Durante el transcurso de la reacción, observaron que el color de la mezcla de reacción cambiaba de verde oscuro (del niqueloceno) a rojo intenso. El producto sólido aislado, de color rojo-violeta, tenía un ligando IMes, un ligando cloro y un ligando  $\eta^5$ -ciclopentadienilo coordinados al átomo central, que presentaba un entorno pseudotrigonal plano considerando el centroide del anillo Cp como una posición de coordinación.

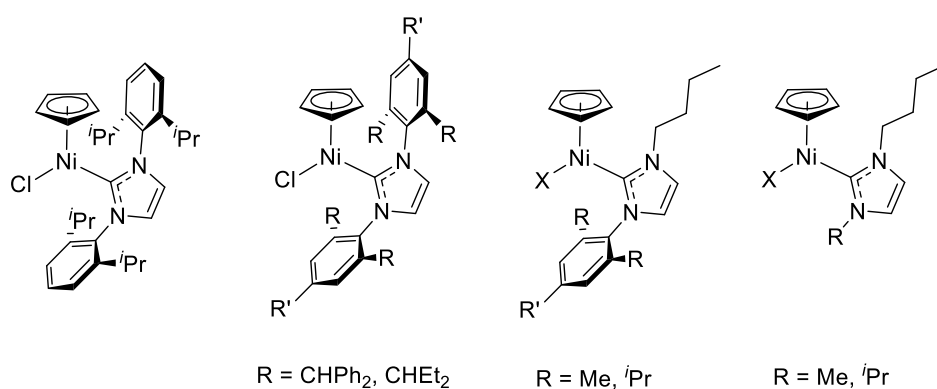


**Esquema 4.1.2.** Reacción de formación del complejo  $[\text{NiCl}(\eta^5\text{-Cp})(\text{IMes})]$ .

Esta reacción aprovecha la basicidad intrínseca de los anillos Cp lábiles del niqueloceno para desprotonar *in situ* la sal de imidazolio<sup>20,21</sup> y generar un compuesto de níquel(II), que es diamagnético y cumple la regla de los 18 electrones,<sup>20</sup> a diferencia de su precursor, el niqueloceno, que es paramagnético, tiene formalmente

20 electrones y es altamente reactivo, como consecuencia de los dos electrones desapareados que ocupan los HOMO antienlazantes de la molécula.<sup>20,24,25</sup>

Este procedimiento versátil ha permitido preparar un conjunto de compuestos de fórmula general  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), donde los ligandos NHC imidazol-2-ilidenos pueden estar sustituidos de forma simétrica (*e.g.*, con sustituyentes aromáticos)<sup>14,18,21</sup> o asimétrica (*e.g.*, con un sustituyente N-arilo y otro N-alquilo)<sup>11,16</sup> o con dos sustituyentes N-alquilo diferentes; Figura 4.1.1).<sup>16</sup> Prácticamente todos estos compuestos se han obtenido como sólidos de color rojo-violeta que se pueden manejar al aire en estado sólido.



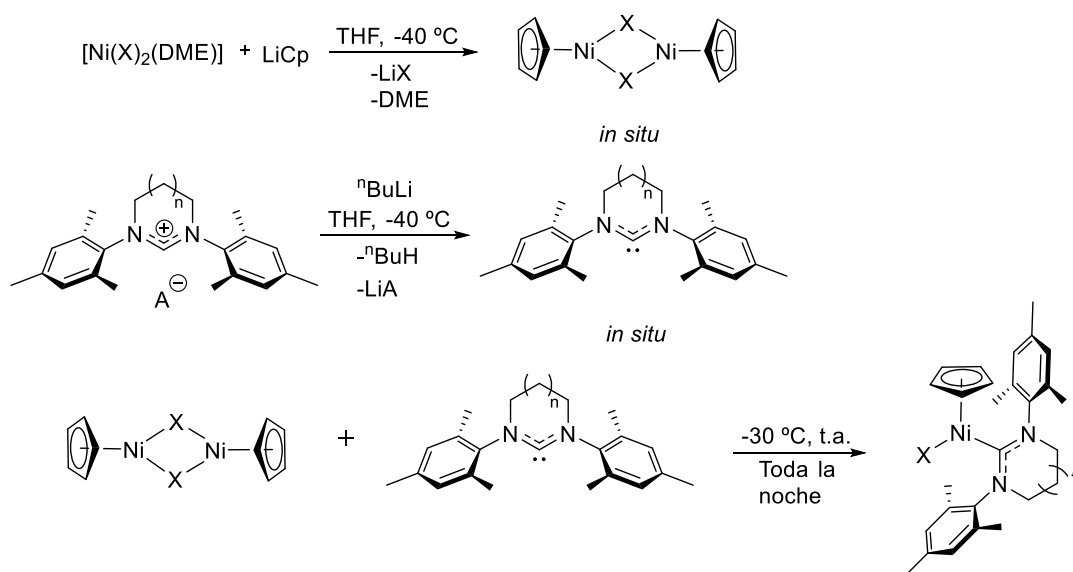
**Figura 4.1.1.** Ejemplos de complejos  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})\text{X}]$  que presentan ligandos NHC simétricos y asimétricos.

Los compuestos que presentan ligandos NHC sustituidos simétricamente con grupos arilo (*i.e.*, IMes, IPr, SIMes y SIPr (SIPr: 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno) también se han podido preparar por irradiación de microondas, que implica el uso de una temperatura mayor (*i.e.*, 110 °C) y tiempos de reacción menores que los del método convencional (*i.e.*, 5 min *vs.* 30 min y 2,5 h para los derivados IMes e IPr y 30 min *vs.* toda la noche para los análogos saturados SIMes y SIPr).<sup>13,15,18</sup> Este método también ha demostrado ser útil en la síntesis de los complejos monociclopentadienilo que presentan ligandos NHC simétricos con sustituyentes alquilo voluminosos, tales como el ciclohexilo,<sup>19</sup> y que no se han podido preparar por el método convencional.<sup>18</sup> Estos derivados  $N,N'$ -dialquilados

también han demostrado ser estables frente al oxígeno y a la humedad, aunque son térmicamente menos estables en disolución que los derivados  $N,N'$ -diarilo.<sup>19</sup>

Los complejos  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})\text{X}]$  y otros relacionados con el anillo ciclopentadienilo sustituido (*e.g.*,  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{NHC})\text{X}]$ <sup>17,26,27</sup> ( $\text{R} = \text{CH}_3$ , alilo) y  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{NHC})\text{X}]$ <sup>16,22,28</sup>), se han empleado como catalizadores en un rango muy amplio de transformaciones orgánicas, tales como aminación de haloarenos,<sup>14,18</sup> polimerización de estireno,<sup>10,12,26,27</sup> polimerización de metacrilato de metilo,<sup>10</sup> acoplamiento cruzado C-C de Suzuki-Miyaura,<sup>10,16,19,22,26</sup> hidrotiolación regioselectiva de alquinos<sup>23</sup> y oxidación de alcoholes secundarios en condiciones anaeróbicas.<sup>15</sup>

El interés por explorar la actividad catalítica de estos compuestos ha conducido a la modificación de las propiedades de los ligandos NHC de dos formas diferentes: mediante la introducción de sustituyentes voluminosos en los átomos de N,<sup>14</sup> o a través de la expansión del tamaño del anillo heterocíclico.<sup>29</sup> En este contexto, se ha descrito también la síntesis de varios complejos monociclopentadienilo de níquel(II) con ligandos carbeno  $N$ -heterocíclico de anillo expandido (RE-NHC) que presentan heterociclos de seis, siete u ocho eslabones y se aíslan como sólidos púrpuras (Esquema 4.1.3).<sup>29</sup>

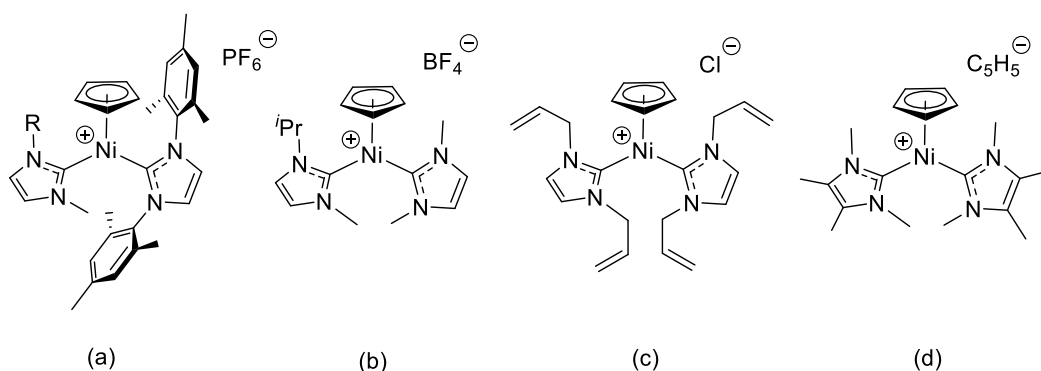


**Esquema 4.1.3.** Síntesis de los compuestos  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{RE-NHC})\text{X}]$ .

Estos compuestos NHC de anillo expandido se han estudiado en la reacción de Kumada-Tamao-Corriu en THF entre halotoluenos y bromuro de fenilmagnesio, donde se ha observado que la expansión del anillo NHC afecta a la actividad catalítica y a la selectividad.<sup>29</sup>

#### 4.1.2.2. Complejos $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})(\text{NHC}')]\text{Y}$

A diferencia de los complejos  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})\text{X}]$  comentados en el apartado anterior, solamente se han descrito unos pocos ejemplos de complejos biscarbena monociclopentadienilo de níquel(II), de fórmula  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})(\text{NHC}')]\text{Y}$  ( $\text{Y} =$  anión), donde los dos ligandos NHC pueden ser iguales<sup>17,30</sup> o diferentes<sup>31</sup> (Figura 4.1.2). Algunos de estos compuestos (Figura 4.1.2, (a) y (b)) son verdes y estables al aire en estado sólido y todos presentan una geometría pseudotrigonal plana en torno al níquel.

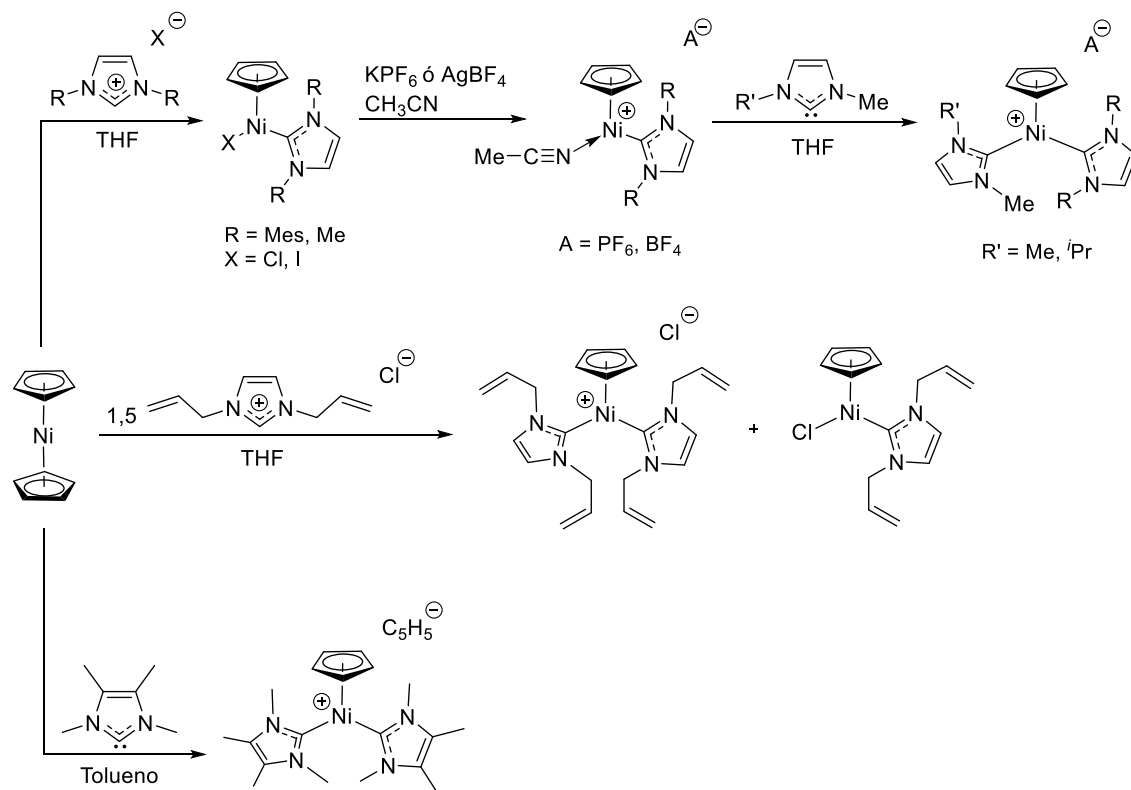


**Figura 4.1.2.** Complejos biscarbena del tipo  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})(\text{NHC}')]\text{Y}$  descritos.

La preparación de los compuestos biscarbena monociclopentadienilo de níquel(II) se puede realizar siguiendo las rutas resumidas en el Esquema 4.1.4. Solamente  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{IAlI})_2]\text{Cl}$  (IAlI= 1,3-dialilimidazol-2-ilideno) se obtiene mediante la desprotonación directa de la correspondiente sal de imidazolio con niqueloceno, aunque en la reacción se genera también el correspondiente complejo monocarbena,  $[\text{NiCl}(\eta^5\text{-Cp})(\text{IAlI})]$ , que se queda disuelto en el medio de reacción, facilitando su separación.<sup>17</sup> La preparación del complejo biscarbena que presenta



dos ligandos NHC 1,3,4,5-tetrametilimidazol-2-ilideno se realiza, en cambio, mediante la reacción entre el niqueloceno y el ligando carbeno libre generado previamente.<sup>30</sup>



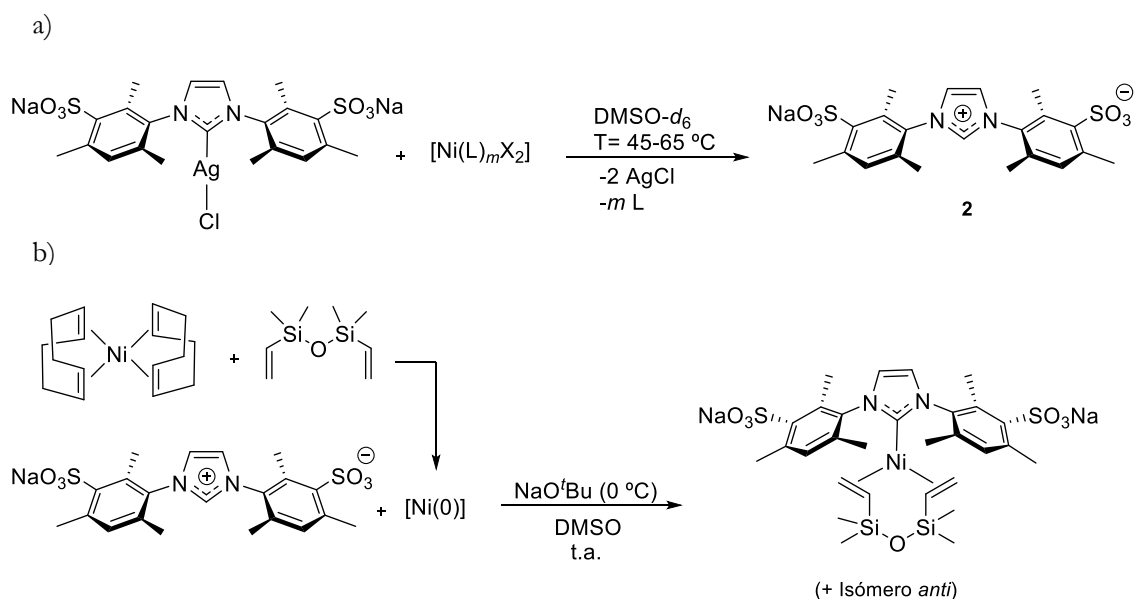
**Esquema 4.1.4.** Síntesis de compuestos  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})(\text{NHC}')]\text{Y}$ .

La síntesis de los complejos biscarbeno que presentan dos NHC distintos (*i.e.*,  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{IMe})(\text{IMes})]$ ,  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{IMes})(^i\text{Pr-NHC-Me})]$  y  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{IMe})(^i\text{Pr-NHC-Me})]$  (IMe: 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno), estudiada por Chetcuti y colaboradores,<sup>31</sup> se lleva a cabo mediante una ruta que implica abstraer el ligando halo del complejo monocarbeno neutro correspondiente, formar el derivado catiónico con acetonitrilo coordinado y su reacción con un ligando carbeno libre, preformado. El interés en la preparación de estos compuestos biscarbeno radicaba en la idea de que un segundo ligando NHC coordinado al átomo de níquel podría estabilizar los intermedios coordinativamente insaturados que aparecieran durante el ciclo catalítico de reacciones de acoplamiento C-C, como la de Suzuki-Miyaura. Sin embargo, los resultados muestran que en esta reacción la protección estérica es excesiva, dando una actividad catalítica muy discreta.<sup>31</sup>

## 4.2. Discusión de resultados

Nuestro interés por preparar compuestos hidrosolubles de Ni que fueran suficientemente estables para aplicaciones catalíticas nos llevó a investigar la síntesis de compuestos monocarbena de Ni(0) y mono- y biscarbenos de Ni(II) con ligandos NHC sulfonados.

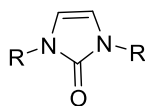
Se emplearon distintas estrategias de síntesis según el estado de oxidación del metal en los complejos esperados. Los compuestos mono- y biscarbenos de Ni(II) se intentaron preparar por transmetalación del NHC desde el monocarbena de plata(I)  $[\text{AgCl}(\text{IMesSO}_3\text{Na})]$  a distintos precursores de níquel(II) (*e.g.*,  $\text{NiCl}_2$ ,  $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ ,  $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ). Sin embargo, no hubo reacción en ningún caso y el monocarbena de plata se descompuso para generar la sal de imidazolio **2** (Esquema 4.2.1.a).



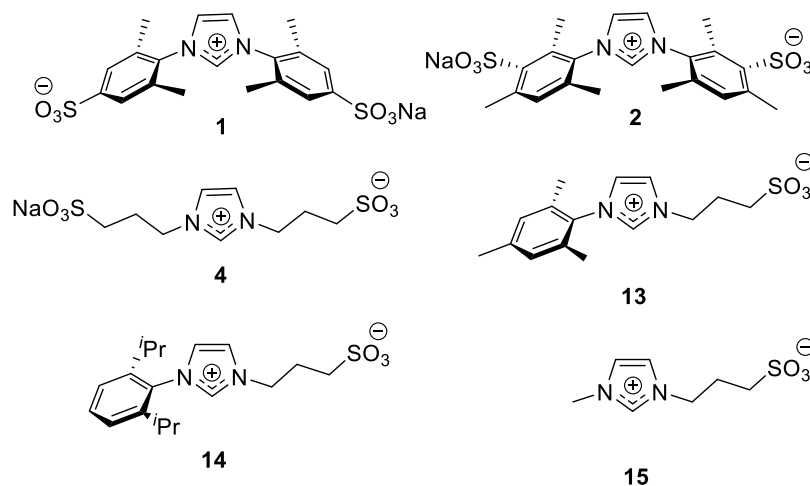
**Esquema 4.2.1.** Intentos de síntesis de complejos Ni-IMesSO<sub>3</sub>Na por (a) transmetalación, (b) síntesis directa.

Los complejos monocarbena olefina de Ni(0) se intentaron preparar adaptando los métodos descritos por los grupos de Cavell<sup>32</sup> y Hazari<sup>33</sup> a las condiciones de síntesis habituales en nuestro laboratorio, empleando precursores de Ni(0) o de Ni(II) que podían reducirse en el medio. Sin embargo, el uso de alquenos como

fumarato de dimetilo o hexadieno no nos permitió generar los compuestos hidrosolubles  $[\text{Ni}(\text{alqueno})_x(\text{IMesSO}_3\text{Na})]$  esperados. La adición de dtms al precursor de Ni(0) (*i.e.*,  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ ; cod = 1,5-ciclooctadieno) y la generación del carbeno libre a 0 °C en su presencia sí condujo a la formación del complejo  $[\text{Ni}(\text{dvtms})(\text{IMesSO}_3\text{Na})]$  (Esquema 4.2.1.b) que se pudo detectar por RMN  $^1\text{H}$  en DMSO- $d_6$ , al observarse resonancias para los protones de Si-Me<sub>cc</sub> y Si-Me<sub>ax</sub> del dtms coordinado al níquel (*i.e.*,  $\delta$  -0,05 (Si-Me<sub>cc</sub>) y -0,60, -0,82 y -1,02 (Si-Me<sub>ax</sub>)). Sin embargo, este compuesto resultó ser inestable al aire y a la humedad y no se pudo aislar. La exposición al aire del sólido aislado tras la reacción y su disolución en D<sub>2</sub>O hace que el complejo se descomponga totalmente para dar una mezcla de sal de imidazolio **2** y urea **25** (Figura 4.2.1 y apartado 4.2.3). Este resultado nos hizo plantearnos si la presencia de otro tipo de ligandos podría ayudar a estabilizar el enlace Ni-NHC.



**Figura 4.2.1.** Estructura general de las ureas cíclicas o 2-imidazolonas.



**Figura 4.2.2.** Sales de azolio empleadas en la síntesis de los complejos descritos en el presente capítulo.

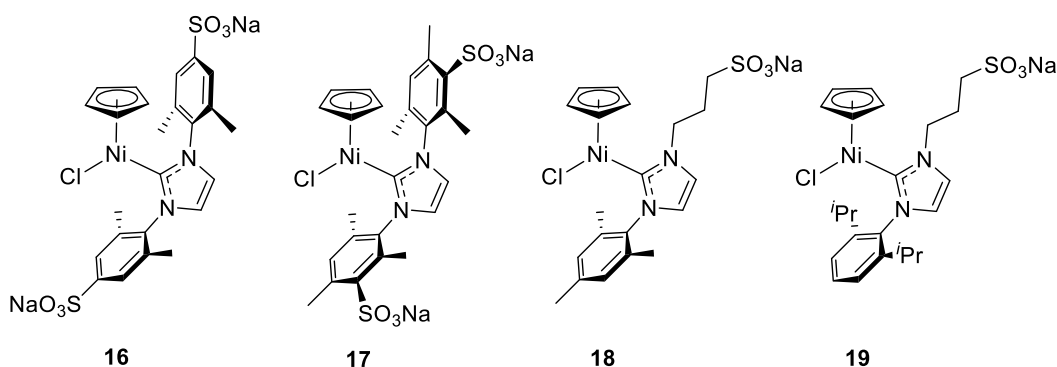
Considerando que en la bibliografía se ha destacado la estabilidad de los compuestos  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})\text{X}]$  frente al oxígeno y a la humedad, al menos, en

estado sólido, nos propusimos sintetizar compuestos hidrosolubles similares, de fórmula  $[\text{NiCl}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})]$ , con la idea de que el anillo ciclopentadienilo tuviese el efecto estabilizador deseado y así poder estudiar su comportamiento en disolución acuosa y su aplicabilidad como precatalizadores en ese medio. En estos intentos, se han utilizado las sales de imidazolio simétricas **1**, **2** y **4** y asimétricas **13-15** (Figura 4.2.2), que se han preparado siguiendo los métodos descritos por Plenio (sal **1**),<sup>34</sup> Joó (**2**),<sup>35</sup> Ohno (**4**),<sup>36</sup> Shaughnessy (**13** y **14**)<sup>37</sup> y Yoshida (**15**).<sup>38</sup>

#### 4.2.1. Síntesis e identificación de complejos $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})\text{X}]$ hidrosolubles

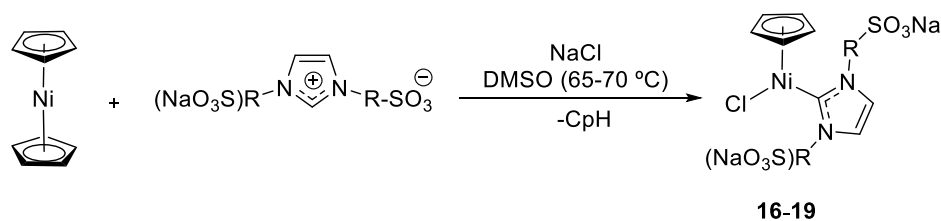
##### 4.2.1.1. Complejos monocarbena $[\text{NiCl}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})]$

Los complejos de níquel(II) **16-19** (Figura 4.2.3) se han preparado modificando los procedimientos publicados por los grupos de Chetcuti<sup>16</sup> o Nolan.<sup>18</sup>



**Figura 4.2.3.** Compuestos ciclopentadienilo monocarbena de Ni(II) preparados.

La síntesis se lleva a cabo bajo atmósfera inerte de argón, a una temperatura de 65-70 °C y consiste en desprotonar *in situ* las correspondientes sales de imidazolio sulfonadas **1**, **2**, **13** y **14** (Figura 4.2.2) con niqueloceno ( $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})_2]$ ), en DMSO y en presencia de cloruro de sodio (Esquema 4.2.2). En estas reacciones, el niqueloceno desempeña, por tanto, una doble función al actuar como agente desprotonante y como precursor del fragmento “ $\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})$ ”. El cloruro de sodio, por su parte, se añade como fuente de cloruros.



**Esquema 4.2.2.** Ruta general sintética de los complejos  $[\text{NiCl}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})]$  sulfonados.

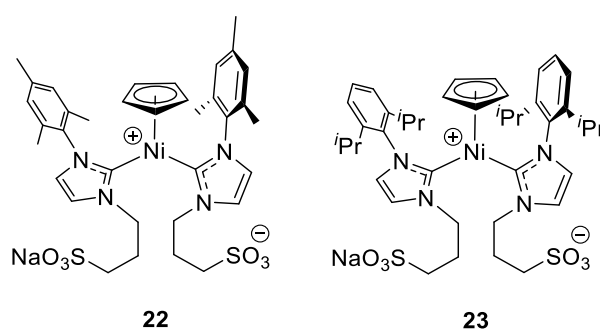
Se realizaron diversas pruebas preliminares de síntesis de estos compuestos para intentar identificar las mejores condiciones de reacción. Para ello, inicialmente se emplearon las sales **1** ó **2** y proporciones estequiométricas de  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})_2]$  (1:1) y NaCl (1:1 ó 1:2), en DMSO y a 65 °C. El seguimiento de las reacciones por RMN  $^1\text{H}$  en DMSO- $d_6$  mostró que las reacciones no se habían completado en 1 h con la sal **2** ni en 2 h con la sal **1**, observándose señales en el espectro para un 83% y un 51%, respectivamente, de sal de partida. Este resultado contrasta con la eficiencia descrita en la síntesis de  $[\text{NiCl}(\eta^5\text{-Cp})(\text{IMes})]$ , para la que se consigue un 70% de rendimiento tras 30 min de reacción en THF a reflujo.<sup>13,20</sup>

La utilización del DMSO en lugar de THF como disolvente se basa en su capacidad para disolver, a t.a., tanto el niqueloceno como las sales de imidazolio sulfonadas, que son insolubles en THF. La dificultad encontrada para desprotonar las sales de imidazolio en tiempos cortos nos llevó a añadir un exceso de  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})_2]$  y NaCl. El uso de proporciones 5:1 de  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})_2]$ /sal **2** y de NaCl/sal **2** tampoco fue suficiente para completar las reacciones. Así, en esas condiciones y tras 18 h a 67 °C, se pudo recuperar aún un 20% de la sal de imidazolio de partida y a temperaturas inferiores, el resultado fue incluso peor.

Los mejores resultados se alcanzaron con grandes excesos del precursor metálico  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})_2]$  (10,8:1) y con un exceso moderado de NaCl (3-5:1), pudiendo obtenerse conversiones casi completas ( $\geq 95\%$ ) de la sal de imidazolio en 18 h de reacción. Estas condiciones se emplearon en la síntesis de los complejos **16** y **17**, a partir de las sales **1** y **2**, respectivamente.

Una vez completadas las reacciones, la elaboración de las disoluciones para separar los monocarbenos **16** y **17** conllevó múltiples operaciones (filtración de impurezas precipitadas, precipitación sobre THF, precipitación fraccionada añadiendo dietil éter, etc.) que permitieron aislar los complejos **16** y **17** como sólidos pulverulentos de color rojo-rosa muy oscuro, aunque con rendimientos que van de moderados a bajos (62% para **17**; 16% para **16**). Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  de **17** en  $\text{DMSO-}d_6$  mostraron la presencia de una mezcla del complejo y de la sal **2** de partida en una proporción molar 96:4%, pero no se pudo eliminar la sal de imidazolio sin provocar la descomposición del complejo.

La síntesis de los compuestos monocarbena **18** y **19** se intentó empleando excesos menores de  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})_2]$  (3-6:1), con la idea de que un menor impedimento estérico en los ligandos NHC asimétricos podría favorecer la evolución de las reacciones. Sin embargo, en este caso fue necesario aumentar drásticamente los tiempos de reacción para obtener buenas conversiones a temperaturas de 60-65 °C (*i.e.*, 95% tras 40,5 h, para **18**; 87-90% tras 38 h, para **19**). Tras tratar las mezclas de reacción, se aislaron sólidos de color rojo-rosa oscuro que contenían mezclas del monocarbena **18** ó **19** (>75%), la sal de imidazolio correspondiente **13** ó **14** (5-10%), el biscarbena **22** (10%) ó **23** (<8%) (Figura 4.2.4) e, incluso, la urea **26** ( $\approx$ 5%; Figura 4.2.20).

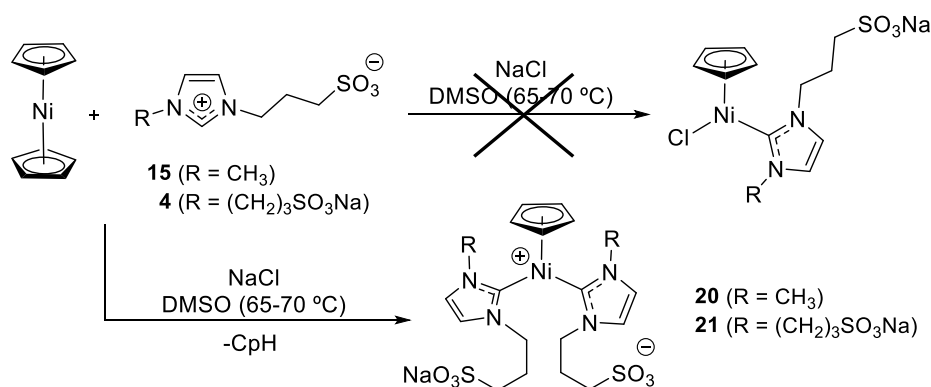


**Figura 4.2.4.** Estructuras propuestas para los biscarbenos **22** y **23**.

La limitada estabilidad de los complejos **16**, **17**, **18** y **19** al aire en estado sólido o en disolución acuosa, incluso bajo argón, nos ha impedido su purificación completa para obtener muestras analíticamente puras, utilizando tanto técnicas específicas

previamente desarrolladas en nuestro grupo para compuestos hidrosolubles (*e.g.*, diálisis, GFC), como convencionales (*e.g.*, disolución y reprecipitación con THF o Et<sub>2</sub>O).

Finalmente, la reacción de desprotonación de las sales dialquiladas **15** y **4** con niqueloceno en condiciones semejantes no generó las especies monocarbena esperadas, sino las especies biscarbena **20** y **21** (Esquema 4.2.3), que se describen con más detalle en el apartado 4.2.1.2.



**Esquema 4.2.3.** Desprotonación de las sales de imidazolio **4** y **15** con [Ni(η<sup>5</sup>-Cp)<sub>2</sub>].

Ante la imposibilidad de purificar los complejos **16-19**, se ensayó un procedimiento alternativo para intentar encontrar una síntesis más limpia, mediante una adaptación del procedimiento descrito por Navarro y colaboradores,<sup>15</sup> que consiste en el calentamiento de las mezclas de reacción por microondas (MW). Sin embargo, tampoco estos ensayos mejoraron los resultados.

Todos los complejos **16-19** son solubles en DMSO e insolubles en dietil éter. Los compuestos asimétricos **18** y **19**, además, son solubles en THF. A pesar de no haber podido obtener muestras analíticamente puras, los complejos han podido ser identificados por RMN y MS.

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de los complejos **16-19** muestran, como se podría anticipar, características similares a las descritas por los grupos de Chetcuti,<sup>16,20</sup> y Nolan<sup>18</sup> para complejos análogos no sulfonados. El ligando ciclopentadienilo se observa como un singlete en los espectros de protón y carbono ( $\delta \sim 4,6$  y 91, respectivamente, en DMSO-*d*<sub>6</sub>), como consecuencia de la rápida

rotación, en la escala de tiempos de RMN, del anillo  $\eta^5\text{-Cp}$ . Estos valores de desplazamiento químico están en el rango (*e.g.*,  $\delta(^1\text{H})$  4,5–4,8) observado para complejos análogos  $[\text{NiCl}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})]$  que presentan ligandos NHC con sustituyentes  $\text{N,N}^2$ -diarilo<sup>18,20</sup> o  $\text{N,N}^2$ -aril,alquilo no sulfonados.<sup>16</sup> La coordinación del ligando NHC al Ni en los complejos **17-19** se ha corroborado mediante la observación de la señal correspondiente al carbono carbénico ( $\delta$  159–164).

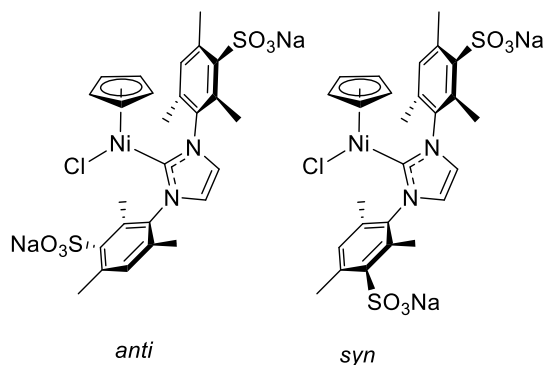


Figura 4.2.5. Confórmers *anti* y *syn* para el complejo **17**.

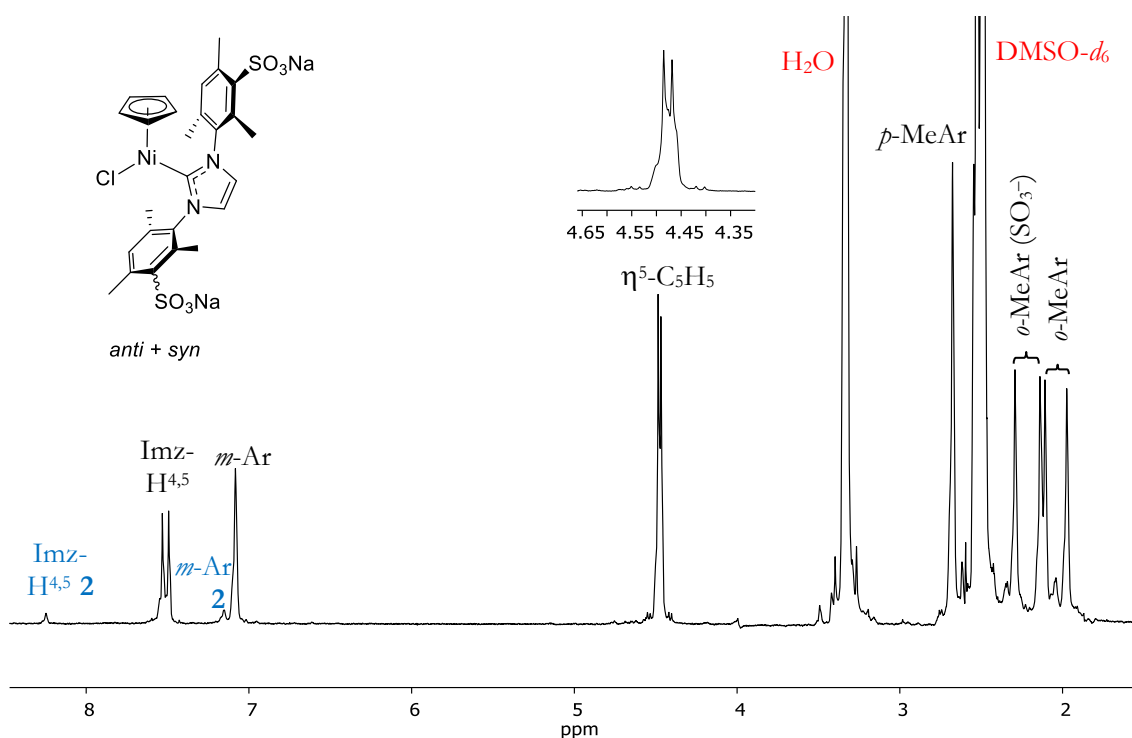
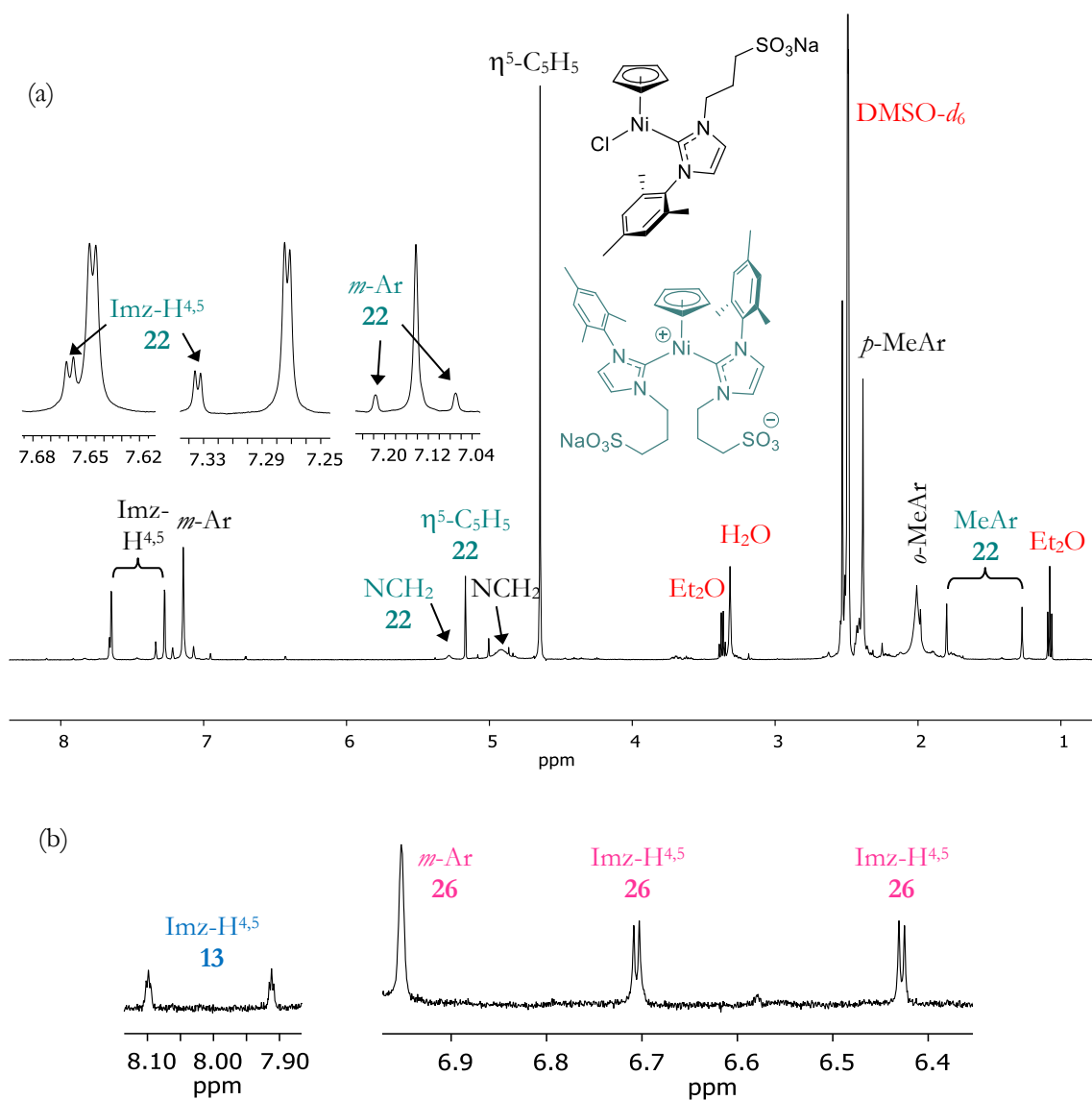


Figura 4.2.6. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el complejo **17** (*anti* + *syn*).



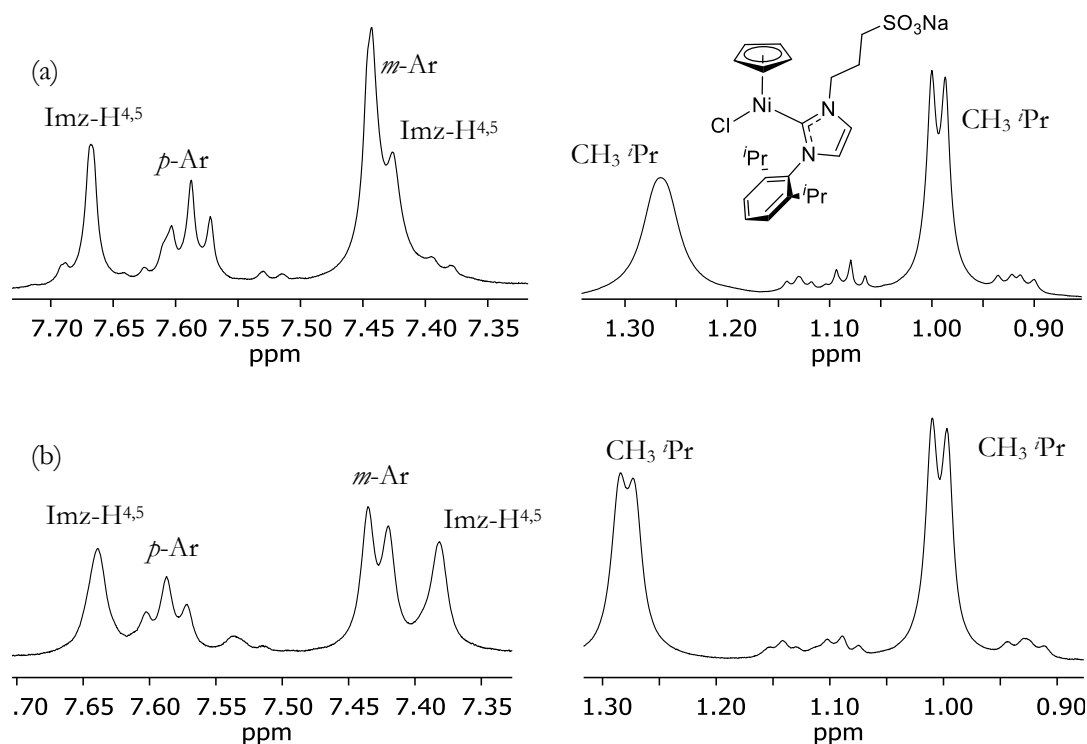
De nuevo, la asimetría longitudinal del sustituyente mesitilo sulfonado en el complejo **17** posibilita la presencia de conformeros *anti* y *syn*, dependiendo de la posición relativa de los dos anillos arilo del ligando NHC (Figura 4.2.5).

Los espectros de RMN en disolución (DMSO-*d*<sub>6</sub>) de **17** evidencian claramente la presencia de estos dos conformeros en una proporción aproximada 1:1, con la observación de dos juegos de señales en los espectros de <sup>1</sup>H (Figura 4.2.6) y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, especialmente para las señales del anillo imidazol (posiciones 4 y 5), del η<sup>5</sup>-Cp y de los Me en *orto*- a los grupos sulfonato y a los protones de los anillos fenilo.



**Figura 4.2.7.** (a) Espectro de RMN <sup>1</sup>H para la mezcla del complejo **18**, sal **13**, biscarbena **22** y urea **26**, (b) ampliación de la zona aromática.

Como se ha anticipado, el complejo **18** (Figura 4.2.7) se obtiene mezclado con pequeñas cantidades de la sal de imidazolio **13**, del biscarbeneo **22** y de la imidazolona (o urea) **26**. Este complejo se ha mostrado muy poco estable y aunque se han realizado numerosos esfuerzos para proteger a los compuestos de níquel del aire, la presencia de la urea implica que el producto ha debido estar en contacto con, al menos, una pequeña cantidad de oxígeno (ver apartado 4.2.3).

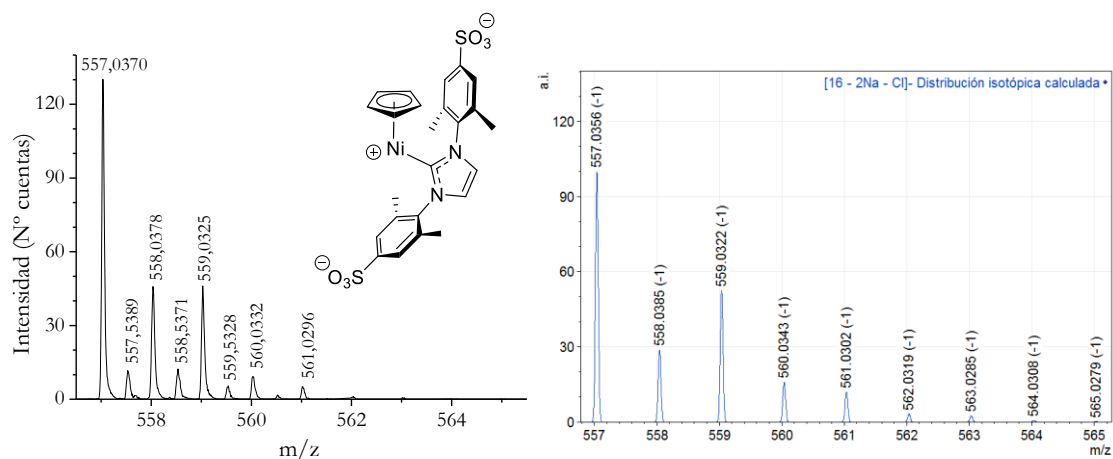


**Figura 4.2.8.** Detalles de la zona aromática (izda.) y alifática (dcha.) de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  del complejo **19** a t.a. ((a)) y a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  ((b)).

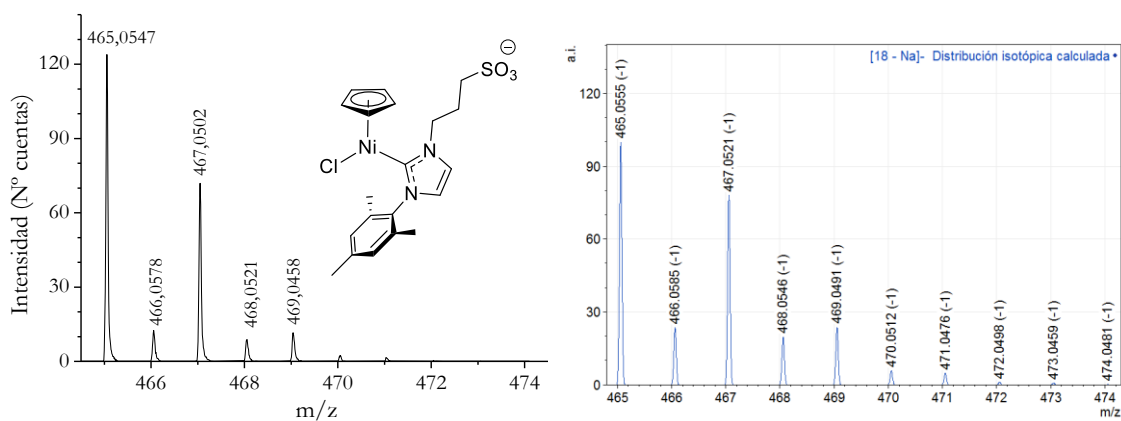
Los espectros a t.a. del complejo **19** también muestran la presencia de trazas del biscarbeneo **23** con singletes a 5,14 ppm en RMN  $^1\text{H}$  y 92,3 ppm en  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , correspondientes al anillo  $\eta^5\text{-Cp}$ . Algunas resonancias de protón se resuelven al calentar. Así, a t.a., las señales de *m*-Ar y Imz-H $^{4,5}$  aparecen poco resueltas o solapadas, a la vez que la resonancia a  $\delta$  1,28 de los metilos del grupo isopropilo aparece como un singlete ancho (Figura 4.2.8.a). Por el contrario, el calentamiento de la muestra a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 4.2.8.b) sí ha permitido resolver bien dichas señales y su multiplicidad. La señal de protón correspondiente al CH de los isopropilos no se

ha podido detectar, ni en DMSO- $d_6$  ni en CD $_3$ OD, probablemente debido a problemas de relajación de ese protón.

Los espectros de masas ESI(-) de los complejos **16** (Figura 4.2.9) y **17** muestran, como pico más intenso el que corresponde a la pérdida de dos iones Na $^+$  y de un ión Cl $^-$ , dando la especie [M - 2Na - Cl] $^-$ . El pico más intenso observado tanto para el complejo **18** (Figura 4.2.10) como para el compuesto **19** es el que deriva de la pérdida de un ion Na $^+$ , generando la especie [M - Na] $^-$ .



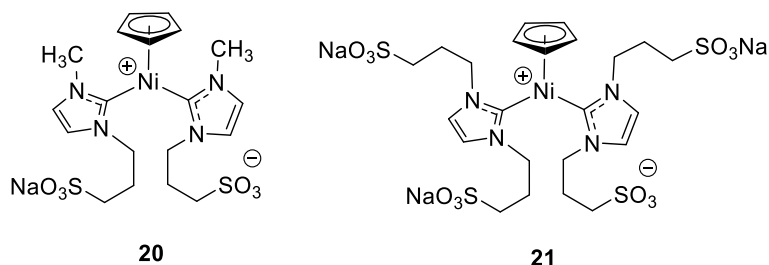
**Figura 4.2.9.** Espectro MS–ESI(-) experimental (MeOH; izda.) y calculado (dcha.) para la especie [16 - 2Na - Cl] $^-$ .



**Figura 4.2.10.** Espectro MS–ESI(-) experimental (MeOH; izda.) y calculado (dcha.) para la especie [18 - Na] $^-$ .

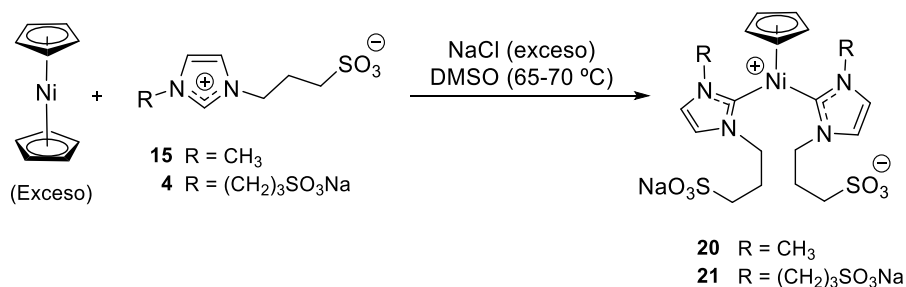
#### 4.2.1.2. Complejos biscarbena $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})_2]$

Los complejos de níquel(II) **20** y **21** (Figura 4.2.11) se han obtenido en unas condiciones similares a las empleadas en las síntesis de los monocarbenos **16-19**.



**Figura 4.2.11.** Estructuras de los compuestos biscarbena preparados.

La desprotonación de las sales de imidazolio menos voluminosas, **15** y **4** (Figura 4.2.2), se ha realizado bajo atmósfera de argón, a 65-70 °C y utilizando niqueloceno en exceso como único agente desprotonante y como precursor metálico. Ambas reacciones también se llevaron a cabo en presencia de un exceso de cloruro de sodio con la idea de preparar los correspondientes complejos monocarbena. Sin embargo, en el transcurso de las reacciones, no se observó ningún indicio de la presencia de estos compuestos, obteniendo los complejos **20** y **21** como productos únicos (Esquema 4.2.4).



**Esquema 4.2.4.** Ruta general sintética de los complejos  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})_2]$  sulfonados.

Las síntesis de los complejos **20** y **21** se llevaron a cabo con excesos de  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})_2]$  (5:1 para **20**, 12:1 para **21**; con respecto a la sal de imidazolio) y de NaCl (5:1 para **20**, 14:1 para **21**), que se añadieron en diversas porciones durante el

transcurso de la reacción para promover el desplazamiento continuo de la reacción hacia los productos. La sal de imidazolio **15** se convirtió completamente en el producto **20** al cabo de 4 días, pero en un periodo equivalente sólo se formó un 55% del complejo **21**, lo que justifica la adición de un mayor exceso de reactivos y el mayor tiempo de reacción empleado en su caso. Aun así, la conversión máxima alcanzada para **21** fue de un 82% (tras 6 días), que no mejora aunque se prolongue más el tiempo de reacción (hasta 9 días totales). Las mezclas finales de reacción presentaban, en ambos casos, color marrón oscuro. Tras dejarlas llegar a t.a., se filtraron bajo atmósfera de argón a través de un lecho de celite. Los productos se aislaron como sólidos pulverulentos, de color marrón claro y muy higroscópicos.

Ambos compuestos biscarbena son estables, a t.a., en estado sólido al aire y en disolución acuosa, bajo argón durante un tiempo prolongado y al aire, al menos, durante unas horas, lo que contrasta con el comportamiento mostrado por los compuestos monocarbena **16-19** (ver apartado 4.2.2.2). Esta destacable estabilidad ha permitido su purificación mediante GFC con una columna de Sephadex en agua. La realización de cromatografías sucesivas en ambos casos permitió recuperar, al menos, un 25% de cada biscarbena **20** ó **21** puro y libre de restos del disolvente de la reacción.

El compuesto biscarbena **20** también se puede preparar mediante calentamiento por microondas, pero tampoco en este caso se mejora el resultado final.

Los dos complejos biscarbena **20** y **21** han demostrado ser solubles en DMSO y en agua e insolubles en THF y en dietil éter.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **20** y **21** muestran características similares a las descritas por Chetcuti y colaboradores para complejos análogos no sulfonados.<sup>31</sup> El ligando Cp se observa como singletes en los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , a  $\delta \sim 5,5$  y 91, respectivamente, tanto en DMSO- $d_6$  como en D<sub>2</sub>O, como consecuencia de la rápida rotación del anillo  $\eta^5\text{-Cp}$ . Estos valores de desplazamiento químico, para el complejo no sulfonado  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{IMe})(^i\text{Pr-NHC-}$

Me]] en  $\text{CD}_3\text{CN}$ , aparecen a  $\delta$  5,45 en  $^1\text{H}$  y a  $\delta$  92,3 en  $^{13}\text{C}$ .<sup>31</sup> Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  de **20** y **21** en  $\text{DMSO-}d_6$  (Figura 4.2.12) y en  $\text{D}_2\text{O}$  (Figura 4.2.13) muestran una relación de intensidad 1:2 ( $\eta^5\text{-Cp}/\text{NHC}$ ), en consonancia con la estructura bis-NHC propuesta. Además, la coordinación del ligando NHC al Ni en los complejos **20** y **21** se ha corroborado mediante la observación de la señal del carbono carbénico en torno a  $\delta$  161 y 162 en  $\text{DMSO-}d_6$  (Figura 4.2.14) y en  $\text{D}_2\text{O}$ , respectivamente.

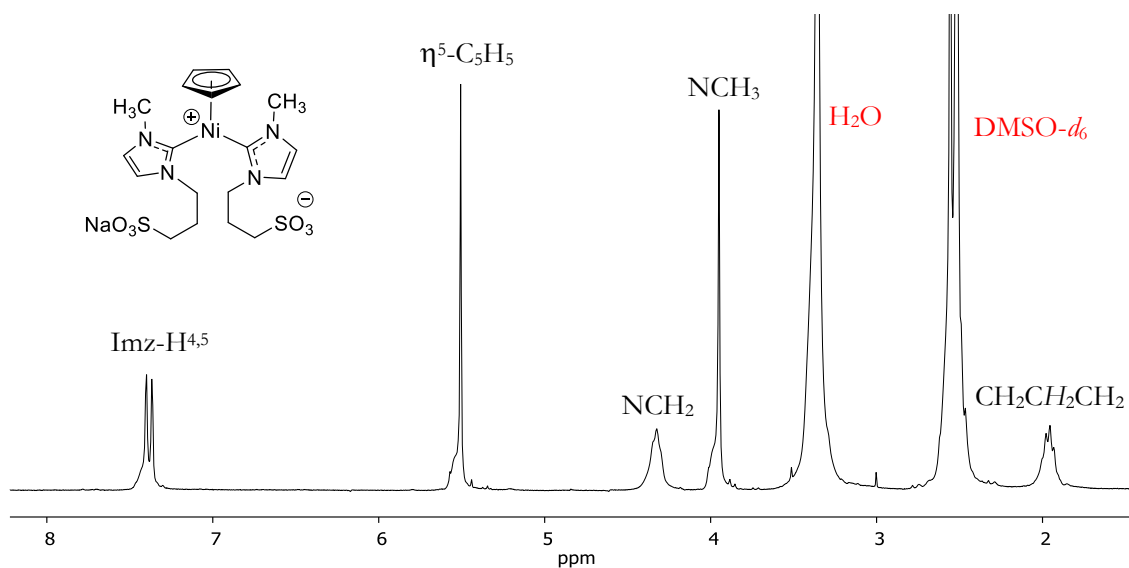


Figura 4.2.12. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del complejo **20** en  $\text{DMSO-}d_6$ .

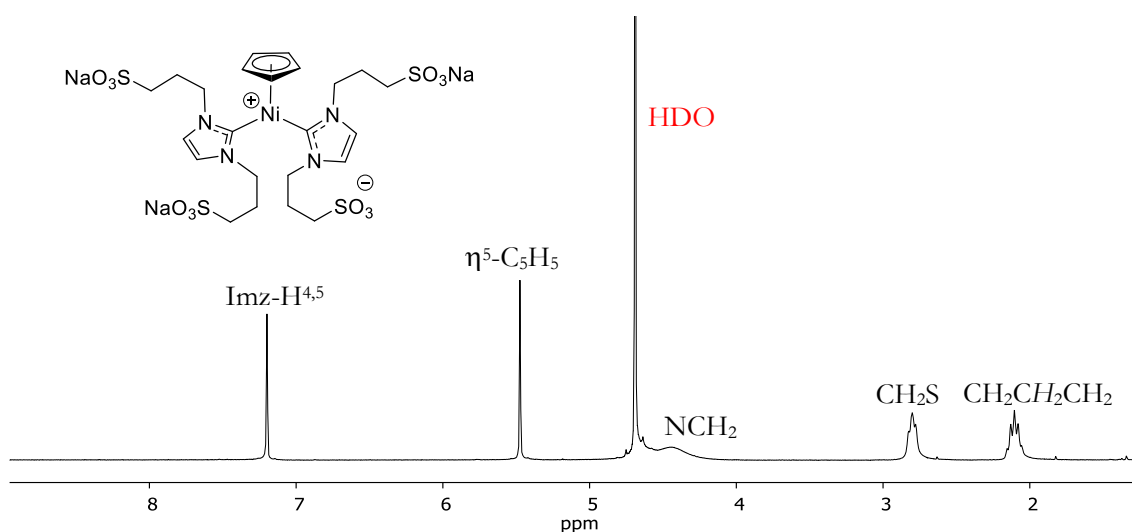
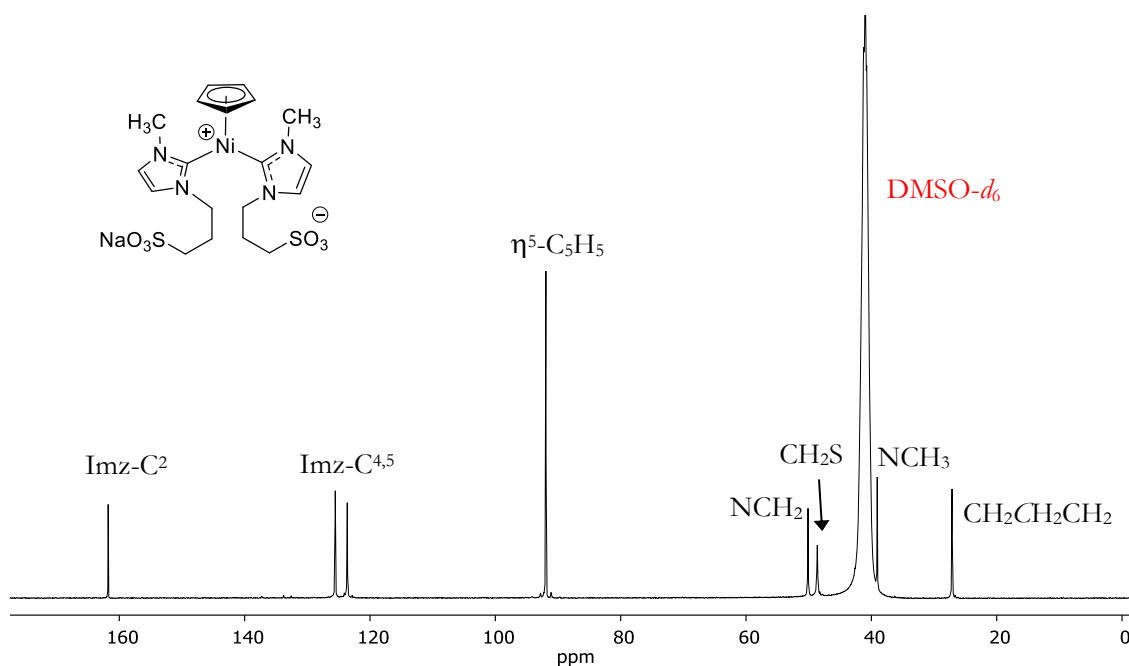


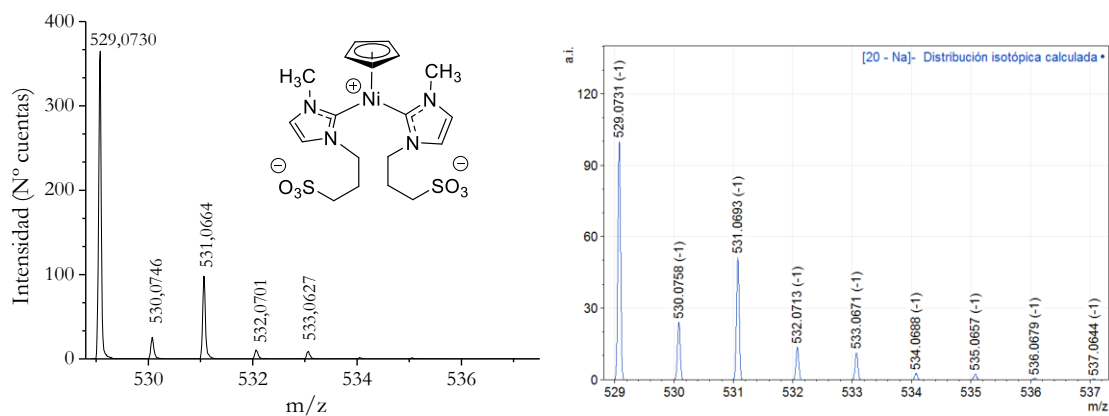
Figura 4.2.13. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del complejo **21** en  $\text{D}_2\text{O}$ .



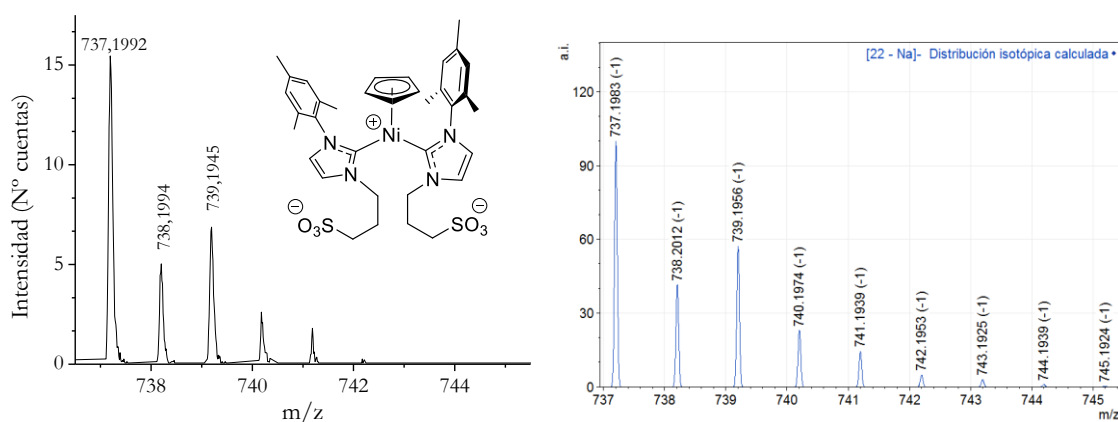
**Figura 4.2.14.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **20** en  $\text{DMSO-}d_6$ .

Los compuestos **22** y **23**, obtenidos como subproductos en la síntesis de los monocarbenos **18** y **19** y que presentan ligandos NHC asimétricos sustituidos con un grupo arilo y el grupo sulfonatopropilo, por su parte, muestran la señal atribuida al ligando  $\eta^5\text{-Cp}$  a  $\delta \sim 5,2$  en  $^1\text{H}$  y a  $\delta \sim 92$  en  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{DMSO-}d_6$ . Estos valores de desplazamiento químico son comparables a los observados para los complejos **20** y **21** y para los biscarbenos no sulfonados  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{IMe})(^i\text{Pr-NHC-Me})]^{31}$  en  $\text{CD}_3\text{CN}$  y  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{IMe})(\text{IMes})]$  y  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{IMes})(^i\text{Pr-NHC-Me})]^{31}$  en  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta \sim 4,8$  y  $\delta 91,8$  en  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , respectivamente). Hasta la fecha y desde nuestro conocimiento, no se han publicado ejemplos de compuestos biscarbeno monociclopentadienilo de níquel(II), que presenten ligandos NHC hidrosolubles como en los complejos **20-23**.

Los espectros de masas ESI(-) de los complejos **20** (Figura 4.2.15) y **21** muestran, como pico más intenso, el que corresponde a la pérdida de un ión  $\text{Na}^+$ , generando la especie  $[\text{M} - \text{Na}]^-$ . Además, esta especie es la que se observa para los biscarbenos **22** (Figura 4.2.16) y **23** en los espectros de masas de los monocarbenos **18** y **19**, respectivamente.



**Figura 4.2.15.** Espectro MS–ESI(–) experimental (MeOH; izda.) y calculado (dcha.) para la especie  $[\mathbf{20} - \text{Na}]^-$ .



**Figura 4.2.16.** Espectro MS–ESI(–) experimental (MeOH; izda.) y calculado (dcha.) para la especie  $[\mathbf{22} - \text{Na}]^-$ .

#### 4.2.2. Estabilidad de los complejos $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})\text{X}]$ , $\text{X} = \text{Cl}, \text{NHC}$

Teniendo en cuenta la escasa resistencia de los complejos biscalbano  $[\text{Ni}(\text{NHC})_2\text{X}_2]$  a la hidrólisis descrita por el grupo de Ananikov<sup>9</sup> y las dificultades encontradas para purificar los complejos sulfonados de níquel descritos anteriormente, consideramos necesario determinar la estabilidad de los complejos monocarbano **16-19** y biscalbano **20** y **21** en presencia de agua. Los estudios de estabilidad se realizaron por RMN de  $^1\text{H}$ , a t.a., sobre muestras preparadas bajo atmósfera inerte, en  $\text{DMSO}-d_6$  sin secar o en  $\text{D}_2\text{O}$  directamente. El contenido en agua del  $\text{DMSO}-d_6$  empleado era de 0,8-7,5 miliequivalentes de  $\text{H}_2\text{O}$  por cada equivalente de  $\text{DMSO}-d_6$  (0,1–0,8%, calculado por RMN  $^1\text{H}$ ; ver Parte experimental).



#### 4.2.2.1. Pruebas de estabilidad en DMSO- $d_6$ húmedo

Las muestras preparadas en DMSO- $d_6$  se analizaron regularmente durante un periodo total de 2 meses (4 meses, para **18**). La Tabla 4.2.1 incluye la composición complejo (C)/sal de imidazolio (S) en cada muestra a los tiempos indicados, que se determinó en base a las integrales de Imz-H<sup>4,5</sup> de cada especie. La muestra del compuesto **21** utilizada en el estudio contenía sal de imidazolio **4** de partida (aprox. 17%). Inicialmente todas las muestras tenían el aspecto de disoluciones, de color rojo o rosa muy intenso (**16-19**) o naranja-marrón intenso (**20** y **21**). La descomposición de las muestras de los monocarbenos **16-18** se empezó a observar tras una semana, a t.a., con la precipitación de cantidades muy pequeñas de sólido marrón. También empezó a precipitar sólido oscuro en la muestra disuelta de **20/4** tras 3 semanas a t.a.

**Tabla 4.2.1.** Composición C/S como medida de la estabilidad a la hidrólisis de **16-21** en DMSO- $d_6$ .<sup>a</sup>

C	Inicial	2 sem	1 mes	2 meses	3 meses	4 meses
<b>16</b>	100/0	96/4	95/5	87/11	–	–
<b>17</b>	96/4	91/8	90/10	79/20	–	–
<b>18<sup>b</sup></b>	75/5	80/6	77/9	–	67/15	65/19
<b>19<sup>c</sup></b>	99/1	95/5	89/11	85/15	–	–
<b>20</b>	100/0	96/4	96/4	95/5	–	–
<b>21</b>	83/17	75/25	74/26	75/25	–	–

<sup>a</sup> Composición C/S (%) determinada por RMN <sup>1</sup>H (Imz-H<sup>4,5</sup>). C = complejo; S = Sal de imidazolio. <sup>b</sup> Contiene biscarbeno **22** (10%) y urea **26** (4-8%). <sup>c</sup> Contiene biscarbeno **23** (7-10%, con respecto a **19**; calculado por integración de  $\eta^5$ -Cp).

Los datos incluidos en la Tabla 4.2.1 muestran que todos los compuestos monocarbeno **16-19** y biscarbeno **20** y **21** pueden tolerar la presencia de pequeñas cantidades de agua, aunque se descomponen lentamente. El biscarbeno **20** es claramente el complejo más estable, descomponiéndose apenas un 5% al cabo de dos meses. Los complejos monocarbeno **16** y **17** son menos estables, pero logran mantenerse en una proporción  $\geq 90\%$  durante un mes, de forma similar al complejo **19**. El monocarbeno **18** es el complejo menos robusto en estas condiciones porque puede dar lugar, incluso, a una urea, además de la correspondiente sal de imidazolio.

Estos resultados sugieren que la estabilidad de los complejos frente al agua depende de la protección estérica que puedan ejercer sus ligandos NHC sobre el centro de níquel. De esta forma, el complejo **20** es más estable que los monocarbenos **16-19** porque tiene dos ligandos NHC coordinados al centro metálico, que lo hacen menos accesible. La presencia de un único ligando NHC con dos sustituyentes aromáticos sulfonados o con uno no-sulfonado pero bastante voluminoso (*i.e.*, 2,6-diisopropilfenilo) conlleva una estabilización menor, aunque parece ser suficiente para proteger los enlaces Ni-NHC de **16**, **17** y **19** de la hidrólisis en tiempos relativamente cortos ( $\leq 1$  mes). El centro de níquel está menos impedido en **18** por la presencia de un solo sustituyente mesitilo en su NHC, lo que repercute en la menor robustez del complejo.

#### 4.2.2.2. Pruebas de estabilidad en $\text{D}_2\text{O}$

El estudio de la estabilidad de los complejos **16-21** en  $\text{D}_2\text{O}$  muestra diferencias importantes entre los complejos monocarbenos y los biscarbenos, en cuanto al tiempo necesario para producir su descomposición total. Las muestras de cada complejo se estudiaron regularmente por RMN  $^1\text{H}$  y su composición (complejo/sal de imidazolio) en función del tiempo se incluye en la Tabla 4.2.2.

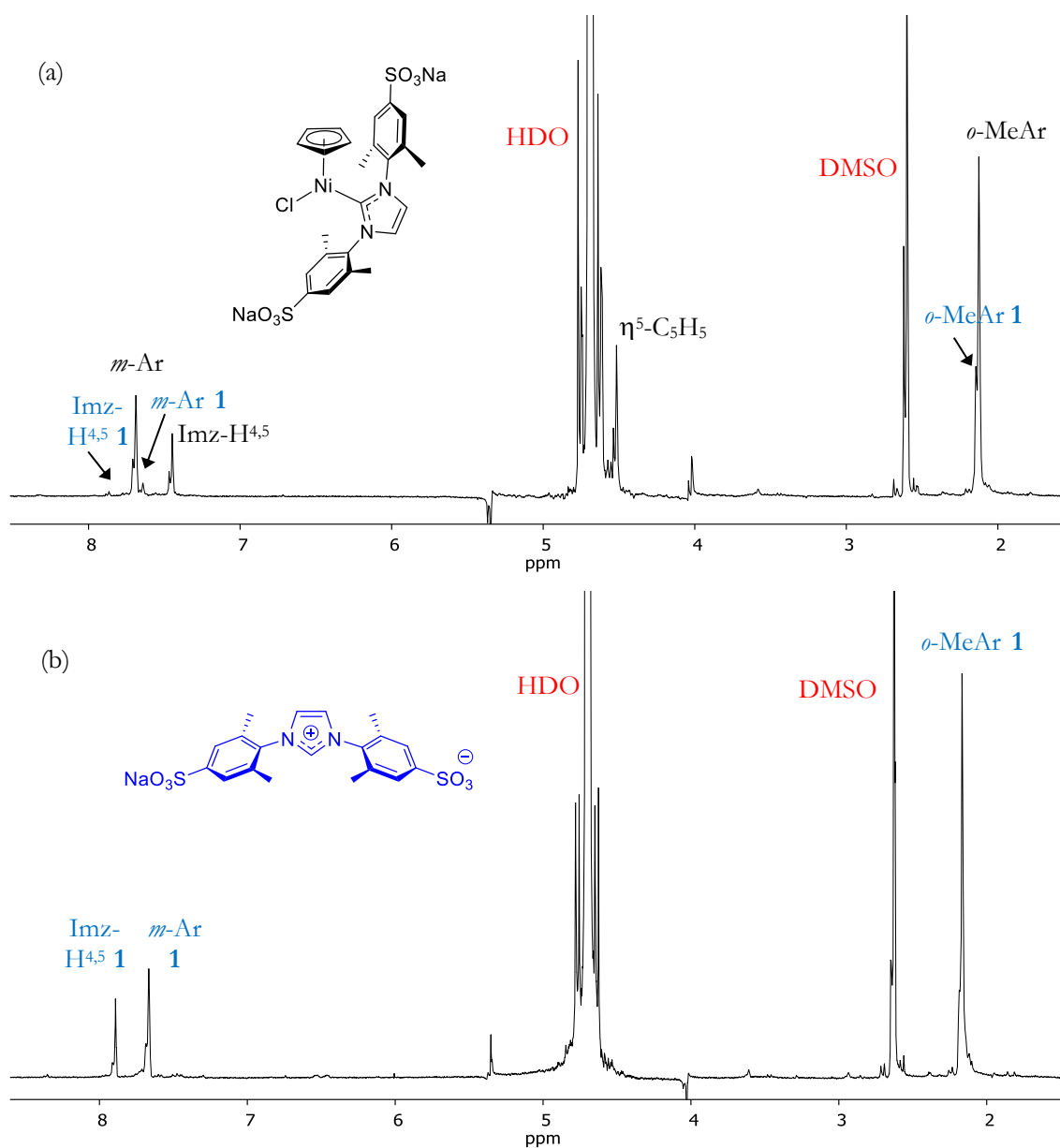
Este estudio mostró unas claras diferencias entre los monocarbenos **16-19** y los biscarbenos **20-21**, tanto a nivel espectroscópico, como en el aspecto físico de las muestras estudiadas. También se observaron diferencias de comportamiento entre los complejos con los ligandos NHC más voluminosos (*i.e.*, **16** y **17** con sustituyentes arilo), y los que presentaban ligandos NHC mixtos (*i.e.*, **18** y **19** con grupos N-arilo y N-alquilo). Las muestras de **16** y **17** eran inicialmente disoluciones de color rosa-naranja claro y rosa, respectivamente, con aprox. un 7% de sal de imidazolio (Figura 4.2.17.a). Al cabo de 1 día a t.a., la proporción de sal aumentó en un 20-25% y apareció un precipitado. Además, las disoluciones fueron decolorándose a medida que aumentaba la cantidad presente de sal de imidazolio, hasta que se volvieron amarillas muy claras, momento en que se completó la hidrólisis de los enlaces NHC-Ni de los complejos (8 días para **16**, Figura 4.2.17.b; 2 semanas para **17**).

**Tabla 4.2.2.** Composición C/S como medida de la estabilidad a la hidrólisis de los complejos **16-21** en D<sub>2</sub>O.<sup>a</sup>

C	Inicial	1 día	2 días	3 días	1 sem	2 sem	1 mes	2º mes	4º mes
<b>16</b>	93/7	73/27	50/50	35/65	0/100	–	–	–	–
<b>17</b>	94/6	68/31	50/50	38/62	18/82	0/100	–	–	–
<b>18</b>	–	–	–	–	0/100 <sup>b</sup>	–	–	–	–
<b>19</b>	–	–	–	–	–	0/100 <sup>c</sup>	–	–	–
<b>20</b>	100/0	98/2	96/4	97/3	98/2	96/4	96/4	95/5	–
<b>21</b>	96/4	98/2	–	98/2	–	99/1	96/4	97/3	98/2

<sup>a</sup> Composición C/S (%) determinada por RMN <sup>1</sup>H (Imz-H<sup>4,5</sup>). C = complejo; S = Sal de imidazolio.

<sup>b</sup> Contiene trazas de biscarbeno **22**. <sup>c</sup> Tras filtrar la mezcla final.



**Figura 4.2.17.** Espectros de RMN <sup>1</sup>H de la disolución del complejo **16** en D<sub>2</sub>O: (a) Inicial, (b) tras 8 días a t.a.

El seguimiento del proceso se vio dificultado en las muestras de **18** y **19** en  $\text{D}_2\text{O}$  por la presencia de señales muy anchas en los espectros de las disoluciones naranjas iniciales, que evolucionan relativamente rápido para dar, tras 1 semana, disoluciones amarillas claras con sólidos naranjas-marrones en suspensión (**18**) o precipitados (**19**). Tras filtrar se constató que no quedaban productos iniciales y que la sal de imidazolio era prácticamente la única especie en disolución. En el caso del complejo **18**, también parecen observarse trazas del complejo biscarbena **22**.

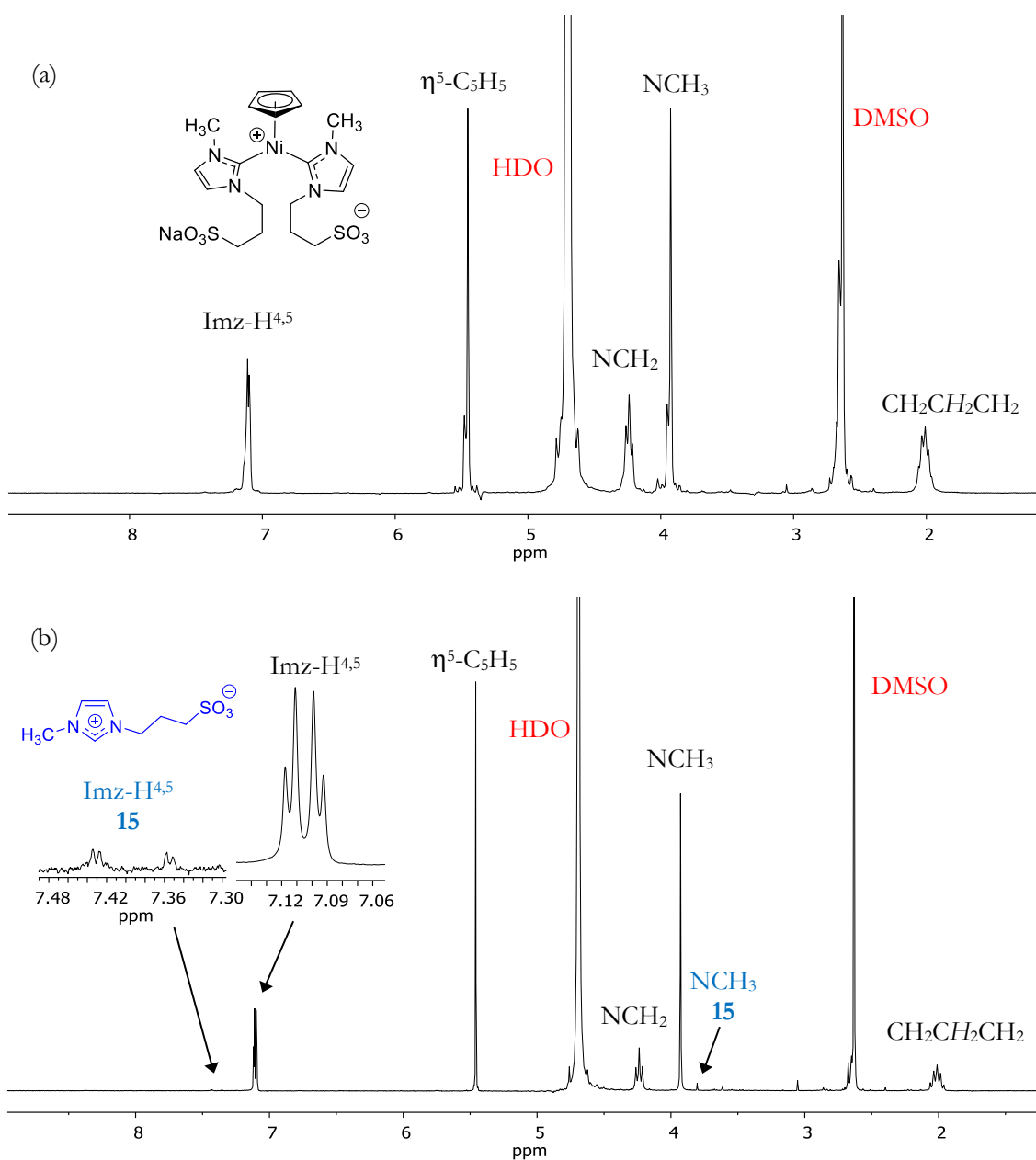
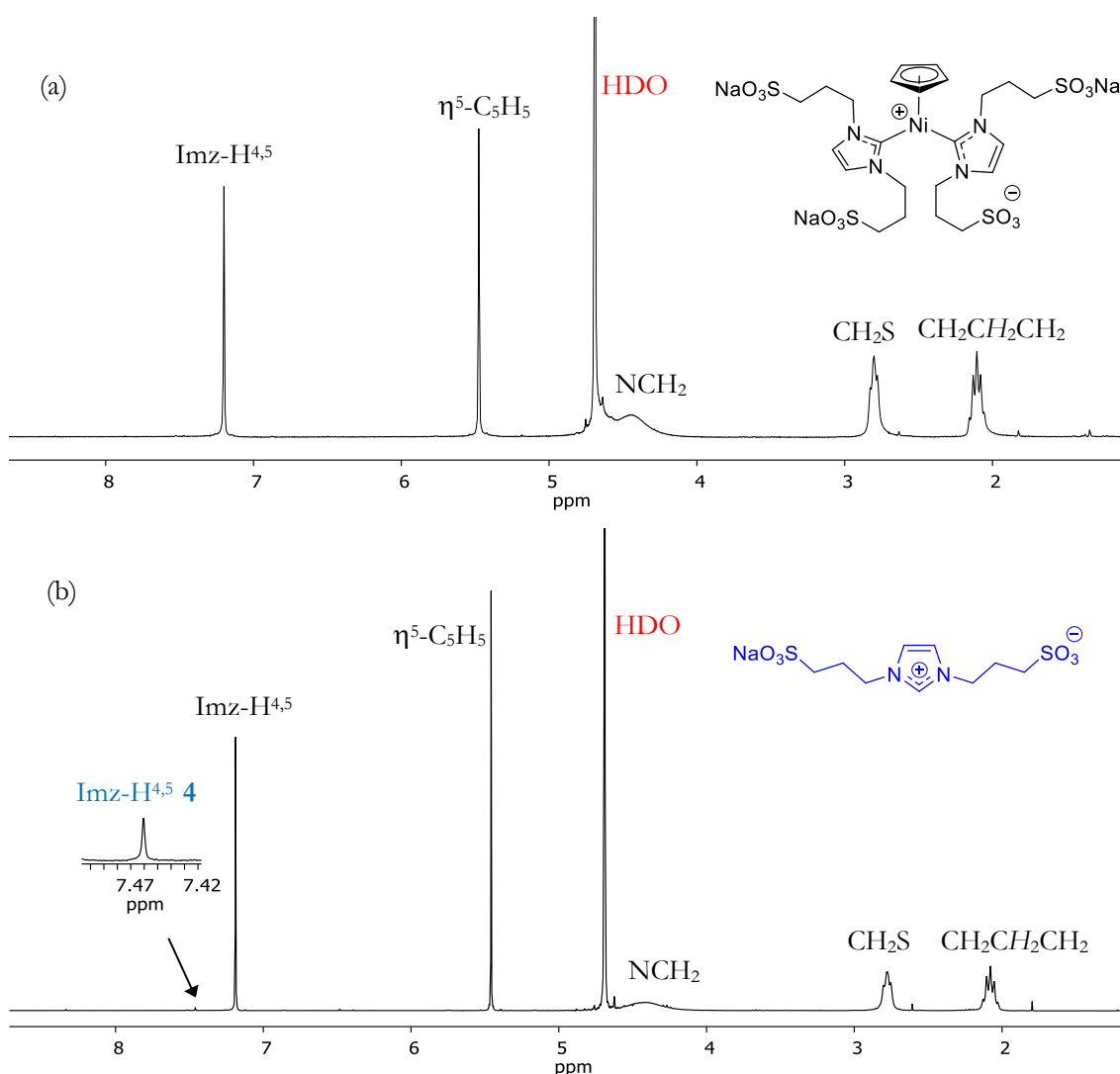


Figura 4.2.18. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  de la disolución del complejo **20** en  $\text{D}_2\text{O}$ : (a) Inicial, (b) tras 2 meses a t.a.

El análisis de las muestras de **20** y **21** ha demostrado que, indudablemente, los compuestos biscarbeno son mucho más estables en disolución acuosa a t.a. que los monocarbenos **16-19**. Sus muestras permanecieron como disoluciones de color amarillo intenso durante todo el estudio. Al final del estudio (*i.e.*, 2 meses para **20** y 4 meses para **21**), la proporción de los complejos biscarbeno era  $\geq 95\%$ , lo que contrasta notablemente con los resultados obtenidos para los monocarbenos. En las Figuras 4.2.18 y 4.2.19, aparecen los espectros de  $^1\text{H}$  iniciales y finales para **20** y **21**, respectivamente, que muestran claramente que no se han descompuesto apenas en estas condiciones.



**Figura 4.2.19.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  de la disolución del complejo **21** en  $\text{D}_2\text{O}$ : (a) Inicial, (b) tras 4 meses a t.a.

También se ha evaluado la estabilidad del complejo **20** en agua frente a la temperatura. El aumento progresivo de 50 a 90 °C, a intervalos de 24 h sobre la misma muestra, produjo un 25% de sal de imidazolio **15** y la precipitación de sólido marrón, pudiéndose observar, por RMN  $^1\text{H}$ , aún un 75% del biscarbano intacto, lo que prueba nuevamente la robustez de este complejo.

#### 4.2.2.3. Estabilidad de los complejos $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})\text{X}]$ al aire, en estado sólido

La estabilidad frente al aire de los complejos **16-20** en estado sólido se evaluó guardando muestras en viales cerrados bajo atmósfera ordinaria y analizándolos por RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{DMSO}-d_6$  en los tiempos indicados en la Tabla 4.2.3.

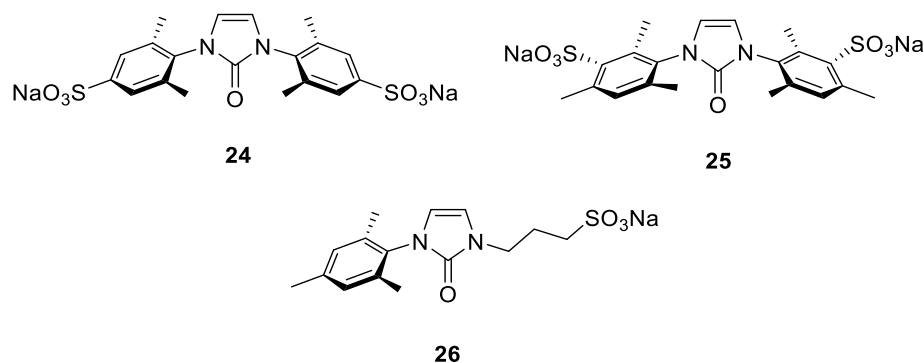
**Tabla 4.2.3.** Composición C/S como medida de la estabilidad de los complejos **16-20** en estado sólido al aire.<sup>a</sup>

Complejo	1 día	3 semanas
<b>16</b>	0-60/27-82 <sup>b</sup>	0/59-65 <sup>c</sup>
<b>17<sup>d</sup></b>	88/8	64/20
<b>18<sup>e</sup></b>	80/1	—
<b>19<sup>f</sup></b>	89/11	76/24
<b>20</b>	98/2	90/10

<sup>a</sup> Composición C/S (%) determinada por RMN  $^1\text{H}$  (Imz- $\text{H}^{4,5}$ ). C = complejo; S = Sal de imidazolio. <sup>b</sup> Urea **24**: 13-23% (varias muestras). <sup>c</sup> Urea **24**: 35-41% (varias muestras). <sup>d</sup> Urea **25**: 4-16%. <sup>e</sup> Contiene biscarbano **22** (9-12%) y urea **26** (7-10%). <sup>f</sup> Determinada en base a las integrales de  $\text{CH}_3\text{Pr}$ .

Prácticamente todas las muestras sólidas se oscurecieron durante el estudio. El compuesto **20** se ha mostrado altamente higroscópico o delicuescente, apareciendo mojado al cabo de 3 semanas. En condiciones aeróbicas, el biscarbano **20** también es mucho más estable que los monocarbenos **16-19**, probablemente debido a la protección estérica de sus dos ligandos NHC sobre el níquel. Al cabo de 3 semanas al aire, se pudo recuperar un 90% del complejo intacto y sólo se formó un 10% de la sal **15**, mientras que los monocarbenos se descompusieron en mayor grado. En el

caso de **16**, **17** y **18**, se ha detectado incluso la formación de las respectivas ureas **24**, **25** y **26** (Figura 4.2.20), cuya proporción aumenta con el tiempo de exposición (*i.e.*, ~38% y 16% para **24** y **25** tras 3 semanas y 10% para **26** tras 1 semana). No se pudo determinar la composición de la muestra de **18** tras 3 semanas por la complejidad de su espectro de  $^1\text{H}$ . Los datos revelan que el monocarbena **16** es mucho menos estable al aire que su análogo **17**, dando lugar a proporciones mayores de urea y sal de imidazolio al final del estudio, posiblemente debido a una mayor protección estérica del NHC en el complejo **17**. Al cabo de 1 semana, la muestra del complejo **18** contiene un 74% del monocarbena y 7% de sal de imidazolio, además de la urea **26** y del biscarbena **22**, que siempre está presente en los sólidos iniciales. La estabilidad de **22** parece ser mayor que la de **18** al aire ya que no parece alterarse por la exposición, representando un 9-12% de la mezcla durante todo el estudio. A partir de las muestras del complejo **19**, no se ha identificado ninguna urea, lo que demuestra nuevamente su mayor robustez con respecto a **18**.



**Figura 4.2.20.** Imidazolonas (o ureas) observadas en los estudios de estabilidad de los complejos **16**, **17** y **18** expuestos al aire.

La formación de estas ureas **24-26** puede explicarse por la presencia de oxígeno porque, en ausencia de éste, en atmósfera de argón y con los monocarbenos disueltos en DMSO húmedo o en agua, las ureas no se forman. El resultado contrasta con la formación de  $\text{IMes}=\text{O}$  a partir de complejos Cu-NHC, donde la fuente de oxígeno resulta ser el DMF utilizado como disolvente.<sup>39</sup>

Teniendo en cuenta la limitada estabilidad y la naturaleza higroscópica de los complejos de níquel, es necesario conservar tanto los monocarbenos (**16-19**) como los biscarbenos (**20** y **21**) bajo atmósfera de argón y a baja temperatura (2-8 °C).

### 4.3. Conclusiones

En este trabajo, se ha descrito la síntesis y la identificación de complejos monociclopentadienilo de níquel(II), que presentan uno o dos ligandos carbeneo *N*-heterocíclico. La presencia de uno o dos sustituyentes arilo voluminosos en el ligando NHC favorece la formación mayoritaria de complejos monocarbeneo (**16-19**), mientras que los ligandos NHC sustituidos con dos grupos alquilo producen el biscarbeneo correspondiente (**20** ó **21**) como único producto. Los estudios de estabilidad realizados en distintas condiciones de oxígeno y humedad a temperatura ambiente han permitido establecer que la estabilidad de los compuestos preparados disminuye en el sentido: biscarbenos (*N,N'*-dialquilo)  $\gg$  monocarbenos (*N,N'*-diarilo)  $>$  monocarbenos (*N*-arilo, *N'*-alquilo), pudiéndose observar cantidades significativas de urea en la descomposición de los compuestos monocarbeneo **16-18** en condiciones aeróbicas. Estos resultados contrastan con la estabilidad general observada en complejos NHC hidrosolubles de Pd y Pt.

### 4.4. Parte experimental

#### 4.4.1. Reactivos, disolventes y equipos empleados

Las condiciones generales de trabajo, las técnicas instrumentales y la purificación de disolventes se describen en el Capítulo 2.

La Tabla 4.4.1 incluye los reactivos comerciales utilizados en el trabajo que se presenta en este capítulo.

Las sales de *N*-aril-*N'*-3-sulfonatopropilimidazolío<sup>37</sup> y *N*-metil-*N'*-3-sulfonatopropilimidazolío<sup>38</sup> se sintetizaron siguiendo los procedimientos descritos por Shaughnessy<sup>37</sup> y por Yoshida,<sup>38</sup> respectivamente. Los compuestos ciclopentadienuro de sodio,<sup>40</sup> el cloruro de hexaaminoníquel(II)<sup>20</sup> y el níqueloceno,<sup>20</sup> se prepararon de



acuerdo con los métodos descritos por Herrmann<sup>40</sup> y Chetcuti,<sup>20</sup> respectivamente. El dimetilsulfóxido empleado en este capítulo se secó bajo atmósfera inerte de argón pasándolo a través de tamices moleculares activados.

**Tabla 4.4.1.** Reactivos comerciales empleados.

Compuesto	Casa comercial	Referencia
Diciclopentadieno	Acros Organics	150760
Hidruro de sodio	Aldrich	45,291-2
Amoníaco acuoso	Panreac	141130
Cloruro de níquel(II)	Acros Organics	38732
Cloruro de sodio	Panreac	141659

**Espectrometría de masas:** Los espectros de masas obtenidos, mediante la técnica ESI/TOF, para los complejos preparados en este capítulo se realizaron en la Unidad de Espectrometría de Masas del Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid, en un espectrómetro de masas con un analizador híbrido QTOF, modelo QSTAR pulsar i de la casa comercial AB Sciex. Los disolventes y aditivos empleados se especifican más adelante en la colección de datos recogidos para cada compuesto.

#### 4.4.2. Preparación de los compuestos de níquel(II) del tipo monocarbena $[\text{NiCl}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})]$ 16-19

##### 4.4.2.1. Preparación de los compuestos monocarbena simétricos 16 y 17

**$[\text{NiCl}(\eta^5\text{-Cp})(\text{IXylSO}_3\text{Na})]$  (16):** En un schlenk, se combinan al aire, la sal de imidazolio **1** (195 mg, 0,42 mmol), niqueloceno (860 mg, 4,55 mmol) y cloruro de sodio (72 mg, 1,23 mmol). Tras poner los sólidos en atmósfera inerte de argón, se añade DMSO (25 mL) y se agita la mezcla a t.a. durante 10-15 min. A continuación, se introduce en un baño de silicona precalentado a 65-70 °C, donde se deja agitar durante 18 h. Durante este tiempo, la mezcla se oscurece, cambiando de color verde oscuro a marrón oscuro-negro. Tras dejarla llegar a t.a., se filtra bajo argón sobre un lecho de celite 545, para ayudar a eliminar restos precipitados, y se concentra el filtrado a 65 °C y a vacío, hasta la mitad de su volumen inicial. En este proceso, se

elimina parte del niqueloceno en exceso, en forma de una disolución verde esmeralda que se vuelve marrón oscura tras su exposición al aire durante unos minutos.

El filtrado, de color rojo violáceo intenso, se añade gota a gota sobre THF (200 mL) que agita vigorosamente para causar la precipitación del complejo. La suspensión violeta oscura formada se deja agitar durante 20-30 min a temperatura ambiente antes de filtrarla. Se aísla un precipitado violeta oscuro, que se lava con THF ( $2 \times 35$  mL) y se seca a vacío a 50 °C. La adición, en atmósfera inerte, de DMSO- $d_6$  sobre muestras del sólido violeta produce la formación de una disolución rosa-roja intensa y la precipitación de sólido marrón-negro, que se puede eliminar del crudo total aislado mediante procesos de redisolución, filtración y precipitación del producto, primero en DMSO/THF y, finalmente, en DMSO/Et<sub>2</sub>O. Tras lavarlo con dietil éter y secarlo a vacío, el complejo **16** se obtiene como un sólido rojo-rosa oscuro de aspecto pulverulento (43 mg, 16%), que es soluble en DMSO e insoluble en THF y en dietil éter.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO- $d_6$ , 300 MHz):  $\delta$  7,60 (s, 2H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 7,54 (s, 4H, *m*-Ar), 4,46 (s, 5H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 2,12 (s, 12H, *o*-MeAr). **RMN <sup>1</sup>H** (D<sub>2</sub>O, 300 MHz):  $\delta$  7,69 (s, 4H, *m*-Ar), 7,45 (s, 2H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 4,52 (s, 5H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 2,13 (s, 12H, *o*-MeAr). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (DMSO- $d_6$ , 75 MHz):  $\delta$  148,5, 138,8, 135,3, 125,4 (Imz-C<sup>4,5</sup>), 125,3 (Ar), 91,4 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 18,1 (*o*-MeAr). Imz-C<sup>2</sup> no detectado. **MS** (ESI-/TOF, MeOH): *m/z* (%) 557,0370 (56)  $[\text{M} - 2\text{Na} - \text{Cl}]^-$  (calc 557,0356).

**$[\text{NiCl}(\eta^5\text{-Cp})(\text{IMesSO}_3\text{Na})]$  (**17**):** El compuesto **17** se prepara de forma similar a la descrita para el compuesto **16**, partiendo de la sal de imidazolio **2** (148 mg, 0,30 mmol), de niqueloceno (638 mg, 3,38 mmol) y de cloruro de sodio (91 mg, 1,55 mmol), en 20 mL de DMSO. Al final de la reacción (18 h), la mezcla de reacción tiene un color violeta muy oscuro (casi negro). Tras su filtración a través de un lecho de celite, se aísla el complejo **17** por precipitación fraccionada con dietil éter (250 mL). La adición de los primeros 50 mL del disolvente sobre la mezcla

propicia la aparición de un sólido marrón claro violáceo, que es una impureza y se separa por filtración. La adición del volumen restante de dietil éter sobre el filtrado conduce a la formación de un residuo aceitoso de color rosa muy intenso, que se aísla también por filtración y se lava con Et<sub>2</sub>O (2 × 50 mL), generando **17** como un sólido rosa muy oscuro y de aspecto pulverulento (130 mg). Este sólido contiene una proporción molar ~95:5% del complejo **17**/sal **2** (que supone un 62 % de rdto. total de **17** por RMN). El complejo **17** es soluble en DMSO e insoluble en dietil éter y se ha caracterizado como una mezcla de dos confórmeros (*anti*- y *syn*-) en disolución (50/50%).

**Confórmeros *anti*- y *syn*-17:** RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz): δ 7,53 (s, 2H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 7,49 (s, 2H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 7,08 (s, 4H, *m*-Ar), 4,48 (s, 5H, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4,47 (s, 5H, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 2,68 (s, 12H, *p*-MeAr), 2,29 (s, 6H, *o*-MeAr adyacente al SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 2,14 (s, 6H, *o*-MeAr adyacente al SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 2,11 (s, 6H, *o*-MeAr), 1,97 (s, 6H, *o*-MeAr). RMN <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O, 300 MHz): δ 7,419 y 7,415 (2s, 4H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 7,28 (s, 4H, *m*-Ar), 4,505 y 4,501 (2s, 10H, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 2,26 (s, 6H, *o*-MeAr adyacente al SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 2,25 (s, 6H, *o*-MeAr adyacente al SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 2,01 (s, 6H, *o*-MeAr), 2,00 (s, 6H, *o*-MeAr). Señal de *p*-MeAr solapada con la del DMSO residual. RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75 MHz): δ 163,7 (Imz-C<sup>2</sup>), 144,4, 144,1, 137,78, 137,75, 136,6, 136,3, 135,9, 134,9, 134,2, 131,2 (Ar), 130,8 (Ar), 125,63 (Imz-C<sup>4,5</sup>), 125,58 (Imz-C<sup>4,5</sup>), 91,41 (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 91,37 (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 23,24 (*p*-MeAr), 23,21 (*p*-MeAr), 18,4 (*o*-MeAr), 18,0 (*o*-MeAr), 16,9 (*o*-MeAr adyacente al SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 16,5 (*o*-MeAr adyacente al SO<sub>3</sub><sup>-</sup>). MS (ESI-/TOF, MeOH): *m/z* (%) 643,0224 (5) [M - Na]<sup>-</sup> (calc 643,0256), 585,0670 (53) [M - 2Na - Cl]<sup>-</sup> (calc 585,0669).

#### 4.4.2.2. Preparación de los compuestos monocarbena asimétricos **18** y **19**

**[NiCl(η<sup>5</sup>-Cp)(Mes-NHC-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na)] (**18**):** El compuesto **18** se prepara a partir de la sal de imidazolio **13** (151 mg, 0,49 mmol), de niqueloceno (242 mg, 1,28 mmol) y de cloruro de sodio (105 mg, 1,80 mmol) en DMSO (5 mL), calentando la mezcla de reacción durante 51 h a 50-60 °C (6 h a 50 °C; 45 h a 60 °C).

Tras filtrarla a través de un lecho de celite, se concentra el filtrado obtenido, de color rojo muy intenso, casi hasta sequedad. La adición de THF (175 mL) sobre el aceite rojo aislado conduce a la precipitación de un sólido marrón oscuro, que es una impureza y se elimina por filtración. El filtrado obtenido se evapora totalmente y el residuo formado se lava con dietil éter (50 mL y  $3 \times 15$  mL) para dar un sólido pulverulento de color rojo-rosa intenso (131 mg) que contiene, además del complejo **18** (en proporción: 75-78%), pequeñas cantidades de sal de imidazolio **13** (5%), del complejo biscarbeno  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{Mes-NHC}-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3)_2\text{Na}]$  **22** (10-12,5%) y de la imidazolona **26** (7%). Este sólido es soluble en DMSO, en THF y en diclorometano e insoluble en dietil éter y en pentano.

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz):  $\delta$  7,65 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 1,5$ , 1H, Imz-H $^{4,5}$ ), 7,28 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 2,0$ , 1H, Imz-H $^{4,5}$ ), 7,15 (s, 2H, *m*-Ar), 4,92 (s ancho, 2H, NCH $_2$ ), 4,65 (s, 5H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 2,42 (m,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,0$ , 2H, CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ ), 2,39 (s, 4H, *p*-MeAr), 2,01 (s, 4H, *o*-MeAr). Señal de CH $_2$ S totalmente solapada con la del DMSO, a 2,53 ppm. **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (DMSO- $d_6$ , 75 MHz):  $\delta$  159,1 (Imz-C $^2$ ), 138,2, 136,8, 135,6, 128,7 (Ar), 124,1 (Imz-C $^{4,5}$ ), 90,9 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 50,0 (NCH $_2$ ), 48,5 (CH $_2$ S), 27,3 (CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ ), 20,7 (*p*-MeAr), 17,9 (*o*-MeAr). **MS** (ESI-/TOF, MeOH):  $m/z$  (%) 465,0547 (100)  $[\text{M} - \text{Na}]^-$  (calc 465,0555), **MS** (ESI+/TOF, MeOH):  $m/z$  (%) 431,0928 (45)  $[\text{M} - \text{Na} - \text{Cl} + \text{H}]^+$  (calc 431,0945), 453,0751 (10)  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$  (453,0764).

**$[\text{NiCl}(\eta^5\text{-Cp})(^i\text{Pr}_2\text{Ph-NHC}-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na})]$  (**19**):** El compuesto **19** se prepara de forma similar a la descrita para el compuesto **16**, a partir de la sal de imidazolio **14** (200 mg, 0,57 mmol), de niqueloceno (600 mg, 3,17 mmol) y de cloruro de sodio (159 mg, 2,72 mmol), en 10 mL de DMSO. En este caso, la mezcla de reacción se calienta durante 113 h totales a 65-70 °C, adquiriendo un color violeta muy oscuro en las primeras 18 h. La mezcla final de reacción se trata de forma similar a la descrita para el compuesto **18**, aislándose un sólido rojo-rosa intenso de aspecto pulverulento (211 mg) que contiene una mezcla del complejo **19** y de la sal **14** en una proporción molar 90:10% (62% de rdto. total para **19**). También se ha detectado la presencia de trazas del complejo biscarbeno correspondiente,  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-$

Cp)(<sup>t</sup>Pr<sub>2</sub>Ph-NHC-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Na] (**23**). Este sólido rojo es soluble en DMSO y en THF e insoluble en dietil éter.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz, 60 °C): δ 7,64 (s, 1H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 7,59 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,5, 1H, *p*-Ar), 7,43 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,5, 2H, *m*-Ar), 7,38 (s, 1H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 4,99 (s ancho, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4,58 (s, 5H, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 2,58 (m, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,5, 2H, CH<sub>2</sub>S), 2,46 (m, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,0, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,28 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5,5, 6H, CH<sub>3</sub><sup>t</sup>Pr), 1,00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,5, 6H, CH<sub>3</sub><sup>i</sup>Pr). CH<sup>i</sup>Pr no detectado. **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75 MHz): δ 160,1 (Imz-C<sup>2</sup>), 146,2, 136,4, 129,8 (*p*-Ar), 125,9, 123,7 (*m*-Ar), 123,5 (Imz-C<sup>4,5</sup>), 90,6 (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 50,2 (NCH<sub>2</sub>), 48,5 (CH<sub>2</sub>S), 27,6 (CH<sup>i</sup>Pr), 27,5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 25,9 (CH<sub>3</sub><sup>i</sup>Pr), 22,3 (CH<sub>3</sub><sup>t</sup>Pr). **MS** (ESI<sup>-</sup>/TOF, MeOH): *m/z* (%) 507,1024 (100) [M - Na]<sup>-</sup> (calc 507,1025). **MS** (ESI<sup>+</sup>/TOF, MeOH): *m/z* (%) 473,1401 (42) [M - Na - Cl + H]<sup>+</sup> (calc 473,1414), 495,1222 (100) [M - Cl]<sup>+</sup> (495,1234).

#### 4.4.3. Preparación de los compuestos de níquel(II) del tipo biscarbena [Ni(η<sup>5</sup>-Cp)(NHC)<sub>2</sub>] 20-21

##### 4.4.3.1. Preparación del compuesto biscarbena asimétrico 20

[Ni(η<sup>5</sup>-Cp)(Me-NHC-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Na] (**20**): En un schlenk, se disuelve bajo argón la sal de imidazolio **15** (200 mg, 0,98 mmol) en DMSO (20 mL). El níqueloceno (961 mg, 5,09 mmol) y el cloruro de sodio (293 mg, 5,01 mmol) se añaden en varias porciones (cada 30 h) durante el tiempo que tarda en completarse la reacción (82 h totales), a 65-70 °C. Tras llegar a t.a., la mezcla marrón oscura formada se filtra bajo argón sobre un lecho de celite 545, para ayudar a eliminar restos precipitados. El filtrado se concentra a vacío y a 70 °C, hasta una cuarta parte de su volumen inicial, y se añade dietil éter (2 × 5 mL) sobre él, con lo que precipita una impureza sólida marrón oscura, que se elimina por filtración. El segundo filtrado se trata con más dietil éter (2 × 12 mL), generando un residuo aceitoso (marrón oscuro) que se aísla por filtración, se lava con dietil éter (2 × 12 mL y 3 × 20 mL) y se seca a vacío para dar el compuesto **20** como un sólido marrón claro pulverulento (140 mg, 52%) y muy higroscópico. La purificación de una muestra de 27 mg de este sólido mediante cromatografía GFC de Sephadex® G10 en agua

permite recuperar, al menos, un 25% del compuesto puro (13% de rdto. total), libre de DMSO y de la sal de imidazolio **15**, que estaba presente en la muestra inicial en cantidades traza, casi indetectables por RMN. El complejo **20** es soluble en DMSO y en agua e insoluble en dietil éter. Su disolución en agua genera un sólido marrón, que se puede eliminar por filtración, y una disolución amarilla, que es estable a t.a. durante, al menos, dos meses, en los que el complejo **20** sólo se descompone un 5% para dar la sal **15**.

**Anal. Calc.** para  $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{NaO}_9\text{NiS}_2$  (**20**·3H<sub>2</sub>O): C, 37,58; H, 5,48; N, 9,22; S, 10,56%. Encontrado: C, 37,38; H, 5,21; N, 9,38; S, 11,30%. **RMN**  $^1\text{H}$  (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$  7,37 (s, 2H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 7,34 (s, 2H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 5,48 (s, 5H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 4,29 (s ancho, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3,92 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2,02-1,85 (m ancho, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). Señal de CH<sub>2</sub>S solapada con la del DMSO. **RMN**  $^1\text{H}$  (D<sub>2</sub>O, 300 MHz):  $\delta$  7,10 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 1,8$ , 2H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 7,09 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 1,5$ , 2H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 5,45 (s, 5H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 4,23 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$ , 4H, NCH<sub>2</sub>), 3,92 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2,07-1,94 (m,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ , 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). Señal de CH<sub>2</sub>S solapada con la del DMSO residual de la reacción, a 2,60 ppm. **RMN**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75 MHz):  $\delta$  160,3 (Imz-C<sup>2</sup>), 124,0 (Imz-C<sup>4,5</sup>), 122,1 (Imz-C<sup>4,5</sup>), 90,4 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 48,6 (NCH<sub>2</sub>), 47,1 (CH<sub>2</sub>S), 37,6 (NCH<sub>3</sub>), 25,6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). **RMN**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (D<sub>2</sub>O, 75 MHz):  $\delta$  162,4 (Imz-C<sup>2</sup>), 125,0 (Imz-C<sup>4,5</sup>), 122,6 (Imz-C<sup>4,5</sup>), 91,6 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 49,2 (NCH<sub>2</sub>), 47,7 (CH<sub>2</sub>S), 38,6 (NCH<sub>3</sub>), 25,2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). **MS** (ESI-/TOF, MeOH):  $m/z$  (%) 529,0730 (100) [M – Na]<sup>-</sup> (calc 529,0731). **MS** (ESI+/TOF, MeOH, con NaI como aditivo):  $m/z$  (%) 575,0517 (100) [M + Na]<sup>+</sup> (calc 575,0515).

#### 4.4.3.2. Preparación del compuesto biscalcarbeno simétrico **21**

**$[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})((\text{O}_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{-NHC}-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3)_2\text{Na}_3]$  (**21**):** El compuesto **21** se prepara de forma similar a la descrita para el compuesto **20**, a partir de la sal de imidazolio **4** (151 mg, 0,45 mmol) en 20 mL de DMSO, y de niqueloceno (1023 mg, 5,42 mmol) y de cloruro de sodio (369 mg, 6,31 mmol), añadidos en porciones (cada 3 días). La mezcla de reacción se deja agitar durante 9 días a 65-70 °C. Tras llegar a

t.a., se filtra a través de un lecho de celite, y se añade dietil éter (150 mL) sobre el filtrado, de color marrón muy oscuro, para precipitar un sólido marrón claro, pulverulento e higroscópico que contiene una mezcla del compuesto **21** y de la sal de imidazolio **4** en proporción molar 82:18%. El sólido se lava dos veces con dietil éter ( $2 \times 75$  mL) y se deja secar a vacío (242 mg). Su purificación mediante diálisis en agua en un Float-A-Lyzer® G2 es infructuosa y sólo se pueden recuperar 130 mg de la mezcla **21/4** (en una proporción 78:22%), que finalmente se separa por cromatografía GFC de Sephadex® G10 en agua. Así, se recupera, al menos, un 25% del compuesto puro introducido (14% de rdto. total con respecto al teórico), libre de DMSO y de la sal **4**. El complejo **21** es soluble en DMSO y en agua e insoluble en dietil éter. Su disolución en agua ha demostrado ser estable durante, al menos, 4 meses, en los que apenas se ha descompuesto (proporción de **21/4** tras ese tiempo: 98:2%).

**Anal. Calc.** para  $C_{24}H_{45}N_4Na_3O_{17}NiS_{4.5}$  (**21**·0,5DMSO·4,5H<sub>2</sub>O): C, 30,88; H, 4,86; N, 6,00; S, 15,46%. Encontrado: C, 30,94; H, 4,36; N, 6,58; S, 15,91%. **RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$  7,41 (s, 4H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 5,47 (s, 5H,  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 2,03-1,89 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). Señales de NCH<sub>2</sub> y de CH<sub>2</sub>S no detectadas. **RMN <sup>1</sup>H** (D<sub>2</sub>O, 300 MHz):  $\delta$  7,20 (s, 4H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 5,48 (s, 5H,  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4,44 (s ancho, 8H, NCH<sub>2</sub>), 2,80 (t,  $^3J_{H-H} = 7,5$ , 8H, CH<sub>2</sub>S), 2,18-2,03 (m,  $^3J_{H-H} = 7,5$ , 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75 MHz):  $\delta$  160,8 (Imz-C<sup>2</sup>), 123,3 (Imz-C<sup>4,5</sup>), 91,6 ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 49,6 (NCH<sub>2</sub>), 48,0 (CH<sub>2</sub>S), 26,7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (D<sub>2</sub>O, 75 MHz):  $\delta$  162,3 (Imz-C<sup>2</sup>), 123,4 (Imz-C<sup>4,5</sup>), 92,1 ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 49,8 (NCH<sub>2</sub>), 48,1 (CH<sub>2</sub>S), 25,7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). **MS** (ESI-/TOF, MeOH):  $m/z$  (%) 789,0121 (23) [M – Na]<sup>-</sup> (calc 789,0132).

#### 4.4.4. Datos de caracterización de los compuestos biscarbeno **22** y **23** obtenidos en la síntesis de los monocarbenos **18** y **19**

Los datos de RMN de <sup>1</sup>H y de <sup>13</sup>C y de MS que se atribuyen tentativamente a los compuestos biscarbeno **22** y **23** se han obtenido a partir de muestras de la síntesis de los monocarbenos **18** y **19** en las que se han detectado. No ha sido

posible separar ambos tipos de complejos sin provocar la descomposición de los monocarbenos.

**$[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{Mes-NHC}-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3)_2\text{Na}]$  (22):**

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz):  $\delta$  7,66 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 2,0$ , 2H, Imz-H $^{4,5}$ ), 7,34 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 2,0$ , 2H, Imz-H $^{4,5}$ ), 7,22 (s, 2H, *m*-Ar), 7,07 (s, 2H, *m*-Ar), 5,29 (s ancho, 4H, NCH $_2$ ), 5,17 (s, 5H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 1,80 (s, 6H, *o*-MeAr), 1,28 (s, 6H, *o*-MeAr). Señales de CH $_2$ S, CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$  y *p*-MeAr no asignadas. **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (DMSO- $d_6$ , 75 MHz):  $\delta$  138,7, 136,0, 134,4, 129,4 (Ar), 129,2 (Ar), 126,1 (Imz-C $^{4,5}$ ), 91,8 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 48,2 (CH $_2$ S), 20,6 (*p*-MeAr), 17,5 (*o*-MeAr), 16,9 (*o*-MeAr). Señales de NCH $_2$  y de CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$  no asignadas. **MS** (ESI-/TOF, MeOH):  $m/z$  (%) 737,1992 (12) [M – Na] $^-$  (calc 737,1983).

**$[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(^i\text{Pr}_2\text{Ph-NHC}-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3)_2\text{Na}]$  (23):**

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz):  $\delta$  5,14 (s, 5H,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ). Las demás resonancias de este biscarbeneo no se han podido asignar debido a su baja intensidad y al solapamiento de señales en todo el espectro de **19**. **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (DMSO- $d_6$ , 75 MHz):  $\delta$  92,3 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ). Las demás señales del compuesto biscarbeneo no se han podido detectar. **MS** (ESI-/TOF, MeOH):  $m/z$  (%) 821,2970 (3) [M – Na] $^-$  (calc 821,2922).

#### 4.4.5. Ensayos de estabilidad de los compuestos

##### 4.4.5.1. Estabilidad en DMSO- $d_6$ , en atmósfera inerte y a temperatura ambiente

Las pruebas de estabilidad de los complejos **16-21** en DMSO- $d_6$  húmedo se realizaron a t.a. y en atmósfera inerte de argón, empleando tubos de RMN valvulados tipo Young. El contenido en agua del DMSO- $d_6$  empleado era de 0,8-7,5 miliequivalentes de H $_2$ O por equivalente de DMSO- $d_6$  (0,1-0,8% (molar), calculado por RMN  $^1\text{H}$ ). Todas las muestras se analizaron por RMN  $^1\text{H}$  una vez a la semana durante un periodo total de dos meses.



El contenido del agua se ha determinado por integración de las resonancias de protón del H<sub>2</sub>O y del DMSO parcialmente deuterado. El DMSO-*d*<sub>6</sub> comercial tiene un 99,80% de deuterio (D), lo que implica que hay un 0,20% de H (en peso). Un 100% de deuteración supondría que cada molécula de disolvente tendría 6 átomos de D, por tanto, el 99,8% de D supone que hay 5,988 átomos de D por cada 0,012 átomos de H (ó 5,988 moles de átomos de D/0,012 moles de átomos de H = 499 moles D/mol H). Por RMN <sup>1</sup>H, sólo podemos ver los protones del DMSO (no los deuterios) y a partir de su integral, se puede determinar el número de moles de moléculas del disolvente no deuterado como:  $n(\text{DMSO}) = [\text{Integral (H)} \times (1 \text{ molécula DMSO}/6 \text{ H})/N_A]$  ( $N_A$  = número de Avogadro;  $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ). El número de moles de moléculas de DMSO-*d*<sub>6</sub> se calcula considerando que:

$[(499 \text{ moles de átomos de D/mol de átomos de H}) \times (1 \text{ mol molécs. DMSO-}d_6/6 \text{ moles áts. D}) \times (6 \text{ moles áts. H}/1 \text{ mol molécs. DMSO})] = 499 \text{ moles DMSO-}d_6/\text{moles DMSO}$ . Así,  $n(\text{DMSO-}d_6) = [n(\text{DMSO}) \times 499 \text{ moles DMSO-}d_6/\text{mol DMSO}]$ . Por otro lado, se calcularía el número de moles de moléculas de agua como:  $n(\text{H}_2\text{O}) = [\text{Integral (H)} \times (1 \text{ molécula H}_2\text{O}/2 \text{ H})/N_A]$ . Finalmente, habría que sumar el número de moles de DMSO-*d*<sub>6</sub> y de H<sub>2</sub>O para tener un número total de moles ( $n_T$ ) que se establece como el 100%. El contenido de agua se calcula como:  $\%(\text{agua}) = [(n(\text{H}_2\text{O})/n_T \times 100\%)]$ . Por ejemplo, para  $7,46 \times 10^{-3}$  moles H<sub>2</sub>O (7,46 mmol H<sub>2</sub>O) y 1 mol de DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $n_T = 1,00746 \text{ moles} \approx 1,01 \text{ moles}$  y  $\%(\text{agua}) = (7,46 \times 10^{-3}/1,01) \times 100\% = 0,74\%$  (molar).

#### 4.4.5.2. Estabilidad en D<sub>2</sub>O, en atmósfera inerte y a temperatura ambiente

Las pruebas de estabilidad de los complejos **16-21** en D<sub>2</sub>O se realizaron en atmósfera inerte de argón, empleando tubos de RMN con válvulas de teflón y D<sub>2</sub>O desgasificada por borboteo con argón. Tras la adición del disolvente, en prácticamente todas las muestras menos en la de **21**, se observó un precipitado insoluble marrón, que se eliminó por filtración. Todas las muestras se analizaron por RMN <sup>1</sup>H justo después de ser preparadas (espectro inicial) y al cabo de 1 día, dos días, tres días y una semana, a t.a. Las muestras de **16-19** se analizaron hasta que se

produjo su descomposición total. Las muestras más estables, correspondientes a los biscarbenos **20** y **21**, se analizaron durante un periodo total de 2 y 4 meses, respectivamente, registrando espectros cada 1-2 semanas o, en el caso de **21**, al cabo de cada mes.

#### 4.4.5.3. Estabilidad en D<sub>2</sub>O, en atmósfera inerte y a distintas temperaturas, del complejo biscarbeno **20**

La prueba de estabilidad frente a la temperatura se realizó con el biscarbeno **20** en D<sub>2</sub>O bajo atmósfera inerte de argón, empleando un tubo de RMN valvulado y D<sub>2</sub>O desgasificada por borboteo con argón. La disolución amarilla obtenida a t.a. se analizó por RMN <sup>1</sup>H justo después de ser preparada (espectro inicial). Posteriormente, se calentó a varias temperaturas (50, 60, 70, 80 y 90 °C) en un baño de silicona. La muestra se mantuvo a cada una durante 19-27 h, antes de chequear su evolución por RMN <sup>1</sup>H y continuar aumentando la temperatura.

#### 4.4.5.4. Estabilidad de muestras sólidas al aire, a temperatura ambiente

Las pruebas de estabilidad al aire y a t.a. de los sólidos que contienen los complejos **16-20** se han realizado con muestras de 5-15 mg en viales independientes, que se mantuvieron cerrados en condiciones aeróbicas y a t.a. durante periodos de 1 día, 1 semana y 3 semanas. Al cabo de estos tiempos, se prepararon las respectivas muestras de RMN por adición de DMSO-*d*<sub>6</sub> y filtración para eliminar los sólidos insolubles formados. Estas disoluciones se analizaron por RMN <sup>1</sup>H para estudiar su composición.

#### Datos de caracterización de las imidazolonas **24-26**:

A continuación, se incluyen los datos de RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>) que se han podido asignar y los de MS que se han atribuido a las imidazolonas **24-26**, observadas tanto en la caracterización de los monocarbenos **16-18** como en sus pruebas de estabilidad en estado sólido.

**[(IXy)SO<sub>3</sub>Na]=O] (24):**

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$  7,40 (s, 4H, *m*-Ar), 6,74 (s, 2H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 2,13 (s, 12H, *o*-MeAr). **MS** (ESI-/TOF, MeOH):  $m/z$  (%) 225,0286 (17) [M – 2Na]<sup>2-</sup> (calc 225,0283), detectado en el espectro de **16**.

**[(IMes)SO<sub>3</sub>Na]=O] (25):**

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$  6,95 (s, 2H, *m*-Ar), 6,61 (s, 2H, Imz-H<sup>4,5</sup>). **MS** (ESI-/TOF, MeOH):  $m/z$  (%) 239,0454 (48) [M – 2Na]<sup>2-</sup> (calc 239,0440), detectado en el espectro de **17**.

**[(Mes-NHC-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na)=O] (26):**

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz):  $\delta$  6,95 (s, 2H, *m*-Ar), 6,70 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3,0, 1H, Imz-H<sup>4,5</sup>), 6,43 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3,0, 1H, Imz-H<sup>4,5</sup>). **MS** (ESI-/TOF, MeOH):  $m/z$  (%) 323,1086 (47) [M – Na]<sup>-</sup> (calc 323,1071), detectado en el espectro de **18**.

**4.5. Bibliografía**

- <sup>1</sup> M. Henrion, V. Ritleng, M. J. Chetcuti, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1283-1302.
- <sup>2</sup> A. P. Prakasham, P. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *431*, 61-100.
- <sup>3</sup> C. E. Tucker, J. G. de Vries, *Top. Catal.* **2002**, *19*, 111-118.
- <sup>4</sup> S. Z. Tasker, E. A. Standley, T. F. Jamison, *Nature* **2014**, *509*, 299-309.
- <sup>5</sup> V. P. Ananikov, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1964-1971.
- <sup>6</sup> D. J. Nelson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2012-2027.
- <sup>7</sup> W. A. Herrmann, G. Gerstberger, M. Spiegler, *Organometallics* **1997**, *16*, 2209-2212.
- <sup>8</sup> a) D. S. Clyne, J. Jin, E. Genest, J. C. Gallucci, T. V. RajanBabu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1125-1128. b) L. C. Silva, P. T. Gomes, L. F. Veiros, S. I. Pasco, M. T. Duarte, S. Namorado, J. R. Ascenso, A. R. Dias, *Organometallics* **2006**, *25*, 4391-4403. c) S. Sujith, E. K. Noh, B. Y. Lee, J. W. Han, *J Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2171-2176. d) D. Zhang, S. Zhou, Z. Li, Q. Wang, L. Weng, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12020-12030. e) S. Hameury, P. de Frémont, P.-A. R. Breuil, H. Olivier-Bourbigou, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4700-4710. f) M. N. Rao, M. Haridas, M. K. Gangwar, P. Rajakannu, A. Ch. Kalita, P. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 1604-1615. g) J. Berding, J. A. van Paridon, V. H. S. van Rixel, E. Bouwman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2450-2458. h) K. Matsubara, K. Ueno, Y. Shibata, *Organometallics* **2006**, *25*, 3422-3427.
- <sup>9</sup> A. V. Astakhov, O. V. Khazipov, E. S. Degtyareva, V. N. Khrustalev, V. M. Chernyshev, V. P. Ananikov, *Organometallics* **2015**, *34*, 5759-5766.
- <sup>10</sup> Ł. Banach, P. A. Guńka, D. Górka, M. Podlewska, J. Zachara, W. Buchowicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 5677-5686.
- <sup>11</sup> M. Rocquin, V. Ritleng, S. Barroso, A. M. Martins, M. J. Chetcuti, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *808*, 57-62.

- <sup>12</sup> W. Buchowicz, A. Koziol, L. B. Jerzykiewicz, T. Lis, S. Pasykiewicz, A. Pęcherzewska, A. Pietrzykowski, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *257*, 118-123.
- <sup>13</sup> C. D. Abernethy, A. H. Cowley, R. A. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 3-5.
- <sup>14</sup> A. R. Martin, Y. Makida, S. Meiries, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2013**, *32*, 6265-6270.
- <sup>15</sup> B. Landers, O. Navarro, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *380*, 350-353.
- <sup>16</sup> A. M. Oertel, V. Ritleng, M. J. Chetcuti, *Organometallics* **2012**, *31*, 2829-2840.
- <sup>17</sup> A. Włodarska, A. Koziol, M. Dranka, A. Gryff-Keller, P. Szczeciński, J. Jurkowski, A. Pietrzykowski, *Organometallics* **2015**, *34*, 577-581.
- <sup>18</sup> R. A. Kelly, N. M. Scott, S. Díez-González, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 3442-3447.
- <sup>19</sup> J. Yau, K. E. Hunt, L. McDougall, A. R. Kennedy, D. J. Nelson, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 2171-2178.
- <sup>20</sup> V. Ritleng, E. Brenner, M. J. Chetcuti, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 1646-1648.
- <sup>21</sup> J. Cooke, O. C. Lightbody, *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 88-91.
- <sup>22</sup> V. Ritleng, A. M. Oertel, M. J. Chetcuti, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8153-8160.
- <sup>23</sup> D. A. Malyshev, N. M. Scott, N. Marion, E. D. Stevens, V. P. Ananikov, I. P. Beletskaya, S. P. Nolan, *Organometallics* **2006**, *25*, 4462-4470.
- <sup>24</sup> K. W. Barnett, *J. Chem. Educ.* **1974**, *51*, 422-423.
- <sup>25</sup> *Organometallics*, 3rd ed. (Ed.: C. Elschenbroich), Wiley-VCH, **2006**.
- <sup>26</sup> W. Buchowicz, Ł. Banach, J. Conder, P. A. Guńka, D. Kubicki, P. Buchalski, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5847-5857.
- <sup>27</sup> W. Buchowicz, W. Wojtczak, A. Pietrzykowski, A. Lupa, L. B. Jerzykiewicz, A. Makal, K. Woźniak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 648-656.
- <sup>28</sup> V. Ritleng, C. Barth, E. Brenner, S. Milosevic, M. J. Chetcuti, *Organometallics* **2008**, *27*, 4223-4228.
- <sup>29</sup> Ł. Banach, P. A. Guńka, W. Buchowicz, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 8688-8692.
- <sup>30</sup> C. D. Abernethy, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, R. A. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2329-2330.
- <sup>31</sup> A. M. Oertel, V. Ritleng, L. Burr, M. J. Chetcuti, *Organometallics* **2011**, *30*, 6685-6691.
- <sup>32</sup> N. D. Clement, K. J. Cavell, L.-l. Ooi, *Organometallics* **2006**, *25*, 4155-4165.
- <sup>33</sup> J. Wu, J. W. Faller, N. Hazari, T. J. Schmeier, *Organometallics* **2012**, *31*, 806-809.
- <sup>34</sup> C. Fleckenstein, S. Roy, S. Leuthäuser, H. Plenio, *Chem. Commun.* **2007**, 2870-2872.
- <sup>35</sup> C. E. Czégéni, G. Papp, Á. Kathó, F. Joó, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, *340*, 1-8.
- <sup>36</sup> M. Yoshizawa, H. Ohno, *Ionics* **2002**, *8*, 267-271.
- <sup>37</sup> L. R. Moore, S. M. Cooks, M. S. Anderson, H.-J. Schanz, S. T. Griffin, R. D. Rogers, M. C. Kirk, K. H. Shaughnessy, *Organometallics* **2006**, *25*, 5151-5158.
- <sup>38</sup> M. Yoshida, Y. Katagiri, W.-B. Zhu, K. Shishido, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 4062-4066.
- <sup>39</sup> W. Zeng, E. Wang, R. Qiu, M. Sohail, S. Wu, F.-X. Chen, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *743*, 44-48.
- <sup>40</sup> *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry: Literature, Laboratory Techniques and Common Starting Materials* (Eds.: W. A. Herrmann, A. Salzer), Georg Thieme Verlag, **1996**, p. 51.



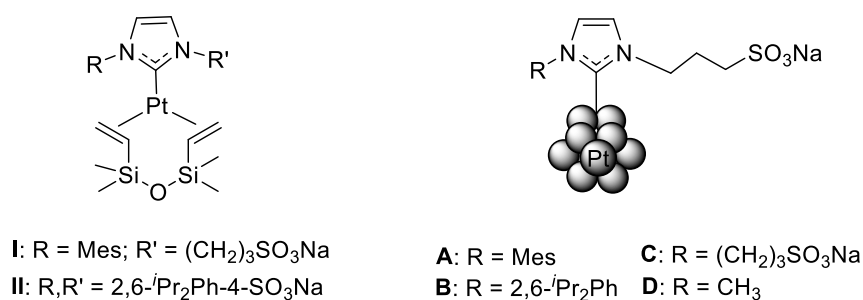
# Capítulo 5

## Resumen y conclusiones



## 5.1. Introducción y antecedentes

En las últimas décadas, el creciente interés por disponer de procesos más eficientes y respetuosos con el medioambiente ha llevado a los investigadores a explorar condiciones catalíticas cada vez más suaves y eficientes para la síntesis química.<sup>1,2</sup> En este sentido, la catálisis bifásica acuosa presenta ventajas interesantes con respecto a la catálisis en fase homogénea en disolventes orgánicos, ya que permite reducir considerablemente el volumen de disolventes orgánicos empleados y de residuos generados y facilita la separación de las especies activas y los productos, si se disuelven en fases diferentes.<sup>3-6</sup> Los ligandos carbeno *N*-heterocíclico (NHC) se encuentran entre los ligandos más prometedores para solubilizar complejos organometálicos en agua, gracias a su gran capacidad para formar enlaces robustos con los centros metálicos y a la relativa facilidad con que pueden modificarse, por ejemplo con grupos hidrofílicos como el sulfonato.<sup>7-13</sup> Este tipo de ligandos se empleó en nuestro grupo de investigación para sintetizar los primeros complejos (**I** y **II**) y nanopartículas (**A-D**) hidrosolubles Pt(0)-NHC (Figura 5.1.1), que mostraron una buena actividad en la hidrosililación de alquinos terminales<sup>14</sup> y en la hidrogenación de estireno en agua,<sup>15</sup> respectivamente, además de una alta estabilidad del enlace Pt-NHC en este disolvente.



**Figura 5.1.1.** Primeros complejos [Pt(0)( $\eta^2, \eta^2$ -1,6-dieno)(NHC)] (izda.) y NPs de Pt(0)-NHC (dcha.) hidrosolubles.

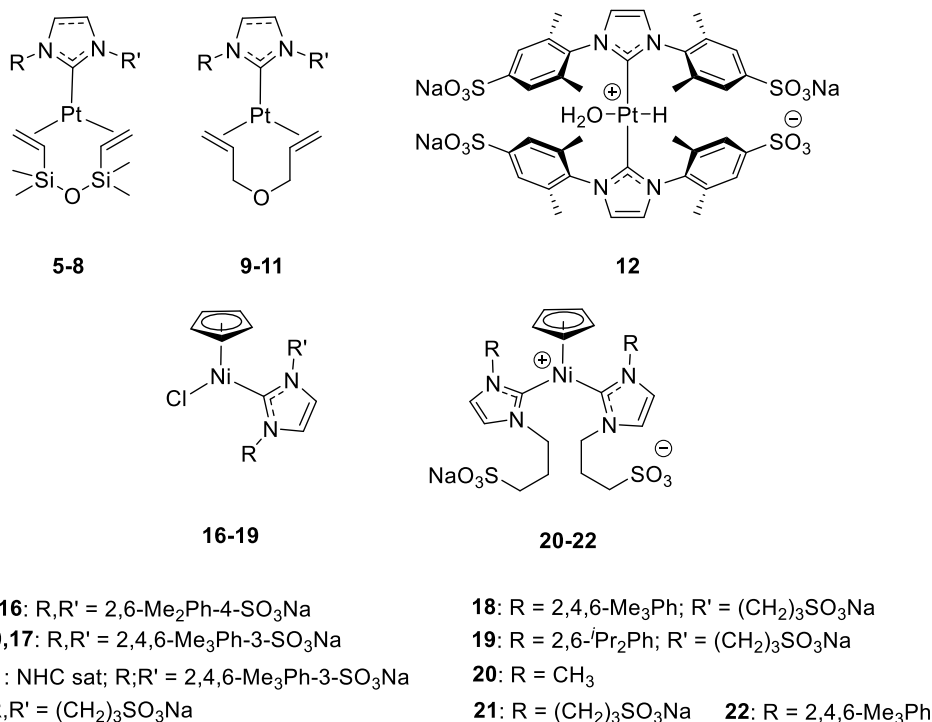
Por otro lado, en la actualidad, también existe una creciente preocupación por la disminución de los recursos naturales de Pd y Pt, que anima a buscar otros metales alternativos, más abundantes y baratos, que puedan llegar a ser una alternativa real en sus aplicaciones catalíticas. Entre los esfuerzos realizados,



destacan los numerosos ejemplos de compuestos Ni-NHC que se han preparado y aplicado en varias de esas reacciones.<sup>16-24</sup> Sin embargo, apenas se han publicado estudios sobre la estabilidad hidrolítica de las distintas familias descritas.<sup>25</sup>

Los antecedentes anteriores nos motivaron a profundizar en la reactividad de diversos complejos y NPs de Pt(0)-NHC en fase acuosa, prestando especial atención a su reciclado, y a estimar la estabilidad en agua del enlace Ni-NHC de nuevos compuestos hidrosolubles de níquel. En consecuencia, la memoria de la tesis doctoral presentada comprende los siguientes apartados:

- La síntesis de una nueva familia de compuestos  $[Pt(\eta^2,\eta^2\text{-dieno})(\text{NHC})]$ , para estudiar cómo influye la naturaleza de los sustituyentes de los NHCs en su comportamiento químico en agua y, en especial, en la reacción de hidrosililación de alquinos terminales y en su estabilidad en este medio.
- La aplicación de las NPs **A-D** en la hidrogenación de diversos sustratos aromáticos funcionalizados en agua, en condiciones suaves.
- La síntesis de complejos monociclopentadienilo NHC de Ni(II), para estimar su estabilidad en condiciones aeróbicas o en presencia de agua.

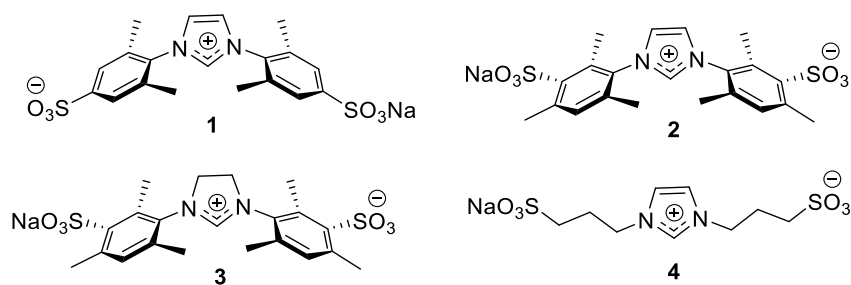


**Figura 5.1.2.** Familias de complejos preparadas en esta tesis doctoral.

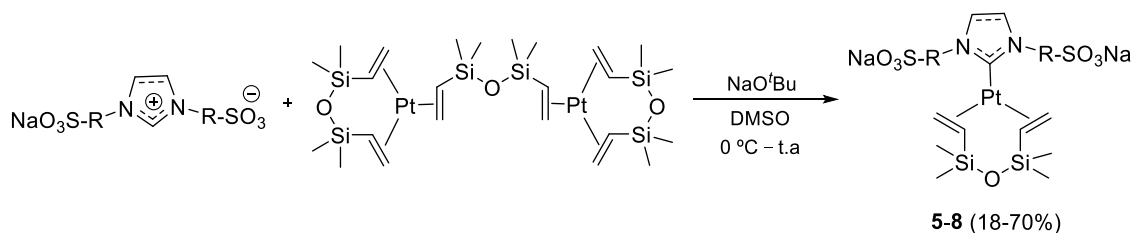
Las distintas familias de complejos de Pt(0) y Ni(II) que se han preparado se representan en la Figura 5.1.2.

## 5.2. Síntesis de complejos [Pt(0)( $\eta^2, \eta^2$ -1,6-diolefina)(NHC)] sulfonados y su comportamiento en agua (Capítulo 2)

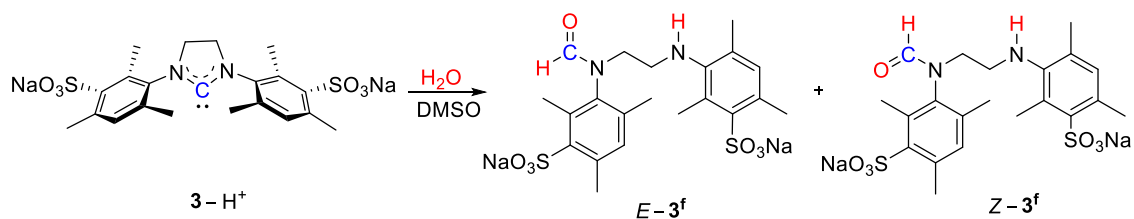
Los complejos [Pt(0)( $\eta^2, \eta^2$ -1,6-diolefina)(NHC)], donde el dieno es dtvms o AE, se han empleado eficientemente en la hidrosilación catalítica de alquinos, tanto en medio orgánico con los compuestos de Markó, como en medio acuoso con los compuestos **I** y **II** preparados anteriormente en el grupo.<sup>14,26,27</sup> La síntesis de estos derivados dtvms hidrosolubles se realizó adaptando los procedimientos descritos por Markó<sup>28</sup> a las condiciones habituales de nuestro laboratorio, lo que implicaba desprotonar la sal de imidazolio correspondiente con una base fuerte como NaO'Bu, en DMSO y en presencia del complejo de Karstedt.<sup>14</sup> Este procedimiento se ha empleado también en el presente trabajo con los ligandos **1-4** (Figura 5.2.1) para generar los nuevos compuestos [Pt(0)(dvtms)(NHC)] **5-8** en 2-3 h, con rendimientos del 18-70% (Esquema 5.2.1). El rendimiento más bajo corresponde al complejo **7**, que se forma junto con la formamida **3f**, que procede de la hidrólisis del carbeno libre (Esquema 5.2.2) y que sólo la cromatografía de filtración en gel en agua nos ha permitido separar del complejo deseado.



**Figura 5.2.1.** Sales de imidazolio empleadas en la síntesis de los complejos [Pt(0)( $\eta^2, \eta^2$ -1,6-diolefina)(NHC)].

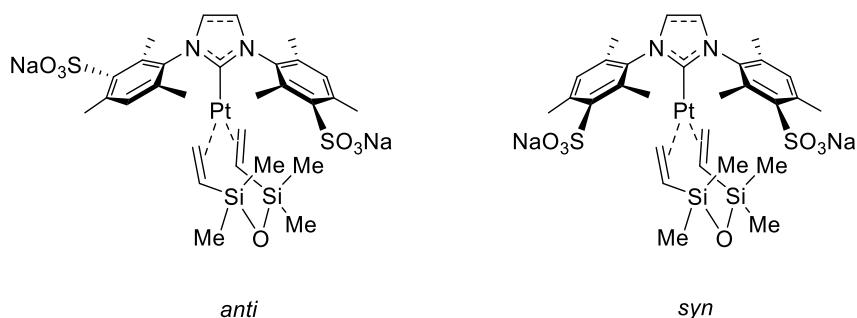


**Esquema 5.2.1.** Síntesis de los complejos [Pt(dvtms)(NHC)] sulfonados **5-8**.



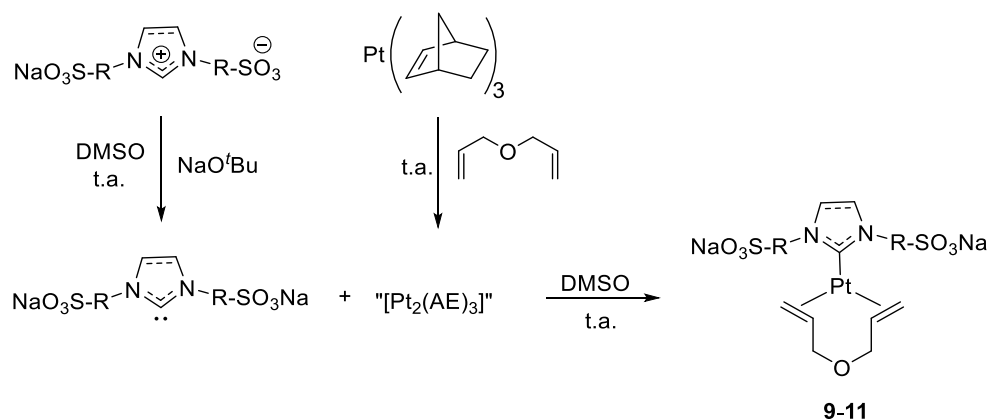
**Esquema 5.2.2.** Formación de la formamida  $3^f$  por hidrólisis del NHC derivado de la sal **3**.

Todos los complejos dvtms se han caracterizado por análisis elemental, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{195}\text{Pt}$  y por MS. Los espectros de  $^1\text{H}$  en disolución corroboran el modo de coordinación  $\eta^2, \eta^2$  del ligando quelato, la ausencia de un intercambio rápido silla-silla y la rigidez del metalacilo formado, al observarse dos resonancias distintas para los protones de los fragmentos Si-Me. Además, la presencia de un único juego de señales para los complejos **5** y **8** indica la ausencia de una barrera de rotación alrededor del enlace Pt-NHC. Por otro lado, los espectros de los complejos **6** y **7** reflejan claramente la presencia de 2 conformeros (*anti* y *syn*; Figura 5.2.2).



**Figura 5.2.2.** Conformeros *anti* y *syn* de los complejos **6** y **7**.

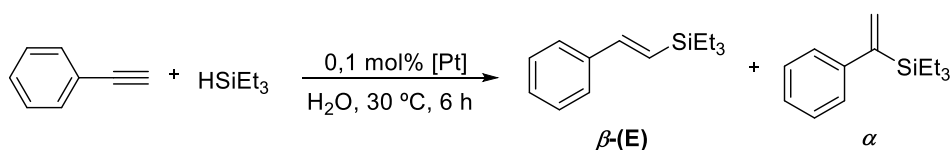
La segunda familia de compuestos de Pt(0) hidrosolubles,  $[\text{Pt}(0)(\text{AE})(\text{NHC})]$  **9-11**, se preparó siguiendo otro procedimiento desarrollado en nuestro grupo que implica, por una parte, la formación del NHC libre y, por otra, su adición sobre una disolución del precursor metálico  $[\text{Pt}_2(\text{AE})_3]$  preformado (Esquema 5.2.3). Estos complejos son mucho menos estables en disolución y en estado sólido que sus análogos con dvtms, lo que ha provocado la descomposición parcial del complejo **9** durante su purificación y que **10** y **11** no pudieran aislarse puros.



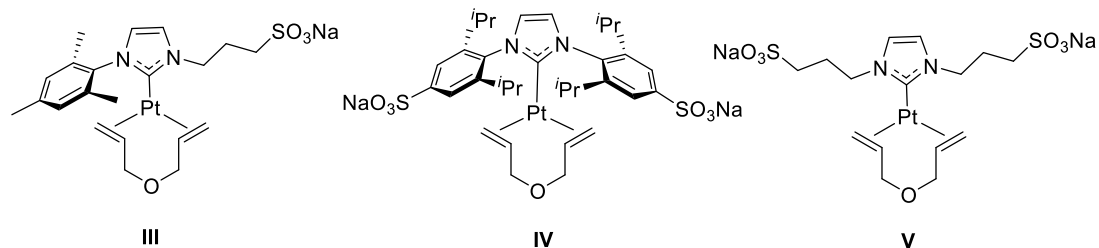
**Esquema 5.2.3.** Síntesis de los derivados  $[\text{Pt}(\text{AE})(\text{NHC})]$  **9-11**.

Los espectros de RMN de esta familia también muestran la coordinación del ligando AE en modo quelato y una mayor flexibilidad de este dieno con respecto al dtvms más voluminoso, ya que apenas se ha podido detectar la presencia de conformeros para los compuestos **10** y **11**.

Los compuestos **5-9** se han aplicado como precatalizadores en la hidrosililación de alquinos terminales en agua y se ha comparado su actividad con la de los análogos **I-V** (Figuras 5.1.1 y 5.2.3).<sup>29,30</sup> Todos los nuevos compuestos muestran actividades menores que **I** y **II** y regioselectividades similares hacia el isómero  $\beta$ -(*E*) (77-81%) en la reacción del fenilacetileno (Esquema 5.2.4).<sup>14,29</sup> Los mejores resultados de actividad se obtienen con los compuestos **I** y **III**, probablemente como consecuencia de que el grupo  $\text{SO}_3^-$  solvatado puede situarse lejos del centro metálico, mientras el grupo arilo ejerce una protección estérica y proporciona una lipofilia suficientes sobre él, favoreciendo la aproximación del sustrato. Por otro lado, la solvatación del sulfonato en los anillos arilo puede generar un entorno hidrofílico alrededor del metal, que interferiría con la reacción y amortiguaría los efectos estructurales de los distintos ligandos. Esto justificaría el comportamiento tan similar observado para los catalizadores **5-7**, **9** y **IV** (Figura 5.2.3).

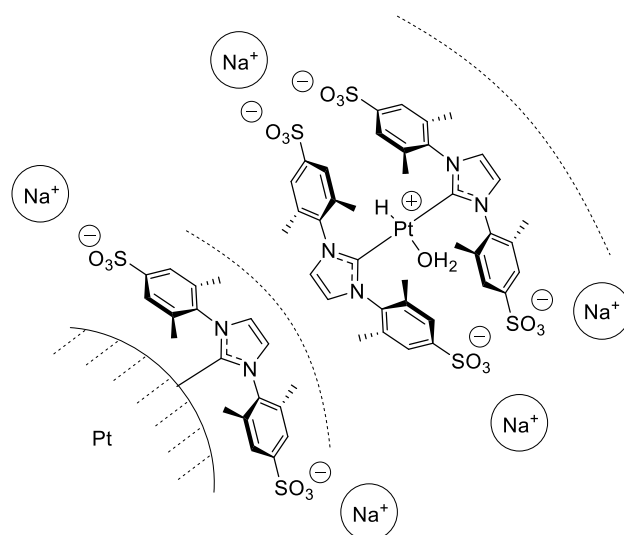


**Esquema 5.2.4.** Reacción de hidrosililación de fenilacetileno con trietilsilano en agua.



**Figura 5.2.3.** Estructuras de otros derivados AE preparados en el grupo y estudiados en hidrosililación de alquinos.

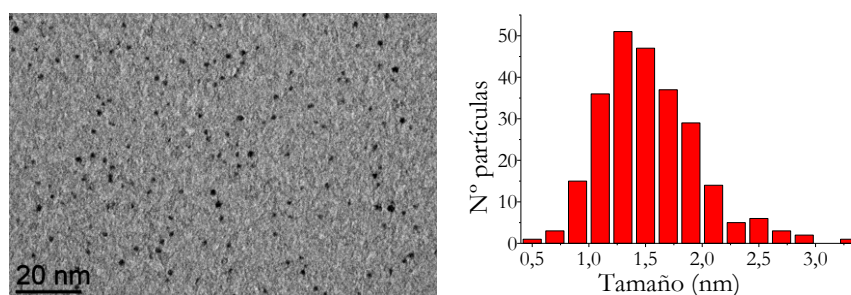
Recientemente, nuestro grupo de investigación ha demostrado que los complejos  $[\text{Pt}(0)(\eta^2, \eta^2\text{-AE})(\text{NHC})]$  **III-V** pueden producir NPs de  $\text{Pt}(0)$  por tratamiento térmico o a t.a. por reducción con  $\text{H}_2$  o  $\text{CO}$ .<sup>15,30</sup> En este proceso, los precursores evolucionan primero a intermedios, entre los que se han identificado especies bis(NHC).<sup>15,30</sup> Este comportamiento nos animó a estudiar la estabilidad de algunos de los complejos dieno preparados, calentando sus disoluciones en DMSO o  $\text{H}_2\text{O}$ , en ausencia y en presencia de  $\text{H}_2$  para promover la hidrogenación del dieno y su eliminación. Las disoluciones del complejo **5** en  $\text{DMSO-}d_6$  demostraron ser inertes a la temperatura, pero reactivas en agua a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  para generar principalmente un nanoobjeto formado por NPs y el complejo biscarbano de platino(II) **12** (Figura 5.2.4), tanto en presencia como en ausencia de  $\text{H}_2$ .



**Figura 5.2.4.** Estructura del nanoobjeto **12**/NPs.

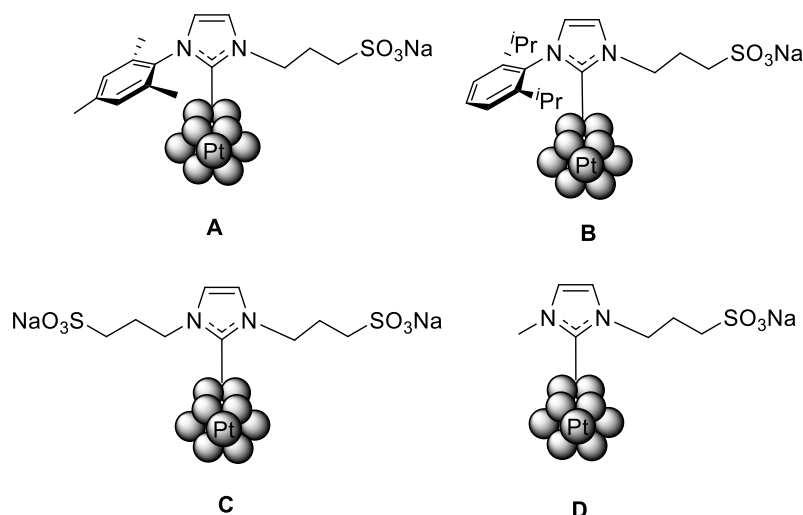
La presencia de las NPs se ha confirmado mediante análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM), donde se han observado partículas de  $1,4 \pm 0,4$

nm de tamaño, con una distribución de tamaños homogénea (Figura 5.2.5). El complejo **12** persiste en el producto tras >50 h de diálisis, mostrando resonancias estrechas y bien definidas por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , que sugieren que el biscarbena forma parte de la segunda esfera de coordinación de las NPs (Figura 5.2.4). El compuesto **12**, además, presenta un hidruro directamente coordinado a Pt que resuena a  $-27,18$  ppm, un desplazamiento similar al observado para otros compuestos hidruro NHC de platino(II) descritos en la bibliografía.<sup>31</sup>



**Figura 5.2.5.** Imagen de TEM (izda.) e histograma de distribución de tamaños (dcha.) de las NPs de Pt estabilizadas por el biscarbena **12**.

### 5.3. Hidrogenación de sustratos aromáticos con nanopartículas Pt-NHC hidrosolubles (Capítulo 3)



**Figura 5.3.1.** NPs Pt-NHC hidrosolubles estudiadas.

Las NPs de Pt(0) **A-D** (Figura 5.3.1), previamente preparadas en nuestro grupo,<sup>15,30</sup> se han empleado en la hidrogenación en agua y a  $30$  °C de sustratos aromáticos como el fenilacetileno, el nitrobenzeno, el benzaldehído y la



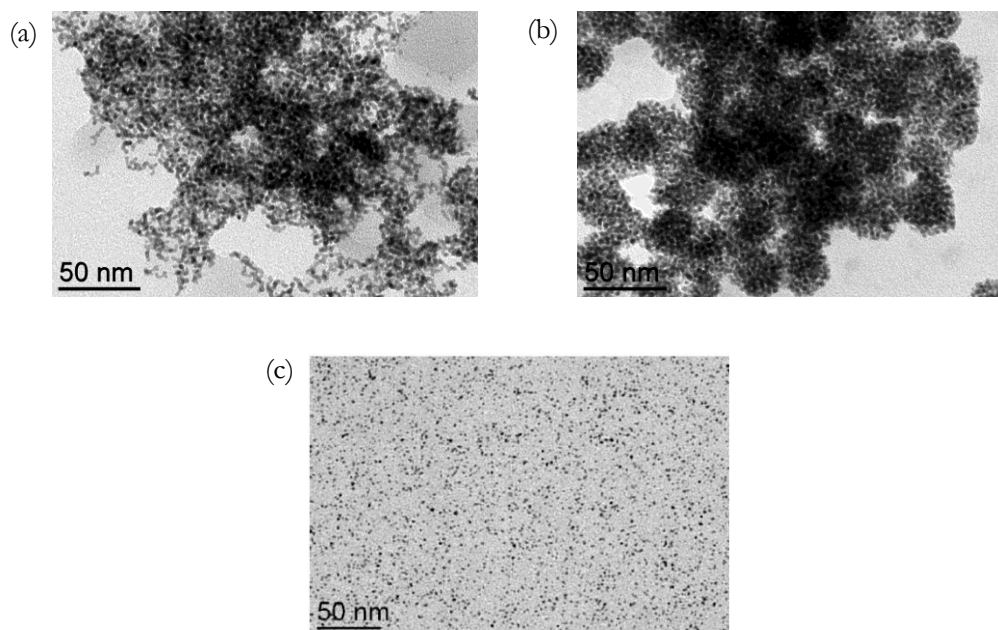
Ninguna de las condiciones ensayadas en la hidrogenación de la acetofenona nos ha permitido alcanzar conversiones completas del sustrato con ninguna de las cuatro NPs. En este proceso, han precipitado grandes cantidades de sólido negro (Pt(0)) y se han obtenido resultados muy poco reproducibles, lo que se ha atribuido a la desactivación de los catalizadores en presencia del sustrato o del alcohol formado. En cualquier caso, siempre se ha formado el 1-feniletanol como producto mayoritario (80-95%).

Las NPs **A-D** han demostrado ser activas en la hidrogenación casi cuantitativa de nitrobenceno (95-99%) para dar anilina con una selectividad del 95-99%, durante 11 ciclos totales. En las condiciones empleadas (3,0 bar H<sub>2</sub>, 3 h, 30 °C), también se han podido detectar, incluso desde el primer ciclo, otras especies como nitrosobenceno, compuestos azo y ciclohexilamina.

También se ha evaluado la selectividad de la hidrogenación del grupo nitro en presencia de otros grupos reducibles como los enlaces C=C (3-nitroestireno) y C=O (3-nitrobenzaldehído). Ninguno de estos sustratos se convierte completamente en los productos esperados en las condiciones ensayadas (1,0 y 3,0 bar H<sub>2</sub>, respectivamente). Las NPs utilizadas en estos ensayos, **A** y **B**, además, muestran la misma selectividad en cada reacción, conduciendo ambas a la formación mayoritaria del 3-etilnitrobenceno y del 3-aminobenzaldehído. Por tanto, ninguna de las dos NPs es suficientemente selectiva para hidrogenar el grupo nitro en presencia del enlace C=C exocíclico, pero sí en presencia del grupo formilo.

Las NPs recuperadas al finalizar los 11 ciclos de la hidrogenación de fenilacetileno, benzaldehído, acetofenona y nitrobenceno muestran un tamaño que es, al menos, el doble del inicial, como indican los análisis de TEM (Figura 5.3.2). Esto se ha atribuido al proceso de maduración de Ostwald y al descenso de estabilidad que ocurriría por la pérdida de ligandos NHC, que posiblemente acompaña al envejecimiento de las NPs con su uso catalítico. Por su parte, las NPs **A** empleadas en un solo ciclo de la hidrogenación de 3-nitroestireno y 3-nitrobenzaldehído sólo aumentan ligeramente de tamaño tras la reacción, como era de esperar por su menor uso.





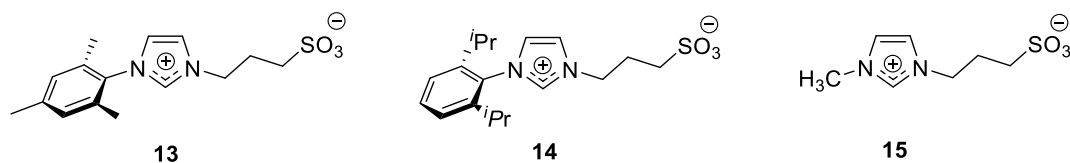
**Figura 5.3.2.** Imágenes de TEM de las NPs **A** (a) tras su uso en 11 ciclos de la hidrogenación de fenilacetileno, (b) tras su uso en 11 ciclos de la hidrogenación de nitrobenceno, (c) antes de la catálisis.

Finalmente, también se ha evaluado la pérdida de Pt desde las NPs **A** hacia las fases orgánicas de cada reacción. En la hidrogenación de fenilacetileno y de benzaldehído, apenas se pierde un 0,03%, mientras que se alcanza un lixiviado de 0,29% en la reacción de nitrobenceno. En cualquier caso, estos resultados implican que las pérdidas de Pt son muy pequeñas considerando que, en las 3 reacciones, las NPs se han usado y recuperado 11 veces.

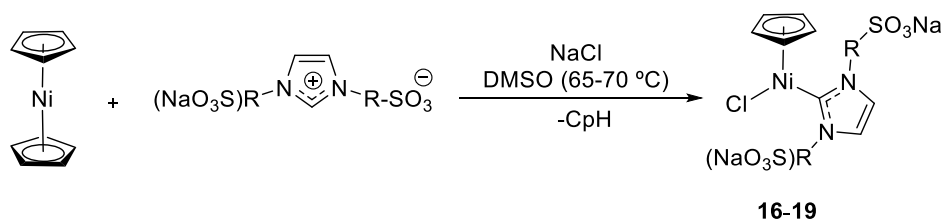
#### 5.4. Síntesis de complejos $[\text{NiCl}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})]$ y $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})_2]$ hidrosolubles (Capítulo 4)

Los complejos monocarbenos **16-19** de níquel(II) se han preparado modificando los procedimientos descritos por Chetcuti y Nolan,<sup>32,33</sup> es decir, desprotonando las sales de imidazolio correspondientes (**1**, **2**, **13** y **14**; Figuras 5.2.1 y 5.4.1) con exceso de  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})_2]$  en DMSO a 65-70 °C, y en presencia de un exceso de NaCl, que actúa como fuente de cloruros (Esquema 5.4.1). Los complejos **18** y **19** se obtienen mezclados con pequeñas proporciones de las correspondientes sales de partida, de biscarbenos  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})_2]$  (**22** ó **23**; Figura 5.4.2) e, incluso, de ureas (**26**; ver Figura 5.4.5). Por el contrario, este procedimiento conduce a la

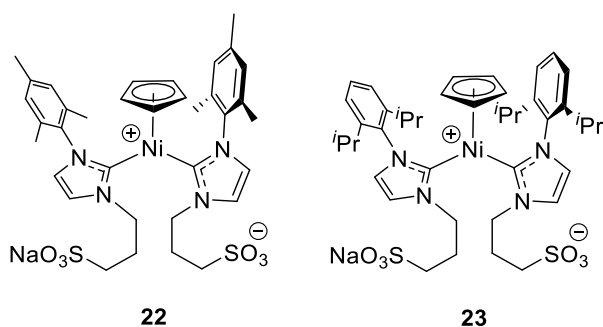
formación única de los biscarbenos **20** y **21** (Figura 5.4.3) a partir de las sales **15** (Figura 5.4.1) y **4** (Figura 5.2.1), respectivamente.



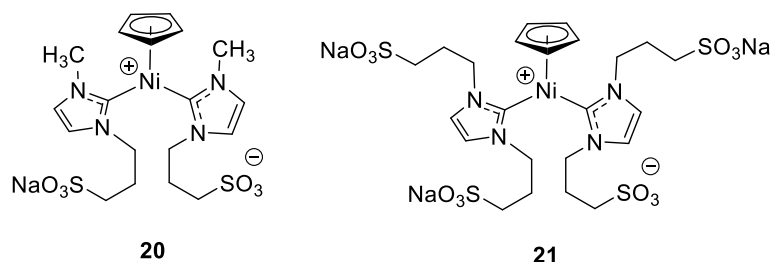
**Figura 5.4.1.** Ligandos NHC asimétricos empleados en la síntesis de complejos  $[\text{NiCl}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})]$  (**13**, **14**) ó  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})_2]$  (**15**).



**Esquema 5.4.1.** Síntesis de los complejos  $[\text{NiCl}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})]$  **16-19** sulfonados.



**Figura 5.4.2.** Estructuras propuestas de los compuestos biscarbeno **22** y **23**.



**Figura 5.4.3.** Estructuras propuestas de los compuestos biscarbeno **20** y **21**.

En la caracterización por RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de estos compuestos, los protones del ligando  $\eta^5\text{-Cp}$  se muestran a diferentes desplazamientos, dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes del ligando NHC y de la presencia de uno o dos

de estos ligandos en el complejo:  $\delta \sim 4,6$  para los monocarbenos **16-19**,  $\sim 5,5$  para los biscarbenos **20** y **21** e intermedio ( $\sim 5,2$ ) para los biscarbenos **22** y **23**, que presentan ligandos NHC asimétricos con sustituyentes arilo y alquilsulfonado. Los espectros de **17** además muestran la presencia de rotámeros (Figura 5.4.4), como consecuencia de la asimetría longitudinal del ligando.

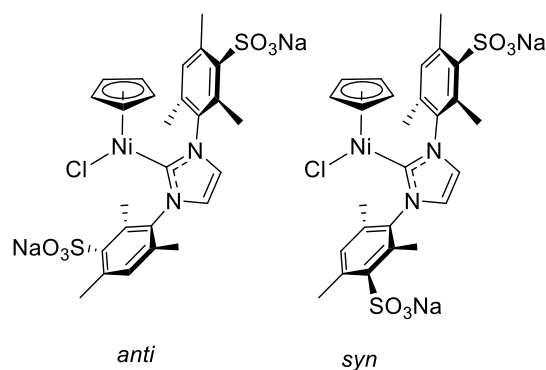
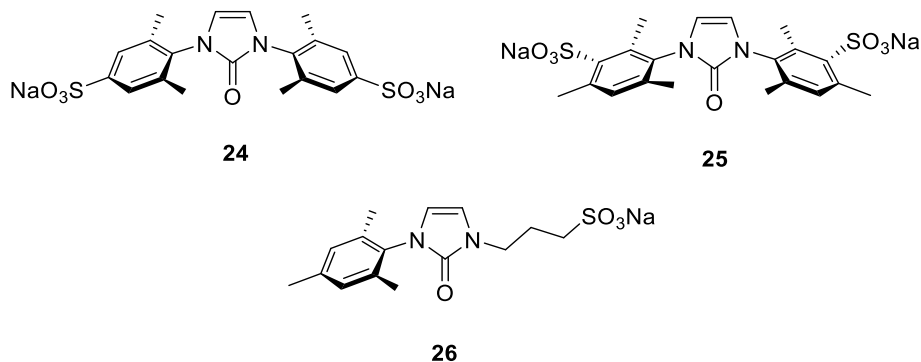


Figura 5.4.4. Confórmeros *anti* y *syn* para el complejo **17**.

Los compuestos biscarbeno **20** y **21** muestran una estabilidad muy alta, tanto en estado sólido al aire como en disolución acuosa en atmósfera inerte, lo que contrasta notablemente con la escasa estabilidad mostrada por los monocarbenos **16-19**. Los complejos convencionales (no sulfonados)  $[\text{NiCl}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})]$  ó  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})(\text{NHC}')]]$  se han descrito como estables en estado sólido frente al oxígeno y la humedad.<sup>33,34</sup> Mientras **20** y **21** se descomponen un 5-8% en  $\text{DMSO-}d_6$  húmedo, se puede observar un incremento de 11-16% en el estudio de los derivados **16-19**. Además, los monocarbenos se hidrolizan totalmente en  $\text{D}_2\text{O}$  en  $\leq 2$  semanas, mientras que **20** y **21** sólo producen un  $\approx 5\%$ , como máximo, de sal de imidazolio tras 2 y 4 meses.

También se observan diferencias interesantes de comportamiento tras dejar los sólidos al aire y volver a analizarlos por RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{DMSO-}d_6$ . Al cabo de 3 semanas, el complejo **16** se descompone totalmente para dar una mezcla de sal **1** y urea **24** ( $\sim 62/38$ ), mientras que aún se observa un 64% de **17** en presencia de la sal **2** y de la urea **25** (16%; Figura 5.4.5). La formación de urea ( $\sim 7-10\%$ , **26**; Figura 5.4.5) también ocurre a partir del complejo **18**, mientras el biscarbeno **22** (9-12%) parece

inalterado. La formación de las ureas se ha atribuido a la presencia de  $O_2$  porque, en su ausencia y aun con humedad, no se detectan. Por el contrario, aún se observa un 90% del biscalbano **20** tras el mismo tiempo de exposición al aire, siendo la sal de imidazolio la única otra especie presente en la muestra.



**Figura 5.4.5.** Imidazolonas (o ureas) observadas en los estudios de estabilidad de los complejos **16**, **17** y **18** expuestos al aire.

Estos resultados justifican que sólo los biscalbenos **20** y **21**, aunque higroscópicos, se hayan podido purificar completamente, al aire, por cromatografía de filtración en gel y que sea necesario conservar todos los compuestos en atmósfera inerte y en frío para evitar su descomposición.

## 5.5. Conclusiones

El trabajo presentado comprende la síntesis de diversas familias de especies organometálicas hidrosolubles de los metales del grupo 10, en concreto, de platino y níquel. La investigación se ha centrado en tres áreas principalmente: la síntesis de compuestos del tipo  $[Pt(\eta^2, \eta^2\text{-diolefina})(NHC)]$  para estudiar su estabilidad y comportamiento en agua; la expansión del alcance de la hidrogenación de sustratos aromáticos con NPs Pt-NHC hidrosolubles y por último, la exploración de la síntesis de complejos Ni(II)-NHC sulfonados resistentes a la hidrólisis.

En concreto, los aspectos más relevantes que se pueden destacar del trabajo realizado son los siguientes:

- Los compuestos  $[Pt(dvtms)(NHC)]$  son considerablemente más estables que sus análogos AE, tanto en estado sólido como en disolución, debido al

carácter aceptor  $\pi$  más fuerte del dvtms y a la mayor rigidez del metalacido que forma.

- La presencia de trazas de humedad condiciona la hidrólisis del carbeno saturado con apertura de anillo en la síntesis del complejo  $[\text{Pt}(\text{dvtms})(\text{SIMesSO}_3\text{Na})]$ , lo que ha dificultado su purificación.
- La sustitución del dieno dvtms por AE en estos complejos sulfonados no ofrece ventajas en cuanto a la actividad catalítica en la hidrosililación de alquinos terminales en agua. Sin embargo, la localización del grupo sulfonato en los sustituyentes del ligando NHC sí parece relevante. Los compuestos más activos presentan un grupo alquilo sulfonado que puede alejarse del centro metálico al solvotarse, mientras que todos los derivados diarilsulfonados muestran un comportamiento inferior por tener el grupo iónico hidratado cerca del metal.
- El complejo  $[\text{Pt}(\text{dvtms})(\text{IXylSO}_3\text{Na})]$  ha demostrado ser inerte en DMSO, pero reactivo en agua a alta temperatura para formar principalmente un nanoobjeto que tiene NPs y el biscarbeno  $[\text{Na}_3[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{H}(\text{IXylSO}_3)_2]]$  **12**, cuyo enlace Pt-H se forma tanto en ausencia como en presencia de  $\text{H}_2$ . El biscarbeno forma parte de la segunda esfera de coordinación del Pt de las NPs.
- Las NPs **A-D** son muy activas en la hidrogenación de fenilacetileno, nitrobenzono y benzaldehído. En general, se pueden reciclar 10 veces sin pérdida de actividad catalítica, lo que muestra la gran robustez de estos sistemas. La superficie de las NPs se activa por interacción con  $\text{H}_2$ , generando las especies hidruro responsables de la actividad. Además, las NPs **A** y **B** pueden reducir selectivamente el grupo nitro en presencia de un grupo formilo, pero no en presencia de un grupo vinilo.
- En general, las NPs empleadas en cada reacción aumentan de tamaño al final del estudio, según muestran los estudios por TEM. Este

envejecimiento debe atribuirse a la maduración de Ostwald, concurrente con cierto descenso de estabilidad promovido por la pérdida de ligandos NHC. Además, los análisis de platino realizados sobre las fases orgánicas han revelado que virtualmente no se han producido procesos de lixiviado irreversibles de platino hacia las mezclas de reacción.

- La presencia de uno o dos sustituyentes arilo voluminosos en los ligandos NHC favorece la formación de complejos  $[\text{NiCl}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})]$ , mientras que los ligandos NHC sustituidos con dos grupos alquilo producen solamente biscarbenos  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})_2]$ .
- Los complejos biscarbeno  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})_2]$  son muy estables en estado sólido al aire y en disolución acuosa en atmósfera inerte. La estabilidad de los derivados monociclopentadienilo de níquel disminuye en el sentido: biscarbenos (N,N'-dialquilo) >>> monocarbenos (N,N'-diarilo) > monocarbenos (N-arilo, N'-alquilo), pudiéndose observar cantidades significativas de urea en la descomposición de los compuestos monocarbeno **16-18** en condiciones aeróbicas. La escasa resistencia de los monocarbenos  $[\text{NiCl}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NHC})]$  en estas condiciones hace que sean inadecuados para aplicaciones catalíticas en fase acuosa.

## 5.6. Bibliografía

- <sup>1</sup> *Advances in Organometallic Chemistry and Catalysis: The Silver/Gold Jubilee International Conference on Organometallic Chemistry Celebratory Book* (Ed.: A.J. L. Pombeiro), Wiley, **2014**.
- <sup>2</sup> *Homogeneous Catalysis. Understanding the Art* (Ed.: P. W. N. M. van Leeuwen), Kluwer Academic Publishers, **2004**.
- <sup>3</sup> *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, 2nd ed. (Ed.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, **2004**.
- <sup>4</sup> *Catalysis from A to Z: A Concise Encyclopedia*, 4th ed. (Ed.: B. Cornils, W. A. Herrmann, C-H. Wong, H.-W. Zanthoff), Wiley-VCH, **2013**.
- <sup>5</sup> F. Joó in *Aqueous Organometallic Catalysis*, Kluwer Academic Publishers, **2002**.
- <sup>6</sup> *Green Solvents: Reactions in Water* (Ed.: P. T. Anastas, C.-J. Li), Wiley-VCH, **2013**.
- <sup>7</sup> L. R. Moore, S. M. Cooks, M. S. Anderson, H.-J. Schanz, S. T. Griffin, R. D. Rogers, M. C. Kirk, K. H. Shaughnessy, *Organometallics* **2006**, *25*, 5151-5158.
- <sup>8</sup> M. Yoshizawa, H. Ohno, *Ionics* **2002**, *8*, 267-271.
- <sup>9</sup> M. Yoshida, Y. Katagiri, W.-B. Zhu, K. Shishido, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 4062-4066.
- <sup>10</sup> C. Fleckenstein, S. Roy, S. Leuthäuser, H. Plenio, *Chem. Commun.* **2007**, 2870-2872.
- <sup>11</sup> S. Roy, H. Plenio, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1014-1022.

- <sup>12</sup> C. E. Czégéni, G. Papp, Á. Kathó, F. Joó, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, *340*, 1-8.
- <sup>13</sup> M. Bierenstiel, E. D. Cross, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 574-590.
- <sup>14</sup> G. F. Silbestri, J. C. Flores, E. de Jesús, *Organometallics* **2012**, *31*, 3355-3360.
- <sup>15</sup> E. A. Baquero, S. Tricard, J. C. Flores, E. de Jesús, B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13220-13224.
- <sup>16</sup> A. P. Prakasham, P. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *431*, 61-100.
- <sup>17</sup> D. J. Nelson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2012-2027.
- <sup>18</sup> K. Inamoto, J.-i. Kuroda, K. Hiroya, Y. Noda, M. Watanabe, T. Sakamoto, *Organometallics* **2006**, *25*, 3095-3098.
- <sup>19</sup> K. Inamoto, J.-i. Kuroda, E. Kwon, K. Hiroya, T. Doi, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 389-396.
- <sup>20</sup> J.-i. Kuroda, K. Inamoto, K. Hiroya, T. Doi, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 2251-2261.
- <sup>21</sup> Z. Xi, X. Zhang, W. Chen, S. Fu, D. Wang, *Organometallics* **2007**, *26*, 6636-6642.
- <sup>22</sup> Z. Xi, B. Liu, W. Chen, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3954-3957.
- <sup>23</sup> K. Matsubara, K. Ueno, Y. Shibata, *Organometallics* **2006**, *25*, 3422-3427.
- <sup>24</sup> Z. Xi, Y. Zhou, W. Chen, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8497-8501.
- <sup>25</sup> A. V. Astakhov, O. V. Khazipov, E. S. Degtyareva, V. N. Khrustalev, V. M. Chernyshev, V. P. Ananikov, *Organometallics* **2015**, *34*, 5759-5766.
- <sup>26</sup> G. Berthon-Gelloz, J.-M. Schumers, G. De Bo, I. E. Markó, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4190-4197.
- <sup>27</sup> G. De Bo, G. Berthon-Gelloz, B. Tinant, I. E. Markó, *Organometallics* **2006**, *25*, 1881-1890.
- <sup>28</sup> G. Berthon-Gelloz, O. Buisine, J.-F. Brière, G. Michaud, S. Stérin, G. Mignani, B. Tinant, J.-P. Declercq, D. Chapon, I. E. Markó, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6156-6168.
- <sup>29</sup> A. M. Ruiz-Varilla, E. A. Baquero, G. F. Silbestri, C. González-Arellano, E. de Jesús, J. C. Flores, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18360-18369.
- <sup>30</sup> E. A. Baquero, S. Tricard, Y. Coppel, J. C. Flores, B. Chaudret, E. de Jesús, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 4093-4104.
- <sup>31</sup> O. Rivada-Wheelaghan, M. Roselló-Merino, M. A. Ortuño, P. Vidossich, E. Gutiérrez-Puebla, A. Lledós, S. Conejero, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4257-4268.
- <sup>32</sup> A. M. Oertel, V. Ritleng, M. J. Chetcuti, *Organometallics* **2012**, *31*, 2829-2840.
- <sup>33</sup> R. A. Kelly, N. M. Scott, S. Díez-González, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 3442-3447.
- <sup>34</sup> A. M. Oertel, V. Ritleng, L. Burr, M. J. Chetcuti, *Organometallics* **2011**, *30*, 6685-6691.





