



Universitat Autònoma
de Barcelona

Nanopartícules de oro y de iridio y su aplicación en catálisis

LYNAY SANTACRUZ GUTIÉRREZ

Tesi doctoral

Estudis de doctorat en Química

**Directors: Dra. Adelina Vallribera Massó
Dr. Alexandr Shafir**

**Departament de Química
Facultat de Ciències
2013**



Nanopartículas de oro y de iridio y su aplicación en catálisis

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Química por:

Lynay Santacruz Gutiérrez

Revisada por los directores:

Dra. Adelina Vallribera Massó

Dr. Alexandr Shafir

Cerdanyola del Vallès, junio de 2013

*Dedicada a mis padres, mi sobrino
y a la memoria de mi hermano*

TABLA DE CONTENIDO

1.1 Catálisis: aspectos generales	1
1.1.2. Catálisis homogénea	5
1.1.3. Catálisis heterogénea	6
1.2.2 Catálisis con nanopartículas	10
1.3 Nanopartículas metálicas	12
1.3.1. Conceptos generales	12
1.3.2. Síntesis de nanopartículas metálicas	14
1.3.3. Técnicas de caracterización	16
2. OBJETIVOS	31
3.RESULTADOS: NANOPARTÍCULAS DE ORO COMO SOPORTE DEL ORGANOCATALIZADOR CINCONINA Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN ENANTIOSELECTIVA DE α -AMINACIÓN DE β -CETOESTERES	33
3.1. Introducción: aspectos generales de la organocatálisis	33
3.2. Nanopartículas de oro como soporte de organocatalizadores en la reacción asimétrica de α-aminación de β-cetoesteres	37
3.2.1. Obtención de las nanopartículas de Oro (Brust-Schiffrin)	37
3.2.2. Obtención del tiol derivado de la cinconina 11-(9-mercaptononiltio)-10,11-dihidrocinconina 8.	38
3.2.3. Obtención del organocatalizador soportado sobre la superficie de nanopartículas de oro.....	39
4. RESULTADOS: NANOPARTÍCULAS DE IRIDIO SOPORTADAS.....	49
4.1. Introducción	49
4.1.1. Generalidades.....	49
4.1.2. Nanopartículas de iridio. Precedentes sintéticos	49
4.2.1. Preparación del material híbrido orgánico-inorgánico, 13	52
4.2.2. Obtención de nanopartículas de iridio	55
5. RESULTADOS: NANOPARTÍCULAS DE IRIDIO COMO CATALIZADORES DE REACCIONES DE OXIDACIÓN DE ALCOHOLES.....	73
5.1. Introducción. Oxidación de alcoholes: métodos generales e importancia	73
5.2. Nanopartículas de iridio como catalizadores en reacciones de oxidación de alcoholes bencílicos . 77	
5.2.1. Nanopartículas de iridio 17 Ir/material híbrido como catalizadores en reacciones de oxidación de alcoholes tipo bencílico	78
5.2.2. Nanopartículas de iridio 18 Ir/SiO ₂ como catalizadores en reacciones de oxidación de alcoholes tipo bencílico	87
5.2.3. Nanopartículas de iridio 19 Ir/difenil éter como catalizadores en reacciones de oxidación de alcoholes tipo bencílico	88
7. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL.....	101
7.1. Preparación de las nanopartículas de oro como soporte organocatalizador cinconina y su aplicación en la reacción catalítica de adición enantioselectiva de α-aminación de β-cetoesteres. ...	103
7.1.1 Preparación del tiol derivado de la cinconina 11-(9-mercaptononiltio)-10,11-dihidrocinconina 8	103

7.1.2 Preparación de nanopartículas de oro (nanopartículas de Brust-Schiffrin), 6.....	103
7.1.3. Obtención del organocatalizador soportado sobre la superficie de nanopartículas de oro, 9...	104
7.1.4. Ensayos catalíticos con las nanopartículas 9 obtenidas como soporte de un organocatalizador	104
7.2. Obtención de nanopartículas de iridio	106
7.2.1. Preparación del material híbrido orgánico-inorgánico, 13.....	106
7.2.2. Obtención de nanopartículas de iridio(0) soportadas	108
7.3. Nanopartículas de iridio(0) como catalizadores en reacciones de oxidación de alcoholes	109
7.3.1. Nanopartículas de Ir/material híbrido 17 como catalizador en reacciones de oxidación de alcoholes bencílicos	110
7.3.2. Nanopartículas de iridio Ir/SiO ₂ 18 como catalizador en reacciones de oxidación de alcoholes bencílicos	111
7.3.3. Nanopartículas de iridio Ir/difenil éter 19 como catalizadores en reacciones de oxidación de alcoholes bencílicos	112
8. COLECCIÓN DE ESPECTROS.....	113
Nanopartículas de oro (nanopartículas de Brust-Schiffrin), 6.	120

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación de una reacción catalítica [6].	1
Figura 2. Diagrama de energía potencial de una reacción catalítica [6].	2
Figura 3. Estructura del catalizador de Wilkinson.	6
Figura 4. Nanomateriales y multidisciplinariedad.	11
Figura 5. Estabilización de nanopartículas.	13
Figura 6. Difracción de rayos X incidente al interactuar con los planos atómicos de una muestra.	17
Figura 7. Compuesto tipo estrella A.	18
Figura 8. materiales catalíticos de Pd(0).	20
Figura 9. Estructura del estabilizante D.	22
Figura 10. Mecanismo de actuación de diferentes organocatalizadores.	34
Figura 11. Alcaloides de la quinona.	35
Figura 12. Puntos de anclaje para los derivados de la cinconina.	36
Figura 13. Imagen de TEM y el histograma de su distribución de tamaño, de las nanopartículas de oro reproduciendo el método de Brust.	38
Figura 14. Tiolderivado de la cinconina.	39
Figura 15. Imagen de TEM y el histograma de su distribución de tamaño, de las nanopartículas de oro obtenidas en la reacción de intercambio de ligando.	40
Figura 16. Cromatograma del producto racemico, 12.	42
Figura 15. Estructura de los tres catalizadores comparados.	44
Figura 18. Imagen de TEM de catalizador 19 recuperado por centrifugación.	46
Figura 19. Material híbrido orgánico-inorgánico, 13.	52
Figura 20. Cluster metal carbonilo de iridio $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ [25].	55
Figura 21. Espectro de IR del seguimiento en la obtención de 17 a 180 °C (24 horas).	56
Figura 22. Espectro de IR del producto, 17 a 210 °C.	56
Figura 23. Imágenes de TEM de las nanopartículas de Ir/material híbrido.	57
Figura 25. Imagen de TED de las nanopartículas de Ir/material híbrido.	58
Figura 26. Imagen de microanálisis elemental EDX de 17 (Ir/ material híbrido).	59
Figura 27. Espectro de RMN en estado sólido de ^{13}C de las nanopartículas Ir/material híbrido.	60
Figura 28. Comparación difractograma XRD del material híbrido ,13 y las nanopartículas de Ir/material híbrido.	61
Figura 29. Imagen de TEM de las nanopartículas Ir/material híbrido después de cuatro meses de su preparación.	62
Figura 30. Espectro de IR de las nanopartículas de Ir/SiO ₂ .	63
Figura 31. Imagen de TEM de las nanopartículas de Ir/SiO ₂ .	63
Figura 32. Espectro de IR de las nanopartículas de Ir/difenil éter.	65
Figura 33. Imagen de TEM (a gran aumento) de las nanopartículas de iridio (Ir/difenil éter).	65

Figura 34. Imagen de TEM de las nanopartículas de Ir/difenil éter.	65
Figura 35. Imagen por TED de las nanopartículas Ir/difenil éter EDX.	66
Figura 36. Espectro de ¹³ C RMN en estado sólido de las nanopartículas de iridio (Ir/difenil éter).	66
Figura 37. Espectro de RMN en estado sólido de las nanopartículas Ir/difenil éter superpuesto con el espectro de difenil éter en solución.	67
Figura 38. Comparación de los difractogramas de rayos X de las nanopartículas Ir/material híbrido Vs las nanopartículas Ir/difenil éter.	67
Figura 39. Imagen de TEM de las nanopartículas de Ir/difenil éter luego de 9 meses de almacenadas.	68
Figura 39. Reacción de oxidación de un alcohol con oxígeno catalizada por paladio soportado sobre mesoporos de alúmina [24].	76
Figura 40. Cromatograma de gases de la reacción utilizando el clúster Ir ₄ CO ₁₂ .	81
Figura 41. Imagen de TEM de las nanopartículas Ir/difenil éter 19, recuperadas luego de ser utilizadas como catalizadores en la reacción de oxidación del 4 metilbencilalcohol.	90
Figura 42. Imagen de HR-TEM de las nanopartículas Ir/difenil Éter 19, recuperadas luego de ser utilizadas en la reacción de oxidación del 4-metilbencilalcohol.	91
Figura 43. Imagen de TEM de las nanopartículas Ir/difenil éter, 19 recuperadas luego de ser reutilizadas como catalizadores en la reacción de oxidación del 4 metilbencilalcohol.	91
Figura 44. Imagen de HR-TEM de las nanopartículas Ir/difenil Éter, 19 recuperadas luego de ser reutilizadas como catalizadores en la reacción de oxidación del 4 metilbencilalcohol.	91

INDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntesis del (-)-mentol.	5
Esquema 2. Representación de la formación de nanopartículas soportadas en un sistema líquido sólido.	10 10
Esquema 3. Representación de los métodos de obtención de nanopartículas metálicas.....	14
Esquema 4. Formación de nanopartículas metálicas.....	16
Esquema 5. Ejemplos de reacciones de acoplamiento cruzado donde se utilizó Pd_{NP}-A como catalizador pudiéndose recuperar y reutilizar 5 veces en todos los casos.....	19 19
Esquema 6. Nanopartículas de Pd previamente formadas se impregnaron al FSG, para el material Pd _{NP} -A-FSG.....	19 19
Esquema 7. Obtención de nanopartículas de paladio soportadas sobre un material híbrido orgánico-inorgánico.	20 20
Esquema 8. Formación del <i>R</i> (-)-rododendrol.	22
Esquema 9. Obtención de nanopartículas de oro inmovilizadas en sílice fluorada Au_{NP}-D-FSG . ..	22
Esquema 10. Preparación de nanopartículas de oro como un soporte sólido a través del método de síntesis directa y de intercambio.	37 37
Esquema 11. Formación de nanopartículas de oro por el método de Brust-Schiffrin.	38
Esquema 12. Reacción de formación del tiolderivado del organocatalizador cinchonina.	39
Esquema 13. Obtención de nanopartículas de oro como soporte de un organocatalizador.	40
Esquema 14. Reacción de catálisis de α -aminación del β -cetoéster con un organocatalizador.... soportado sobre nanopartículas de oro.....	41 41
Esquema 15. Reacción modelo de prueba del comportamiento catalítico del material, 9	42
Esquema 16. Reducción química de IrCl ₃ en la presencia de un tensoactivo [4].	50
Esquema 17. Descomposición térmica de <i>clusters</i> metálicos de Ir, Rh y Co en líquidos iónicos .. para la obtención de nanopartículas [10].	50 50
Esquema 18. Utilización de radiación de microondas en la obtención de nanopartículas metálicas en líquidos iónicos [12].	51 51
Esquema 19. Reacción de obtención del producto 15	53
Esquema 20. Preparación del producto 16	53
Esquema 21. Modificación de un gel mediante anclaje.....	54
Esquema 22. Cogelificación y policondensación.....	54
Esquema 23. Preparación del material híbrido orgánico-inorgánico 17	55
Esquema 24. Reacción de obtención de las nanopartículas de iridio soportadas sobre un material híbrido orgánico-inorgánico (Ir/material híbrido).....	57 57
Esquema 25. Reacción de obtención de nanopartículas de iridio, Ir/SiO ₂	63
Esquema 26. Reacción de obtención de nanopartículas de Ir/difenil éter.....	64

Esquema 27. Obtención de oxidaciones de alcoholes a compuestos carbonilos con usando.....	75
complejos de paladio (II) y aire.....	75
Esquema 28. Ejemplo de la utilización de nanoclústeres de paladio en la oxidación aeróbica de	75
alcoholes primarios alílicos.....	75
Esquema 29. Oxidación del alcohol bencílico utilizando como catalizador. nanopartículas 17	78
Ir/material híbrido. Condiciones evaluadas a) 80 °C; 120°C (reflujo) b) t.a. y K ₂ CO ₃ ;c) 60 °C,	78
K ₂ CO ₃ ; 100 y K ₂ CO ₃ (cantidades estequiométricas).	78
Esquema 30. Oxidación de 1-feniletanol y el alcohol cinamílico utilizando como catalizador.....	79
nanopartículas 17 Ir/material híbrido. Las reacciones se hicieron a reflujo.....	79
Esquema 31. Exploración de la actividad catalítica de las nanopartículas 17 Iridio/material híbrido	
.....	84
en la oxidación de diferentes alcoholes tipo bencílico.....	84
Esquema 32 Evaluación de la actividad catalítica de las nanopartículas 17 Iridio/material híbrido	85
en la oxidación de alcoholes tipo bencílico.	85
Esquema 33. Evaluación de la actividad catalítica de las nanopartículas 17 Iridio/material híbrido	
.....	86
en la oxidación de xanteno.....	86
Esquema 34. Oxidación selectiva del alcohol bencílico utilizando como catalizador las	86
nanopartículas 17 Iridio/material híbrido.	86
Esquema 35. Evaluación de la actividad catalítica de varios materiales en la reacción de	88
oxidaciones del alcohol bencílico.	88
Esquema 36. Evaluación de la actividad catalítica de las nanopartículas 19 Iridio/difenil éter	89
en la oxidación de alcoholes bencílicos.	89
Esquema 37. Evaluación de la actividad catalítica de las nanopartículas 19 Iridio/difenil éter en la	
.....	89
oxidación de xanteno.....	89
Esquema 38. Ensayo de reciclado de las nanopartículas 19 Iridio/difenil éter en la oxidación de 4-	
.....	90
metilbencil alcohol.	90
Esquema 40. Productos empleados como catalizadores en la reacción de oxidación del alcohol	
.....	110
bencílico.	110

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Algunas aplicaciones en catálisis de nanopartícula metálicas de Au y Pd.	12
Tabla 2. Pruebas comparativas de catálisis con el material 9 a temperatura ambiente.	43
Tabla 3. Pruebas comparativas de catálisis con el material 9 a 0°C.....	43
Tabla 4. Pruebas comparativas de catálisis con el material 9 a -25°C.	44
Tabla 5. Resumen de pruebas catalíticas.	45
Tabla 6. Valores de % Ir en las nanopartículas Ir/material híbrido.....	59
Tabla 7. Ensayos preliminares de las nanopartículas 17 como catalizadores.	79
Tabla 8. Pruebas con diferentes materiales en la reacción de oxidación de alcohol bencílico.....	80
Tabla 9. Evaluación de la temperatura de activación de las nanopartículas.....	81
Tabla 10. Optimización de la reacción de oxidación del alcohol bencílico.....	82
Tabla 11. Optimización de la reacción de oxidación del alcohol bencílico ^a	83
Tabla 12. Actividad catalítica de las nanopartículas 17 Ir/material híbrido en las reacciones de oxidación de alcoholes tipo bencílico.	86
Tabla 13. Ensayos de catálisis con las nanopartículas Ir/SiO ₂	87
Tabla 14. Actividad catalítica de las nanopartículas 19 Ir/difenil éter en las reacciones de oxidación de alcoholes bencílicos y del hidrocarburo xanteno.....	89
Tabla 15. Ensayos de reciclado de las nanopartículas 19 Ir/difenil éter en las reacciones de oxidación de 4-metilbencilalcohol.....	90
Tabla 16. Comparación de resultados en la reacción de oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído con oxígeno como oxidante.	92

Abreviaturas

AIBN:	Azobisisobutironitrilo
Anh:	Anhidro
BET:	Brunauer–Emmett–Teller (theory) Surface Area Analysis
DBU:	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
DIPEA:	N,N-Diisopropiletilamina
ICP:	Inductive coupled plasma
GC-MS:	Cromatografía de gases-masas
DRX:	Difracción de rayos X
DMN:	Dendrimer metal nanocomposites
nm:	Nanómetro
IR:	Infrarrojo
IL	Líquidos iónicos
h:	Hora
RMN:	Resonancia magnética nuclear
tr:	Tiempo de retención
rpm:	Revoluciones por minuto
PMG:	Platinum-group metals
<i>t</i> -BuO:	<i>tert</i> -butoxido
T:	Temperatura
t.a.	Temperatura ambiente
TED:	Transición electron difraction
TEOS:	Tetraetoxisilano
TEM:	Transición electron microscopy
THF:	Tetrahidrofurano
TMOS:	Tetrametoxisilano

Resumen

Los procesos catalíticos son una herramienta muy útil en la obtención de diversos compuestos de interés tanto académico como industrial. Se busca entonces procesos que conlleven entre otros, altos rendimientos, elevada selectividad, tiempo de reacción más cortos, menores costos de producción y metodologías respetuosas con el medio ambiente. Es por ello el interés en desarrollar sistemas catalíticos que puedan ayudar a suplir estas necesidades.

Dada la relevancia de los sistemas catalíticos, se investigó sobre este tópico en la presente tesis doctoral. Para ello, se partió de la experiencia que tiene el grupo en la obtención de nanopartículas y su aplicación en catálisis. De este modo fueron de interés los materiales nanométricos desde dos puntos de vista. El primero se basa en la utilización de las nanopartículas metálicas como soporte de un organocatalizador y el segundo en la utilización de las nanopartículas metálicas como catalizadores.

En esta tesis doctoral se desarrollaron procesos catalíticos basados en el uso nanopartículas de iridio y oro. Siguiendo los resultados preliminares de la doctora Sandra Niembro en su tesis doctoral, se reprodujo y optimizó la obtención de nanopartículas de oro como soporte del organocatalizador cinchonina. Para ello se obtuvieron nanopartículas de oro de acuerdo al método de Brust. Luego, mediante una reacción de intercambio de ligando se obtuvieron nanopartículas de oro en cuya superficie se logró anclar la cinchonina. Con el organocatalizador soportado sobre las nanopartículas, se realizaron pruebas catalíticas en la reacción de adición enantioselectiva de α -aminación de β -cetoesteres a diferentes condiciones de temperatura y de cantidad (%mol) del catalizador. Se lograron altos porcentajes de rendimientos (97% a 0°C) y resultados de excesos enantioméricos comparables con la literatura (78 % ee). También se realizaron algunas pruebas de recuperación y reutilización del catalizador.

También fueron de interés en esta tesis doctoral, la obtención de nanopartículas de iridio, las cuales fueron soportadas sobre un material híbrido orgánico-inorgánico, desarrollado previamente en nuestro grupo de investigación. Luego de reproducir la obtención del material híbrido orgánico-inorgánico se prepararon las nanopartículas de iridio soportadas sobre tal material. Se obtuvieron nanopartículas (Ir/material híbrido) de un tamaño entre 0.5-1.4 nm y con 18 % Ir (93% rendimiento). Dado que los resultados obtenidos en la obtención de las nanopartículas Ir/material híbrido fueron muy reproducibles se decidió aplicar el método optimizado en la obtención nanopartículas de iridio soportadas sobre silica-gel (Ir/SiO₂) y también intentar obtener nanopartículas de iridio estabilizadas solo con el solvente de la reacción (difenil éter). En ambos casos, se obtuvieron nanopartículas de iridio de tamaño similar a las anteriormente mencionadas (0.5-1.4 nm para Ir/SiO₂; 0.5-1.3 nm y 23% Ir (91% rdt) para Ir/difenil éter).

El interés se centró en las nanopartículas Ir/material híbrido y Ir/difenil éter. Ambas fueron utilizadas como catalizadores en reacciones de oxidación de alcoholes bencílicos y el hidrocarburo xanteno utilizando oxígeno como oxidante, a 100 °C y tolueno. Los ensayos catalíticos, conllevaron la activación de las nanopartículas mediante un moderado calentamiento (135 °C) durante 2 horas. Se obtuvieron altos porcentajes de rendimiento alrededor del 90% hacia la formación del aldehído (sustrato: alcohol). Se resalta que los resultados se lograron sin la adición de bases. Se realizó una prueba de recuperación y reutilización del catalizador Ir/difenil éter con alto porcentaje de rendimiento. Los resultados obtenidos con estas nanopartículas de iridio desarrolladas en esta tesis doctoral, han sido de interés por otros investigadores y en estos momentos están siendo evaluadas en colaboración por el grupo del Prof Sandro Cacchi, de la Universidad de la Sapienza en Roma.

Se considera como perspectivas, que las nanopartículas de iridio podrían aplicarse como catalizadores en reacciones de oxidación de otros alcoholes y otros hidrocarburos. Además tal vez se podría aplicar el método de obtención de estas nanopartículas a otros metales con precursores metal-carbonilo.

Abstract

Catalytic processes are a useful tool for obtaining a wide variety of compounds with application in academia and industry. In this manner, the interest in developing catalytic systems has increase in the last years, and researchers are investigating in new methodologies in order to achieve high yields, high selectivity, short reaction times, lower production costs and environmental friendly protocols.

Due to the importance and applicability of the catalytic systems and based on the experience of the group in the area of nanoparticles and its application in catalysis, these topics were the central subjects of this doctoral thesis. Particularly, we were interested on nanoscale materials from two points of view. The first was the use of nanoparticles as support for an organocatalyst and the second was the direct use of nanoparticles as the catalyst.

In this doctoral thesis we developed catalytic processes in the presence of nanoparticles of iridium and gold by following the preliminary results obtained in Dr. Sandra Niembro's doctoral thesis. We reproduced and optimized the synthesis of gold nanoparticles as support of the organocatalyst *cinchonine*. The *cinchonine* anchored to the surface of the gold nanoparticles was obtained by Brust's method followed by a ligand exchange reaction. The catalytic activity of this organocatalyst supported on nanoparticles was tested in the enantioselective addition of α -amination of β -keto esters at different reaction conditions by varying the temperature and the amount (mol%) of catalyst. High yields were obtained (97% at 0 °C) and the enantiomeric excess was comparable with the reported in the literature (78% ee). We also test the recovery and reuse of catalyst.

We were also interested in the synthesis of iridium nanoparticles which were supported on an organic-inorganic hybrid material that was previously developed in our research group. After reproducing the synthesis of the organic-inorganic hybrid material we prepared the iridium nanoparticles supported on such material. We obtained nanoparticles (Ir / hybrid material) of a size between (0.5-1.4) nm 18% Ir (93% yield). Due to the reproducibility of this methodology, we also apply this procedure in the synthesis of iridium nanoparticles supported on silica-gel (Ir/SiO₂) and in the synthesis of stabilized iridium nanoparticles by the reaction solvent (biphenyl ether). In both cases, iridium nanoparticles were obtained in similar size to the mentioned above, (0.5-1.4) nm (Ir/SiO₂) and (0.5-1.3) nm, 23% Ir (91% yield) nanoparticles Ir /biphenyl ether, respectively.

Both nanoparticles Ir/ hybrid material and Ir/ diphenyl ether were used as catalysts in the oxidation reaction of benzyl alcohols and xanthene using oxygen as oxidant, at 100 °C and toluene as solvent. Importantly, the activation of the nanoparticles was performed by a moderate heating at 135 °C for 2 hours. High yields were obtained (up to 90%) to the

formation of the aldehyde (substrate: alcohol). Remarkably, these results were achieved without the addition of bases. The recovery and reuse of the catalyst were also achieved in high yields. The results obtained with the iridium nanoparticles developed in this thesis, were of interest to other researchers and the group of Professor Sandro Cacchi, University of La Sapienza in Rome, is currently evaluating them in collaboration with our research group.

The outlook of this doctoral thesis are the application of iridium nanoparticles in the oxidation reactions of other substrates such as alcohols or hydrocarbons, and also the extension of the synthetic procedure of other metal nanoparticles from other metal carbonyl precursors.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Catálisis: aspectos generales

La catálisis es un campo de investigación que cada vez es más importante y constituye una fuente de mejora de procesos que repercuten en la vida cotidiana [1]. Se utilizan catalizadores en la producción de alimentos, de telas, de medicamentos entre otros procesos. [2]. De hecho los catalizadores son los caballos de batalla en las transformaciones químicas en la industria, se estima que aproximadamente el 85-90 % de los productos de la industria química son producidos a través de procesos catalíticos [3].

Así, un sondeo en las industrias de Estados Unidos reveló que la renta anual de la producción de químicos y de combustibles superó la de todos los otros sectores industriales. El sondeo también mostró que más del 60 % de los 63 productos más importantes y el 90 % de los 34 procesos de innovación desde 1930 a 1980 han involucrado catálisis, lo que indica el rol fundamental de este campo en este tipo de industrias [4].

El catalizador es una sustancia que hace que una reacción sea más rápida sin ser consumido en el proceso [5]. Una reacción catalítica es un evento cíclico en el cual el catalizador participa y recupera su forma original al final del ciclo. En la figura 1 se ilustra una reacción catalítica entre dos moléculas A y B para dar un producto P. El ciclo comienza con el enlazamiento de las moléculas A y B al catalizador. A y B reaccionan dentro de este complejo para dar el producto P el cual es también enlazado al catalizador. En el paso final, P se separa del catalizador, lo que permite la recuperación del catalizador [6].



Figura 1. Representación de una reacción catalítica [6].

En la figura 2 se presenta un diagrama de energía potencial que muestra como un catalizador acelera una reacción, comparándose una reacción catalizada con una no

catalizada. De forma análoga a lo mostrado en la figura 1. La reacción catalítica comienza por enlazamiento de los reactivos A y B al catalizador, con una disminución de la energía libre, es una reacción espontánea. La reacción entre A y B continua, mientras están enlazados al catalizador, este paso esta asociado a una energía de activación significativamente menor que en la reacción no catalizada. Finalmente, el producto P se separa del catalizador en un paso endotérmico [6].

El uso del catalizador hace que la reacción pueda proceder por una ruta con una barrera energética menor ocasiona que suceda más rápidamente. Cabe remarcar que el catalizador tiene un efecto solamente sobre la velocidad de la reacción, mas no sobre la termodinámica de la misma.

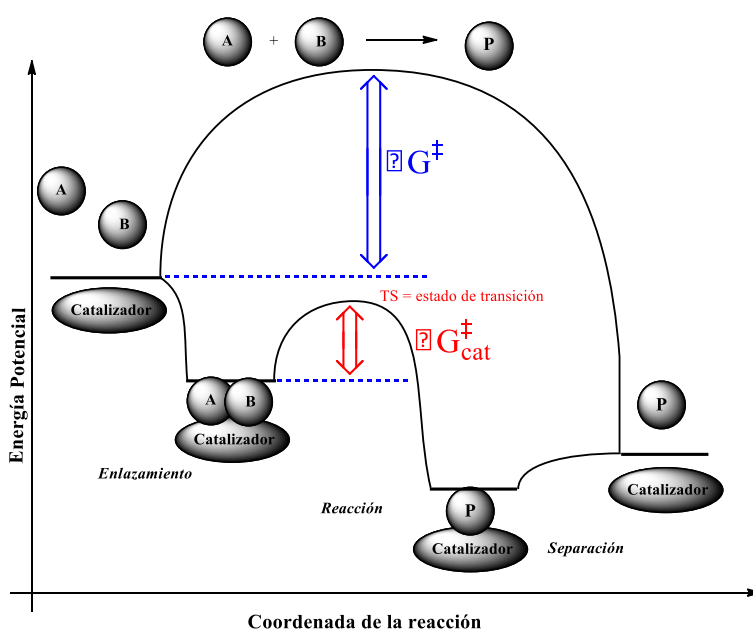


Figura 2. Diagrama de energía potencial de una reacción catalítica [6].

La interacción entre el catalizador y los sustratos, intermedios y productos es extremadamente importante. Si la interacción es muy débil, el sustrato estará lejos del catalizador y la reacción no se acelerará. Inversamente si la interacción es tan fuerte, el sustrato (o el producto) nunca dejará al catalizador, lo que causa el envenenamiento de éste, por lo tanto la interacción entre el catalizador y el sustrato deben ser justo las correctas, ni tan débiles ni tan fuertes [5]. Este concepto forma parte del principio del químico francés Paul Sabatier, galardonado junto con Victor Grignard con el premio Nobel de Química en 1912.

Los catalizadores se presentan en una multitud de formas, desde especies moleculares hasta clústeres de átomos y moléculas hasta largas estructuras tales como zeolitas o

enzimas y pueden ser empleados como líquidos, gases o depositados sobre superficies de sólidos [6].

1.1.1. Relevancia de la catálisis

La catálisis juega un rol vital para el bienestar de la humanidad y es un importante activador de la tecnología que soporta la economía global. Muchas industrias, incluyendo la química, petróleo, agricultura, polímeros, electrónicos y farmacéutica, confían mucho en la catálisis. El valor en el mercado de los productos generados a través de la catálisis ha alcanzado cientos de billones de dólares anuales [7].

Las demandas de los nuevos procesos industriales son crecientes; eso incluye la deseada síntesis selectiva de compuestos quirales en forma enantiopura para aplicaciones farmacéuticas y agrícolas y para usos en la industria de alimentos [8]. También se ha dado cuenta la industria que la selectividad no solamente reduce el consumo de reactivos y facilita el aislamiento de los productos objetivo, sino que también ayuda a hacer los procesos industriales más *verdes*, o sea más respetuosos con el medio ambiente. [9].

Teniendo en cuenta los principios de la química verde, para lograr un desarrollo sostenible en los procesos de la industria química, se hace cada vez más evidente la utilización de catalizadores en tales procesos, puesto que potencialmente reducen el gasto energético, conducen a la obtención de productos de forma selectiva, evitan el uso de sustancias contaminantes utilizadas en cantidades estequiométricas, como es el caso de oxidantes como el permanganato de potasio o el dicromato de potasio. Así, el uso de procesos catalíticos que utilicen otro tipo de oxidantes como el oxígeno, permiten procesos más benignos con el medio ambiente [10]. El creciente enfoque sobre el desarrollo medioambiental razonable y lo sostenible en los procesos de fabricación, ubica a la catálisis en la parte superior de la tecnología desde la química verde [11].

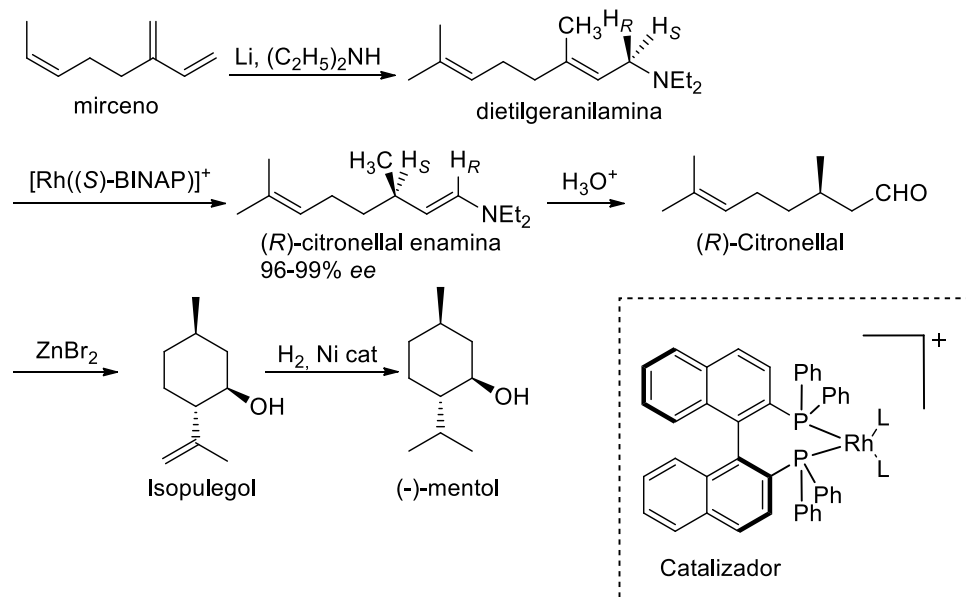
La importancia de catálisis en ciencia puede ser fácilmente apreciada por el reconocimiento de varios premios Nobel de Química en los pasados 50 años. Estos incluyen los trabajos pioneros de Ziegler and Natta sobre catálisis en síntesis de polímeros (1963), el trabajo fundamental de Wilkinson y Fischer sobre compuestos organometálicos (1973), la hidrogenación asimétrica y metodologías de oxidación de Knowles, Noyori y Sharpless (2001), el premio al desarrollo de la metátesis dado a Chauvin, Grubbs, Schrock (2005) y el reciente reconocimiento de Heck, Negishi y Suzuki por reacciones de acoplamiento carbono-carbono (2010) [12].

Los destacados avances científicos en catálisis han demostrado ser un instrumento en la solución de muchos problemas de considerable importancia. La producción de mentol es un excelente ejemplo para ilustrar el impacto de la catálisis en la sociedad. La demanda

del mercado por mentol excede ampliamente el suministro disponible desde fuentes naturales e incertidumbres tales como el clima y asuntos geopolíticos han reducido además la capacidad para conseguir un mercado estable. Para aliviar estos problemas, Noyori y Takasago [13] desarrollaron la isomerización asimétrica catalizada por rodio de aminas alílicas proquirales para la producción sintética de mentol, esquema 1. Este proceso muestra la relevancia de la catálisis en la obtención de un producto de gran consumo en productos comerciales como la goma de mascar, productos para uso cosmético y en algunos medicamentos, entre otras aplicaciones.

La importancia de la catálisis en la industria farmacéutica se ha incrementado constantemente en las pasadas dos décadas. Esto se debe a varios factores interrelacionados: (i) el incremento de requerimientos de regulación, por ejemplo orientarse a drogas de un solo enantiómero y protección ambiental (química verde) [7], (ii) la presión de reducir el costo de desarrollar drogas y del tiempo (la pérdida de ingresos incluso por una modestamente prospera droga puede fácilmente alcanzar millones de dólares por día), y (iii) el continuo descubrimiento de nuevos catalizadores viables desde la academia y la industria. La interacción de todos estos factores resultan en la actual rápida absorción de catálisis en la investigación y desarrollo (I&D) farmacéutico y producción [14].

La catálisis por metales de transición es una de las áreas de investigación con la más rica historia y química. Un amplio rango de reacciones catalizadas por metales de transición, incluyendo hidrogenaciones, reacciones de acoplamiento, metátesis, y varias reacciones de adición y oxidación, son utilizadas a escalas industriales para fabricar valiosos productos tales, como polímeros, pesticidas y productos farmacéuticos.



Entre las muchas necesidades de la sociedad moderna, es cada vez más importante la destrucción de los subproductos generados en las actividades modernas, esto hace de la aplicación de catálisis en el control de la contaminación como una de las tareas más importante [15].

Es habitual distinguir subdivisiones en catálisis, entre ellas la de catálisis homogénea y heterogénea.

1.1.2. Catálisis homogénea

La catálisis homogénea cubre todos los sistemas donde el catalizador y los reactivos están en la misma fase, siendo el sistema más común la catálisis en fase líquida. Muchos catalizadores homogéneos se basan en complejos de metales de transición cuyos ligandos, que son moléculas que estabilizan el metal, son capaces de influir las propiedades del catalizador, proporcionándole actividad, selectividad y estabilidad. Precisamente la principal ventaja de la catálisis homogénea es generalmente la alta actividad y selectividad. Este tipo de catalizadores son de gran interés en el campo de la síntesis asimétrica, para la consecución de productos con elevado exceso enantiomérico. La principal desventaja es la difícil separación y recuperación final del catalizador para su posterior reutilización [16].

En catálisis homogénea se pueden encontrar ejemplos de gran interés tanto académico como industrial como es el clásico catalizador de Wilkinson [17], figura 3 uno de los catalizadores más versátiles en reacciones de hidrogenación.

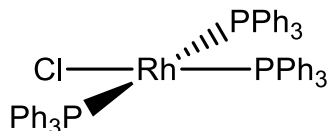


Figura 3. Estructura del catalizador de Wilkinson.

1.1.3. Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea cubre todos los casos donde el catalizador y el sustrato están en diferentes fases, el caso más común es cuando el catalizador es un sólido y los reactivos son gases o líquidos. Tiene como principal ventaja la facilidad de separación del catalizador del medio de reacción, facilitando su recuperación y reciclado. Además, la catálisis heterogénea ha sido ampliamente aplicada en la refinería del petróleo y en la manufactura de productos químicos [18].

El campo de la catálisis heterogénea ha tenido una larga e ilustrada historia. Tan pronto como Berzelius en 1835 introdujo el término y Ostwald en 1895 propuso una definición más científica, muchos procesos catalíticos de gran importancia industrial fueron desarrollados, incluyendo la oxidación de dióxido de azufre a ácido sulfúrico en 1875, la cual fue inicialmente catalizada por platino soportado sobre asbesto, sulfato de magnesio o sílica; la oxidación de metanol a formaldehído en 1890 asistida por una malla de plata; la hidrogenación de olefinas, aceites y grasas comestibles al comienzo de los años 1900, catalizada por partículas de Pt o Ni soportadas; el proceso de Ostwald para oxidar amoníaco a ácido nítrico en 1906, usando aleaciones de Pt-Rh; y el proceso de Haber-Bosch para producir amoníaco a partir de N₂ y H₂ en 1913 promovida por materiales basados en hierro [19].

Esta larga lista de procesos catalíticos comerciales ha crecido continuamente desde entonces, como los bien conocidos ejemplos de Fischer-Tropsch [20] para la obtención de hidrocarburos, la polimerización etileno con el catalizador de Ziegler-Natta [21], de uso en la industria de polímeros de la oxidación de etileno a óxido de etileno para la fabricación de líquidos anticongelantes, la síntesis de acetato de vinilo para la fabricación de polímeros y la utilidad de la catálisis para el tratamiento de emisión de gases en los automóviles [22].

Los típicos catalizadores heterogéneos, son materiales altamente complejos como mezclas multicomponentes de óxidos o sistemas combinados óxido-metal. La complejidad química y estructural de estos materiales es crucial porque frecuentemente se encuentra que las propiedades catalíticas dependen sensiblemente sobre parámetros estructurales tales como el tamaño o la forma o parámetros químicos como las propiedades del soporte

[26]. Aunque muchas reacciones pueden ser realizadas con catálisis homogénea o heterogénea, generalmente esta última permite menos desperdicio, reactivos menos tóxicos y fácil recuperación y reciclado del catalizador [23].

A pesar de su generalizada implementación por décadas, el principal motivo de nuevos desarrollos en este campo es el simple hecho que hay reacciones catalíticas en la industria que todavía no proceden eficientemente. Además presentes y futuros retos yacen en el sector ecológico (evitar desperdicios y reducir el consumo de materia prima), en la eficiencia (ahorrando energía y utilización de procesos muy selectivos con alta economía atómica) así como también en la ganancia (procesos más rápidos) [24].

1.2. Temas específicos en catálisis

1.2.1. Catálisis heterogénea: utilización de soportes

Hay muchos fenómenos macroscópicos físicos que pueden ocurrir sobre la superficie o son controlados por factores electrónicos o físicos de la superficie, como lo es la catálisis heterogénea [25].

Ésta es bien conocida por sus ventajas, las cuales incluyen fácil separación y posibilidad de reciclado. Del mismo modo, son conocidas las remarcadas propiedades de los catalizadores homogéneos como son la alta selectividad, enantioselectividad, y estructuras bien caracterizadas. En este contexto, la heterogenización de catalizadores, a través del anclaje por ejemplo de complejos inorgánicos/organometálicos sobre materiales sólidos, es una forma de combinar las destacadas propiedades de ambos sistemas. También muchas nanopartículas pueden ser fácilmente depositadas como películas o dispersadas en soportes, como óxidos mesoporosos, con el objetivo de estudiar sus propiedades catalíticas [26]

Los catalizadores soportados en escala nanométrica, son usualmente hechos con una alta área superficial de óxido micro/mesoporosos o nanomateriales de carbono. Los materiales de soporte, se utilizan entre otras características porque estabilizan al catalizador metálico contra la aglomeración cuando se emplea a altas temperaturas de reacción. Además, algunos materiales soportes, especialmente óxidos, pueden también promover la actividad y selectividad del catalizador metálico es por hecho que se han hecho muchas innovaciones en el diseño de los soportes. Un ejemplo es la significativa estabilidad térmica mejorada de nanopartículas de platino recubiertas con una capa mesoporosa de sílica [27] o las nanopartículas metálicas soportadas sobre materiales híbridos de nanotubos de carbono/óxidos inorgánicos, para reacciones de transferencia de fase [28].

Los catalizadores soportados son complejos ensamblajes. Su preparación es una tarea que generalmente implica retos, donde cambios menores en sus condiciones de preparación pueden significativamente influir en el delicado balance de deseados requisitos como alta actividad, alta selectividad y largo tiempo de vida. Los métodos de depositar el metal sobre el soporte, pueden ser varios en función del tipo de soporte. En el caso de los óxidos y soportes de carbono, son usadas la impregnación húmeda o seca, deposición-precipitación, deposición reducción o intercambio de ion [29].

El soporte tiene usualmente un impacto sobre la actividad del sistema catalítico. Características importantes del soporte son el tamaño de partícula, área de superficie, estructura de poro y propiedades ácido-base [30]. Del mismo modo son parámetros importantes de la actividad del metal, el área de superficie, la dispersión (típicamente 10-60% de átomos del metal son expuestos) el tamaño de las partículas (típicamente en el rango de 2 a 20 nm) la ubicación en los poros del soporte y el estado de oxidación [31].

Se ha encontrado en el caso de reacciones de acoplamiento carbono-carbono catalizadas por paladio soportado, que el soporte puede afectar la actividad del catalizador sea a través de los focos reactivos sobre los cristales de paladio metálico [32] o mediante la liberación de paladio en la solución por el proceso de disolución parcial del metal soportado ("*leaching*") [33].

Los soportes básicos como las zeolitas, capas dobles de hidróxidos o sepiolitas pueden jugar un rol similar como soporte como las fosfinas en catálisis homogénea [34] o pueden actuar como bases, [35] de esa forma, bases externas no son necesarias en esos casos.

Una importante clase de catalizadores heterogéneos usa metal u óxidos soportados sobre una fase sólida la cual puede aumentar el calor y la transferencia de masa, incrementar la dispersión, suprimir la aglomeración y como un ligando/activador modificar el comportamiento catalítico desde el punto de vista químico, así los catalizadores soportados, son empleados en una gran escala de aplicaciones incluyendo la oxidación selectiva, la reducción selectiva y la polimerización de olefinas [36].

Los catalizadores heterogéneos son típicamente preparados por la sucesión de precipitación, secado, calcinación, y pasos de activación [37].

El proceso de precipitación puede ser simple o puede ser mejorado al ajustar parámetros como la concentración, pH, solvente, temperatura, precursor metálico, agentes reductores, entre otros [38]. Los métodos para preparar catalizadores soportados han sido descritos en la literatura [39], estos materiales son típicamente sintetizados por uno de tres métodos: 1) Impregnación, donde el precursor de la fase activa es precipitado durante la evaporación de solvente, sobre el material sólido (soporte), previamente formado. 2) Homogénea, deposición-precipitación, donde el precursor es precipitado fuera de la

solución por adición de un agente de precipitación, y 3) Intercambio de ion, donde un precursor iónico reemplaza un ion en una compensación de carga sobre el soporte. Los más comunes precursores son sales de metales solubles en agua. Después de la inicial preparación, el material catalítico, es frecuentemente “activado” por calentamiento en atmosfera oxidante y/o reductora antes de exponerlo a condiciones de reacciones de catálisis [40].

Los catalizadores soportados, son de amplia aplicación en química orgánica. Como por ejemplo, los metales del grupo del platino soportados sobre carbono están entre los más usados en transformaciones orgánicas. Entre ellos, se encuentran los catalizadores disponibles comercialmente: Pd/C, Rh/C y Pt/C, que muestran excelente actividad catalítica en un amplio rango de reacciones, especialmente hidrogenaciones, las cuales son frecuentemente usadas en el laboratorio y en la industria [41].

En la forma tradicional de obtención del catalizador soportado, se emplean soluciones acuosas para depositar el material activo sobre el soporte. Y en la síntesis tradicional de soporte de catalizadores óxidos, se encuentran:

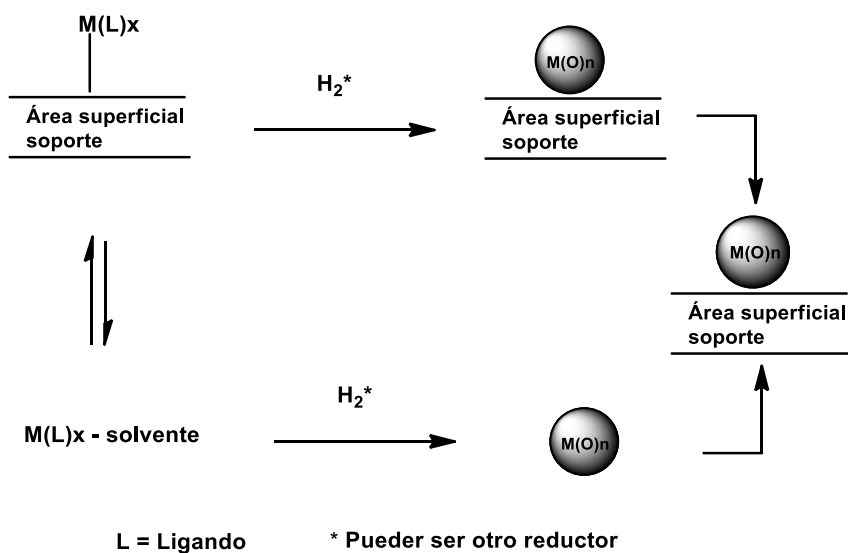
Intercambio de ion (IE, por sus siglas en inglés) e impregnación húmeda (WI).

Los catalizadores soportados son muy frecuentemente sintetizados en soluciones de intercambio de ion, impregnación o deposición-precipitación [42]. Los precursores más comunes son sales metálicas, solubles en agua. En el intercambio de ion, un precursor iónico reemplaza los iones sobre la superficie del soporte, el exceso de solución y los subproductos contraionicos se elimina mediante lavados y el producto es secado. El material resultante es entonces tratado a altas temperaturas bajo condiciones de oxidación o reducción para generar el catalizador activo. Con la impregnación, un precursor soluble es precipitado sobre el soporte durante la evaporación del solvente. La subsiguiente deposición, secado, y activación a alta temperatura genera el catalizador activo [43].

Síntesis por deposición-precipitación (DP): es una técnica común en la preparación de catalizadores soportados, donde el precursor catalítico es depositado sobre el soporte por precipitación [44]. La precipitación es realizada con el precursor catalítico disuelto en una solución que contiene el soporte en suspensión [45].

Síntesis por deposición por vapor químico (CVD): Es una común alternativa a los métodos que utilizan solución [46]. En la CVD, una corriente de un precursor gaseoso es quimisorbido sobre el soporte. La ausencia de solventes facilita la difusión del precursor entre los poros y excluye los pasos de secado durante los cuales puede ocurrir la redistribución de la fase activa [47].

En el esquema 2 se muestra una representación de la obtención de un catalizador soportado en este caso, nanopartículas soportadas, donde podría ocurrir en solución la formación de la nanopartícula sobre la superficie del soporte (parte superior del esquema) o una mezcla entre formarse en solución y luego depositarse [48].



Esquema 2. Representación de la formación de nanopartículas soportadas en un sistema líquido sólido.

1.2.2 Catálisis con nanopartículas

La catálisis heterogénea es un fenómeno basado en la reactividad de los átomos de la superficie, de ahí los esfuerzos para lograr materiales con una ratio elevada de superficie/masa. Una clase de materiales que posee una alta área superficial son los materiales porosos. La otra clase consiste en materiales nanoparticulados, incluyendo nanopartículas metálica, donde el área superficial (relativa) aumenta con la disminución del tamaño de la nanopartícula.

En la mayoría de las reacciones en la industria química, los altos rendimientos producidos, se derivan de la utilización de procesos catalíticos, sean en forma homogénea o heterogénea. Mientras que trabajar en modo homogéneo sufre por ejemplo alta pérdida de catalizador, la catálisis heterogénea ofrece una más conveniente separación de productos y catalizador. Los catalizadores metálicos soportados, son de gran aplicación en la fabricación de un amplio rango de productos de la química fina, plásticos, fertilizantes y en la reducción de la contaminación ambiental. En un gran número de casos, tales catalizadores se basan en nanomateriales, particularmente nanopartículas

metálicas y clústeres de óxidos metálicos, soportados sobre óxidos de alta área superficial (catalizadores soportados) [49].

La reducción de tamaño de partículas de metal a la escala nanométrica ha tenido consecuencias tales como el incremento del radio superficie/volumen y así el número de sitios activos catalíticos, lo cual maximiza el uso de metales nobles [50]. De este modo, las nanopartículas metálicas soportadas son ampliamente empleadas en catálisis. De hecho se trata de habilidad para trabaja a la misma escala que la naturaleza, (por ejemplo mitocondria, ADN, células) porque puede potencialmente proveer una muy eficiente aproximación a la producción de químicos, energía y materiales. Así el trabajar con nanomateriales implica una multidisciplinariedad, desde físicos, biólogos, químicos e ingenieros, para avanzar en el entendimiento, preparación, aplicación e impacto de las nuevas nanotecnologías [51], figura 4. Por todo lo anterior, las nanopartículas metálicas han atraído mucho la atención en la última década, debido a las propiedades que éstas poseen como la relativamente alta actividad química, además las propiedades de las nanopartículas metálicas son muy diferentes a las de sus equivalentes en *bulk* [52].



Figura 4. Nanomateriales y multidisciplinariedad.

El término nanopartícula metálica es normalmente usado para partículas de entre 1 y 100 nm. Entre las nanopartículas metálicas más comunes en catálisis están las de oro, plata, platino y paladio (metales nobles), así como nanopartículas de otros metales de transición como hierro, níquel y cobre. Muchos de estos materiales, se utiliza de forma soportada, como se ilustra en la tabla 1. [53, 54, 55, 56, 57, 58, 59]

Tabla 1. Algunas aplicaciones en catálisis de nanopartícula metálicas de Au y Pd.

Aplicación	Sustrato	Soporte, tamaño de nanopartícula
Hidrogenaciones	Alquenos, aldehídos	Varios soportes, Au, tamaño variable
Oxidaciones	Alcoholes	Soporte: óxidos metálicos (Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂): Au: 2-10 nm
	Aldehídos	Soporte: SiO ₂ , Al ₂ O ₃ : Au: 2-13 nm
Epoxidación directa de propileno		Soporte: TiO ₂ : Au: 1-10 nm
Hidroaminación de alquinos terminales		Soporte: Quitosano quitosano/SiO ₂ : Au: 2-6 nm
Hidrogenaciones	Derivados hidroxiaromáticos	Soporte: carbono Pd: 20-80 nm
Descomposición de H ₂ O ₂		Soporte: Resinas poliméricas: Pd: 30-146 nm

Frecuentemente los catalizadores heterogéneos toman la forma de nanopartículas soportadas sobre una alta área superficial de materiales [60]. Se conoce que las propiedades claves inherentes a estas nanopartículas soportadas influyen enormemente en el resultante desempeño catalítico [61]. Por ejemplo el tamaño [62], estructura [63] composición de la superficie [64] de las nanopartículas soportadas, puede influir en la selectividad catalítica [65] actividad [66] y tiempo de vida [67].

1.3 Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas son de gran interés para los investigadores de un amplio rango de disciplinas, incluyendo ciencia de materiales, química, física e ingeniería, porque sus propiedades magnéticas, electrónicas y ópticas son únicas, comparadas con su contraparte en *bulk* [68]. Los nanomateriales funcionalizados están transformando muchos campos de investigación, desde la biomedicina hasta la conversión de energía [69] y es gran el interés que se ha despertado como lo refleja el número creciente de revistas científicas sobre nanomateriales con un número aproximado de 161 desde 1990 cuando apareció la primera revista sobre el tema [70].

1.3.1. Conceptos generales

Entre los nanomateriales [71] se encuentran las nanopartículas metálicas, las cuales tienen un tamaño de partícula entre 1-100 nm. Exhiben propiedades diferentes a su contraparte en *bulk*, pero son menos estables que éste, de modo que se utilizan ligandos,

tensoactivos, polímeros o dendrímeros para evitar su aglomeración. Al formarse las nanopartículas, éstas quedan en suspensión y son llamadas coloides [72].

La estabilidad de los coloides ha sido de interés en investigaciones científicas, desde los primeros trabajos de Faraday en la obtención de coloides de oro [73]. Hay dos clases establecidas de estabilización de nanopartículas, siendo i) estabilización electrostática (también llamada electrónica o tipo DLVO conocida así por los nombres de quienes lo fundaron, Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) se tienen compuestos iónicos que se adsorben a la superficie de las nanopartículas generando una doble capa eléctrica alrededor de las nanopartículas lo que evita la aglomeración, debido al alto potencial eléctrico asociado y ii) estabilización estérica, figura 5. Esta última consiste en la adsorción de macromoléculas como polímeros, oligómeros o dendrímeros sobre la nanopartícula para evitar así el acercamiento entre partículas y su posterior aglomeración hacia el producto termodinámico, el metal *bulk* [74]. También se encuentra en la literatura la llamada estabilización electroestérica que exhibe una combinación de características de los dos tipos principales. Una tercera clase de estabilización de nanopartículas es frecuentemente encontrada en la literatura pero no definida totalmente, es la estabilización electroestérica, una combinación de la electrostática y la estérica. Mediante el efecto estérico, los compuestos que se utilizan, debido a su gran tamaño envuelven a las nanopartícula, así éstas logran estabilizarse y se evita la aglomeración [75]. También se pueden encontrar como estabilizantes, ligandos tipo tiol, los cuales pueden formar enlaces de coordinación con el centro metálico [76].

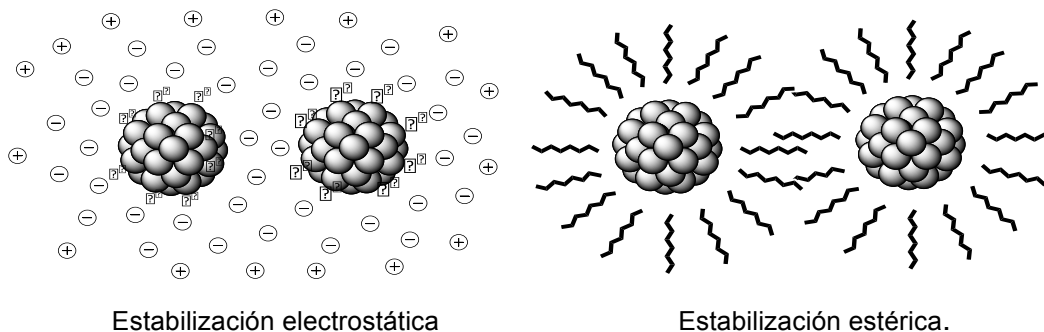


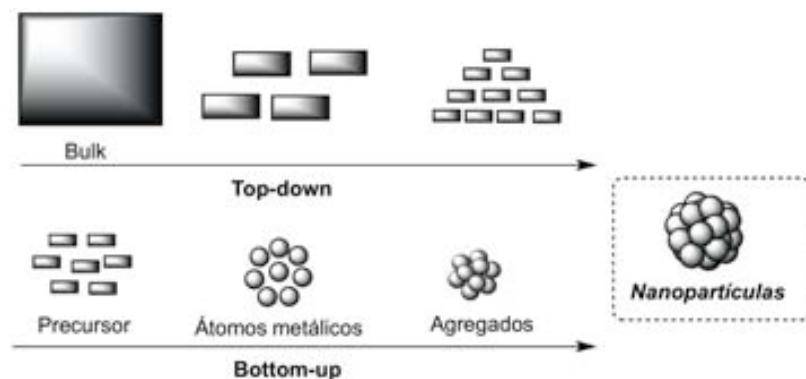
Figura 5. Estabilización de nanopartículas.

La combinación de la estabilización electrostática y estérica, puede darse para evitar la aglomeración de las nanopartículas [77]. Esta estabilización se efectúa principalmente con tensoactivos y con sales de alquilamonio y contraiones polioxoanionicos, donde la parte iónica es capaz de generar una doble capa eléctrica sobre la nanopartícula y la cadena lipofílica de los tensoactivos, proporciona la repulsión estérica.

1.3.2. Síntesis de nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas se pueden obtener por métodos físicos y químicos. Los primeros se conocen como métodos *top-down*, y se refieren a la división sucesiva del material de partida, que es generalmente un metal *bulk*. Los métodos químicos, también conocidos como *bottom-up*, en donde al contrario que los métodos físicos, el primer paso es tener los átomos metálicos individuales desde un precursor y un segundo paso de agregación de éstos átomos para formar nanopartículas de un determinado tamaño; dichos metodos de síntesis se muestran en el esquema 3.

Los métodos físicos producen nanopartículas con una distribución del tamaño de partícula caracterizada por una alta dispersión, generalmente son de un tamaño superior a los 10 nm y a menudo sufren de una baja reproducibilidad en su síntesis [78]. En cambio, los métodos químicos, como la reducción de sales de metales de transición, pueden llegar a ser muy fiables para controlar el tamaño de las nanopartículas.



Esquema 3. Representación de los métodos de obtención de nanopartículas metálicas.

Las nanopartículas metálicas son típicamente preparadas en solución por reducción de sales metálicas con agentes reductores químicos o por fotorreducción [79]. El tamaño y la forma de las nanopartículas metálicas son típicamente controladas mediante factores como concentración, agente reductores y ligando [80,81]. Las nanopartículas que tienen forma esférica son usualmente preparadas por la reducción directa de sales metálicas con fuertes agentes reductores, como borohidruro de sodio. Las que son anisotrópicas son usualmente preparadas a través de una aproximación de una semilla creciendo, en la cual una pequeña semilla de partícula es expuesta a una sal metálica en la presencia de un débil agente reductor [82,83]. Dependiendo del tamaño y la forma requerida, la superficie química puede ser controlada por la simple adicción del ligando necesario (síntesis directa) o puede ser alterada posteriormente por reacción de intercambio de ligando o por recubrimiento de polímero [84].

En general cinco principales métodos sintéticos son descritos en la literatura para la síntesis de nanopartículas metálicas: 1) reducción química de sales de metales de

transición; 2) Descomposición térmica, fotoquímica o sonoquímica; 3) Reducción de un ligando olefínico y su posterior desplazamiento desde compuestos organometálicos; 4) Síntesis metálica en fase vapor y 5) reducción electroquímica.

Reducción química de sales de metales: la reducción de sales de metales en solución es quizá el método más utilizados para generar suspensiones coloidales de metales. El método suele llevarse a cabo mediante procedimientos sencillos usando un amplio espectro de agentes reductores. Dichos agentes incluyen desde hidrogeno o monóxido de carbono, hidruros o sales como borohidruro de sodio o citrato de sodio hasta alcoholes que hacen las veces del disolvente. Como es de esperar, soy muy efectivos los alcoholes que contienen hidrógenos α , (metanol, etanol o 2-propanol), mientras que *ter*-butanol no es efectivo [85,86]. La reducción con hidrógeno y de monóxido de carbono también es muy utilizada, como, por ejemplo, en la obtención de nanopartículas de Au, Ag, Ir, Pt, Pd, Rh y Ru en medio acuoso estabilizadas por alcohol polivinílico [87].

Descomposición térmica, fotoquímica o sonoquímica: muchos compuestos organometálicos son térmicamente descompuestos a sus respectivos elementos cerivalentes. Se utilizan solventes con altos puntos de ebullición como metil-*iso*-butilacetona. Estas síntesis, sin la utilización de estabilizantes, producen nanopartículas de distribución de tamaño muy amplia [88].

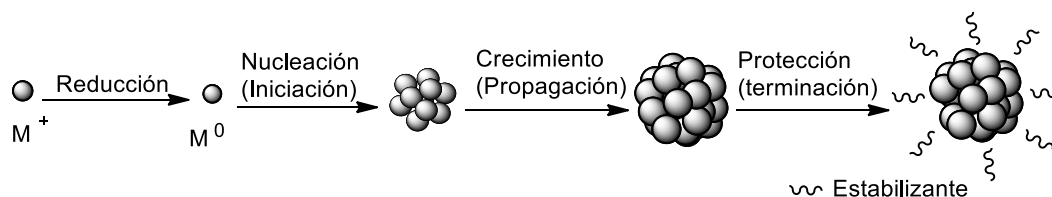
Reducción de ligando y desplazamiento desde compuestos organometálicos: algunos complejos organometálicos cerivalentes pueden ser convertidos en suspensiones coloidales de metales por la reducción o desplazamiento del ligando. Utilizando este método, investigadores han obtenido sistemas de Pt y Pd estabilizados por organosoles, por ejemplo Pt(dba) [89] y dímeros de Pt₂(dba) [90]. que pueden ser reducidos por hidrogeno a presión atmosférica para obtener nanopartículas de 2,5 nm.

Síntesis metálica en fase vapor: el método consiste en la evaporación a presión reducida de metales relativamente volátiles y su subsiguiente co-condensación a baja temperatura con los vapores de solventes orgánicos. La dispersión coloidal se puede obtener por la secuencia de enfriamiento, calentamiento de la mezcla metal-solvente. Este procedimiento sintético puede realizarse en un reactor rotatorio o uno estático. El grupo de investigación de Klabunde ha descrito la formación de nanopartículas de Au y Pd mediante la co- condensación de los vapores metálicos con acetona y obtuvieron nanopartículas con un tamaño entre 5 y 30 nanómetros de diámetro [91]. Este método está limitado por los aparatos. Su ventaja es la generación de nanopartículas cerivalentes, estables por varios meses, pero sin el control del tamaño de las mismas.

Reducción electroquímica: Reetz y colaboradores han desarrollado un método electroquímico para la preparación de nanopartículas de metales de transición [92]. Este

procedimiento sintético a larga escala, permite obtener partículas de tamaño controlado. En la reducción electroquímica, el ánodo es usado como fuente de metal, el cual se oxida en presencia de una sal cuaternaria de amonio que sirve de electrolito y de agente estabilizante. Los iones son entonces reducidos al cátodo dando lugar a las nanopartículas metálicas. Este proceso presenta varias ventajas: i) el tamaño de partículas puede ser controlado por la variación de la intensidad de corriente (altas intensidades de corriente da partículas más pequeñas), ii) se pueden aislar las nanopartículas de forma simple precipitan, separándose del solvente, iii) la síntesis ocurre con buenos rendimientos [93, 94].

En el esquema 4 se tiene una representación de las fases de formación de nanopartículas metálicas.



Esquema 4. Formación de nanopartículas metálicas.

1.3.3. Técnicas de caracterización

Se puede decir que la caracterización de las nanopartículas metálicas se centra principalmente en establecer el tamaño de la partícula y su composición. La técnica más usada en la caracterización de nanopartículas metálicas es la microscopía de transmisión electrónica conocida como **TEM** por sus siglas en inglés [95]. A continuación se comentaran algunas de las principales técnicas que se utilizaron en esta investigación.

Para la determinación del tamaño del núcleo metálico, se utilizó TEM o TEM de alta resolución (HR TEM), técnicas que permitieron observar directamente la imagen formada por los electrones que inciden sobre una fina capa de las nanopartículas que se quieren analizar. Éstas están sobre una rejilla también muy fina. Con las imágenes que se obtienen por TEM, se puede establecer el tamaño del núcleo metálico de las nanopartículas, puesto que es debido a la alta densidad electrónica que presenta el metal (principalmente los metales más pesados) hace contraste y es sensible a esta técnica. Además, esta técnica permite obtener información sobre la estructura y forma de la nanopartícula [96].

Como se ha mencionado anteriormente, existe además una variante HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy), en la cual la abertura del diafragma del microscopio es más grande y la imagen es el resultado de la interferencia de los haces de electrones transmitidos con los difractados por la muestra, consiguiendo una imagen con mejor resolución que un TEM convencional. Con ello, se pueden medir las nanopartículas más pequeñas, lo cual permite obtener información estructural sobre los planos y la ordenación atómica.

Desde el mismo microscopio de transmisión electrónica es posible realizar mediciones de difracción de electrones (ED) [97], pudiendo establecer los parámetros de la red cristalina del material. Al atravesar un haz de electrones por una muestra, algunos de los electrones son desviados del haz principal en diferentes direcciones, según los planos atómicos con los que interaccionen, generando patrones de difracción figura 6. En el caso de muestras amorfas, los átomos o moléculas la falta de periodicidad da lugar a patrones de difracción muy difusos (a falta de tales patrones). Al contrario, en las muestras cristalinas los átomos o moléculas se organizan de una manera repetitiva en el espacio. Cuando un rayo de electrones interacciona con una serie de planos atómicos de la muestra, el rayo se difracta siguiendo la ley de Bragg:

$$n \times \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

donde θ es el ángulo entre el rayo incidente y los planos de átomos; d_{hkl} es el espaciamiento entre los planos de cada conjunto de planos atómicos cristalinos y λ es la longitud de onda del rayo incidente.

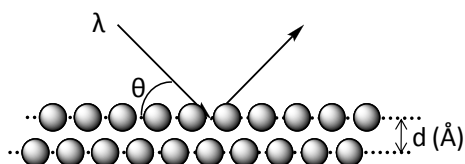


Figura 6. Difracción de rayos X incidente al interactuar con los planos atómicos de una muestra.

Se comenta brevemente otra técnica que también se utilizó para analizar las nanopartículas, la denominada Microscopía Electrónica de Barrido o **SEM** por sus siglas en inglés (*Scanning Electron Microscopy*), la cual permite la visualización de las muestras con un alto poder de resolución. Esta técnica proporciona información sobre la superficie y textura de las partículas y a la vez la forma y medida.

Finalmente, para la caracterización de los estabilizantes o soportes empleados en la obtención de las nanopartículas, se utilizan las técnicas convencionales en química orgánica, como Resonancia Magnética Nuclear, tanto en solución como en estado sólido. Se emplea también la espectroscopia de infrarrojo con el objetivo de confirmar la presencia de grupos funcionales del estabilizante o soporte; por último, el análisis elemental y el análisis por ICP (Inductively-Coupled Plasma) sirven para la determinación del porcentaje de los elementos en una muestra.

1.3.4 .Precedentes en el grupo de investigación.

Nuestro grupo de investigación ha dedicado un gran esfuerzo en estos últimos años a la síntesis de nanopartículas metálicas utilizando diferentes tipos de estabilizantes. Se han preparado diferentes materiales inorgánicos, híbridos orgánico-inorgánicos como soporte de nanopartículas metálicas. Así, se han sintetizado nanopartículas de Pd(0), Au(0), Ru(0) y Rh(0), como catalizadores recuperables en reacciones de acoplamiento cruzado, oxidación de alcoholes y reducción de arenos.

Como se ha comentado, las Nps metálicas se forman siguiendo un proceso en varias etapas que consiste en la generación de átomos cerivalentes, su nucleación para dar lugar a un *cluster* y el crecimiento de éste hasta un cierto volumen. La introducción de una capa protectora sirve para prevenir la aglomeración de las partículas y es un factor determinante para controlar la estructura y la morfología de las nanopartículas. Agentes protectores conocidos son aquellos que producen estabilización estérica a través de grupos funcionales con afinidad por los metales como tioles, aminas fosfinas o sulfuros. Los compuestos altamente fluorados no parecen *a priori* ser estabilizantes adecuados; es conocido que la baja polarizabilidad de los perfluorocarbonos y su extremadamente baja tensión superficial provoca interacciones intermoleculares muy débiles. Sin embargo, en el año 2002 el grupo de Prof. M. Moreno-Mañas describió la utilización de compuestos altamente fluorados como estabilizantes de Nps metálicas. En el grupo se diseñaron moléculas tipo estrella (ver **A** en Figura 7, 64% contenido de F en la molécula) con la idea de agrupar varios mecanismos de estabilización con el fin de sumar efectos: la presencia de las largas cadenas perfluoradas, la presencia de los átomos de azufre y nitrógeno con afinidad por el metal y el elevado impedimento estérico.

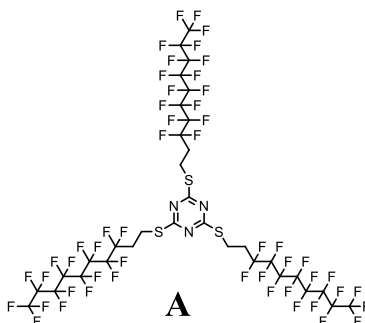
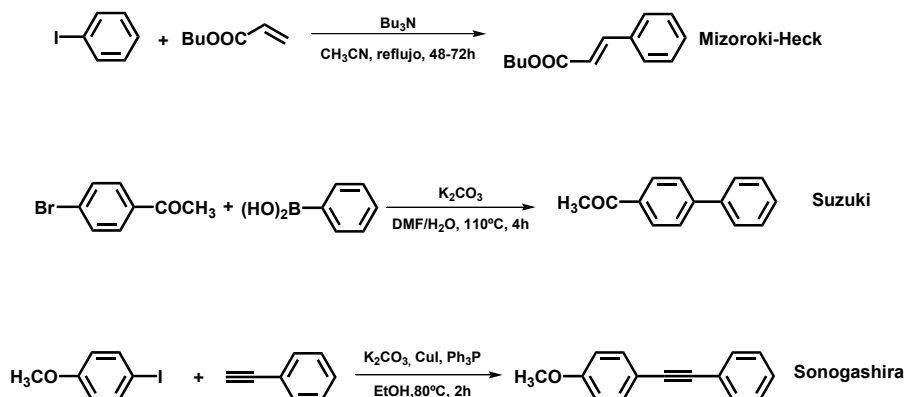


Figura 7. Compuesto tipo estrella A.

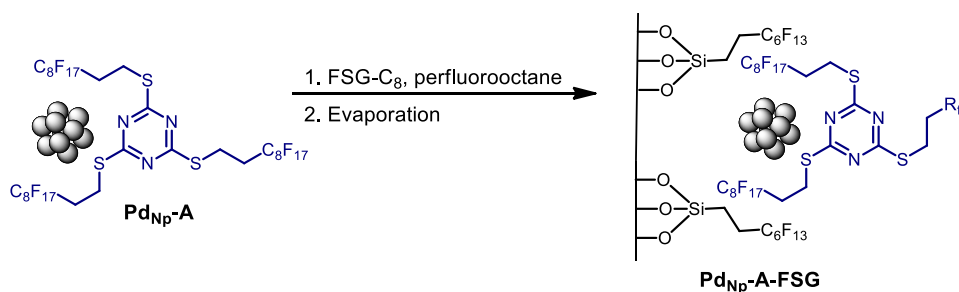
Se prepararon Nps de Pd estabilizadas por **A** (**Pd_{Np}-A**) con un tamaño medio de 2 nm de diámetro a partir de la reducción de Na₂[Pd₂Cl₆] con metanol a 60 °C, resultando un método muy reproducible a diferencia de otras aproximaciones descritas en la literatura. Estas Nps son buenos catalizadores heterogéneos en reacciones de Heck, Suzuki y Sonogashira, pudiéndose reutilizar hasta en cinco ciclos (esquema 6). En la reacción de

Sonogashira fue necesaria la adición de trifenilfosfina y CuI para una buena reutilización del material [98]. Bajo irradiación de microondas estas Nps descomponen.



Esquema 5. Ejemplos de reacciones de acoplamiento cruzado donde se utilizó **Pd_{Np}-A** como catalizador pudiéndose recuperar y reutilizar 5 veces en todos los casos.

Es bien sabido que las reacciones catalizadas por metales absorbidos en soportes sólidos constituyen un valioso método que facilita la separación del catalizador, su recuperación y reutilización, reduciendo la contaminación en metal de los productos finales, factor de gran importancia si se buscan aplicaciones industriales (química sostenible). Por ello, las **Pd_{Np}-A** se soportaron por impregnación en un gel de sílice fluorado comercial (**Pd_{Np}-A-FSG**) a través de débiles interacciones flúor-flúor (esquema 7 y figura 7). En la reacción de Heck del yodobenceno con acrilato de metilo catalizada por **Pd_{Np}-A-FSG** (0.1 %M) se llevaron a cabo 15 ciclos consecutivos con reutilización del catalizador y con un rdto. medio del 98%. Los análisis indicaron la presencia de 2-7 ppm de Pd en los crudos de reacción y una ligera pérdida de **A**. Cuando se utilizó un 0.001% M de **Pd_{Np}-A-FSG** después de tres ciclos el TON acumulado fue de 265000. Las reacciones no requieren atmósfera inerte. [99] Este trabajo fue seleccionado por Y. Uozumi y T. Osako como *Highlights in Current Synthetic Organic Chemistry (Synfacts)*. [100]



Esquema 6. Nanopartículas de Pd previamente formadas se impregnaron en FSG, para el material **Pd_{Np}-A-FSG**.

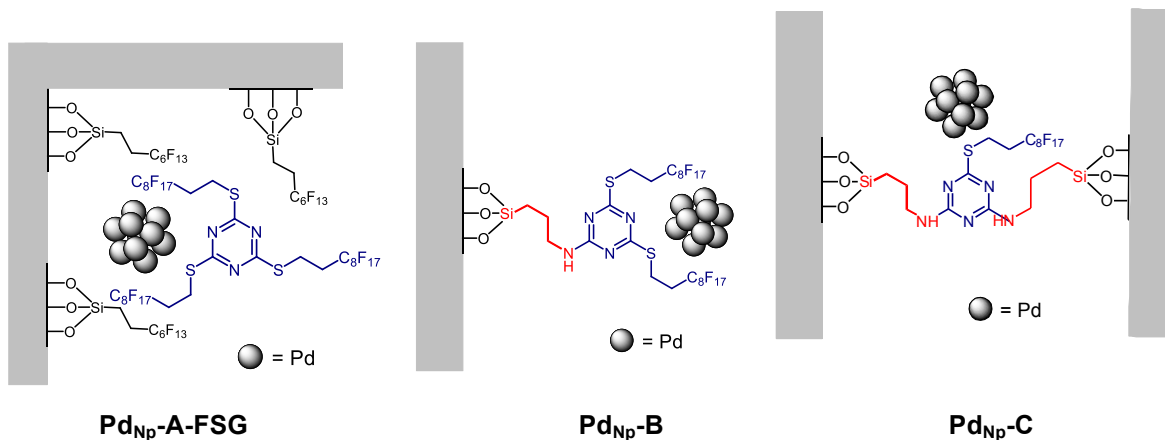
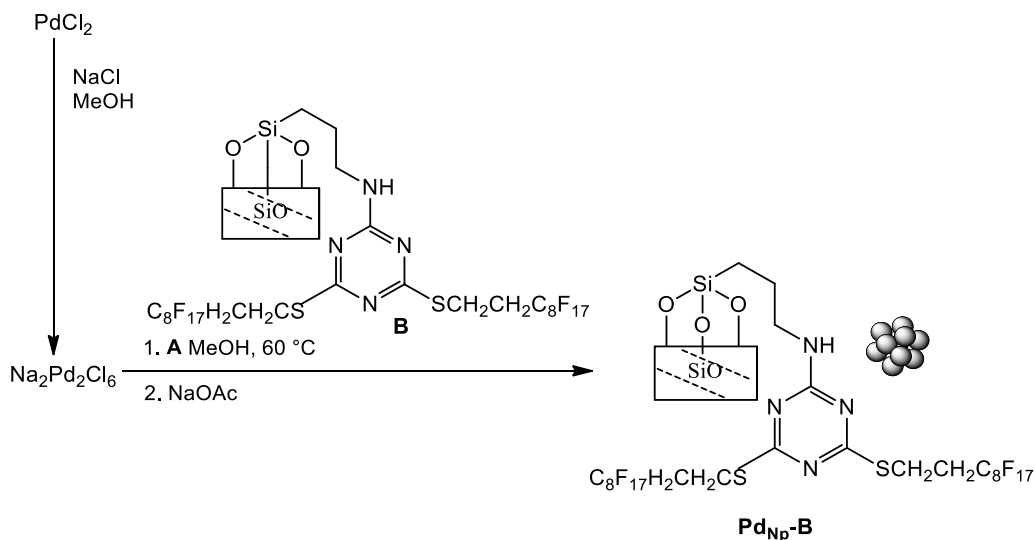


Figura 8. materiales catalíticos de Pd(0).

A fin de aumentar la estabilidad y robustez de las nanopartículas se prepararon materiales híbridos orgánico-inorgánicos a través de procesos sol-gel. Se sintetizó un monómero monosililado que cogelificó con tetraetoxisilicato (TEOS) en ácido trifluoroacético dando lugar tras el secado al material híbrido **B** (esquema 7 y figura 8). Posteriormente, se preparó un monómero bisililado que gelificó en ausencia de TEOS para dar lugar al material híbrido **C** (figura 7).



Esquema 7. Obtención de nanopartículas de paladio soportadas sobre un material híbrido orgánico-inorgánico.

Se prepararon Nps de Pd por reducción de $\text{Na}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_6$ en presencia del estabilizante **B** (esquema 8). El método resultó ser altamente reproducible dando lugar a Nps de un tamaño medio de 4 nm de diámetro. La reacción de Heck entre el yodobenceno y el acrilato de *t*-butilo se llevó a cabo bajo catálisis por **Pd_{Np}-B** (4% Pd) y bajo irradiación de microondas reduciéndose los tiempos de reacción hasta 1.5 h sin pérdida aparente de actividad después de 6 ciclos (rdto. medio 95%). La pérdida de Pd tanto en el primero

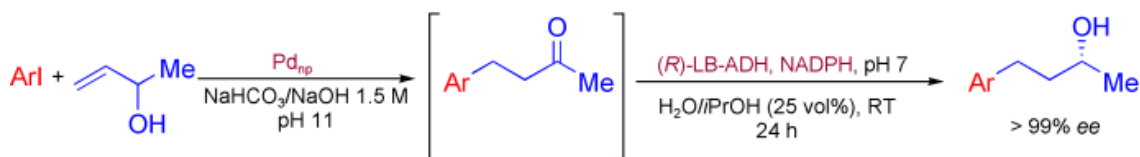
como en el quinto ciclo es de menos que 6 ppm. Estamos pues ante un material muy robusto que permite trabajar bajo irradiación por microondas. [100] Este trabajo fue seleccionado por Y. Uozumi y Y. Hirai como *Highlights in Current Synthetic Organic Chemistry (Synfacts)*. [100]

Posteriormente se estudiaron reacciones de Suzuki [101] y Sonogashira [102]. Se llevaron a cabo en presencia de **Pd_{Np}-A-FSG** y/o **Pd_{Np}-B** en agua. Quisimos proponernos el reto de trabajar con nanopartículas en agua. Los resultados más destacables se obtuvieron en la reacción de Sonogashira. No fue necesaria ni la adición de Cu(I) como cocatalizador ni la de fosfina. En la reacción estándar del 3-(trifluorometil)yodobenceno y el fenilacetileno el catalizador **Pd_{Np}-B** se mostró de nuevo más robusto y se llevaron a cabo 10 ciclos con un rendimiento medio del 94%. [101] Se ensayó la reacción del ácido 4-yodobenzoico con el ácido 2-tolilborónico y las condiciones óptimas permitieron llevar a cabo hasta 15 ciclos de reacción en agua utilizando un 0.1 % molar de **Pd_{Np}-A-FSG**. Bajando la cantidad de catalizador hasta un 0.001% molar se llevaron a cabo 3 ciclos con un TON acumulado de 333.000. La pérdida de Pd fue sólo de 1-2.4 ppb. Cabe remarcar que el catalizador **Pd_{Np}-A-FSG** fue utilizado posteriormente por L. Wang y C. Cai en reacciones de Suzuki-Miyaura en presencia de Bu₄NBr y con un *leaching* de 10 ppm. Este artículo es una muestra de la reproducibilidad y el interés que ha despertado en la comunidad científica nuestro método de preparación de las Nps y la aplicabilidad de las mismas (*J. Mol. Catal. A: Chem* **2009**, 306, 97).

Con la intención de tener un material que soportase un mayor número de Nps se preparó **Pd_{Np}-C** por policondensación. La mayor cantidad de monómero orgánico presente en el híbrido (1.18 mmol de ligando/g material) provocó el aumento de carga hasta el 12.5 % (por peso) de Pd en **Pd_{Np}-C**, y como consecuencia las reacciones se pudieron catalizar con una menor cantidad de material. [102]. Un punto importante en todos los procesos aquí descritos es que en ningún caso después de los reciclados se observó el proceso de Ostwald (*Ostwald ripening*) de crecimiento de Nps.

También se ha demostrado la capacidad de los materiales **Pd_{Np}-A-FSG** y **Pd_{Np}-B** para actuar como catalizadores de reacciones de Heck en agua con alcoholes arílicos, un proceso que no había sido nunca antes catalizada por nanopartículas. El **Pd_{Np}-A-FSG** permite llevar a cabo 15 ciclos de la reacción del ácido 4-yodobenzoico y el 3-buten-2-ol sin pérdida de actividad y un TON acumulado de 13.950. El método se ha extendido para una serie de yoduros de arilo ricos y pobres en electrones así como orto sustituidos. Estos resultados nos llevaron a plantear el desarrollo de una multireacción "one-pot": una reacción catalizada por nanopartículas de paladio seguida de una biotransformación (reducción enantioselectiva de la cetona resultante). Es una metodología atractiva dado que se evita la purificación del intermedio y además representa uno de los pocos procesos quimioenzimáticos que combinen la catálisis por Pd y una transformación enzimática (ver

esquema siguiente). Se demostró el valor del método al aplicarlo a la síntesis estereoselectiva del *R*(-)-rododendrol (90% rendimiento, >99%ee) [103]:



Esquema 8. Formación del *R*(-)-rododendrol.

Nos planteamos también la obtención de Nps de Au. Cuando se redujo el complejo HAuCl_4 en presencia de **A** o del material híbrido **B** como estabilizantes se observó la formación de algunas Nps de Au pero también se observó la presencia de Au metálico (estudios realizados por TEM). En este caso se optó por diseñar un tiol aromático altamente fluorado **D** que resultó ser un excelente estabilizante formándose Nps de Au de 3nm de diámetro que se pudieron posteriormente inmovilizar en el gel de sílice fluorado FSG. El nuevo material $\text{Au}_{\text{Nps}}\text{-D-FSG}$ (16.05% de Au) se ha usado como catalizador recuperable en la oxidación de alcoholes primarios y secundarios en presencia de oxígeno. [104] De nuevo, el mismo grupo de los Profs. L. Wang y C. Cai ha reproducido la síntesis y utilizado nuestro material de Au con éxito (*ChemSusChem*, **2010**, 3, 1280).

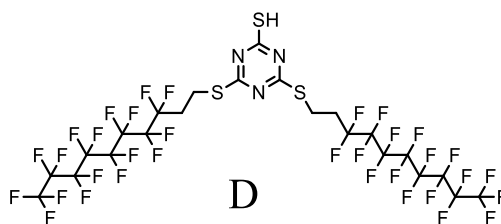
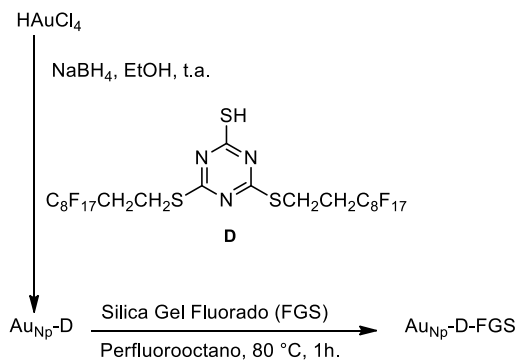


Figura 9. Estructura del estabilizante **D**.



Esquema 9. Obtención de nanopartículas de oro inmovilizadas en sílice fluorada $\text{Au}_{\text{Np}}\text{-D-FSG}$.

Gran parte de este trabajo se ha realizado en colaboración del Prof. Sandro Cacchi en la Universidad de la Sapienza en Roma (Italia), grupo con el que mantenemos una colaboración constante desde hace unos años.

De forma coetánea a la realización de la presente tesis en el grupo se han preparado nanopartículas de rodio y rutenio soportadas en materiales híbridos orgánico-inorgánico altamente fluorados **B**. El método es altamente reproducible dando lugar a nanopartículas pequeñas de 1-3 nm de diámetro. En colaboración con el grupo de M.-A. Esteruelas (Univ. De Zaragoza) se ha demostrado que son catalizadores de hidrogenación de arenos muy activos en condiciones muy suaves. El material **Rh_{Np}-B** pudo reciclarse hasta cinco veces en la hidrogenación de benceno [105].

REFERENCIAS CAPITULO 1

- [1] Somorjai, G. A.; Rioux, R. M. *Catal. Today* **2005**, *100*, 201.
- [2] Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
- [3] http://www1.eere.energy.gov/manufacturing/resources/chemicals/pdfs/chem_vision.pdf
Consultada enero de 2013.
- [4] Fechete, I.; Wang, Y.; Védrine, J. C.. *Catal. Today* **2012**, *189*, 2.
- [5] Rothenberg, G. *Catalysis: Concepts and Green Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
- [6] Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J. W. *Concepts of modern catalysis and kinetics*; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
- [7] Busacca, C. A.; Fandrick, D. R.; Song, J. J.; Senanayake, C. H. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1825.
- [8] Mallat, T.; Orglmeister, E.; Baiker, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*.
- [9] Zaera, F. Regio-, stereo-, and enantioselectivity in hydrocarbon conversion on metal surfaces. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1152.
- [10] López, N. J. M. *Química Verde*, CSIC-Catarata: Madrid, 2011.
- [11] a) Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green chemistry: theory and practice*; Oxford University, USA: 1998. b) Sheldon, R. A. *Green Chem.* **2007**, *9*, 1273. c) Sheldon, R. A. *Chem. Ind.* **1992**, 903. d) Song, J. J.; Reeves J. T.; Fandrick D. R.; Tan, Z.; Yee, N. K.; Senanayake, C. H.; *Green Chem. Lett. Rev.* **2008**, *1*, 141.
- [12] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/ Consultada: enero de 2013.
- [13] Noyori, R. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 15.
- [14] Farina, V.; Reeves, J. T.; Senanayake, C. H.; Song, J. J. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2734.
- [15] Haber, J. *Top. Catal.* **2009**, *52*, 970.
- [16] Van Leeuwen, P. W. *Homogeneous catalysis: understanding the art*; Kluwer: Netherlands, 2005.
- [17] Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Young J. F.; Wilkinson, G. *J Chem. Soc. (A)* **1966**, 1711.
- [18] Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J. Eds., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH :Weinheim, 1997.
- [19] Zaera, F. *Catal. Lett.* **2012**, *142*, 501-516.
- [20] Van Der Laan, Gerard P; Beenackers, A. *Cat. Rev. - Sci. Eng.* **1999**, *41*, 255-318.
- [21] Huang, J.; Rempel, G. Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerization: mechanistic insights from metallocene systems. *Prog. Polym.Sci.*, **1995**, *20*, 459.
- [22] Armor J.N. *Catal. Today* **2011**, *163*,3.
- [23] Thomas J.M.; Thomas, W.J. *Principles and Applications of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH: Weinheim, 1997.
- [24] Somorjai, G. A.; Kliewer, C. J. *React.Kinet.Catal.Lett.* **2009**, *96*, 191.

- [25] Corain, B.; Schmid, G.; Toshima N. Eds., *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control*. Elsevier : Amsterdam, 2008.
- [26] Meyers, R. A. Ed. *Encyclopedia of Physical Science and Technology* Elsevier: Amsterdam, 2001.
- [27] a) Rioux, R.; Song, H.; Grass, M.; Habas, S.; Niesz, K.; Hoefelmeyer, J.; Yang, P.; Somorjai, G. *Top. Catal.* **2006**, 39, 167. b) Grass, M. E.; Joo, S. H.; Zhang, Y.; Somorjai, G. A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 8616.
- [28] Joo, S. H.; Park, J. Y.; Tsung, C.; Yamada, Y.; Yang, P.; Somorjai, G. A. *Nat. Mater.* **2008**, 8, 126-131.
- [29] a) Crossley, S.; Faria, J.; Shen, M.; Resasco, D. E.. *Science* **2010**, 327, 68-72. b) Shen, M.; Resasco, D. E. *Langmuir* **2009**, 25, 10843.
- [30] Yin, L.; Liebscher, J. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 133-173.
- [31] Blaser, H.-U.; Indolese, A.; Schnyder, A.; Steiner, H.; Studer, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 173, 3
- [32] Köhler, K.; Heidenreich, R. G.; Krauter, J. G.; Pietsch, *Chem. Eur. J* **2002**, 8, 622.
- [33] Augustine, R. L.; O'Leary, S. T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, 95, 277, b) Wali, A.; Pillai, S. M.; Satish, S. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1997**, 60,189. c) Wali, A.; Pillai, S. M.; Kaushik, V. K.; Satish, S. *Appl. Catal. A: Gen.* **1996**, 135, 83
- [34] a) Seki, M. *Synthesis* **2006**, 2975. b) Zhao, F.; Bhanage, B. M.; Shirai, M.; Arai, M. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 843 c) Zhao, F.; Shirai, M.; Arai, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 154, 39. d) Shmidt, A. F.; Mametova, L. V.; Tumas'ev, R. V. *Kinet. Catal.* **1996**, 37, 406.
- [35] a) Corma, A.; Garcia, H.; Leyva, A.; Primo, A. *Appl. Catal. A: Gen.***2003**,247, 41. b) Cwik, A.; Hell, Z.; Figueras, F. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 523.c) Choudary, B. M.; Madhi, S.; Kantam, M. L.; Sreedhar, B.; Iwasawa, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6833.
- [36] Corma, A.; García, H.; Leyva, A.; Primo, A. *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, 257, 77.
- [37]. Wegener, S. L; Marks, T. J.; Stair, P. C , *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 206.
- [38] Haber, J.; Block, J.; Delmon, B. *Pure Appl. Chem* **1995**, 67, 257.
- [39] Geus, J. W.; Dillen, A. J. *Handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
- [40] Schwarz, J. A.; Contescu, C.; Contescu, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 477.
- [41] Stair, P. C.. *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 182507.
- [42] Akao, A.; Sato, K.; Nonoyama, N.; Mase, T.; Yasuda, N. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 969.
- [43] Para una revisión sobre métodos de preparación de catalizadores soportados: a) Marceau, E.; Carrier, X.; Che, M.; Clause, O.; Marcilly, C. *Ion Exchange and Impregnation*; Wiley-VCH: Weinheim, 2008. b) Schwarz, J. A.; Contescu, C.; Contescu, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 477. c) Regalbuto, J. R. *Catalyst preparation: science and engineering*; CRC Press, Boca Raton: 2007.
- [44] Doane, T. L.; Burda, C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 2885-2911.

- [45] Doyle, A. M.; Shaikhutdinov, S. K.; Jackson, S. D.; Freund, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5240-5243.
- [46] Drauz, K. *Enzyme catalysis in organic synthesis*; Wiley-VCH: 2012; Vol. 2.
- [47]. Murphy, C. J.; Gole, A. M.; Hunyadi, S. E.; Orendorff, C. J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7544-7554.
- [48] Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J. *Preparation of solid catalysts*; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
- [49] Eustis, S.; Sayed, M. A. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 209-217.
- [50] Bell, A. T. *Science*, **2003**, *299*, 1688-1691
- [51] Fechete, I.; Wang, Y.; Védrine, J. C. *Catal. Today* **2012**.
- [52] Crabtree, R. H.. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1536-1554.
- [53] Grass, M. E.; Joo, S. H.; Zhang, Y.; Somorjai, G. A.. *J. Phys. Chem.C.* **2009**, *113*, 8616-8623.
- [54] Grieneisen, M. L.; Zhang, M. *Nat. Nanotechnol* **2012**, *7*, 273-274.
- [55] Amatore, C.; Jutand, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 254.
- [56] Augustine, R. L.; O'Leary, S. T. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1995**, *95*, 277.
- [57] Haruta, M. *Cattech.* **2002**, *6*, 102-115.
- [58] Heck, R.; Nolley Jr, J. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322.
- [59] Campelo, J. M.; Luna, D.; Luque, R.; Marinas, J. M.; Romero, A. A. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 18-45.
- [60] Hutchings, G. J. *Chem. Commun.* **2008**, 1148-1164.
- [61] Iwasawa, Y. *Supported Catalysts from Chemical Vapor Deposition and Related Techniques*; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
- [62] Bond, G. C. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 490-495.
- [63] Klasovsky, F.; Claus, P. *Metal Nanoclusters in Catalysis: Effects of Nanoparticle Size, Shape, and Structure. Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control: The Issue of Size Control* 2007.
- [64] Knowles, W. S. *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 222.
- [65] De Vries, J. G. *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1086-1092.
- [66] Lee, I.; Delbecq, F.; Morales, R.; Albiter, M. A.; Zaera, F.. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 132-138.
- [67] Lin, S. T.; Franklin, M. T.; Klabunde, K. J. *Langmuir* **1986**, *2*, 259-260.
- [68] Lin, Y.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8335-8353.
- [69] Lohse, S. E.; Murphy, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15607-15620.
- [70] Lu, Z.; Yin, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6874-6887.
- [71] Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* **1994**, 801-802.
- [72] Marceau, E.; Carrier, X.; Che, M.; Clause, O.; Marcilly, C. *Ion Exchange and Impregnation. Handbook of Heterogeneous Catalysis* **2008**.
- [73] Milone, C.; Ingoglia, R.; Neri, G.; Pistone, A.; Galvagno, S. *Appl. Catal. A-Gen.* **2001**, *211*, 251-257.

- [74] Milone, C.; Tropeano, M.; Gulino, G.; Neri, G.; Ingoglia, R.; Galvagno, S. *Chem. Commun.* **2002**, 868-869.
- [75] Mohr, C.; Hofmeister, H.; Radnik, J.; Claus, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1905-1911.
- [76] Mondloch, J. E.; Bayram, E.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, *355*, 1-38.
- [77] Yang, J.; Costello, C.; Wang, Y.; Bare, S.; Kung, H.; Kung, M. *J. Catal.* **2002**, *210*, 375-386.
- [78] Okumura, M.; Akita, T.; Haruta, M. *Catal. today* **2002**, *74*, 265-269.
- [79] Ott, L. S.; Finke, R. G. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1075-1100.
- [80] Amatore, C.; Jutand, A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314-321.
- [81] Anderson, J. G.; Margitan, J. J.; Stedman, D. H.. *Science* **1977**, *198*, 501.
- [82] Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009-3066.
- [83] Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757-3778.
- [84] Sajkowski, D.; Boudart, M. *Catal. Rev.* **1987**, *29*, 325-360.
- [85] Sau, T. K.; Murphy, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8648-8649.
- [86] Schalow, T.; Laurin, M.; Brandt, B.; Schaueremann, S.; Guimond, S.; Kuhlenbeck, H.; Starr, D. E.; Shaikhtudinov, S. K.; Libuda, J.; Freund, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7601-7605.
- [87] Schlögl, R.; Abd Hamid, S. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1628-1637.
- [88] Schmid, G.; Maihack, V.; Lantermann, F.; Peschel, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 589-595.
- [89] Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852.
- [90] Sheldon, R. A.; van Bekkum, H. *Fine chemicals through heterogeneous catalysis*; Wiley-VCH, Weinheim: 2008 .
- [91] Shen, M.; Resasco, D. E. *Langmuir* **2009**, *25*, 10843-10851.
- [92] Somorjai, G. *Catal. Lett.* **1990**, *7*, 169-182.
- [93] Somorjai, G. A.; McCrea, K. *Appl. Catal. A-Gen.* **2001**, *222*, 3-18.
- [94] Somorjai, G. A.; Park, J. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9212-9228.
- [95] Anderson, J. G.; Margitan, J. J.; Stedman, D. H. *Science* **1977**, *198*, 501.
- [96] Su, F.; Liu, Y.; Wang, L.; Cao, Y.; He, H.; Fan, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 340-343.
- [97] Beeston, B. E. P.; Horne, R. W.; Markham, R. *Electron Diffraction and Optical Diffraction Techniques*. In *Practical Methods in Electron Microscopy*. Ed. Glauert, A. N. North Holland, Amsterdam: 1972
- [98] Niembro, S.; Vallribera, A.; Moreno-Mañas, M. *New. J. Chem.* **2008**, *32*, 94-98.
- [99] Bernini, R.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Forte, G.; Niembro, S.; Petrucci, F.; Pleixats, R.; Prastaro, A.; Sebastian, R. M.; Soler, R.; Tristany, M.; Vallribera, A. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 561-564.
- [100] Bernini, R.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Forte, G.; Petrucci, F.; Prastaro, A.; Niembro, S.; Shafir, A.; Vallribera, A. *Green. Chem.*, **2010**, *12*, 150-158.

- [101] Bernini, R.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Forte, G.; Petrucci, F.; Prastaro, A.; Niembro, S.; Shafir, A.; Vallribera, A. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 2270-2273.
- [102] Niembro, S.; Shafir, A.; Vallribera, A. *Arkivoc* **2010**, *3*, 181-190.
- [103] Boffi, A.; Cacchi, S.; Ceci, P.; Cirilli, R.; Fabrizi, G.; Prastaro, A.; Niembro, S.; Shafir, A.; Vallribera, A. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 347-353.
- [104] Bernini, R.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Niembro, S.; Prastaro, A.; Shafir, A.; Vallribera, A. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 1036-1040.
- [105] Niembro, S.; Donnici, S.; Shafir, A.; Vallribera, A.; Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Larramona C. *New. J. Chem*, **2013**, *37*, 278-282

2. OBJETIVOS

Con los precedentes anteriormente presentados, se plantearon dos grandes objetivos para el desarrollo de esta tesis doctoral.

I.- La obtención y utilización de nanopartículas de oro como soporte de organocatalizadores derivados de la cinchonina y su aplicación como catalizadores en reacciones de α -aminación de β -cetoésteres. Estos objetivos conllevan los siguientes apartados:

1. Reproducción y optimización de la obtención de nanopartículas de oro como soporte de un derivado tiólico del organocatalizador cinchonina siguiendo los resultados preliminares de la doctora S. Niembro en su tesis doctoral.
2. Estudio del material anterior como catalizador en la reacción de α -aminación de β -cetoésteres, así como su recuperación y reutilización.

II.- La obtención de nanopartículas de iridio y la evaluación de tales materiales como catalizadores en la oxidación de alcoholes. Estos objetivos conllevan los siguientes apartados:

3. Obtención de nanopartículas de iridio soportadas sobre un material híbrido orgánico-inorgánico.
4. Obtención de nanopartículas de iridio soportadas sobre gel de sílice o estabilizadas por difenil éter
5. Estudio de los materiales con nanopartículas de iridio como catalizadores en la reacción de oxidación de alcoholes utilizando oxígeno como oxidante. Valoración de la posibilidad de recuperar el catalizador.

3.RESULTADOS: NANOPARTÍCULAS DE ORO COMO SOPORTE DEL ORGANOCATALIZADOR CINCONINA Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN ENANTIOSELECTIVA DE α -AMINACIÓN DE β -CETOESTERES

La presente tesis doctoral tuvo como objeto de estudio la obtención y aplicación de diferentes nanopartículas metálicas en reacciones de catálisis. En este capítulo se discutirán los resultados obtenidos al trabajar con nanopartículas de oro en una reacción enantioselectiva como se presentará mas adelante.

3.1. Introducción: aspectos generales de la organocatálisis

Nicolaou y Sorensen [1] definieron la catálisis asimétrica como una reacción en la cual una pequeña cantidad de un catalizador que sea enantioméricamente puro, que podría ser una enzima o un producto sintético como un complejo metálico de transición, y el cual se utiliza para obtener grandes cantidades de un compuesto ópticamente puro desde un precursor que puede ser quiral o aquiral.

En los últimos años, la investigación en el campo de la catálisis asimétrica se ha ampliado a la utilización de moléculas orgánicas pequeñas como catalizadores, y que no contengan un elemento metálico que sea parte del principio activo [2]

Grandes aportes en este campo de la organocatálisis, han realizado List, Lerner, y Barbas, quienes han trabajado con la L-prolina como catalizador.

En el transcurso del siglo XX se encuentran muy pocos reportes concernientes con el uso de organocatálisis o de moléculas orgánicas pequeñas como catalizadores, sin embargo en la década de los 70's la industria farmacéutica a través de Roche y Schering que publicaron la utilización de la prolina como catalizador de una reacción aldólica enantioselectiva con un muy alto esquema 11, donde se forma la cetona insaturada, la cual utilizaron para obtener una gran variedad de derivados de esteroides.[3]

Desde el año 2000 se incrementó notablemente la investigación en el campo de la organocatálisis [4], principalmente a través de dos grupos de investigación. Uno de los grupos fue el de List, Lerner y Barbas, quienes trabajaron con reacciones aldólicas catalizadas por L-prolina [5] y el segundo grupo es el de MacMillan, desde el cual se reportó varias reacciones Diels-Alder entre aldehídos α,β -insaturados y dienos, y utilizaron una imidazolidinona quiral como catalizador [6]. Desde estos trabajos, la comunidad científica reconoce ventajas de la organocatálisis como la mayor facilidad de trabajar con organocatalizadores al poder realizar reacciones en condiciones aeróbicas y hídricas, dada

la estabilidad en agua y aire de éstas moléculas orgánicas; disminución en la generación de desechos químicos por la contaminación de residuos metálicos en los productos finales, así la síntesis asimétrica con organocatalizadores ha crecido significativamente porque se cuenta con una herramienta útil para el desarrollo de síntesis enantioselectivas [7]

Muchos organocatalizadores pueden ser clasificados en cuanto a su naturaleza [8] de acuerdo a List, se pueden mencionar cuatro tipos de organocatalizadores : bases de Lewis, ácidos de Lewis, bases de Brønsted y ácidos de Brønsted [9] figura 10.

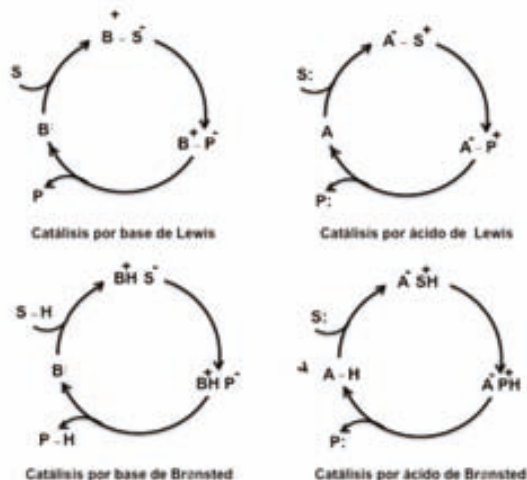


Figura 10. Mecanismo de actuación de diferentes organocatalizadores.

La base de Lewis B, comienza el ciclo catalítico con la adición nucleofílica de la base al sustrato. El ácido de Lewis A activa al sustrato a través de la formación del aducto $A^+ - S^-$. La clasificación de bases de Brønsted comienza el ciclo catalítico por la desprotonación parcial del sustrato. Y el ácido de Brønsted, comienza el ciclo catalítico por la protonación del sustrato.

En esta investigación, se decidió utilizar la quinconina como catalizador. Este es uno de los alcaloides provenientes de la quincona. Precisamente, estos representan un ejemplo relevante de organocatalizadores por su amplia utilización en importantes reacciones sintéticas y conduciendo a la obtención de productos con elevado exceso enantiomérico.

La quincona [10] o quina es el nombre de diversas especies del género Cinchona en la familia Rubiaceae. Es una planta nativa en los Andes, América del Sur. La quincona es la fuente del producto natural quinconina entre otros alcaloides.

Esta planta se ha utilizado como planta medicinal de la cual se puede extraer el alcaloide quinina, para el tratamiento de la malaria. Entre los diversos alcaloides que se encuentran en la quincona, los más importantes son la quinina 1, la quinconidina 2, la quinidina 3 y la

cinconina 4 figura 11. La industria farmaceutica usa ampliamente, los alcaloides de la quincona, como ya se mencionó la quinina contra la malaria, también la quinidina tiene propiedades antiaritmicas.

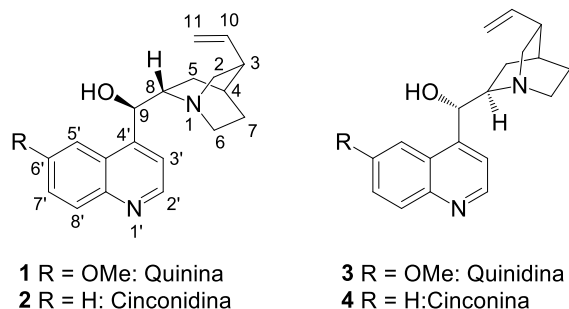


Figura 11. Alcaloides de la quincona.

Además del interés despertado en la industria farmaceutica, alcaloides de la quincona también han sido utilizados en la síntesis orgánica, en reacciones de síntesis asimétrica, como catalizadores muy eficientes actuando ya sea como bases quirales, o en catálisis por transferencia de fase o en reacciones organometálicas [11]. Como se aprecia en el figura 11 las parejas quinina-quinidina 1, 2 y quinconidina y cinconina 3, 4 , son parejas de diastereoisómeros, que contienen varios carbonos quirales y que se diferencian en los carbonos 8 y 9 de sus respectivas estructuras, figura 11 y se conocen por ello como pseudo-enantiómeros [12] además, tienen como característica que en una reacción que cataliza uno de los integrantes de cada pareja de diastereoisómeros, se genera un enantiómero y cuando actúa el otro diastereoisómero como catalizador , se genera el otro enantiómero.

Los alcaloides de la quincona, pueden ser utilizados en forma de derivados de los productos naturales originales, lo cual puede generar un amplio abanico de aplicaciones de los mismos como catalizadores. Estos sistemas son generalmente usados como catalizadores homogéneos, pero se conoce que la estructura de estos alcaloides de la quincona permite anclarlos estratégicamente, produciendo catalizadores soportados, con lo cual se pueden ensayar como catalizadores soportados, los cuales podrían recuperarse y reutilizarse.

Entre las principales formas como se pueden anclar estos alcaloides, para obtenerlos soportados, es a través del anclaje a un polímero orgánico insoluble, o la inmovilización a un soporte inorgánico o el anclaje a un polímero orgánico soluble en el medio de reacción. En la figura 12 se muestran los tres puntos desde los cuales comúnmente se anclan los alcaloides de la quincona: a través del grupo vinilo, del grupo hidroxilo del carbono 9 o desde el nitrógeno de la quinclidina figura 12.

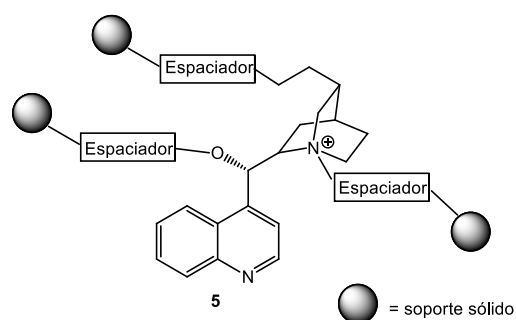
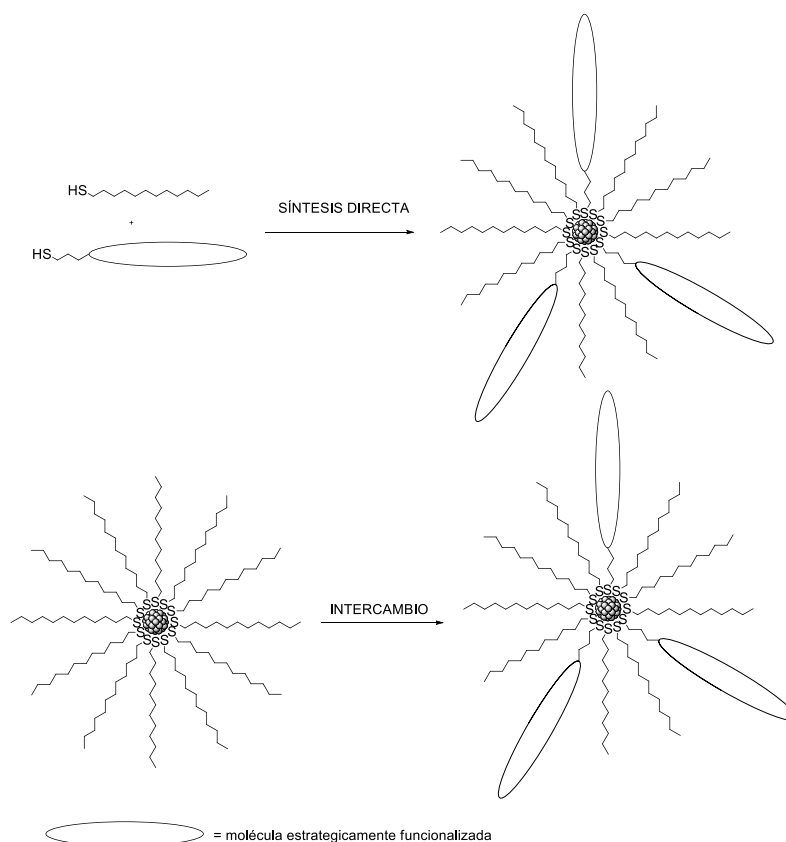


Figura 12. Puntos de anclaje para los derivados de la cinconina.

Una desventaja del empleo de los soportes al tratar de inmovilizar el alcaloide de la quincona, es que a veces se reduce la actividad catalítica y selectividad que posee el organocatalizador así soportado en comparación a su desempeño cuando es utilizado en su forma libre, lo que se considera debido a una mayor dificultad en el acceso de los reactivos a la parte donde está el organocatalizador dentro del nuevo material soportado. Así, como una alternativa a esta desventaja, en la literatura [13] se encuentra la utilización de nanopartículas metálicas como soportes de organocatalizadores, en donde éstos últimos estarían expuestos sobre la superficie del soporte. Por ejemplo Malkov y colaboradores utilizaron nanopartículas de oro [14] como soporte de un organocatalizador, a través de intercambiar ligandos de dodecantiol que actúan como estabilizantes de nanopartículas. Para ello, los investigadores, obtuvieron nanopartículas metálicas debidamente estabilizadas con ligandos mediante el método de Brust [15], luego ellos cambiaron algunos de estos ligandos (sin alterar el núcleo metálico) por un nuevo ligando convenientemente funcionalizado con el organocatalizador, así ellos lograron que las nanopartículas tuvieran en su superficie el organocatalizador soportado. El método anterior también ha sido utilizado de forma similar por Astruc y colaboradores [16] al realizar la síntesis de las nanopartículas de manera directa, esto es: utilizan una mezcla de ligandos tiol, más específicamente, dodecantiol, como en el método de Brust y los ligandos derivados de tioles funcionalizados que desean que haga parte del sistema de la nanopartícula, en este caso en la superficie de la misma, a manera de estabilizante, pero en ese método se pierde control sobre el núcleo metálico (esquema 10).



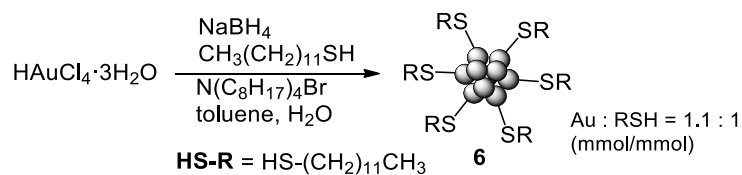
Esquema 10. Preparación de nanopartículas de oro como un soporte sólido a través del método de síntesis directa y de intercambio.

3.2. Nanopartículas de oro como soporte de organocatalizadores en la reacción asimétrica de α -aminación de β -cetoésteres

De esta forma, en la presente tesis doctoral se investigó la posibilidad de tener un organocatalizador soportado en la superficie de nanopartículas de oro con el fin de estudiar el sistema así obtenido, como catalizador en la reacción asimétrica α -aminación de un β -cetoéster. Para lograr lo anterior, se obtuvieron las nanopartículas de oro de acuerdo al método de Brust [15], luego se realizó un proceso de intercambio de ligando para obtener las nanopartículas con el organocatalizador sobre su superficie. Como se encontrará más adelante, se realizaron pruebas catalíticas y de reciclado del sistema antes mencionado.

3.2.1. Obtención de las nanopartículas de Oro (Brust-Schiffrin)

Se comenzó con la preparación de las nanopartículas de oro, de acuerdo al método de Brust-Schiffrin. Se utilizó cloruro de oro (III) trihidratado, un agente reductor como el borohidruro de sodio, un agente de transferencia de fase como el bromuro de tetraoctilamonio y el 1-dodenciltiol como ligando estabilizante de las nanopartículas a formarse, como se aprecia en el esquema 11.



Esquema 11. Formación de nanopartículas de oro por el método de Brust-Schiffrin.

Se obtuvo un sólido negro que presentó un 76% de Au (analizado por ICP) y un 24% de parte orgánica (análisis elemental), valores muy cercanos a los reportados por Brust y Schiffrin (75% de oro y 25% del dodecantiol). El sólido obtenido fue analizado por microscopía de transmisión electrónica TEM y se encontró la formación de nanopartículas muy pequeñas (diámetro aproximado de 2 nm) y uniformes como se presenta en la figura 13. El análisis elemental también indicó la presencia de 1,2 mmol de ligando/g de nanopartículas.

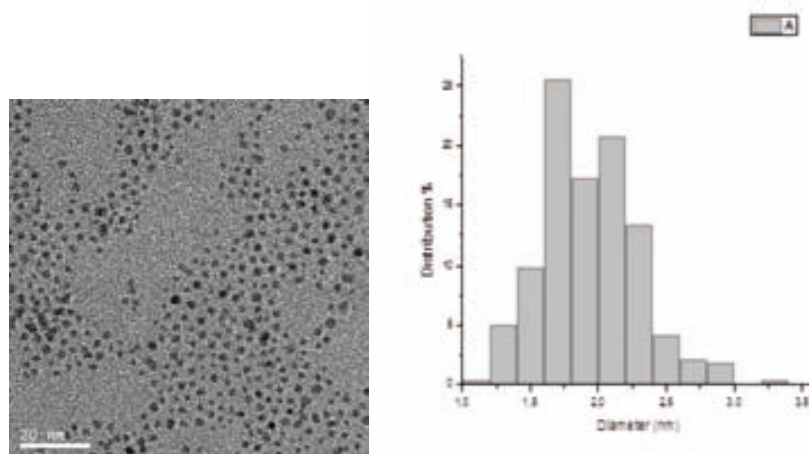
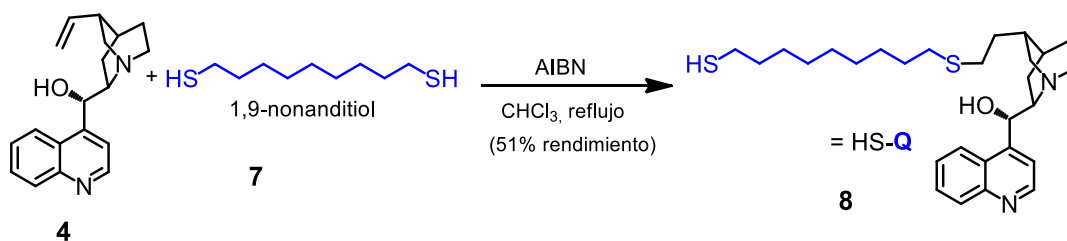


Figura 13. Imagen de TEM y el histograma de su distribución de tamaño, de las nanopartículas de oro reproduciendo el método de Brust.

3.2.2. Obtención del tiol derivado de la cinchonina 11-(9-mercaptononiltilio)-10,11-dihidrocinconina 8.

Siguiendo los resultados preliminares de la tesis de S. Niembro, realizada en nuestro grupo de investigación, se procedió a la incorporación estratégica del grupo funcional tiol a uno de los alcaloides de la quinona, la quinconina, la cual ha sido utilizada como organocatalizador en reacciones de α -aminación de β -cetoésteres [17].

Para ello se realizó una reacción de adición tipo click [18], al doble enlace vinílico de la quinconina utilizando el 1,2-nonandiol y AIBN como iniciador del proceso vía radicales libres (esquema 13).



Esquema 12. Reacción de formación del tiol derivado del organocatalizador cinconina.

El sistema se realizó bajo atmósfera de nitrógeno durante 24 horas. Se obtuvo un sólido blanco el cual fue purificado por columna flash y se obtuvo un 51% de rendimiento. La obtención del producto fue confirmada por resonancia magnética nuclear.

Como se había mencionado anteriormente, los alcaloides de la quinona son susceptibles de ser anclados generalmente a través de tres puntos, el nitrógeno del anillo quinuclidina, el grupo hidroxilo y el doble enlace vinílico. En la reacción vía radicales libre que se efectuó, no se buscó la directa incorporación del soporte, sino que se hizo la adición a doble enlace, del 1,9 nonanditiol, con el propósito de incorporar la función tiol a la estructura del organocatalizador. Como se aprecia en la figura 14, el tiol derivado de la quinconina, tiene un grupo tiol terminal es cual es estratégico para continuar hacia la obtención de las nanopartículas de oro con el organocatalizador sobre su superficie.

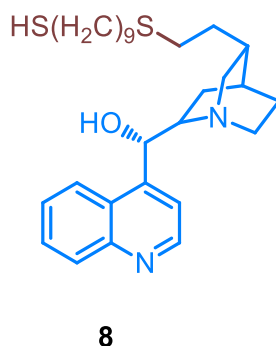
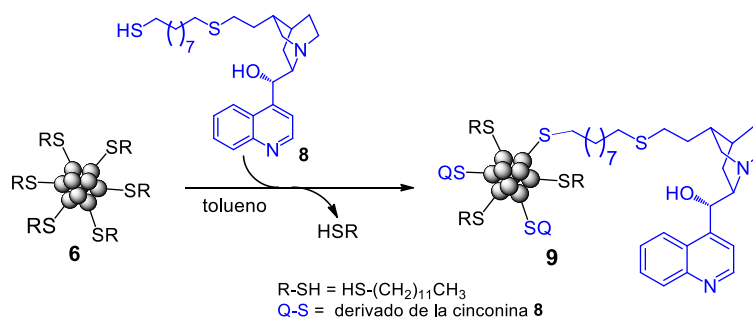


Figura 14. Tiol derivado de la cinconina.

3.2.3. Obtención del organocatalizador soportado sobre la superficie de nanopartículas de oro

Las nanopartículas de oro **6** obtenidas con el proceso descrito por Brust-Schiffrin, fueron entonces utilizadas para anclar el tiol derivado de la quinconina sobre la superficie de las mismas (esquema 13).



Esquema 13. Obtención de nanopartículas de oro como soporte de un organocatalizador.

Bajo la reacción de intercambio que se muestra en el esquema 14, se hicieron reaccionar las nanopartículas **6** (Brust) bajo atmósfera de nitrógeno, siguiendo los resultados preliminares de la tesis de S. Niembro. Las nanopartículas **19**(brust), como se mencionó anteriormente, estaban estabilizadas por los grupos tiol del 1-dodecantiol utilizado en el proceso de su obtención. Estas nanopartículas así estabilizadas, fueron expuestas durante tres días al contacto con **21** el tiol derivado de la quinonina, en busca de intercambiar el ligando, un tiol por otro, o sea cambiar el 1-dodecantiol por **8** que consta de un tiol terminal, y el organocatalizador quinonina (el tiol derivado de ésta). Luego de los tres días reacción, se obtuvo un sólido el cual fue tratado mediante Soxhlet, para retirar el exceso de tiol. En este punto se optimizó el proceso descrito por Niembro en su tesis, al reducir la duración del Soxhlet de una toda una noche a cinco horas.

El sólido así obtenido fue analizado por ICP y análisis elemental y se encontró un 41% de oro y un 59% del ligando, en este caso a la mezcla de tioles presentes, o sea el 1-dodecantiol de partida y el tiol derivado de la quinonina. En la figura 15 se muestran los espectros de RMN y de IR del sólido obtenido fue analizado por TEM y se encontraron nanopartículas, muy pequeñas y uniformes de un tamaño de 1,6 (0,3) nm. (figura 15).

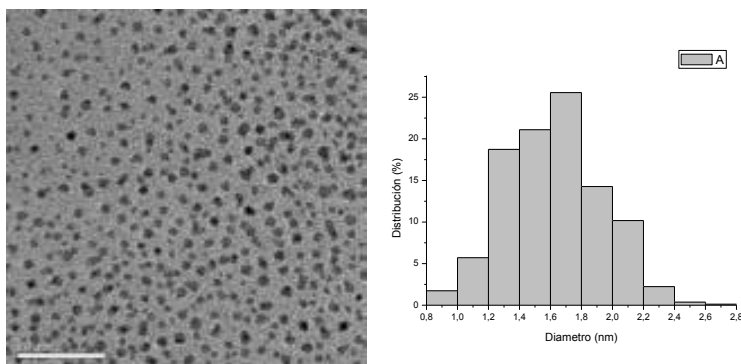


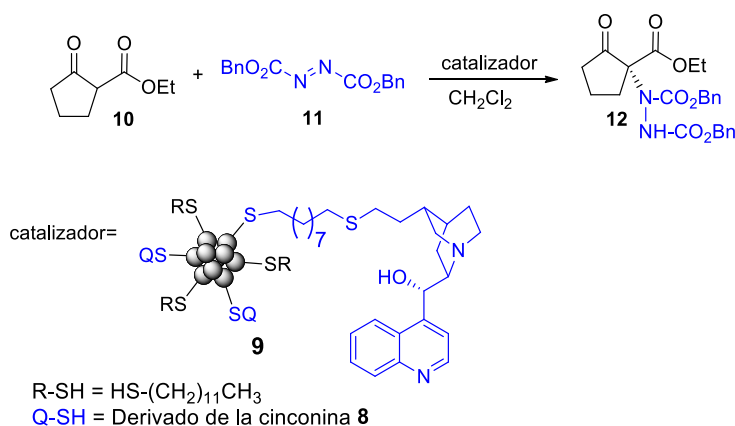
Figura 15. Imagen de TEM y el histograma de su distribución de tamaño, de las nanopartículas de oro obtenidas en la reacción de intercambio de ligando.

El análisis elemental también indicó la presencia de 0,98 mmol de ligando/g de nanopartículas. Este valor es ligeramente inferior al encontrado para las nanopartículas **6**

(Brust) tal vez por el mayor volumen del tiol derivado de la cinconina en comparación con el 1-dodecantiol, estabilizante original de las nanopartículas, y que al desarrollarse la reacción de intercambio, se cambiaba un tiol de pequeño volumen por otro de mayor volumen, influyendo tal vez eso en la disminución de la cantidad de ligando presente sobre la superficie de las nanopartículas.

3.2.4. Ensayos catalíticos con las nanopartículas obtenidas como soporte de un organocatalizador

Con las nanopartículas **9** de oro obtenidas mediante la reacción de intercambio, se realizaron pruebas de catálisis en la reacción de α -aminación de un β -cetoéster como se aprecia en el esquema 14



Esquema 14. Reacción de catálisis de α -aminación del β -cetoéster con un organocatalizador soportado sobre nanopartículas de oro.

La reacción se llevó a cabo siguiendo y comparando los resultados de la literatura [17] en los cuales se muestran las pruebas de catálisis con la cinconina como organocatalizador de la reacción modelo, del esquema 14. Ellos obtuvieron valores de 90% de ee y % rendimiento, trabajando a -78°C y con un 20 %mol del organocatalizador, resultados que demuestran la actividad catalítica de la cinconina y el alto exceso enantiomérico que ofrece.

Para realizar las pruebas catalíticas, se empezó con la obtención del producto racémico, de la reacción de adición al β -cetoéster, utilizando como base el DBU. El producto racémico fue entonces utilizado para obtener el método de análisis por HPLC [19] figura 16 con el cual se determinó el exceso enantiomérico obtenido en las pruebas catalíticas como se explicará mas adelante.

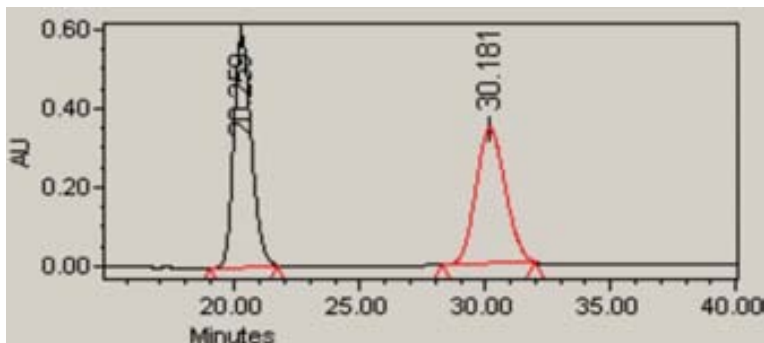
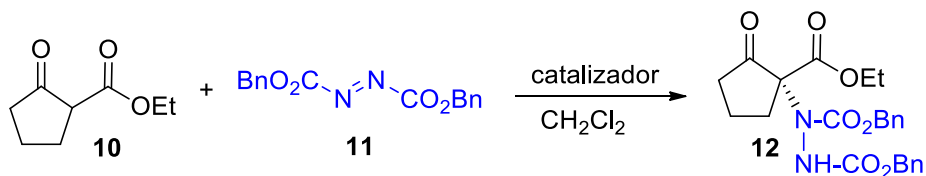


Figura 16. Cromatograma del producto racemico, 12.

Posterior a la implementación del método por HPLC a utilizar, se realizaron diferentes pruebas catalíticas como se aprecia en la tabla 10. Inicialmente se efectuaron ensayos preliminares con el material obtenido **9** a temperatura ambiente cuyos resultados mostraron que el material **9** se comporta como un catalizador de la reacción de α -aminación del β -cetoester **12** esquema 19. También se hicieron pruebas con el tiolderivado de la cinconina **8** y con la quinconina, de acuerdo a las condiciones de reacción reportadas en la literatura [17]. El tiolderivado mostró su carácter catalítico en la reacción del esquema xx.



Esquema 15. Reacción modelo de prueba del comportamiento catalítico del material, **9**.

Después de los ensayos preliminares en los cuales se observó un comportamiento catalítico del material **9** se efectuaron pruebas catalíticas comparativas con diferentes cantidades de organocatalizador soportado sobre las nanopartículas de oro **9**, dado en porcentaje de moles respecto al β -cetoester. En la tabla 2 se encuentran los resultados obtenidos.

Tabla 2. Pruebas comparativas de catálisis con el material **9** a temperatura ambiente.

Entrada	Catalizador	% cat (mol)	% ee
1	9	5	69
2	9	10	72
3	9	20	73
4	Cinconina	20	76

Las reacciones fueron realizadas a temperatura ambiente y durante 1 hora de reacción. El ee fue determinado por HPLC.

En la tabla 2 se comparan la cantidad de organocatalizador soportado, desde 5%mol hasta un valor de 20 %mol, como generalmente es encontrado en la literatura, cuando se trabaja con organocatalizadores. Los valores muestran resultados muy cercanos entre sí, con una ligera disminución cuando se utiliza solo un 5 %mol. En la entrada 4 se presenta el porcentaje de exceso enantiomérico reportado en la literatura [17]. Ese ensayo fue realizado por los autores 30°C.

La misma comparación fue realizada a menor temperatura, como se aprecia en la tabla 3. En ésta, se comparan los resultados de la reacción llevada a 0°C. Se realizaron pruebas con el organocatalizador soportado sobre las nanopartículas de oro y con el organocatalizador libre, se trabajó con diferentes cantidades de catalizador, desde 5 %mol 20 %mol para el caso del organocatalizador soportado y de 5%mol y 10 %mol para la cinconina. Los resultados son muy similares entre sí, con valores entre 76 y 79 % de ee. Cuando se trabajó con el organocatalizador soportado, se obtuvieron valores ligeramente inferiores a los encontrados para la cinconina en esta investigación.

Tabla 3. Pruebas comparativas de catálisis con el material **9** a 0°C.

Entrada	Catalizador	% cat (mol)	% ee
1	9	5	76
2	9	10	76
3	9	20	77
4	Cinconina	5	79
5	Cinconina	10	79

Las reacciones fueron realizadas durante 1 hora de reacción. El ee fue determinado por HPLC

Tabla 4. Pruebas comparativas de catálisis con el material **9** a -25°C .

Entrada	Catalizador	% cat (mol)	% ee
1	9	5	78
2	9	10	79
3	9	20	80
4	Cinconina	5	84
5	Cinconina	10	84

Las reacciones fueron realizadas durante 1 hora de reacción. El ee fue determinado por HPLC.

Las pruebas catalíticas se desarrollaron a una temperatura de -25°C (Tabla 4). Nuevamente se compararon la cantidad como %mol de organocatalizador soportado desde 5 %mol a 20 %mol. Los valores de exceso enantiomérico encontrados, fueron muy cercanos entre sí, entre 78 y 80%. Al comparar con la cinconina, se encontró un 84 % ee.

También se realizaron algunas pruebas con el tiolderivado de la cinconina, en la tabla 5 se presentan un resumen de los resultados obtenidos, donde se combinan los resultados de las tablas 2, 3 y 4. De manera que facilita la comparación de los ensayos realizados. En la figura 15 se presentan de nuevo las estructuras de los tres catalizadores comparados.

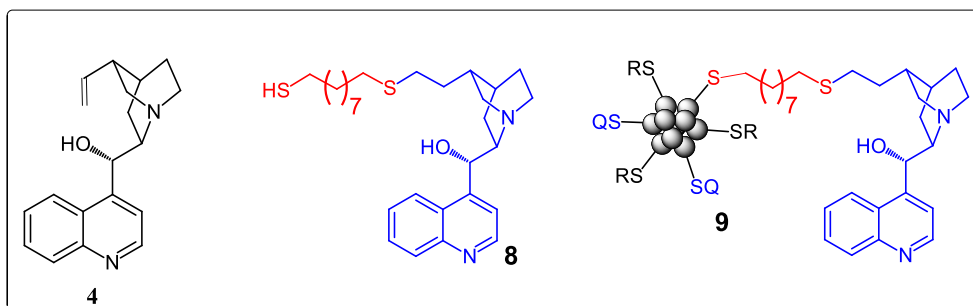


Figura 15. Estructura de los tres catalizadores comparados.

Tabla 5. Resumen de pruebas catalíticas.

Entrada	Catalizador	Mol %	T (°C)	Rendimiento (%)	% ee ^b
1	4	20	t.a.	76	74
2	8	20	t.a.	70	70
3	9	20	t.a.	92	73
4	9	10	t.a.	91	72
5	4	10	t.a.	77	71
6	9	5	t.a.	98	69
7	9	20	0	91	77
8	9	10	0	97	76
9	9	5	0	92	76
10	4	5	0	78	79
11	9	10	-10	-	78 (59) ^c
12	9	5	-10	-	75 (63) ^c
13	9	10	-25	96	79
14	4	10	-25	70	84
15	9	5	-25	70	78
16	4	5	-25	77	84
17	9	5	-40	-	66

^aProducto aislado. Tiempo de reacción de 60 minutos en todos los casos. ^bee determinado por HPLC, en paréntesis el valor del reciclado. ^c Los valores entre paréntesis se refieren a los resultados de reutilización del catalizador.

Los resultados de la reacción modelo, la α -aminación del β -cetoéster **10**, se presentan como resumen en la tabla 5. Las primeras entradas permiten comparar la actividad y selectividad de la cinchonina, el tiol derivado de la cinchonina y el organocatalizador soportado en las nanopartículas de oro (este último catalizador, es insoluble en el solvente (CH₂Cl₂)). Los ensayos catalíticos fueron realizados a diferentes temperaturas como ya se ha mencionado. Cuando se trabajó a temperatura ambiente y un 20 %mol de organocatalizador, los resultados de ee con el sistema soportado, fueron ligeramente inferiores comparados con la cinchonina.

La tabla 5 también permite ver que con el organocatalizador soportado **18** se pueden lograr altos rendimiento aunque se reduzca la cantidad del organocatalizador (en %mol) entradas **4** y **6** como también las entradas **8** y **9** contrario a lo obtenido con la cinchonina, como lo muestran las entradas **4** y **5**. Aunque con el organocatalizador soportado sobre las nanopartículas de oro se lograron altos porcentajes de rendimiento, superiores al 90% acompañados también a altos excesos enantioméricos, del orden del 80%, éstos últimos, son ligeramente inferiores a los obtenidos con la cinchonina.

Luego de realizar estas pruebas catalíticas con diferentes condiciones de reacción, se exploró la recuperación y reutilización del organocatalizador soportado sobre la nanopartículas de oro **9**. Algunas de las pruebas se realizaron a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (entradas 11 y 12 de la tabla 16) con la recuperación del catalizador a través de centrifugación y reutilizado pero se encontró una reducción del ee en la segunda corrida.

El catalizador **9** luego de ser utilizado y recuperado, fue analizado por TEM. Como se aprecia en la figura 18, se conserva la estabilidad de las nanopartículas, no se aprecian agregados.

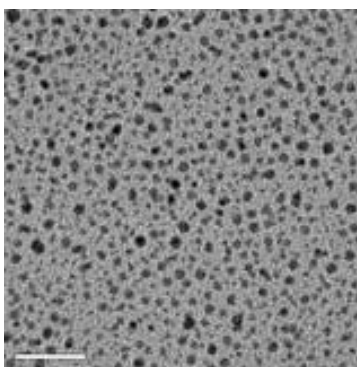


Figura 18. Imagen de TEM de catalizador 19 recuperado por centrifugación.

Entonces, por los resultados obtenidos, se puede decir que es viable el anclaje de organocatalizadores como la cinchonina sobre la superficie de nanopartículas, en este caso de oro y su aplicación en catálisis, con altos porcentajes de rendimiento y ligera disminución de su enantioselectividad. Además, al disminuir el porcentaje de catalizador respecto al organocatalizador libre, el sistema con el organocatalizador soportado generó muy buenos resultados, mejores que los del sistema libre.

REFERENCIAS CAPITULO 3

- [1] Nicolaou, K. C.; Sorensen, E. J.; Corey, E. *Classics in total synthesis: targets, strategies, methods*; VCH Weinheim: **1996**.
- [2] a) *Organocatalysis* Ed. Reetz, M. T.; List, B.; Jaroch, S.; Weinmann, H; Springer: **2007**. b) Dalko, P. I.; Moisan, L. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2001**, *40*, 3726-3748. c) Dalko, P. I.; Moisan, L. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2004**, *43*, 5138-5175. d) List, B.. *Chem. Commun.* **2006**, (8), 819-824. e) Guillena, G.; Ramón, D. J. approach. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 1465-1492. f) Pellissier, H. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9267-9331.
- [3] a) Hajos, Z. G.; Parrish, D. R. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1615-1621. b) Eder, U.; Sauer, G.; *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **1971**, *10*, 496-497.
- [4] Houk, K. N.; List, B. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 487-487.
- [5] List, B.; Lerner, R. A.; Barbas, C. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395-2396.
- [6] Ahrendt, K. A.; Borths, C. J.; MacMillan, D. W.. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4243-4244.
- [7] a) MacMillan, D. W. *Nature* **2008**, *455*, 304-308. (b) Guillena, G.; Nájera, C.; Ramón, D. J. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2007**, *18*, 2249. (c) Pellissier, H. *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 9267. (d) Bertelsen, S.; Jørgensen, K. A. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2178. (e) List, B. Guest Ed. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 5413. (f) Kocovsky, P.; Malkov, A. V. Guest Ed. *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 243. (g) Houk, K. N.; List, B. Guest Ed. *Acc. Chem. Res.*, **2004**, *37*, 487.
- [8] *Enantioselective Organocatalysis, Reactions and Experimental Procedures*: ed. Dalko, P. I. WILEY-VCH: Weinheim, **2007**.
- [9] a) Seayad, J.; List, B. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 719-724. b) Shi, M.; Ma, G. N.; Gao, J.. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9779-9781. c) Yang, D. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 497-505. d) Manabe, K.; Kobayashi, S. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1965-1967. E) Schreiner, P. R. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 289-296. f) Tanaka, K.; Mori, A.; Inoue, S. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 181-185.
- [10] Dewick, P. M. *Medicinal natural products: a biosynthetic approach*; Wiley: **2002**.
- [11] Kacprzak, K.; Gawroński, J. *Synthesis* **2001**, 961-998.
- [12] O'Donnell, M. J.; Delgado, F.; Pottorf, R. S. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 6347-6362.
- [13] a) Luo, S.; Zheng, X.; Cheng, J. *Chem. Comm.* **2008**, 5719-5721. b) Schatz, A.; Grass, R. N.; Stark, W. J.; Reiser, O. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8262-8266. c) Polshettiwar, V.; Baruwati, B.; Varma, R. S. *Chem. Comm.* **2009**, 1837-1839. d) Gleeson, O.; Tekoriute, R.; Gun'ko, Y. K.; Connon, S. J. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5669-5673.
- [14] Malkov, A. V.; Figlus, M.; Cooke, G.; Caldwell, S. T.; Rabani, G.; Prestly, M. R.; Kocovsky, P. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1878-1883.
- [15] Brust, M., Walker, M., Bethell, D., J. Schiffrin, D.J., Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 801.
- [16] Daniel, M. C.; Ruiz, J.; Nlate, S.; Blais, J. C.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2617-2628.
- [17] Pihko, P. M.; Pohjakallio, A. *Synlett.* **2004**, *2004*, 2115-2118.

- [18] Dondoni, A. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2008**, *47*, 8995-8997.
- [19] Terada, M.; Nakano, M.; Ube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16044-16045.

4. RESULTADOS: NANOPARTÍCULAS DE IRIDIO SOPORTADAS

4.1. Introducción

Tal y como se explicitó en los objetivos, uno de los retos de este trabajo es el estudio de las nanopartículas de iridio, tanto desde el punto de vista de su obtención como de su estudio como posibles catalizadores en reacciones de oxidación de alcoholes.

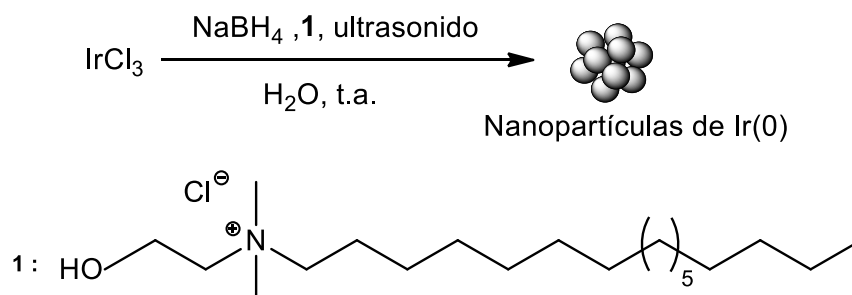
4.1.1. Generalidades

El iridio es conocido junto con rutenio, rodio, paladio, osmio y platino como uno de los metales del grupo del platino (*PMG, platinum-group metals*) [1] Fue descubierto en 1803 entre las impurezas insolubles del tratamiento del platino con agua regia [2], proporcionando un residuo que contiene osmio e iridio. Es el metal más resistente a la corrosión y generalmente cuando se localiza en la corteza terrestre se encuentra junto con otros metales como el platino. Su presencia en la corteza terrestre es baja. Como peculiaridad, se sabe que el nombre iridio hace referencia al arco iris, dada la naturaleza generalmente coloreada de sus sales.

4.1.2. Nanopartículas de iridio. Precedentes sintéticos

En estos últimos años ha habido un gran interés por la síntesis de nanopartículas de iridio. Existen diversas estrategias de síntesis según el tipo de estabilizantes empleados. Se pueden preparar nanopartículas de iridio (Ir_{np}) a través de su estabilización por compuestos neutros como el octadecanotiol por coordinación con el azufre (estabilización similar a la que se utiliza para las más conocidas nanopartículas de oro) a partir de una solución en THF de HAuCl_4 utilizando LiBHET_3 (*superhydride*) como reductor [3].

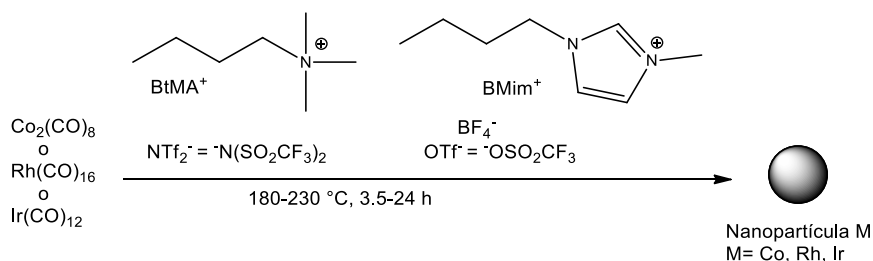
Otra aproximación para la obtención de nanopartículas de Ir (0) consiste en la utilización de surfactantes, en este caso la estabilización se basa en repulsiones coulómicas combinadas con el impedimento estérico. Chaudret y colaboradores [4] mediante la reducción química de IrCl_3 aplicando ultrasonidos y en presencia del cloruro de *N,N*-dimetil-*N*-cetil-*N*-(2-hidroxietil)amonio como surfactante obtuvieron nanopartículas de Ir (0) como se aprecia en el esquema 16. La misma aproximación utilizando el bromuro de *N*-cetil-*N,N,N*-trimetilamonio fue aplicada por Liang y colaboradores. En este caso las condiciones de reducción se basaron en utilizar el 2,7-dihidroxi-naftaleno en NaOH bajo irradiación-UV [5].



Esquema 16. Reducción química de IrCl_3 en la presencia de un tensoactivo [4].

Otro método muy utilizado es la reducción de compuestos metálicos con hidrógeno molecular en la presencia de líquidos iónicos [6, 7, 8, 9]. Fonseca y colaboradores han hecho una gran aportación en este sentido. Han utilizado líquidos iónicos de tipo imidazolio como el 1-*n*-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato ([BMI][PF₆]) como medio para la reducción de $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ con hidrógeno. La presencia de agua lleva a la parcial descomposición del líquido iónico con la formación de fosfatos, HF y fluoruros de metales de transición. Las Ir_{np} así formadas, se encuentran en el rango de 2-2.5 nm de diámetro y se han utilizado como catalizadores recuperables en la hidrogenación de arenos.

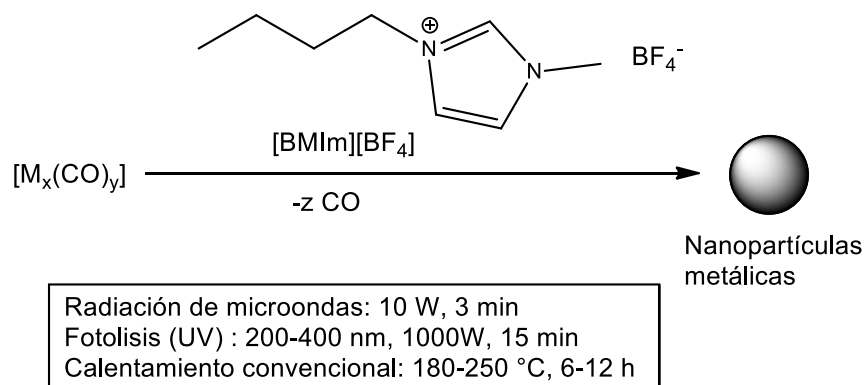
Redel y colaboradores [10, 11] obtuvieron nanopartículas estables de diferentes metales como cobalto, iridio y rodio por la descomposición térmica bajo atmósfera de argón de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ y $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ en líquidos iónicos como [BMI][BF₄], [BMI][OTf] [BtMA][NTf₂] (BtMA⁺= *n*-butil-trimetilamonio, OTf⁻= ⁻O₃SCF₃, NTf₂⁻= ⁻N(O₂SCF₃)₂) (Esquema 17).



Esquema 17. Descomposición térmica de *clusters* metálicos de Ir, Rh y Co en líquidos iónicos para la obtención de nanopartículas [10].

Vollmer y colaboradores [12] obtuvieron nanopartículas estables de cromo, molibdeno, tungsteno, manganeso, renio, rutenio, osmio, cobalto, iridio y rodio a través de radiación de microondas, irradiando a 10 W de potencia durante tres minutos y bajo atmósfera de argón los respectivos precursores metal carbonilo $[\text{Mx}(\text{CO})_y]$ en líquidos iónicos como 1-*n*-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato ([BMI][BF₄]). Esta síntesis bajo irradiación de microondas se comparó con la metodología de irradiación con luz UV (1000 W, 15 min) y

también con la descomposición térmica convencional (180–250 °C, 6–12 h) de $[M_x(CO)_y]$ en líquidos iónicos concluyendo que las nanopartículas obtenidas a través de radiación de microondas fueron más pequeñas (<5 nm) y de tamaño uniforme. En el esquema 18 se puede observar la representación de estos procesos.



Esquema 18. Utilización de radiación de microondas en la obtención de nanopartículas metálicas en líquidos iónicos [12].

Así mismo, el grupo del Prof. Z. Yinghuai ha descrito la preparación de Ir_{np} por reducción de un carborano $((Ph_3P)_2Ir(H)-(7,8-nido-C_2B_9H_{11}))$ en presencia de metilsulfonato de trihexiltetradecilfosfonio. [13]

Una aproximación distinta a los líquidos iónicos es soportar las nanopartículas en óxidos. Se han preparado Ir_{np} soportadas en ZrO_2 , [14] en SiO_2 , en ReO_x/SiO_2 , en $Al_2O_3-SiO_2$ etc. Por ejemplo, Gates describió la obtención de clusters de iridio preparados sobre $\gamma-Al_2O_3$, desde $Ir_4(CO)_{12}$ con la pérdida de carbonilo al tratarlo con H_2 y a una temperatura de 400°C [15]. Naito [16] y colaboradores, obtuvieron nanopartículas de iridio utilizando nanoesferas de sílica. J. López-De y colaboradores [17] obtuvieron nanopartículas de iridio altamente dispersas soportadas sobre alúmina, $Ir/\gamma-Al_2O_3$ siguiendo un método que incluía la utilización de dendrímeros. (*DMN: dendrimer metal nanocomposites*). Así, los investigadores utilizaron la cuarta generación de un dendrímero comercial de poliamidoamina (PAMAM) con terminaciones hidroxilo (G4OH-PAMAM) que posee 62 aminas perfectamente distribuidas y aptas para complejar Ir^{+3} en solución acuosa. Este material dendrimérico lo impregnaron después sobre $\gamma-Al_2O_3$ comercial y lo calcinaron durante 4 horas a 500°C, para obtener nanopartículas de iridio(0) altamente dispersas en la alúmina debido a la complejación previa del iridio con los grupos amina del dendrímero.

Otros soportes han sido también utilizados en la estabilización de nanopartículas de iridio. Entre ellos el Nafion (polímero con grupos de ácido sulfónico), nanotubos de titanio y de carbono así como nanofibras de oxihidroxido de aluminio. Se ha descrito también la utilización de un tipo de sodalita mesoporosa, el ZIF-8 ($Zn(MeIM)_2$; MeIM = 2-metilimidazol) como

soporte de Ir_{np} generadas por hidrogenolisis (H₂, 300°C) del complejo Ir(COD)(MeCp). El grupo de H. Kobayashi preparó Ir_{np} por reducción alcohólica de IrCl₃ en presencia de poli(*N*-vinil-2pirrolidona) (PVP).

Ramírez-Crescencio y colaboradores [18] realizaron la síntesis de nanopartículas de iridio (0) en condiciones libres de solvente, partiendo desde IrCl₃ y NaBH₄, los cuales fueron mezclados y macerados en un mortero. Posteriormente el polvo obtenido fue calentado a 200 °C bajo atmosfera de nitrógeno durante dos horas.

4.2. Obtención de nanopartículas de iridio. Resultados

Dada la experiencia que tiene el grupo en la obtención de nanopartículas metálicas [19] (sección de precedentes del grupo) y los precedentes comentados, como objetivo de este trabajo nos planteamos la obtención de Ir_{np} a través de la estabilización con materiales híbridos orgánico-inorgánico (figura 19).

Así, se empezó esta parte del trabajo preparando el material híbrido **13**, siguiendo el protocolo descrito por S. Niembro [20].

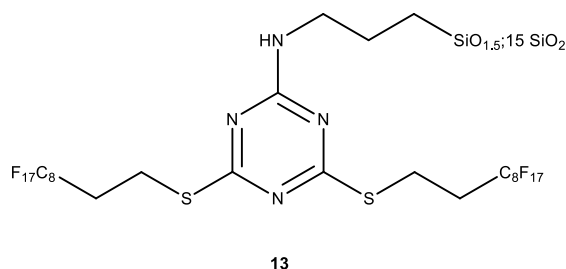


Figura 19. Material híbrido orgánico-inorgánico,13.

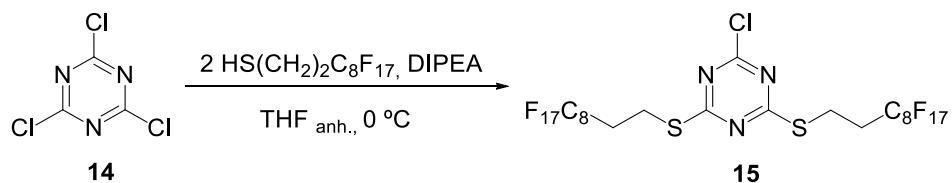
4.2.1. Preparación del material híbrido orgánico-inorgánico, 13

La síntesis del material híbrido orgánico-inorgánico, conllevó primero la preparación de la parte orgánica del mismo (una triazina altamente fluorada) y posteriormente la integración a la parte inorgánica mediante un proceso sol-gel.

4.2.1.1. Preparación de la 2-cloro-4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina, 15.

Se hizo reaccionar el cloruro de cianurilo comercial con 1.9 equivalentes de 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecantiol a 0°C durante 150 minutos bajo atmósfera de nitrógeno en presencia de DIPEA como base para captar el HCl generado (esquema 19). La temperatura a la que se lleva a cabo el proceso y la cantidad de tiol es muy importante para obtener el producto

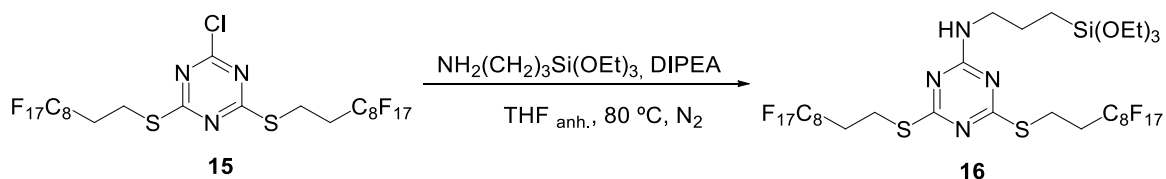
de disustitución. Con 2.1 equivalentes de tiol a 0°C se observa la formación de producto trisustituido. Se obtuvo el compuesto **15** con un rendimiento del 86%.



Esquema 19. Reacción de obtención del producto **15**.

4.2.1.2. Preparación del producto **16**.

Luego de obtener la triazina fluorada, se procedió a substituir el cloro restante por la amina comercial funcionalizada $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ utilizando DIPEA como base, a 80 °C, durante 48 horas bajo atmosfera inerte. Después se hicieron lavados con acetonitrilo. El paso posterior consistía en extraer las impurezas con CHCl_3 en un Soxhlet durante una noche. Esta purificación se reemplazó por una filtración con cloroformo anhidro vía canula. Este cambio benefició el método al hacer más rápido el proceso. Finalmente se obtuvo el producto **16** con un rendimiento de 82% (esquema 20) y se comparó su espectro de RMN con el reportado por S. Niembro.



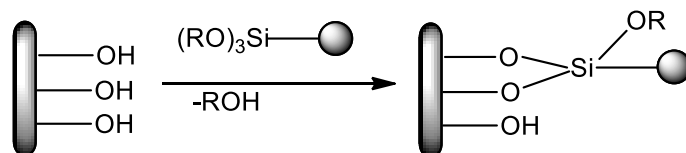
Esquema 20. Preparación del producto **16**.

4.2.1.3. Preparación del material híbrido por cogelificación

Los **materiales híbridos** [21] **orgánico-inorgánicos** presentan las propiedades tanto de un polímero inorgánico (dado su segmento inorgánico) como son su estabilidad térmica, mecánica y química como también las propiedades del segmento orgánico que lo constituye. Un método muy utilizado para obtener estos materiales y también materiales inorgánicos como las geles de sílice, es el proceso sol-gel. En este proceso se preparan materiales en condiciones suaves. Se parte de un precursor tipo alcoxisilano como pueden ser tetraetoxisilano (TEOS) o tetrametoxisilano (TMOS) que es hidrolizado en presencia de un catalizador ácido o básico y en disolventes como etanol, THF, DMF entre otros. Esto produce un sistema coloidal tipo sol. Este último se deja evolucionar para que se dé la reticulación y se obtenga el gel, que es el polímero impregnado de solvente. Cuando se seca, se obtiene el xerogel. Usualmente se continúa con un tratamiento

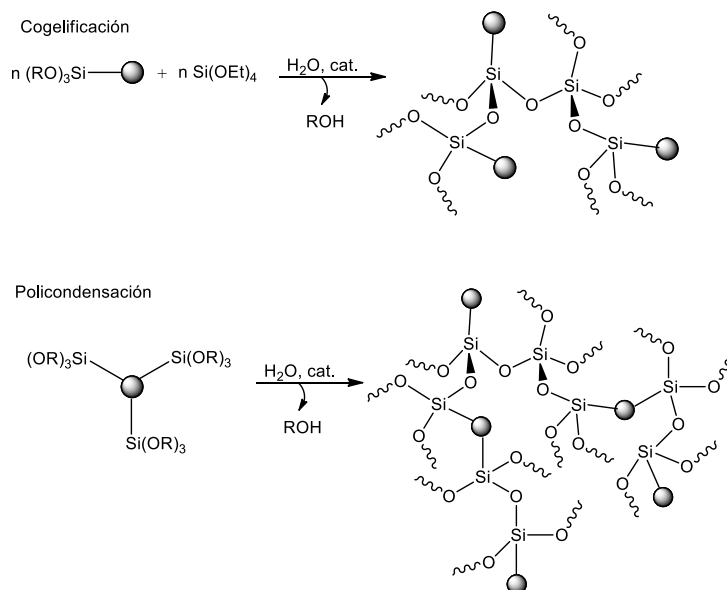
térmico o mecánico para obtener el material en forma de polvo, donde la superficie del material puede contener grupos SiOH.

La modificación de un gel de sílice gel para introducir segmentos orgánicos se puede llevar a cabo mediante anclaje [22], a través de la unión covalente del compuesto orgánico que debe contener grupos funcionales que lo permitan como los grupos trialcóxisililo. Así, estos interactúan con los grupos silanol (SiOH) de la superficie del sólido, eliminándose moléculas de alcohol (esquema 21).



Esquema 21. .Modificación de un gel mediante anclaje.

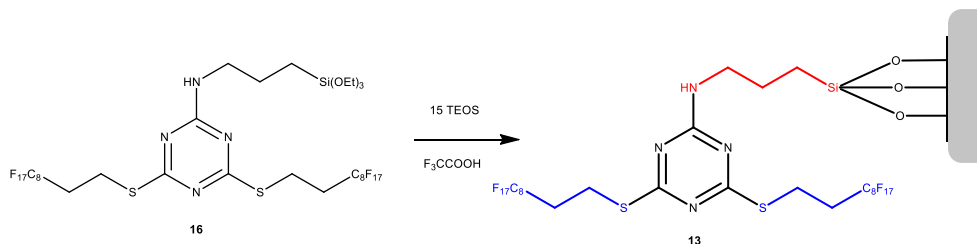
También se puede incorporar la parte orgánica durante el mismo proceso sol-gel [23], en este caso se utiliza en la mezcla de partida un compuesto orgánico funcionalizado con grupos Si(OR)₃ y un tetraalcoxisilano (cogelificación), de manera que al final del proceso de hidrólisis y policondensación, se obtiene un sólido con grupos orgánicos dispersos en la matriz de sílice (esquema 22).



Esquema 22. Cogelificación y policondensación.

S. Niembro utilizó el método de anclaje incorporando el monómero al gel de sílice ya preparado observándose una muy baja incorporación de la parte orgánica (0.263 mmol de ligando/g de material). Así pues, se ensayó el método de cogelificación repitiendo los experimentos ya optimizados por S. Niembro. El material **13** se obtuvo mediante la

metodología sol-gel con ácido trifluoroacético como catalizador y disolvente y TEOS (esquema 23) después de cinco días de envejecimiento. El material híbrido así obtenido contiene 0.444 mmol de ligando/g de material.



Esquema 23. Preparación del material híbrido orgánico-inorgánico **13**.

4.2.2. Obtención de nanopartículas de iridio

Luego de preparar el material híbrido orgánico-inorgánico **13**, se procedió con la preparación de las nanopartículas de iridio. Se utilizó el material híbrido **13** como soporte y estabilizante.

4.2.2.1. Obtención de nanopartículas de iridio soportadas sobre el material híbrido orgánico-inorgánico. Producto **17** (Ir/material híbrido).

De acuerdo a lo presentado previamente se decidió utilizar como fuente de metal el cluster de iridio carbonilo comercial, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ (figura 20). El iridio está en su forma reducida de Ir(0) y la idea es provocar la descomposición del complejo a alta temperatura para perder los ligandos carbonilo. Otros métodos usan sales de iridio (III), que deben ser reducidas en presencia del estabilizante, lo cual implica al menos un paso adicional de síntesis. Así, nosotros partimos específicamente del cluster de iridio $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, provocar su descomposición térmica y lograr que el metal en estado de oxidación cero se soportara sobre el material híbrido orgánico-inorgánico **13**. De acuerdo con nuestro método y a diferencia de lo reportado en la literatura [10], nosotros no utilizamos líquidos iónicos como medio de obtención de las nanopartículas, pero dada la alta temperatura que se necesita para lograr la descomposición del cluster, se decidió utilizar difenil éter cuyo punto de ebullición es 259 °C [24]. Es un solvente económico y fácil de manipular, convirtiéndose en un medio más asequible que los líquidos iónicos.

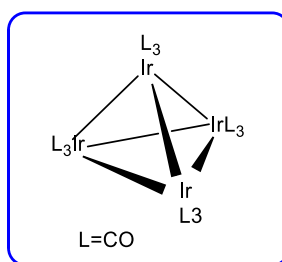


Figura 20. Cluster metal carbonilo de iridio $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ [25].

El proceso de síntesis de las nanopartículas de iridio xx se inició siguiendo la reacción por espectroscopia de infrarrojo (IR) a fin de observar la desaparición de la señal correspondiente al grupo CO. Para ello, la temperatura inicial de reacción fue 180 °C en un tiempo de reacción a 24 horas. En este punto, la espectroscopia de IR fue una gran herramienta, ya que se analizó el producto obtenido al hacer el seguimiento de desaparición de la señal a aproximadamente ν_{CO} : 2058 cm^{-1} que se atribuye a la banda de vibración del enlace C=O típica de los carbonilos terminales en partículas de iridio, como se presenta en el siguiente espectro (figura 21).

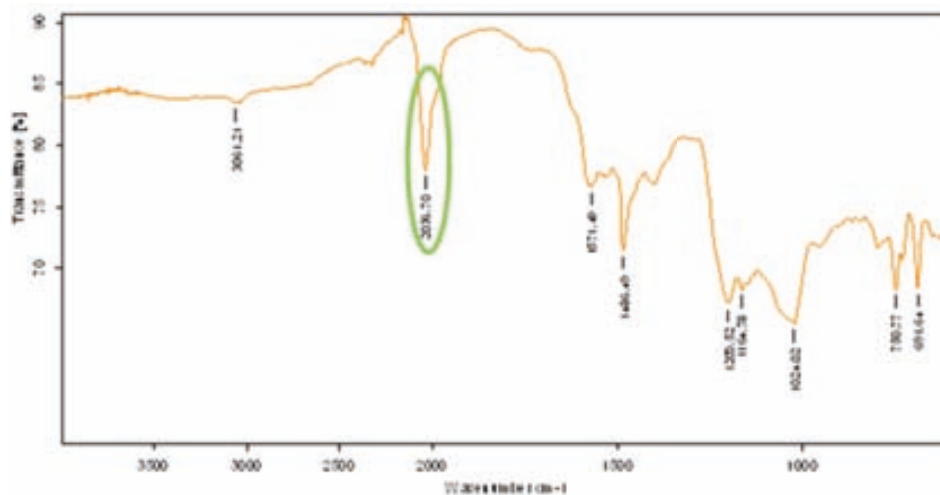


Figura 21. Espectro de IR del seguimiento en la obtención de 17 a 180 °C (24 horas).

En el espectro se observa la señal a ν_{CO} : 2036 cm^{-1} que tiene una intensidad media, lo que indicaba la descomposición parcial del cluster, por lo cual se decidió aumentar tanto la temperatura a 210 °C como el tiempo de reacción a 29 horas. El resultado por IR se presenta en la figura 22.

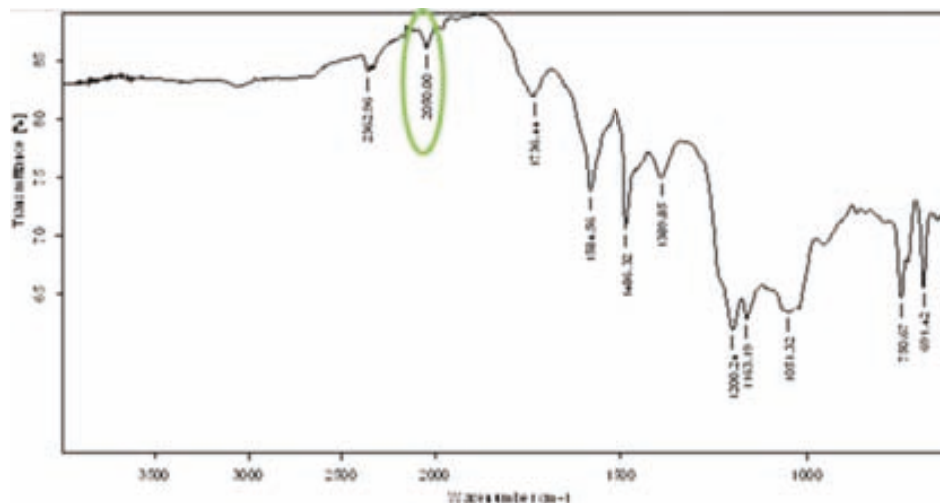
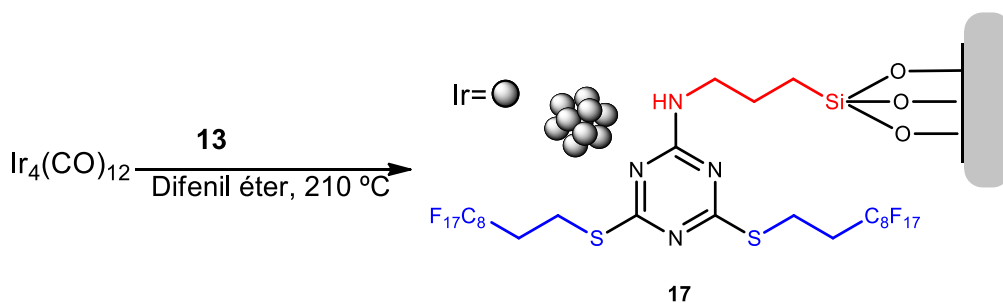


Figura 22. Espectro de IR del producto, 17 a 210 °C.

En el espectro presentado en la figura 22 se aprecia una notoria disminución de la intensidad de la banda ν_{CO} a 2050 cm^{-1} lo cual es indicativo de la descomposición del cluster de partida. Este procedimiento fue repetido gran número de veces obteniendo los mismos resultados lo que demuestra la reproducibilidad del método. Así pues la descomposición del $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ en difenil éter a 210°C y en presencia del material híbrido **13** da lugar a la formación de un sólido que se filtra, se lava con tolueno y seca (esquema 24). De esta forma, se logran obtener nanopartículas de iridio, aisladas del medio de reacción y en forma de polvo las cuales son fácilmente manipuladas y almacenadas. Este sólido fue estudiado por Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM). En la figura 23 se aprecia la respectiva imagen de TEM.



Esquema 24. Reacción de obtención de las nanopartículas de iridio soportadas sobre un material híbrido orgánico-inorgánico (Ir/material híbrido).

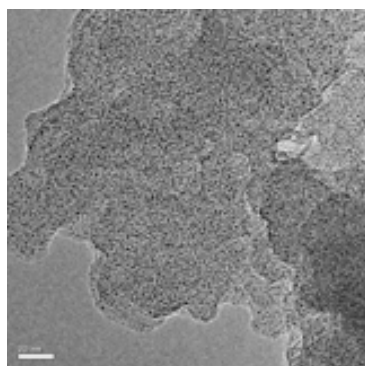


Figura 23. Imágenes de TEM de las nanopartículas de Ir/material híbrido.

La imagen de TEM (figura 23) indica que las nanopartículas son pequeñas, uniformes, están presentes en gran cantidad y no se aprecian agregados en las nanopartículas obtenidas. También se muestra una segunda imagen de estas mismas nanopartículas a mayor aumento, para apreciarles a menor distancia. Como se aprecia en la figura 24, se obtuvieron nanopartículas muy uniformes, cuyo diámetro osciló en el rango de (0.5-1.4) nm. Se prepararon más de 7 lotes de nanopartículas y todos ellos fueron estudiados por TEM obteniéndose resultados muy reproducibles.

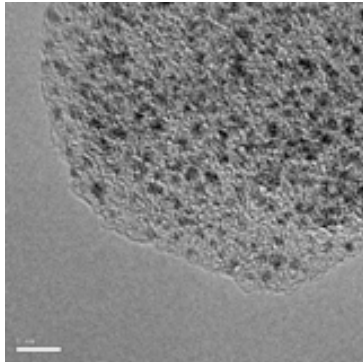


Figura 24. Ampliación imagen de TEM de las nanopartículas de Ir/material híbrido.

También se realizó difracción de electrones (TED *Transmission electron diffraction*). Generalmente con partículas de tamaño un poco mayor se puede analizar su patrón de difracción, obteniéndose la distancia entre los planos y así valorar el estado de oxidación del metal al comparar con los valores reportados en la literatura. En nuestro caso las nanopartículas de iridio obtenidas eran demasiado pequeñas y no se pudo estudiar el grado de oxidación del metal (figura 25).

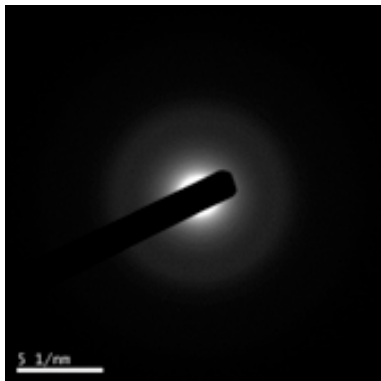


Figura 25. Imagen de TED de las nanopartículas de Ir/material híbrido.

También a través del microscopio de transmisión electrónica se puede realizar un microanálisis elemental EDX (figura 26).

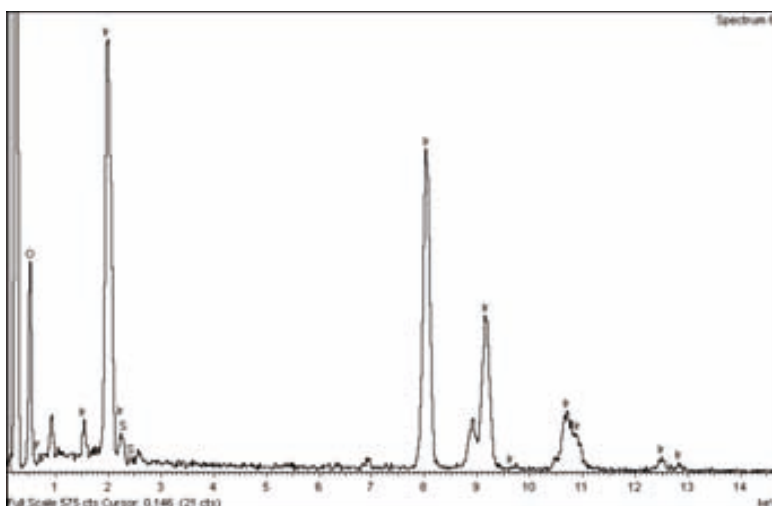


Figura 26. Imagen de microanálisis elemental EDX de 17 (Ir/ material híbrido).

Este tipo de microanálisis muestra cualitativamente los elementos presentes en la muestra. Así en la figura 26 se puede apreciar la presencia de iridio. Otros elementos químicos con menos número atómico son más difíciles de observar.

Continuando con la caracterización de las nanopartículas obtenidas se realizaron análisis por ICP para determinar el porcentaje de iridio en las muestras. En la tabla 6 se muestran los valores obtenidos a diferentes lotes de nanopartículas de iridio xx analizadas (15.8-22.7 %). Los resultados son repetitivos, mostrando la fiabilidad del método elegido para el soporte de las Ir_{np} . Se obtiene un porcentaje promedio de iridio de 18% y por lo tanto un porcentaje medio de rendimiento del 93%.

Tabla 6. Valores de % Ir en las nanopartículas Ir/material híbrido.

Metal	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4	Lote 5	Lote 6	Lote 7
%Ir	22.7 (±0.3)	16 (±9.6)	17 (±6.6)	20 (±6.7)	20 (±3.4)	17.7 (±3.3)	15.8 (±0.7)

El análisis elemental muestra los siguientes valores promedio de 42.5 %C, 2.2 %H, 0.78 %N, 0.62 %S. Esto correspondería al segmento orgánico presente en el material híbrido orgánico-inorgánico **13**. También a través de resonancia magnética nuclear de ^{13}C en estado sólido se aprecian las señales correspondientes a la parte orgánica del material obtenido **17** (figura 27). El espectro muestra las siguientes señales: 175-150 (anillo de 1,3,5-triazina); 150-100 (cadenas perfluoradas) También se observan las señales esperadas alrededor de 30 ppm las cuales corresponderían a las señales debidas a las

partes carbonadas adyacentes a los grupos amino, tiol y silil del material híbrido orgánico inorgánico **13**.

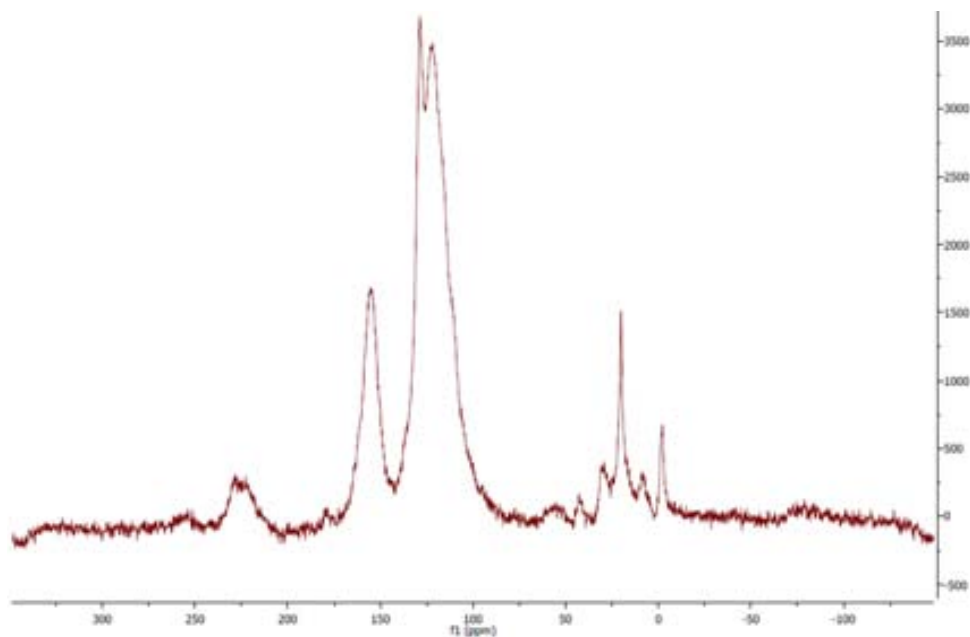


Figura 27. Espectro de RMN en estado sólido de ^{13}C de las nanopartículas Ir/material híbrido.

Un método para la determinación de la estructura cristalina del metal y en cierta manera el tamaño de las nanopartículas es la difracción de rayos-X en polvo. Se obtuvieron los espectros de rayos X tanto de las nanopartículas de iridio soportadas (Ir/material híbrido) como del material híbrido orgánico-inorgánico **13**. Ambos espectros se han superpuesto en la figura 28 a fin de comparar las señales.

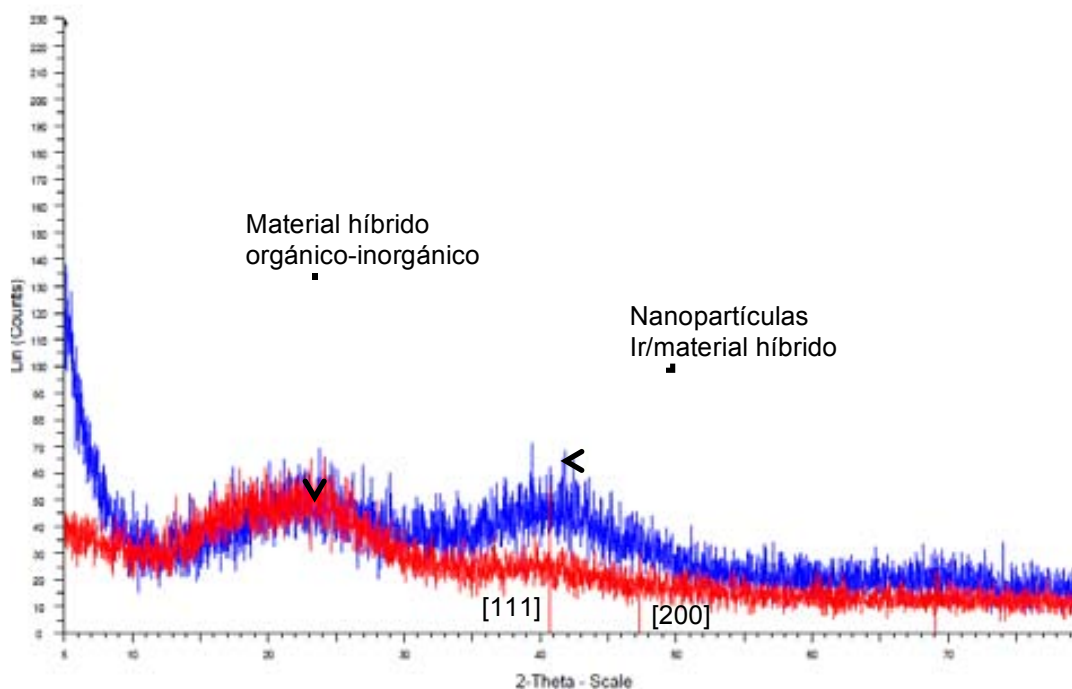


Figura 28. Comparación difractograma XRD del material híbrido ,13 y las nanopartículas de Ir/material híbrido.

En la figura 28 se tiene en rojo el difractograma del material híbrido **13** y en color azul el de las nanopartículas de Ir/material híbrido. En este último se aprecia un pico de mayor intensidad a aproximadamente $2\theta = 41^\circ$ el cual corresponde al plano [111] de Ir(0). Es muy ancho, lo que esta de acuerdo con un tamaño tan pequeño de nanopartícula. Esto se explica con la ecuación de Debye-Scherrer [26], que se utiliza para determinar el tamaño de partícula. Cuanto menor sea el ancho del pico (más intenso) mayor será el tamaño promedio de la partícula y viceversa, lo cual correlaciona con los resultados obtenidos por TEM, donde se encontraron tamaños de partícula en el rango de (0,5-1-5) nm.

La ecuación de Debye-Scherrer es:

$$D_{hkl} = \frac{0.94 \lambda}{B \cos \theta}$$

Donde D_{hkl} es el tamaño de partícula asociada al pico proveniente del plano hkl, λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X del Cu (1.5406 Å), θ es el ángulo de difracción de Bragg y B es el ancho del pico más intenso a la mitad de altura. Al aplicar la ecuación de Debye-Scherrer, se encuentra un tamaño de partícula de 1.1 nm que es del mismo orden de magnitud que el encontrado por TEM.

Paralelamente, se realizaron pruebas de determinación de superficie específica, BET para saber el área superficial de las nanopartículas de Ir/material híbrido con un valor de $14.4968 (\pm 0.2282) \text{ m}^2/\text{g}$.

Con el fin de apreciar la conservación de la morfología de las nanopartículas de Ir/material híbrido, éstas se almacenaron durante varios meses y se realizaron estudios por TEM. La figura 29 corresponde a un lote de nanopartículas de Ir/material híbrido analizado por TEM cuatro meses después de ser preparado. Se aprecian claramente las nanopartículas pequeñas y uniformes.

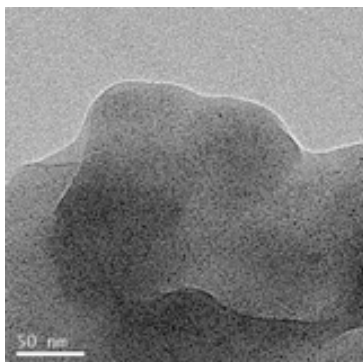
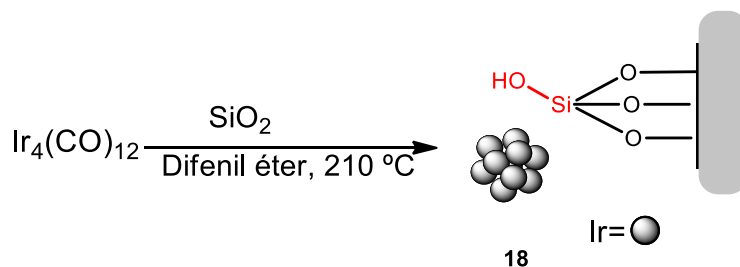


Figura 29. Imagen de TEM de las nanopartículas Ir/material híbrido después de cuatro meses de su preparación.

Con los datos expuestos se puede afirmar que el método desarrollado genera nanopartículas de iridio pequeñas, uniformes y que conservan su morfología durante varios meses. Recordemos que se obtienen por descomposición térmica del cluster $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ que conlleva la pérdida de los ligandos carbonilo y la formación de nanopartículas de iridio(0) soportadas sobre el material híbrido **13** utilizando difenil éter como medio de reacción. Redel y colaboradores han demostrado que sus nanopartículas de iridio preparadas en líquidos iónicos son estables durante seis meses bajo atmósfera de argón y estables sólo durante 70 horas en presencia de aire/oxígeno.

4.2.2.2. Obtención de nanopartículas de iridio soportadas sobre silica-gel común.

Estudios previos realizados en el grupo indicaban que la estabilización de nanopartículas de metales como el Pd podía realizarse en silica-gel común, aunque estos materiales daban lugar a catalizadores no recuperables, ya que el metal se pierde con facilidad. Así pues, utilizando la misma metodología que la utilizada en la obtención de las nanopartículas de Ir/material híbrido, se decidió ensayar la obtención de nanopartículas de iridio soportadas en silica-gel, Ir/SiO₂ (esquema 25) con el objetivo de comparar ambos materiales.



Esquema 25. Reacción de obtención de nanopartículas de iridio, Ir/SiO₂.

Al igual que para la obtención del material Ir/material híbrido (esquema 25), se partió del cluster de iridio Ir₄(CO)₁₂ y se siguió su descomposición térmica por espectroscopia de IR. De nuevo se observó la casi desaparición de la señal de ν_{CO} a 2049 cm⁻¹ en el material así obtenido (figura 30).

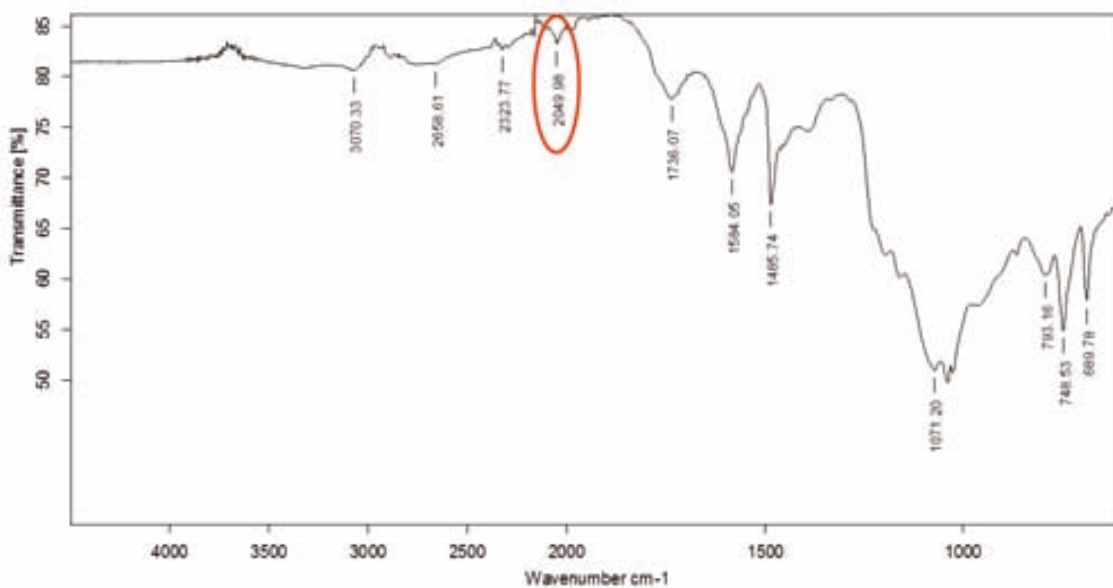


Figura 30. Espectro de IR de las nanopartículas de Ir/SiO₂.

El estudio por TEM del material Ir/SiO₂ mostro la presencia de nanopartículas muy pequeñas y uniformes de tamaño (figura 31). Otros autores han sintetizado Ir/SiO₂ por métodos diferentes [27].

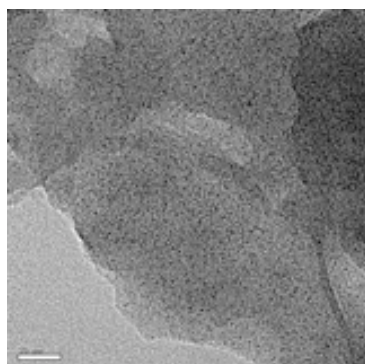
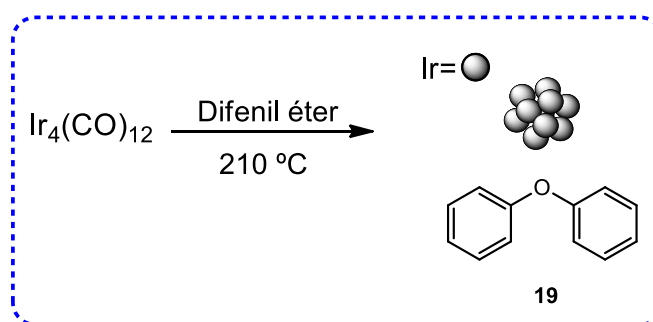


Figura 31. Imagen de TEM de las nanopartículas de Ir/SiO₂.

El estudio de difracción de electrones (TED) no ofreció información debido al pequeño tamaño de las nanopartículas.

4.2.2.3. Obtención de nanopartículas de iridio estabilizadas por difenil éter.

Con el propósito de explorar más profundamente la metodología de obtención de nanopartículas de iridio se decidió repetir el procedimiento, pero esta vez, se omitió la adición del soporte, ni material híbrido orgánico-inorgánico **13** ni silica-gel. El proceso se repitió, empezando con la habitual descomposición térmica del cluster de iridio $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, (esquema 26) en difenil éter. Se obtuvo un sólido de color negro que tal como se hizo en los procedimientos anteriores, fue filtrado al vacío, lavado con tolueno y secado al vacío en la línea Schlenk. El sólido negro se manipuló y almacenó con facilidad.



Esquema 26. Reacción de obtención de nanopartículas de Ir/difenil éter.

El sólido obtenido fue analizado por espectroscopia de IR (figura 32) y la banda correspondiente a ν_{CO} a 2041 cm^{-1} era de baja intensidad indicando nuevamente la descomposición térmica del cluster de iridio de partida. Luego se procedió a verificar la formación de nanopartículas. Para ello se realizaron los análisis por TEM y se encontraron nanopartículas muy pequeñas y uniformes, de un diámetro medio entre (0.5-1.3) nm. Las figuras 33 y 34 corresponden a las imágenes de TEM del material. En la imagen de TEM a poco aumento (figura 33) se pueden apreciar gran cantidad de nanopartículas de tamaño uniforme y que no presentan ninguna agregación. La figura 34 corresponde a una imagen por TEM a mayor aumento donde se aprecia claramente la forma circular de las nanopartículas así obtenidas.

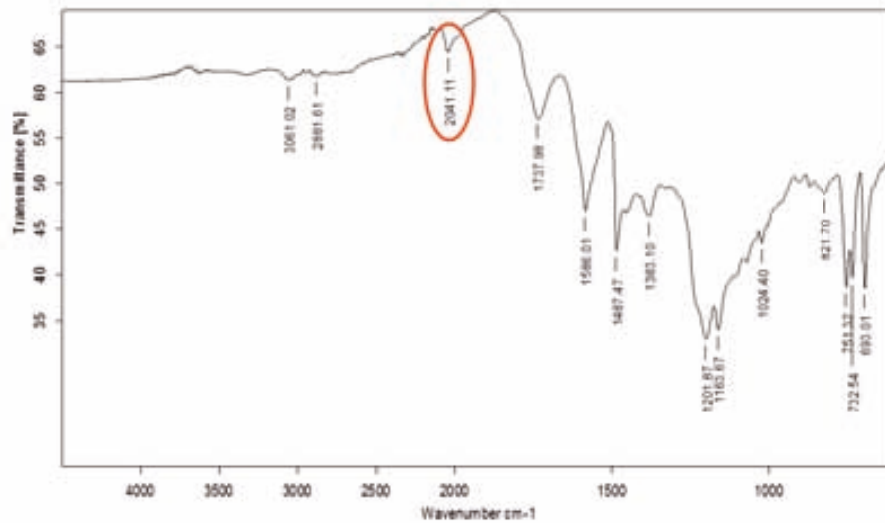


Figura 32. Espectro de IR de las nanopartículas de Ir/difenil éter.

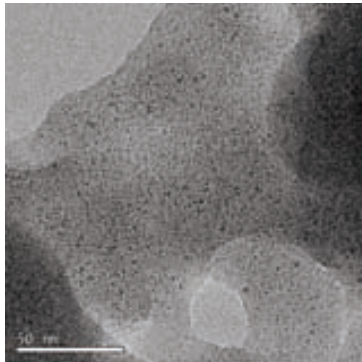


Figura 33. Imagen de TEM (a gran aumento) de las nanopartículas de iridio (Ir/difenil éter).

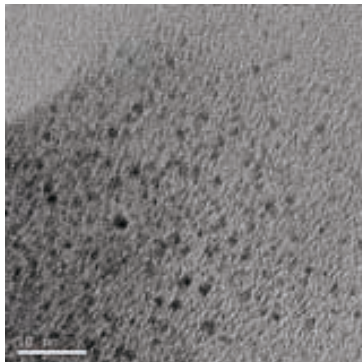


Figura 34. Imagen de TEM de las nanopartículas de Ir/difenil éter.

También se realizaron análisis por TED pero como en los dos anteriores casos sin resultados positivos, por el tamaño tan pequeño de las nanopartículas.

A través del microscopio de transmisión electrónica, se realizó el microanálisis EDX para determinar los elementos químicos de la muestra (figura 35). Se comprueba la presencia de Ir, C y O.

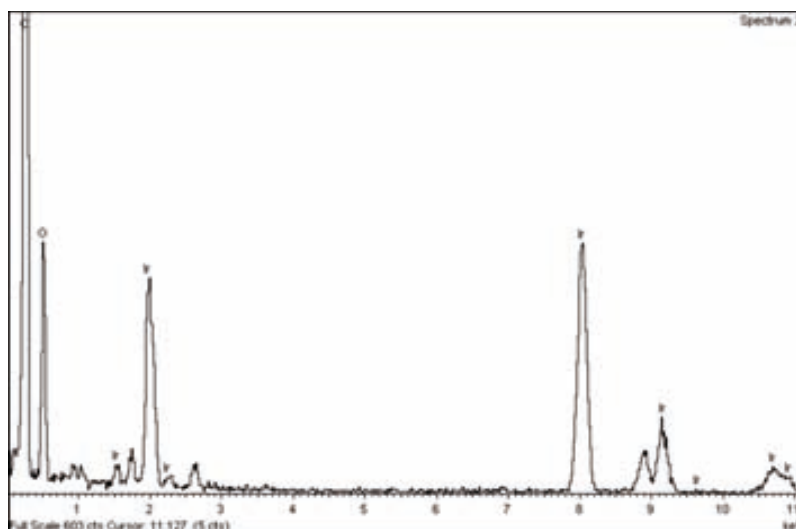


Figura 35. Imagen por TED de las nanopartículas Ir/difenil éter EDX.

Se determinó el % Ir por la técnica ICP y se encontró un valor promedio de 23 % Ir en la muestra obtenida y por lo tanto un porcentaje medio de rendimiento del 91 %. El análisis elemental mostró los siguientes porcentajes de 45.4 % C, 2.01 % H.

Por ^{13}C RMN de estado sólido se analizaron las nanopartículas Ir/difenil éter (figura 36). En el material obtenido se observa la presencia de difenil éter utilizado como medio de reacción. En la figura 37 se pueden comparar los espectros de ^{13}C RMN en estado sólido de las nanopartículas Ir/difenil éter (verde) y del difenil éter en solución (rojo). Se puede observar como las señales más intensas del espectro del material coinciden muy bien con las señales del difenil éter, por lo cual se considera que el difenil éter es el estabilizante de las nanopartículas de iridio, Ir/difenil éter.

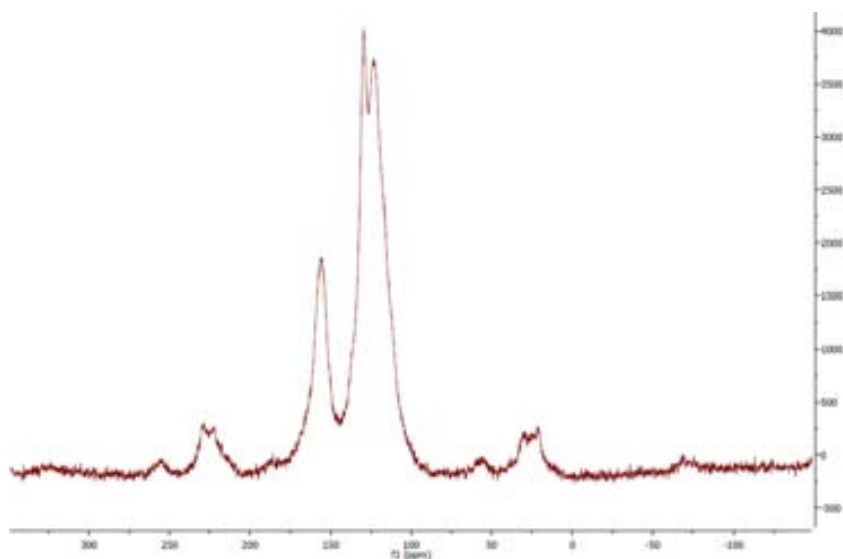


Figura 36. Espectro de ^{13}C RMN en estado sólido de las nanopartículas de iridio (Ir/difenil éter).

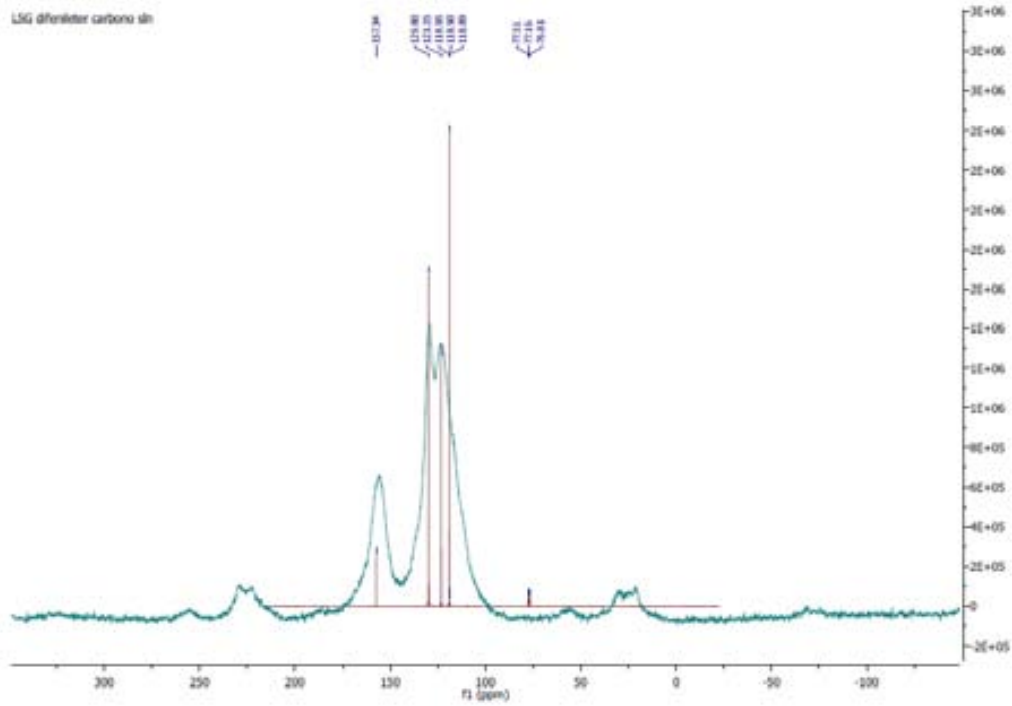


Figura 37. Espectro de RMN en estado sólido de las nanopartículas Ir/difenil éter superpuesto con el espectro de difenil éter en solución.

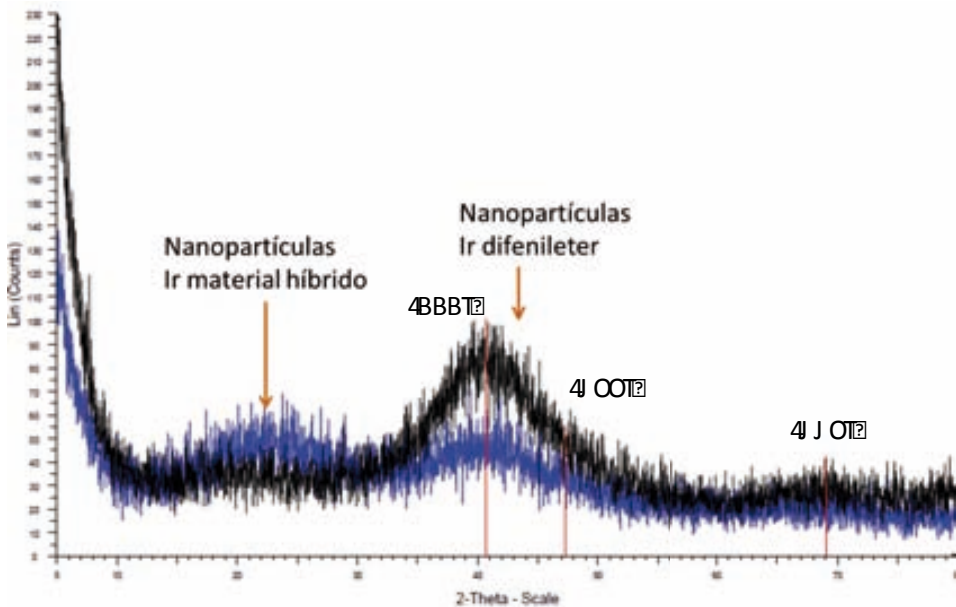



Figura 38. Comparación de los difractogramas de rayos X de las nanopartículas Ir/material híbrido Vs las nanopartículas Ir/difenil éter.

La figura 38 muestra la comparación por superposición de los difractogramas de rayos X de las nanopartículas Ir/material híbrido (color azul) vs las nanopartículas Ir/difenil éter (color negro). En rojo se muestran los picos donde debe aparecer el iridio (0) en caso de estar presente. La primera señal a $2\theta = 41^\circ$ es ancha en ambos materiales y solapa al segundo pico esperado a aproximadamente a $2\theta = 47^\circ$. El tercer pico a $2\theta = 69^\circ$ es menos intenso y de igual característica en ambos materiales. Los picos encontrados corresponden a los planos [111], [200] y [220] (respectivamente) de iridio (0). En el difractograma de las nanopartículas Ir/material híbrido hay otro pico a aproximadamente a $2\theta = 22^\circ$ prácticamente inexistente en nanopartículas Ir/difenil éter y que se atribuye al soporte (material híbrido orgánico-inorgánico **13**). La anchura de los picos es indicativo de que se trata de nanopartículas muy pequeñas lo cual correlaciona con los resultados obtenidos por TEM, donde se encontraron tamaños de partícula en el rango de (0,5-1.3) nm. 

Paralelamente, se realizaron pruebas de BET para saber el área superficial de las nanopartículas Ir/difenil éter con un valor de $6.8940 \text{ m}^2/\text{g}$, esto muestra que su área superficial es moderada.

Para analizar la conservación de la morfología de las nanopartículas se almacenaron éstas a temperatura ambiente durante 9 meses y se volvieron a analizar por TEM, donde se verificó la presencia de nanopartículas muy pequeñas y de tamaño uniforme, como se puede apreciar en la figura 39.

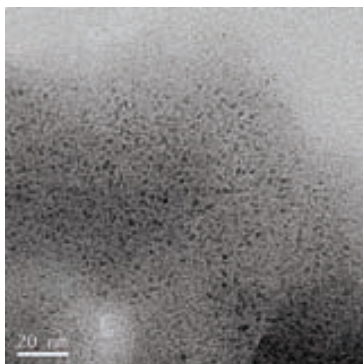


Figura 39. Imagen de TEM de las nanopartículas de Ir/difenil éter luego de 9 meses de almacenadas.

Como conclusión a este apartado se puede decir que la metodología de descomposición térmica del cluster $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ en difenil éter como disolvente es un método reproducible que permite la obtención de nanopartículas de iridio (0) muy pequeñas y de tamaño uniforme, no siendo necesaria la utilización de un reductor. Las nanopartículas obtenidas en esta tesis doctoral, Ir/material híbrido, Ir/ SiO_2 , Ir/ difenil éter son todas practicamente del mismo tamaño, (0.5-1.4) nm, (0.5-1.4) nm y (0.5-1.3) nm respectivamente y con un porcentaje de rendimiento del 93% (Ir/material híbrido) y 91% (Ir/difenil éter).

Se considera que el método de obtención de las mencionadas nanopartículas de iridio, se podría aplicar a otros cluster metálicos comerciales como el $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$. Además, se

puede utilizar el difenil éter como estabilizante, así como silica-gel o el material híbrido orgánico-inorgánico como soportes.

REFERENCIAS CAPITULO 4

- [1] a) Hunt, L. B. *Platinum Metals Rev* **1987**, *31*, 32–41. b) Reza, M. J.; Melcher, F.; Lodziak, J.; Meise, T. *Ore Geol. Rev* **2012**, *48*, 278–305.
- [2] <http://www.webelements.com/iridium/> Consultado el 5 de abril de 2013
- [3] Yee, C. H.; Jordan, R.; Ulman, A.; White, H.; King, A.; Rafailovich, M.; Sokolov, J. *Langmuir*, **1999**, *15*, 3486-3491.
- [4] Mevellec, V.; Ramirez, E.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Roucoux, A. *Adv. Synth. Cat.* **2004**, *346*, 72.
- [5] Kundu, S.; Liang, H., *J. Colloid. Interf. Sci.* **2011**, *354*, 597-606.
- [6] Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C.; *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 14.
- [7] Gutel, T.; Garcia-Antón, J.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Santini, C.; Chauvin, Y.; Chaudret, B.; Basset, J.M. *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 3290-3292.
- [8] Li, Z.; Friedrich, A.; Taubert, A. *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 1008-1014.
- [9] Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3263-3269.
- [10] Redel, E.; Krämer, J.; Thomann, R.; Janiak, C. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1069-1075.
- [11] Migowski, P.; Machado, G.; Texeira, S. R.; Alves, M. C.; Morais, J.; Traverse, A.; Dupont, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 4814-4821.
- [12] Vollmer, C.; Redel, E.; Abu-Shandi, K.; Thomann, R.; Manyar, H.; Hardacre, C.; Janiak, C. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3849-3858.
- [13] Yinhuai, Z.; Chenyan, K.; Peng, A. T.; Emi, A.; Monalisa, W.; Louis, L. K.-J.; Hosmane, N. S.; Maguire, J. A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5756-5761.
- [14] Fan, G.-Y.; Zhang, L.; Fu, H.-Y.; Yuan, M.-L.; Li, R.-X.; Chen, H.; Li, X.-J. *Catal. Commun.* **2011**, *11*, 451-455.
- [15] Alexeev, O.; Gates, B.C. *J. Catal.* **1998**, *176*, 310-320.
- [16] Miyao, T.; Minoshima, K.; Naito, S. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2268-2270.
- [17] López-De Jesús, Y. M.; Vicente, A.; Lafaye, G.; Marécot, P.; Williams, C. T. *J. Phys. Chem. C.* **2008**, *112*, 13837-13845.
- [18] Redón, R.; Ramírez-Crescencio, F.; Fernández-Osorio, A. *J. Nanopart Res* **2011**, *13*, 5959-5965.
- [19] a) Niembro, S.; Vallribera, A.; Moreno-Mañas, M. *New J. Chem* **2008**, *32*, 94-98. b) Bernini, R.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Forte, G.; Niembro, S.; Petrucci, F.; Pleixats, R.; Prastaro, A.; Sebastian, R. M.; Soler, R.; Tristany, M.; Vallribera, A. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 561-564. c) Niembro, S.; Shafir, A.; Vallribera, A.; Alibes, R. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3215-3218, d) Bernini, R.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Forte, G.; Niembro, S.; Petrucci, F.; Pleixats, R.; Prastaro, A.; Sebastián, R.M.; Soler, R.; Tristany, M.; Vallribera, A. *Green Chem.*, **2010**, *12*, 150. e) Bernini, R.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Forte, G.; Niembro, S.; Petrucci, F.;

- Prastaro, A.; Vallribera, A. *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, *7*, 2270–2273. f) Bernini, R.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Niembro, S.; Prastaro, A.; Shafir, A.; Vallribera, A. *ChemSusChem*, **2009**, *2*, 1036.
- [20] Niembro, S. *Tesis doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona, **2010**.
- [21] a) Corriu, R. J.; Leclercq, D., *Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1420-1436. b) Lindner, E.; Schneller, T.; Auer, F.; Mayer, H. A.. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **1999**, *38*, 2154-2174.
- [22] Lu, J.; Liong, M.; Zink, J. I.; Tamanoi, F. *Small*, **2007**, *3*, 1341.
- [23] Baney, R. H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 1409.
- [24]<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/240834?lang=es®ion=ES>
Consultado abril15 de 2013
- [25] Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1536-1554.
- [26] Mercy, A.; Sakthi Murugesan, K.; Milton Boaz, B.; Jesper Anandhi, A.; Kanagadurai, R. *J. Alloys Compounds*, **2013**, *554*, 189-194.
- [27] Yoshida, A.; Takahashi, Y.; Ikeda, T.; Azemoto, K.; Naito, S. *Catalysis Today* **2011**, *164*, 332-335.

5. RESULTADOS: NANOPARTÍCULAS DE IRIDIO COMO CATALIZADORES DE REACCIONES DE OXIDACIÓN DE ALCOHOLES

Este capítulo de resultados, trata de la evaluación de las nanopartículas de iridio obtenidas en esta tesis, como catalizadores en reacciones de oxidación de alcoholes tipo bencílico con oxígeno como oxidante. Para ello, se discutirán los resultados encontrados con cada tipo de nanopartículas obtenidas en esta investigación y se realizará una comparación de los resultados.

5.1. Introducción. Oxidación de alcoholes: métodos generales e importancia

Las reacciones de oxidación son de gran importancia [1] en la obtención de compuestos orgánicos, por los nuevos grupos funcionales que generan dentro de la molécula que se desea modificar. Entre las reacciones de oxidación más importantes se encuentra la reacción de oxidación de alcoholes a correspondientes compuestos carbonílicos, de gran interés a nivel industrial por su amplio rango de utilidad, ya que estos productos son en muchos casos importantes precursores de medicamentos, vitaminas y fragancias [2, 3].

Los métodos tradicionales de oxidación de alcoholes, involucran el uso en cantidades estequiométricas de metales pesados que son tóxicos y producen grandes cantidades de sales inorgánicas [4,5]. Generalmente, se emplean metales en altos estados de oxidación como Fe (III), Cu (II), Ce (IV) y Pb (IV).

Por lo tanto, aunque son de gran importancia, las reacciones de oxidación son de los procesos más contaminantes y peligrosos [6]. Los tradicionales oxidantes son frecuentemente tóxicos y generan grandes volúmenes de subproductos [7].

Una emergente alternativa al uso de tradicionales y tóxicos oxidantes, es la implementación de catalizadores sean metálicos o no metálicos en combinación con oxidantes, siendo el uso de catalizadores uno de los pilares de la química verde, por la contribución en la disminución de la generación de desechos, al no utilizar las usuales cantidades estequiométricas de los métodos tradicionales [8, 9].

Así, con el uso del catalizador, se ayuda a trabajar en procesos más seguros y más respetuosos con el ambiente, por ejemplo en la reducción de la cantidad de compuestos orgánicos volátiles generados, puesto que con estas nuevas metodologías que incluyen los procesos catalíticos, se pueden conseguir los productos de oxidación trabajando a moderadas temperaturas en las oxidaciones, entre 200-400 °C, comparadas a las típicamente usadas de 800-900 °C [10, 11,12].

En las últimas décadas, metales de transición como paladio, cobre, rodio, iridio, hierro y oro, han sido desarrollados como catalizadores de reacciones de oxidación de alcoholes [13]. También han sido empleados sales inorgánicas como TBHP, o también ozono, BQ, DDQ, IBX, $\text{PhI}(\text{OAc})_2$. Como gran ayuda en los nuevos métodos utilizados en la reacciones de oxidación, aparece el oxígeno molecular de gran expectativa desde el punto de la química verde, porque es considerado un oxidante ideal debido a sus características de natural, económico y respetuoso con el ambiente siendo muy atractivo para la industria y la academia [14] Además, el oxígeno exhibe una eficiente capacidad oxidante. Sin embargo, generalmente la oxidación con oxígeno y catalizada con metales tiene como limitaciones: a) La dificultad de lograr la directa oxidación de compuestos orgánicos en suaves condiciones. b) La necesidad de utilizar co-catalizadores junto con los metales de transición. c) La dificultad de controlar la quimioselectividad [15].

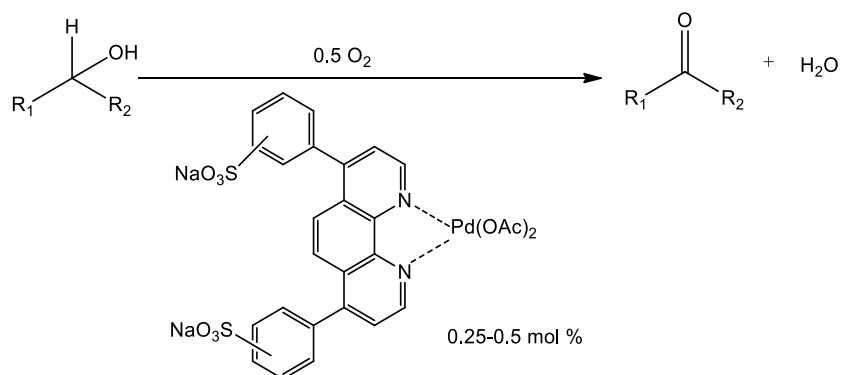
La selectiva oxidación de alcohol de forma aeróbica es una atractiva transformación molecular desde una forma atómica- eficiente de gran valor químico que es catalizada bajo suaves condiciones de reacción por metales del grupo del platino y metales nobles.

Los productos selectivos así obtenidos, tales como aldehídos, cetonas, ésteres y ácidos carboxílicos son como se ha mencionado antes, de gran valor en la consecución de productos para la química fina, farmacéutica y agroquímica, así aldehídos alílicos son usados en las industrias de perfumes y condimentos, por ejemplo el crotonaldehído es un importante y valioso precursor del ácido ascórbico, usado como conservante en alimentos, mientras que el citronellyl acetato y el cinamaldehído confieren sabores afrutados y aromas a canela respectivamente.

La síntesis comercial de productos oxigenados, vía oxidación de alcoholes frecuentemente sucede con la utilización de sustancias tóxicas como cromatos, permanaganatos y peróxidos. En donde además de la importancia de la seguridad también se encuentra lo ineficiente que son estos procesos como se observa en la pobre selectividad y en los adicionales pasos para aislar el producto de interés, por lo tanto son económicamente costosas, por ello, alternativas como el uso de catalizadores sólidos junto con oxígeno como oxidante, puede ofrecer resultados muy buenos en cuanto a selectividad, seguridad y beneficios económicos y ambientales [16].

A nivel académico el uso de oxígeno como oxidante es muy atractivo entre otras por la activación del doble enlace $\text{O}=\text{O}$ a bajas temperaturas (menores a 160°C), con lo cual se encamina a la obtención de altas selectividades [17].

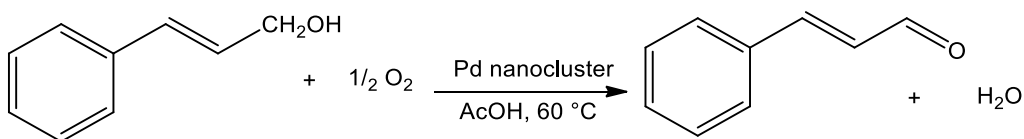
Sheldon y su grupo de investigación fueron pioneros en la obtención de compuestos carbonilos a partir de los alcoholes, mediante una oxidación aeróbica catalizada por complejos de paladio (II) con derivados de fenantrolina solubles en agua [18,19].



Esquema 27. Obtención de oxidaciones de alcoholes a compuestos carbonilos con usando complejos de paladio (II) y aire.

Como es lógico, la velocidad de dicha reacción variaba en función de la solubilidad de los alcoholes en agua, siendo más lenta la reacción con los alcoholes superiores. La baja solubilidad, sin embargo, pudo remediarse añadiendo otro solvente o productos tensioactivos, incrementándose la reactividad de los correspondientes sustratos.

El oxígeno molecular también ha sido utilizado con catalizadores de paladio en forma de *nanocluster*, como lo muestra el trabajo de Kaneda [20] y colaboradores, con el tratamiento de $\text{Pd}_4\text{phen}_2(\text{CO})_2(\text{OAc})_4$ 1,10-phenanthroline(phen) con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ para producir nanoclústeres de paladio que actúan como catalizadores heterogéneos en la oxidación selectiva de alcoholes aromáticos primarios alílicos. La reactividad en esta caso se ha atribuido a las interacciones del alcohol con el nanoclúster, en los sitios que consisten de Pd (0), Pd (I) y Pd (II) que están sobre la superficie del metal.



Esquema 28. Ejemplo de la utilización de nanoclústeres de paladio en la oxidación aeróbica de alcoholes primarios alílicos.

Sahle-Demessie [21], utilizó paladio soportado, (1 % Pd/MgO) como catalizador heterogéneo y fácilmente reciclable, logrando la oxidación sin la adición de ninguna base y bajo suaves condiciones de reacción (70-80 °C), pero con la utilización de trifluorotolueno como solvente.

Investigaciones [22] sobre el efecto del tamaño de partícula en catalizadores soportados utilizados en reacciones de oxidación de alcoholes con oxígeno molecular, han sido estudiados con metales como Paladio sobre sílica-alumina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), preparados por la adsorción del anión tetracloropaladato (PdCl_4)₂ seguida por la calcinación y reducción con hexanol o hidrogeno. La investigación mostró que el tamaño de las partículas de paladio sobre el soporte, depende sobre la relación Si/Al al encontrar que una disminución del radio Si/Al resultó en decrecimiento en el tamaño de las nanopartículas de Pd. Los investigadores encontraron que un apropiado tamaño de nanopartículas (3.6-4.3 nm) de Pd actúan como catalizadores en la oxidación de alcoholes y fueron eficientes en condiciones libres de solvente en la oxidación de alcohol bencílico.

Zhang y colaboradores [23] continuaron con el estudio del efecto del tamaño de las nanopartículas de Pd soportadas las cuales soportaron sobre NaX zeolitas por intercambio de ion Na^+ con un precursor iónico de paladio, seguido de calcinación y reducción con H_2 . Ellos encontraron que la temperatura de calcinación era un factor clave en determinar el tamaño de las nanopartículas obtenidas. Los mejores resultados del tamaño de éstas como catalizadores en la oxidación del alcohol bencílico, fue de un tamaño medio, de 2.8 nm. Zhang también hizo pruebas con solventes, en cuyo caso utilizó trifluorotolueno. En general obtuvieron conversiones de moderadas a altas (19-98 %) con los demás alcoholes oxidados.

En la literatura se encuentran reportes de investigaciones que buscan catalizadores más eficientes en esta clase de reacciones, en las cuales estudian diferentes soportes como, mesoporos de alúmina, los cuales son considerados eficientes en términos de soporte para catalizadores metálicos en forma de nanopartículas, debido a la alta estabilidad, dispersión y facilidad de difusión de los reactivos y productos. Como ejemplo [24, 25] Hackett y colaboradores encontraron que a bajas concentraciones de paladio dispersado a través de grandes áreas ($350 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) de mesoporos de alúmina, se aumenta la velocidad de reacción en la oxidación de alcoholes alílicos, dado que estabilizan mejor a las nanopartículas de paladio.



Figura 39. Reacción de oxidación de un alcohol con oxígeno catalizada por paladio soportado sobre mesoporos de alúmina [24].

Además de sistemas de nanopartículas soportadas, otra clase de nanocatalizadores consiste en nanopartículas estabilizadas por moléculas orgánicas. Como ejemplo en los trabajos de Clark y colaboradores [26,27] se utilizan, además de soportes amorfos de nanopartículas de paladio, también se utilizan moléculas orgánicas como estabilizantes de las nanopartículas con el fin de prevenir la aglomeración de éstas. Luego de obtener la nanopartículas, las emplean como catalizadores de reacciones de oxidación de alcoholes pero también adicionan la base, K_2CO_3 en cantidades estequiométricas, y utilizan como solventes tolueno y trifluorotolueno. Ellos encontraron que las nanopartículas estabilizadas soportadas por sistemas híbridos como los antes mencionados, son una alternativa en la consecución de catalizadores estables y recuperables y que se puede extender hacia otros metales.

A parte de Pd, otros metales como Ag [28] Ru [29], Pt [30], Cu [31], Mo [32], Au [33] entre otros, han sido estudiados y continúan las investigaciones, como alternativas a los métodos tradicionales de oxidación y en la búsqueda de tener altas selectividades.

De esta forma se puede decir que recientemente el uso de oxígeno molecular como oxidante ha sido de gran interés por factores económicos y beneficios ambientales [34, 35]. También se puede decir que la selectiva oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído es de gran importancia en la industria de la química fina por la obtención de productos de valor intermedio en industrias como la farmacéutica [36] con el ácido mandélico; industrias de aditivos plásticos, químicos para fotografía y ciertos tintes de anilina. A nivel industrial la obtención de productos de esta clase como vanillin ácido terephthalico, utiliza usualmente cantidades estequiométricas de cromato, permanganato, Br_2 /ácido acético o TPAP/NMO (perrufenato de tetra-N-propilamonio/N-óxido de N-metilmorfolina) como fuente estequiométrica de oxígeno o activadores para lograr altas selectividades, lo que genera grandes cantidades de contaminantes metálicos de altos grados de toxicidad [37].

Metales preciosos como rutenio, paladio, platino y oro han sido estudiados como parte activa de catalizadores en procesos de oxidación de alcohol bencílico encontrando altas actividades y selectividades [38]. Sin embargo, el uso de esos metales nobles, tiene en contra su alto costo o su limitada disponibilidad. Una de las alternativas es el diseño de catalizadores varios de ellos con metales no nobles como Ni [39].

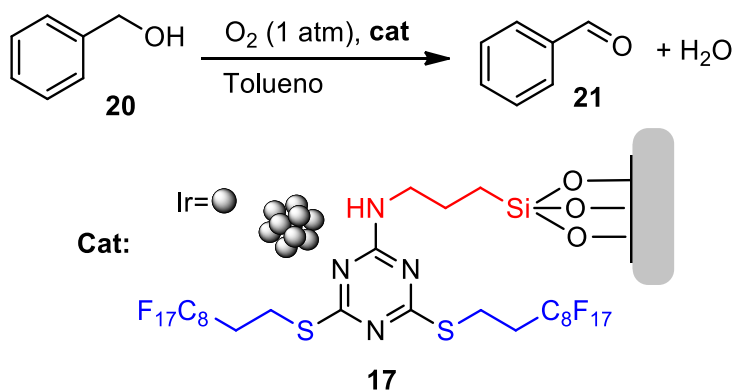
5.2. Nanopartículas de iridio como catalizadores en reacciones de oxidación de alcoholes bencílicos

Las nanopartículas de iridio obtenidas en esta investigación, Ir/material híbrido, Ir/SiO₂ y las nanopartículas Ir/difenil éter fueron evaluadas como catalizadores en reacciones de oxidación de alcoholes. A continuación se discutirán de forma separada los resultados obtenidos con cada una de ellas.

5.2.1. Nanopartículas de iridio 17 Ir/material híbrido como catalizadores en reacciones de oxidación de alcoholes tipo bencílico

Se empezará con la discusión del desempeño de las nanopartículas 17 Ir/material híbrido, que como se mencionó en el capítulo 4, se trata de un sólido de color negro, es un polvo de fácil manipulación. Se adicionaron a un tubo de ensayo de 8 mL de capacidad junto con el alcohol a oxidar, tolueno como solvente y un globo de oxígeno. El primer sistema evaluado fue el alcohol bencílico como se muestra en el esquema 29.

El sistema fue calentado inicialmente a una temperatura muy moderada de 80 °C con seguimiento de la reacción por cromatografía de gases, en el cual se detectó la presencia de benzaldehído.



Esquema 29. Oxidación del alcohol bencílico utilizando como catalizador. nanopartículas 17 Ir/material híbrido. Condiciones evaluadas a) 80 °C; 120°C (reflujo) b) t.a. y K_2CO_3 ; c) 60 °C, K_2CO_3 ; 100 y K_2CO_3 (cantidades estequiométricas).

Se realizaron ensayos a diferentes temperaturas, y aunque se detectaron productos de oxidación, o sea benzaldehído y ácido benzóico, se observó apreciable cantidad del alcohol de partida, aún después de varios días de reacción (entradas 1 y 2). Por lo tanto, se intentó mejorar los resultados con la adición de varias cantidades de K_2CO_3 como base. En algunos ensayos se detectaron el benzaldehído y en mucha mayor proporción el alcohol de partida. Después de varios días de reacción y con la adición de base en cantidades estequiométricas, se observaron mejores resultados.

Tabla 7. Ensayos preliminares de las nanopartículas 17 como catalizadores.

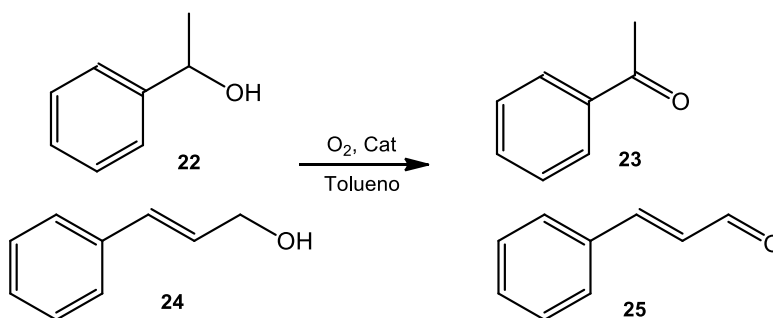
Entrada	Temperatura/°C	Catalizador
1	80	Ir/material híbrido
2	120	Ir/material híbrido
3	t.a.	Ir/material híbrido, K ₂ CO ₃
4	60	Ir/material híbrido, K ₂ CO ₃
5	100	Ir/material híbrido, K ₂ CO ₃
6	100	Ir/material híbrido, K ₂ CO ₃ ^a
7	100	Ir/material híbrido, sin solvente
8	t.a	Ir/material híbrido, t-BuONa ^a
9	100	Ir/material híbrido, t-BuONa ^a

^a Cantidades estequiométricas

Como se presenta en la tabla 7, se resumen las primeras evaluaciones a las nanopartículas 17 como catalizadores en la reacción de oxidación de alcoholes. También se muestra, que se hicieron pruebas con otra base, el ter-butóxido de sodio, con ésta se notó muy poco avance de la reacción igual que en la prueba realizada sin la adición de solvente.

Luego de analizar los resultados obtenidos, se concluyó que la reacción de oxidación del alcohol bencílico si procede utilizando las nanopartículas Ir/material híbrido 17 como catalizador, pero con baja conversión, y que ésta es incrementada al aumentar la temperatura, adicionar base o después de varios días de reacción.

Simultáneamente al estudio con el alcohol bencílico se analizaron otros dos alcoholes: el 1-feniletanol y el alcohol cinamílico como se presenta en el esquema 23



Esquema 30. Oxidación de 1-feniletanol y el alcohol cinamílico utilizando como catalizador nanopartículas 17 Ir/material híbrido. Las reacciones se hicieron a reflujo.

En estas pruebas, se hizo también el seguimiento por cromatografía de gases. Así, después de varios días de reacción se observó moderado avance en ambas reacciones y

en el caso del alcohol cinamílico, aparte de observarse el alcohol de partida y el cinamaldehído, fueron observadas otras señales, indicando la formación de otros productos de reacción.

Con miras a mejorar los tiempos de reacción, y con las observaciones hechas sobre el efecto de la temperatura en los ensayos realizados, se decidió intentar activar las nanopartículas previamente a realizar la reacción de oxidación.

Esto es, en un tubo de ensayo se adicionaron las nanopartículas **17** Ir/material híbrido y se calentaron a 135 °C durante 20,5 horas. Después de esto, en el mismo tubo de ensayo, se adicionaron alcohol bencílico, tolueno como solvente, oxígeno (un globo) y se calentó el sistema a 100 °C. En este ensayo se obtuvo el producto de oxidación deseado, el benzaldehído en mucho menor tiempo que en los ensayos anteriores pero todavía restaba cierta cantidad del alcohol de partida sin reaccionar. También se observó que si se dejaba más tiempo, se consumía todo el alcohol, pero avanza la reacción a ácido benzoico.

Con las observaciones encontradas al intentar activar las nanopartículas, se decidió explorar un poco más sobre la activación de las nanopartículas previa su utilización como catalizador. En la tabla **5**, se presenta un resumen de pruebas realizadas. Se obtuvieron resultados de conversión total del alcohol bencílico. También se probó con un incremento de la temperatura de activación a 200 °C y se hicieron pruebas con diferentes materiales como el sólido, Ir₄CO₁₂ clúster de iridio desde el cual se parte para obtener las nanopartículas **17** (Ir/material híbrido) y con el soporte, o sea el material híbrido orgánico inorgánico **13**.

Tabla 8. Pruebas con diferentes materiales en la reacción de oxidación de alcohol bencílico.

Entrada	Temperatura/°C activación/tiempo	Catalizador
1	135/ 20.5h	Ir/material híbrido
2	200/22h	Ir/material híbrido
3	Sin activar	Ir ₄ CO ₁₂
4	Sin activar(--)	Ir/material híbrido
5	Sin activar(--)	Material híbrido(soporte)

En el caso de la utilización del clúster Ir₄CO₁₂, luego de tres de días de reacción se observó una pequeña formación del benzaldehído, y después de más tiempo (siete días de reacción) se incrementó un poco pero es evidente la mayor proporción del alcohol bencílico sin reaccionar, como se muestra en la figura **40**.

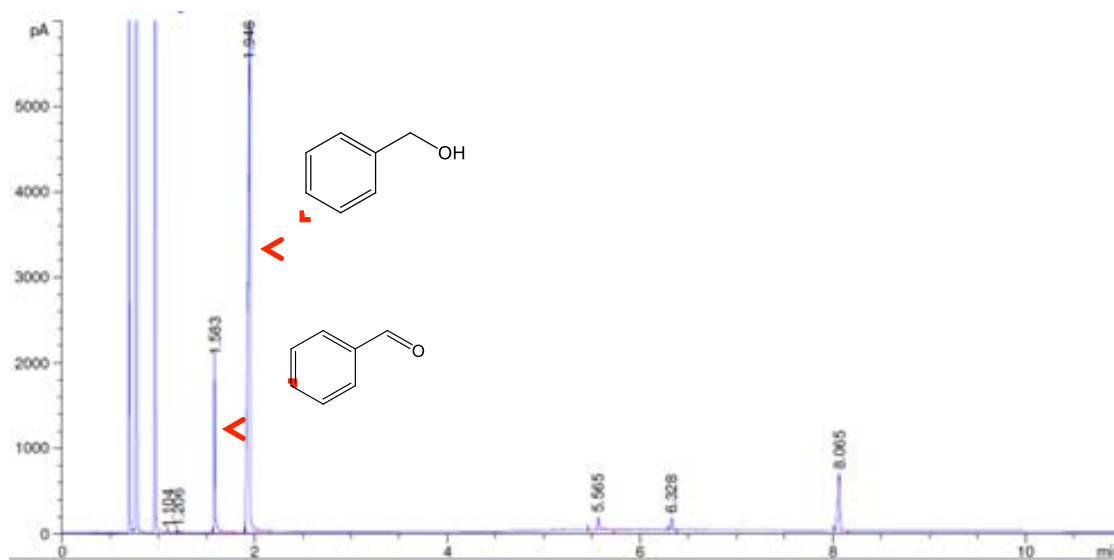


Figura 40. Cromatograma de gases de la reacción utilizando el clúster $\text{Ir}_4\text{CO}_{12}$.

En el experimento de control llevado a cabo con el material híbrido no se obtuvo conversión del alcohol bencílico, demostrándose así que el efecto catalítico observado, proviene efectivamente de las nanopartículas **17** (Ir/material híbrido).

Se continuó con la exploración de la activación de las nanopartículas, de la siguiente manera: calentamiento de las nanopartículas a las temperaturas reportadas en la tabla **9** y durante el tiempo ahí mencionado. Posterior utilización en las reacciones de oxidación del ácido benzoico durante 23 horas. Los porcentajes de rendimiento fueron determinados por cromatografía de gases, utilizando undecano como estándar interno. Se confirmó que una activación de 135 °C es mejor temperatura que 200°C.

Tabla 9. Evaluación de la temperatura de activación de las nanopartículas.

Entrada	Temperatura/°C activación/tiempo	Catalizador	%Rdto (GC)
1	135/ 2h	Ir/material híbrido	91
2	135/18h	Ir/material híbrido	74
3	135/22h	Ir/material híbrido	92
4	200/2h	Ir/material híbrido	86
5	200/22h	Ir/material híbrido	59
6	Sin activación	Ir/material híbrido	61
7	Sin activación	Materialhíbrido (soporte)	Trazas

Como se puede ver en la tabla 9, los porcentajes de rendimiento obtenidos con las nanopartículas activadas son muy altos y similares entre sí, con lo cual se decide trabajar desde este momento con la activación a 135 °C. Teniendo presente el hecho que la activación de las nanopartículas **17** Ir/ material híbrido es fundamental para su

desempeño como catalizador y tratando de explicar este hecho, se analizaron las nanopartículas **17** luego de su activación, por TEM y se comprobó que el material continuó conformado por nanopartículas de iridio, muy pequeñas y uniformes, distribuidas por toda la superficie analizada, y con un tamaño entre (0,5-1,3)nm, sin la observación de aglomeración o daño del material, como se puede apreciar en la figura **35**.

Como se mencionó antes, la activación se refiere al calentamiento de las nanopartículas previo a su utilización en las reacciones, sin ninguna precaución adicional a la agitación magnética. Por lo tanto, y dado la preservación de la morfología general del material, el efecto del proceso de activación por calentamiento podría deberse a una modificación de la superficie de la nanopartícula, algún grupo funcional que esté sobre la superficie de las nanopartículas, como, por ejemplo, el monóxido de carbono residual.

Luego de confirmar la importancia de la activación de las nanopartículas, se realizaron ensayos en busca de optimizar la reacción de oxidación del alcohol bencílico, como se muestra en la tabla 10.

Tabla 10. Optimización de la reacción de oxidación del alcohol bencílico.

Entrada	%mol Cat	Volumen de solvente /mL	Tiempo de rx (h)	%rdo (GC)
1	1,33	1,5	7	80
2	5	1,5	7	88
3	1,33	0	23	6
4	1,33	0,5	23	97
5*	1,33	0,5	23	90
6	1,33	1,0	23	89
7	1,33	1,5	23	72

*En este ensayo la temperatura de reacción fue de 80 °C, todos los demás ensayos fueron a 100 °C. Los ensayos fueron realizados con nanopartículas activadas durante 22h a 135 °C.

De acuerdo con los resultados de las entradas 1 y 2, el aumento en la cantidad de catalizador representado por % mol Cat, el cual se refiere al porcentaje de mol de iridio (de acuerdo a los valores obtenidos por ICP, valor promedio de 18% de Ir, 20 μmol de iridio) respecto a la cantidad de moles adicionadas del alcohol bencílico, tiene un efecto leve en el aumento del porcentaje de rendimiento.

Al variar la cantidad de solvente, se encontró que al disminuir la cantidad de éste, el porcentaje de rendimiento aumentaba, lo cual es muy conveniente desde el punto de vista de respeto al medio ambiente, al utilizar cada vez menos volúmenes de solvente, siendo

el mejor resultado encontrado con 0,5 mL de tolueno. También se evaluó realizar la reacción sin solvente en cuyo caso la conversión del alcohol bencílico fue total pero a costa de generar cantidades importantes del ácido benzoico (entrada 3). También se encontró que el rendimiento decrece al disminuir la temperatura de 100 °C a 80 °C (entrada 5).

Tabla 11. Optimización de la reacción de oxidación del alcohol bencílico^a.

Entrada	Temperatura/°C activación/tiempo	%mol Cat	Solvente/ mL	Tiempo de rx (h)	%rdo (GC)
1	135°C, 22h	1,33	0	2	61
2	135°C, 22h	1,33	0,5	7	85
3	135°C, 22h	1,33	0,5	23	91
4	135°C, 2h	1,33	0,5	7	89
5	135°C, 2h	1,33	0,5	23	96
6	135°C, 22h	0,65	0,5	23	99
7	135°C, 22h	0,66	1,0	3	--
8	135°C, 22h	0,66	1,0	23	--
9	135°C, 2h	1,33	0,5	9,5	98

^aLa temperatura de reacción: 100 °C. Entradas 1-6 se realizaron empleando globo de oxígeno.

En la tabla 11 se comprobó de nuevo, que 0,5 mL de tolueno es la cantidad apropiada a utilizar en los experimentos. Las entradas 7 y 8 corresponden a ensayos a alta presión, que fueron realizados a 2 atmósferas de oxígeno en un reactor Fischer Porter. En estas pruebas se encontró que con tres horas de reacción hay formación del tanto del benzaldehído como del ácido benzoico, a pesar de no haberse consumido todo el alcohol bencílico. Además, se detectó la formación de dibencil éter. Luego al cumplir las 23 horas de reacción, se encontró conversión total del alcohol bencílico, formación del benzaldehído, pero acompañado de notables cantidades de ácido benzoico. Por lo cual se considera que trabajar a altas presiones puede conducir a una reducción de la selectividad así lo recomienda la literatura, que trabajar a presiones bajas es mejor, precisamente porque ayuda a evitar sobre oxidaciones.

La entrada 9 corresponde al ensayo a presión elevada, (4 atm), se obtuvo un rendimiento razonable del aldehído, pero acompañado, una vez más, del ácido benzoico así como del alcohol de partida.

En vista de la baja selectividad obtenida en los ensayos a presión elevada, todas las pruebas posteriores con el alcohol bencílico se llevaron a cabo a 1 atmósfera (globo) de oxígeno, y siempre con el catalizador previamente activado por el calentamiento a 135 °C durante dos horas.

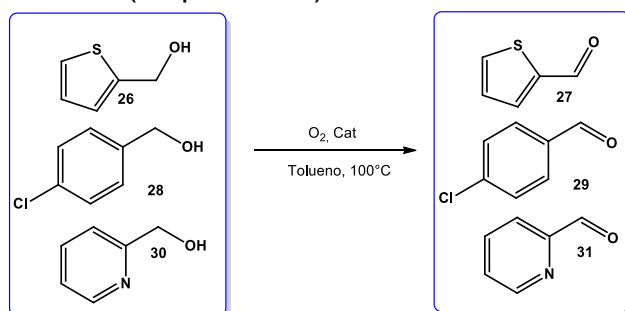
Cuando se trabajó sin solvente, al poco tiempo después de iniciar la reacción, se observó la presencia de ácido benzoico, aunque debe decirse que al cabo de dos horas de reacción, la presencia del benzaldehído era cercana al 61 % de rendimiento, como se muestra en la tabla **11** (entrada 1), y solo trazas del alcohol de partida.

Así, con estos resultados, se decidió tomar como mejores condiciones de reacción aquellas que combinan 0,5mL de disolvente, moderada temperatura de reacción y de activación (100°C y 135°C, respectivamente) poco tiempo de activación, 2h.

Con tal de agilizar el proceso de optimización, se evaluó la posibilidad de activar relativamente grandes cantidades del catalizador en un mismo recipiente. De esta forma, se llevaron a cabo dos pruebas, una con la cantidad necesaria para realizar un solo experimento de catálisis, y otra con una cantidad 7 veces mayor. Se encontraron prácticamente iguales resultados. Asimismo, se evaluó la posibilidad de almacenar el catalizador una vez activado, para tener, de este modo, un lote de nanopartícula siempre disponible. Se encontró que no se alteran los porcentajes de rendimientos en ninguno de los casos mencionados, por lo tanto se puede activar una cantidad suficiente de muestra y se pueden almacenar hasta por dos semanas, como se experimentó, tal vez sea posible almacenar por más tiempo, pero no se evaluó. Los resultados de estas pruebas facilitan el trabajo con las nanopartículas, al tener disponibles para los continuos ensayos de catálisis, una cantidad conveniente de nanopartículas activadas en todo momento.

Con las mejores condiciones encontradas en la reacción de oxidación del alcohol bencílico, se decidió intentar de nuevo la oxidación del 1-feniletanol **22** (ver esquema **30**), pero con las nanopartículas activadas. Luego de 27 horas de reacción se encontró, el producto de oxidación, la acetofenona, como también presencia de otros picos y gran cantidad del alcohol de partida.

Así, luego de evaluar la actividad catalítica de las nanopartículas **17**, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico, de forma exploratoria fueron también evaluadas oxidaciones de otros alcoholes (esquema 31).

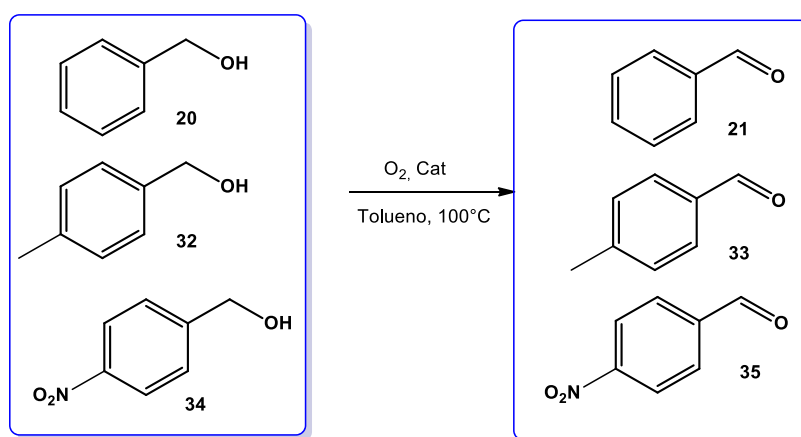


Esquema 31. Exploración de la actividad catalítica de las nanopartículas **17** Iridio/material híbrido en la oxidación de diferentes alcoholes tipo bencílico.

Se hicieron unas pocas pruebas con estos sistemas y se encontró por GC y RMN que se obtenía el producto de oxidación, hacia el aldehído correspondiente, pero con la presencia de otros productos. En general se puede decir que se obtuvo conversión total de los alcoholes de partida excepto en el caso del 2-piridinometanol.

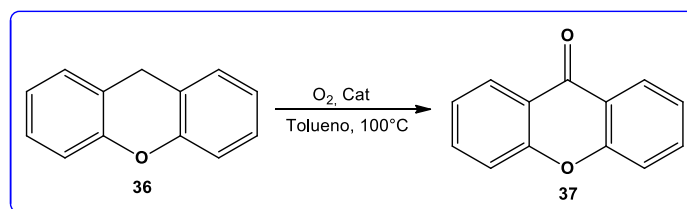
Después de estas pruebas exploratorias se continuó con los sistemas escogidos en esta investigación los cuales fueron evaluados de forma más profunda. En el esquema 25 se aprecia los otros sistemas estudiados y en la tabla 9, se muestran los porcentajes de rendimientos encontrados en los procesos catalíticos con las nanopartículas **17** Ir/material híbrido. Es relevante el hecho que en todos los procesos se utilizaron mínimas cantidades de solvente, lo cual es de gran beneficio en términos ambientales y económicos, como también el hecho que se trabajó bajo condiciones muy suaves, como son temperaturas de 100 °C, lo cual beneficia hacia la obtención resultados altos de selectividad como los encontrados, además, el hecho de utilizar solo las nanopartículas como catalizador, sin la adición de otras sustancias como son bases, hace el proceso más atractivo.

Así, con las condiciones de reacción optimizadas para la reacción de oxidación del alcohol bencílico, se realizaron las reacciones de oxidaciones de los sistemas del esquema 25, en los cuales, se optimizó el tiempo de reacción para cada una las reacciones. De esta forma las nanopartículas **17** de iridio/material híbrido fueron evaluadas como catalizadores en tales reacciones. Se tomó como referencia el alcohol bencílico y se estudiaron otros dos sistemas, un alcohol activado como el 4-metilbencil alcohol y un sistema desactivado como el 4-nitrobencil alcohol.



Esquema 32 Evaluación de la actividad catalítica de las nanopartículas **17** Iridio/material híbrido en la oxidación de alcoholes tipo bencílico.

Además las nanopartículas **17** también se evaluaron en la reacción de oxidación de un hidrocarburo, el xanteno, como se muestra en el esquema 33.



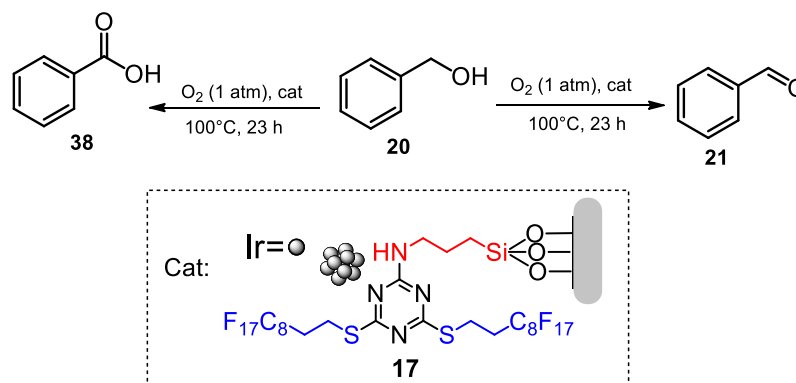
Esquema 33. Evaluación de la actividad catalítica de las nanopartículas **17** Iridio/material híbrido en la oxidación de xanteno.

En la tabla 12 se muestran los rendimientos obtenidos en las reacciones de oxidación de los sistemas de los esquemas 25 y 26 utilizando las nanopartículas **17** irido/material híbrido como catalizadores y oxígeno como oxidante, efectuadas en condiciones de reacción suaves y con la utilización de mínima cantidad de solvente. Se aprecian altos porcentajes de rendimiento.

Tabla 12. Actividad catalítica de las nanopartículas **17** Ir/material híbrido en las reacciones de oxidación de alcoholes tipo bencílico.

Entrada	Sustrato	tiempo/h	%rdto (RMN)
1	Alcohol bencílico	23	96
2	4-metilbencil alcohol	12	89
3	4-nitrobencil alcohol	74	98
4	Xanteno	188	99

De esta forma se establece el carácter de catalizador que tienen las nanopartículas de iridio **17** Ir/material híbrido, obtenidas en esta tesis doctoral, en las reacciones de oxidación de alcoholes tipo bencílico, como también su selectividad hacia la obtención de los respectivos aldehídos, de gran interés en industrias como la farmacéutica, aunque también debe mencionarse que bajo las condiciones apropiadas de reacción tal vez sería posible obtener la oxidación completa hacia los ácidos, como se evidenció en la oxidación del alcohol bencílico en un medio sin solvente. En el esquema 27 se presenta la oxidación selectiva del alcohol bencílico utilizando como catalizador las nanopartículas **17**.



Esquema 34. Oxidación selectiva del alcohol bencílico utilizando como catalizador las nanopartículas **17** Iridio/material híbrido.

5.2.2. Nanopartículas de iridio **18** Ir/SiO₂ como catalizadores en reacciones de oxidación de alcoholes tipo bencílico

Con las mejores condiciones de reacción encontradas, al utilizar las nanopartículas **17** Ir/material híbrido en la oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído, se realizaron ensayos de catálisis utilizando las nanopartículas **18** Ir/SiO₂ para evaluar su desempeño en la reacción de oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído, como se muestra en la tabla **13**

Tabla 13. Ensayos de catálisis con las nanopartículas Ir/SiO₂.

Entrada	Catalizador	% rdto (RMN)
1	Ir/SiO ₂ Activadas	57
2	Ir/SiO ₂ No activado	49
3	Ir ₄ (CO) ₁₂ Activado	25
4	Ir ₄ (CO) ₁₂ No activado	29
5	Silica Activado	trazas
6	Silica No activado	trazas
7	Silica fluorada	trazas

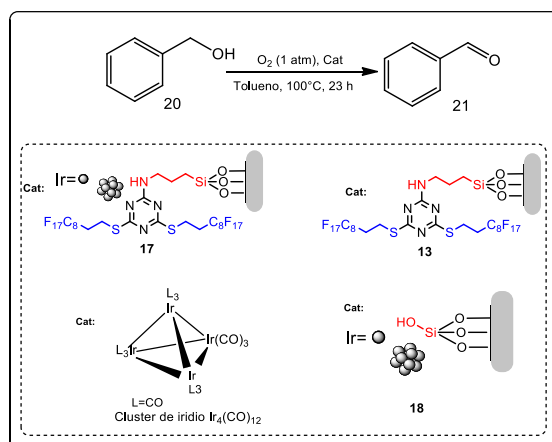
Los ensayos se realizaron con tolueno como solvente (0,5 mL), oxígeno como oxidante (globo), a 100 °C durante 23 horas. Los porcentajes de rendimiento se determinaron por GC con undecano como estándar interno.

Estas nanopartículas **18** Ir/SiO₂ mostraron actividad catalítica como se observa en la tabla 10 con un porcentaje de rendimiento del 57%, pero también se observó la formación de ácido benzoico. Al contrario de lo ocurrido con las nanopartículas **17** Ir/material híbrido, en estas nanopartículas **18** no fue tan evidente el efecto de la activación, puesto que como se observa en la tabla 10 los porcentajes de rendimiento no son tan diferentes.

También se encontró que el material de partida en la obtención de las nanopartículas de iridio, el clúster Ir₄(CO)₁₂ tiene un efecto catalítico en la reacción de oxidación, pero con notable formación de ácido benzoico y una conversión total del alcohol de partida. Cuando se hicieron pruebas con la sílica, ésta se utilizó de forma activada y sin activar. En ambos casos se encontró la formación de ácido benzoico y solo se detectaron trazas de benzaldehído. En el caso de la sílica no activada, se observó gran cantidad del alcohol de partida.

En el caso de la utilización del soporte, el material híbrido orgánico-inorgánico **13** éste mostró actividad catalítica, o sea conversión del alcohol bencílico, pero directamente al ácido benzoico y solo trazas del benzaldehído.

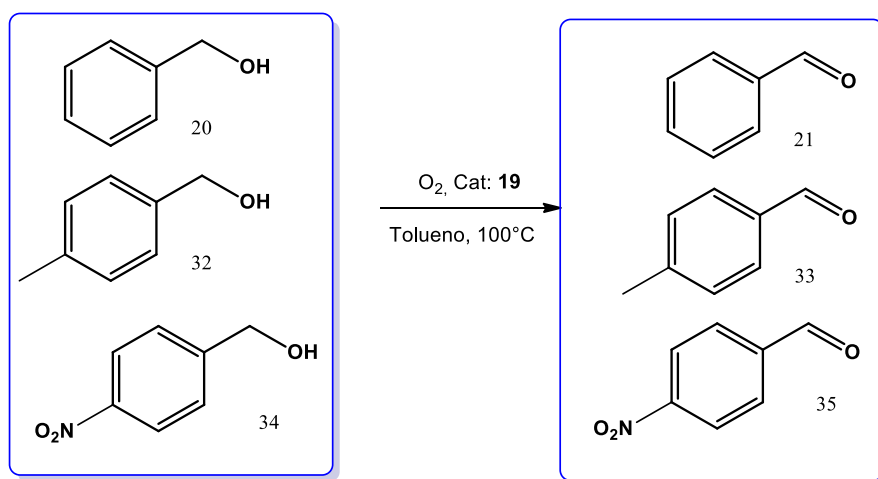
Los resultados encontrados permiten sugerir que las nanopartículas de iridio **17** Ir/material híbrido tienen un efecto catalítico gracias al conjunto que las componen, metal de iridio y material híbrido orgánico-inorgánico, ya que los ensayos catalíticos de los dos materiales en forma separada (clúster de partida y material híbrido) muestran actividad pero muy poca selectividad hacia el benzaldehído, mientras que las nanopartículas de **17** Ir/material híbrido activadas, exhiben no solo una alta actividad (conversión total del alcohol bencílico) sino también una muy alta selectividad hacia el benzaldehído. En el esquema 35 se presenta un resumen gráfico de los materiales evaluados en la reacción catalítica de oxidación del alcohol bencílico.



Esquema 35. Evaluación de la actividad catalítica de varios materiales en la reacción de oxidaciones del alcohol bencílico.

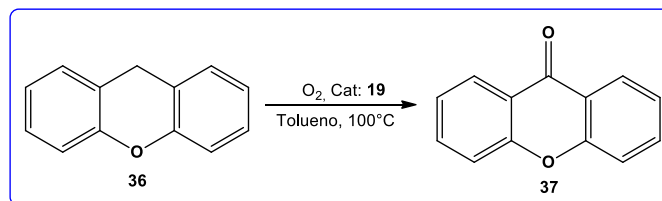
5.2.3. Nanopartículas de iridio **19** Ir/difenil éter como catalizadores en reacciones de oxidación de alcoholes tipo bencílico

Finalmente se evaluaron como catalizadores las nanopartículas Ir/difenil éter **19** en las reacciones de oxidación de los sistemas de los esquemas 36 y 37, de la misma forma como se realizó con las nanopartículas **17** de Iridio/material híbrido, con el fin de comparar resultados.



Esquema 36. Evaluación de la actividad catalítica de las nanopartículas **19** Iridio/difenil éter en la oxidación de alcoholes bencílicos.

Las reacciones se realizaron con las ya mencionadas condiciones de reacción optimizadas para el alcohol bencílico, excepto en el tiempo de reacción. Estas nanopartículas **19** iridio/difenil éter también fueron activadas a 135 °C durante 2 horas. Además se evaluaron también en la reacción de catálisis de un hidrocarburo, el xanteno, como se muestra en el esquema 37.



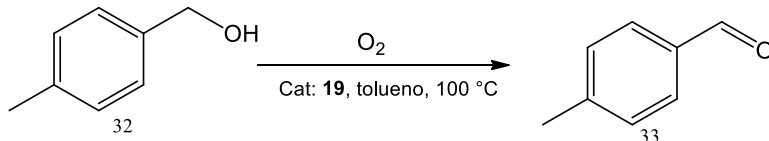
Esquema 37. Evaluación de la actividad catalítica de las nanopartículas **19** Iridio/difenil éter en la oxidación de xanteno. □

Tabla 14. Actividad catalítica de las nanopartículas **19** Ir/difenil éter en las reacciones de oxidación de alcoholes bencílicos y del hidrocarburo xanteno.

Entrada	Sustrato	tiempo/h	%rdto (RMN)
1	Alcohol bencílico	23	85
2	4-metilbencil alcohol	12	90
3	4-nitrobencil alcohol	74	-
4	Xanteno	188	64

Los ensayos de catálisis con las nanopartículas de iridio/difenil éter mostraron que este material se comporta como un catalizador en las reacciones de oxidación estudiadas en esta tesis doctoral y que además presentan características muy similares a las nanopartículas **17** iridio/material híbrido, como su actividad y selectividad (tabla 14).

Posterior a la comprobación del carácter catalítico de las nanopartículas Ir/difenil éter se realizaron unas pruebas de reciclado con éstas nanopartículas, en la reacción de oxidación del 4-metilbencil alcohol (esquema 38). Se obtuvieron porcentajes de rendimiento para una primera entrada y para su reutilización como se puede observar en la tabla 15.



Esquema 38. Ensayo de reciclado de las nanopartículas **19** Iridio/difenil éter en la oxidación de 4-metilbencil alcohol.

Tabla 15. Ensayos de reciclado de las nanopartículas **19** Ir/difenil éter en las reacciones de oxidación de 4-metilbencilalcohol.

Entrada	Catalizador	%rdto (RMN)
1	Ir/ difenil éter	83
2	Ir/ difenil éter	90

Las reacciones de oxidación reutilizando las nanopartículas **19** Iridio/difenil éter se realizaron bajo las mismas condiciones de la reacción optimizada del alcohol bencílico, excepto en el tiempo de reacción. Las nanopartículas se recuperaron por centrifugación, usando cloroformo como solvente de la siguiente forma: en el mismo tubo de reacción, se adicionó cloroformo y se hizo la centrifugación, luego se separó por decantación o se retiró con pipeta Pasteur el centrifugado, este procedimiento fue repetido 5 veces. Los centrifugados fueron reunidos, concentrados, y analizados, mientras que las nanopartículas, fueron encontradas precipitadas en el fondo del tubo de ensayo. Éstas se secaron bajo una corriente de nitrógeno y simultáneamente reactivadas a 135°C durante varias horas.

Las nanopartículas así recuperadas fueron analizadas por TEM, comprobándose que éstas continuaron siendo nanopartículas uniformes, esparcidas ampliamente y sin agregados, con un tamaño entre 0,5 y 1,3 nm. En la figura 41 se aprecia la correspondiente imagen de TEM a poco aumento, para observar en forma panorámica el material.

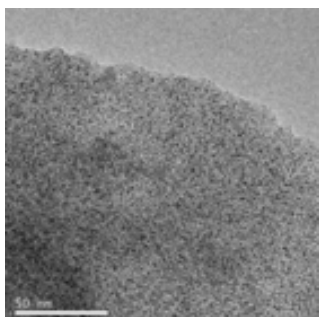


Figura 41. Imagen de TEM de las nanopartículas Ir/difenil éter **19**, recuperadas luego de ser utilizadas como catalizadores en la reacción de oxidación del 4 metilbencilalcohol.

Las mismas nanopartículas observadas a mayor aumento, se presentan en la figura 42. La cual es una imagen de HR-TEM.

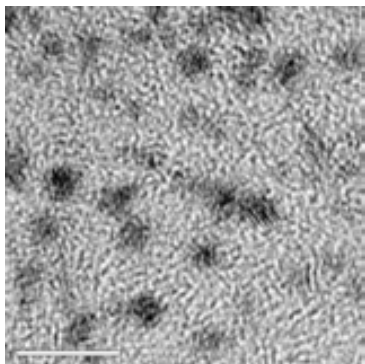


Figura 42. Imagen de HR-TEM de las nanopartículas Ir/difenil Éter 19, recuperadas luego de ser utilizadas en la reacción de oxidación del 4-metilbencilalcohol

Las nanopartículas **19** recuperadas, luego de ser activadas fueron reutilizadas como catalizadores en la reacción de oxidación del alcohol 4-metilbencil alcohol (entrada 2 de la tabla 15).

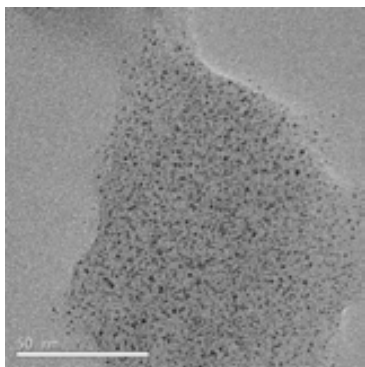


Figura 43. Imagen de TEM de las nanopartículas Ir/difenil éter, 19 recuperadas luego de ser reutilizadas como catalizadores en la reacción de oxidación del 4 metilbencilalcohol.

El material resultante fue nuevamente examinado por microscopia de transmisión electrónica y se encontró que se conservaban sin ningún cambio aparente, como la presencia de agregados formados, como se puede apreciar en la figura 43.

También se presenta la imagen de TEM a mayor aumento la cual corresponde a HR-TEM, se presentan en la figura 44.

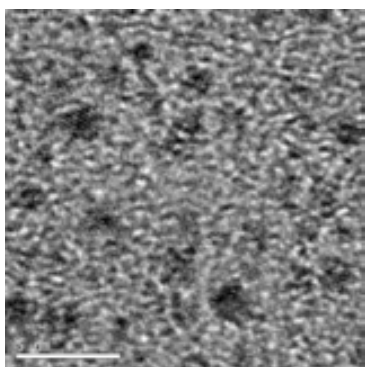


Figura 44. Imagen de HR-TEM de las nanopartículas Ir/difenil Éter, 19 recuperadas luego de ser reutilizadas como catalizadores en la reacción de oxidación del 4 metilbencilalcohol.

Finalmente se ha demostrado que las nanopartículas de iridio obtenidas en esta investigación, se desempeñan como catalizadores en las reacciones de oxidación de alcoholes tipo bencílico como los estudiados en la presente tesis y también en la oxidación de hidrocarburos como el xanteno. También, se ha establecido que la obtención de las nanopartículas y su utilización como catalizadores son métodos reproducibles y además, son catalizadores recuperables por un método sencillo como es la centrifugación, y que se pueden reutilizar, sin pérdida de sus características iniciales.

Se considera viable la exploración de ellas en otros sistemas de oxidación que posean más grupos funcionales que puedan ser oxidados, con los cuales se pueda poner más a prueba su selectividad, por ejemplo alcoholes que posean grupos funcionales adicionales que puedan sufrir la oxidación, como también hacer más ensayos con otros hidrocarburos y alcoholes y además ampliar un poco más los ensayos en cuanto a su reciclado, dado que como se encontró por los estudios de TEM, las nanopartículas no son alteradas en el proceso y pueden ser tal vez reutilizadas por un número de ciclos mucho más amplio.

Finalmente se presenta una comparación de los resultados en cuanto a oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído (tabla 16) de los sistemas obtenidos en esta investigación y también se comparan con resultados de la literatura.

Tabla 16. Comparación de resultados en la reacción de oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído con oxígeno como oxidante.

Entrada	Catalizador	tiempo/h	T/°C	% rdto	Fuente
1	Ir/material híbrido	23	100	97	Esta investigación
2	Ir/ difenil éter	23	100	85	Esta investigación
3	Ir/SiO ₂	23	100	57	Esta investigación
4	Ir/TiO ₂	7	80	99	[40]
5	Pd/NaX	4	100	97	[23]
6	Au/Sm-CeO ₂ (Sm/Ce = 4/100)	3	90	27.41 *	[41]

* Se refiere a porcentaje de conversión

Como se aprecia en la tabla, las nanopartículas iridio obtenidas, son catalizadores de este tipo de reacciones y que el método aquí empleado conduce a altos porcentajes de rendimiento. Se puede observar el interés actual de la comunidad científica en la obtención de catalizadores de este tipo y se pueden encontrar avances interesantes como el de la entrada 4 en el cual obtienen porcentajes de rendimiento muy altos y en poco tiempo de reacción, solo que en ese caso los investigadores no reutilizan el material.

La entrada 5 muestra la aplicación de nanopartículas de paladio soportadas, como catalizadores, con altos porcentajes de rendimiento, pero los investigadores realizaron las pruebas catalíticas en trifluorotolueno como solvente.

En la entrada 6 se encuentran nanopartículas de oro soportadas Au/Sm-CeO₂ como catalizadores, los investigadores estudiaron diferentes proporciones en el material soporte y la más eficiente fue (Sm/Ce = 4/100). Ellos obtuvieron selectividades del 99% hacia la formación del alcohol bencílico, pero sus porcentajes de conversión son moderados.

Los anteriores son algunos de los ejemplos que se encuentran en la literatura, donde se evidencia el actual interés de diferentes grupos de investigación en conseguir métodos más eficientes en la reacción de oxidación del alcohol bencílico y en condiciones respetuosas con el ambiente, como el uso de oxígeno como oxidante.

Actualmente las nanopartículas obtenidas en esta tesis doctoral están siendo evaluadas como catalizadores de otras reacciones por el grupo de investigación del profesor Cachi, en la universidad de la Sapienza en Roma, quienes mostraron interés de acuerdo a los resultados aquí obtenidos.

Como se ha mencionado antes, se considera un tema académicamente muy interesante la obtención de las dos clases de nanopartículas de iridio, (Ir/material híbrido, Ir/difenil éter) como también su aplicación en catálisis, por los altos porcentajes de rendimiento y lo factible de su reutilización. Además se considera que tal vez podrían funcionar como catalizadores en la oxidación de otros alcoholes.

REFERENCIAS CAPITULO 5

- [1] Rao AS, Mohan HR , In: Paquette LA (ed) Encyclopedia of reagents for organic synthesis, 4. Wiley-VCH: Weinheim, 1995
- [2] Alfonsi, K.; Colberg, J.; Dunn, P. J.; Fevig, T.; Jennings, S.; Johnson, T. A.; Kleine, H. P.; Knight, C.; Nagy, M. A.; Perry, D. A. *Green Chem.* **2008**, *10*, 31-36
- [3] Abad, A.; Almela, C.; Corma, A.; Garcia, H. *Tetrahedron.* **2006**, *62*, 6666–6672.
- [4] Lee, D. G.; Spitzer, U. A. J. *Org. Chem.* **1970**, *35*, 3589–3590. b)Prabhakaran, P. V.; Venkatachalam, S.; Ninan, K. N. *Eur. Polym.J.* **1999**, *35*, 1743–1746. Muzart, J. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 5789–5816.
- [5] Sheldon R.A. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1825–1845
- [6]. Navjeet K.;Dharma K. .*Catal Surv Asia* **2013**,*17*:20–42
- [7]. Sheldon R.A. .*Chem Ind* **1992**, *23*,903
- [8] Adam, W.; Saha-Moller, C.; Ganeshpure, P. A. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3499-3548.
- [9] Chucholowski AW, Uhlenhof S *Tetrahedron Lett* **1990**,31
- [10]. Sheldon R.A; Arends I.; Hanefeld U. Green chemistry and catalysis. In: Backvall J-E (ed) Modern oxidation methods.Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
- [11]. Backvall J-E Modern oxidation methods. Wiley: Weinheim,2004.
- [12]. Carey J.S; Laffan D; Thomson C; Williams M.T . *Org.Biomol. Chem.***2006**, *4*, 2337
- [13] Suzuki T. Modern Oxidation Methods, Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- [14] Para algunos revisiones: (a) Stahl, S. S. *Science*, **2005**, *309*, 1824–1826; (b). Stahl, S. S *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3400–3420; (c) Stoltz, B.M. *Chem. Lett.*, **2004**, *33*, 362–367; (d) Schultz M. J.; Sigman, M. S. *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 8227–8241; (e). Muzart, J. *Chem.–Asian J.*, **2006**, *1*, 508–515; (f) Sigman M. S.; Jensen, D.R. *Acc. Chem. Res.*, **2006**, *39*, 221–229; (g) Beccalli, E. M.; Broggin, G.; Martinelli M.; Sottocornola, S. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 5318–5365; (h) 47, 3506–3523; (i) Gligorich K. M.; Sigman, M. S. *Chem. Commun.*, **2009**, 3854–3867.
- [15] Shi, Z.; Zhang, C.; Tanga, C.;Jiao, N.. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 3381–3430
- [16] Piera J.; J.; Backvall E., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**,
- [17] Sheldon R.A, *Green Chem.* **2005** *7*, 267–278.
- [18] Arends I.; Sheldon R.A., *Science* **2000**, *287*:1636–1639
- [19] Brink G.J.; Arends I.; Sheldon R.A.;*Adv Synth Catal* **2002** *344*:355–369.
- [20] Kwang-Min C.; Tomoki A; Mizugaki, T.; Ebitania, K.; Kaneda, K. *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 324–328
- [21] Unnikrishnan R. P.; Endalkachew S.; *Green Chem.* **2004**, *6*, 161–165
- [22] Jing Chen, Qinghong Zhang,a, Ye Wang,aand Huilin Wan *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 453 – 464
- [23] Li F, Zhang QH and Wang Y, *Appl Catal A – Gen.* **2008** *334*,217–226.
- [24]Simon F. J. Hackett, Rik M. Brydson, Mhairi H. Gass, Ian Harvey, Andrew D. Newman, Karen Wilson, and Adam F. Lee. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8593 –8596

- [25] Adam F. Lee, Simon F. J. Hackett, Justin S. J. Hargreaves and Karen Wilsona, *Green Chem.*, **2006**, 8, 549–55
- [26] Sheldon R.A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4776–4779
- [27] Vitaly Budarin Karimi B, Zamani A, Abedia S and Clark JH, *Green. Chem* **2009**, 11, 109–119
- [28] Yang Z, Li J, Yang XG, Xie XF and Wu Y, *J Mol Catal A – Chem* **2005**, 241:15–22
Shimizu K, Sugino K, Sawabe K and Satsuma A, *Chem –Eur J* **2009** 15:2341–2351.
- [29] Yamaguchi K and Mizuno N, *Angew Chem –Int* **2002**, Ed 41:4538.
- [30] Anderson R, Griffin K, Johnston P and Alsters PL. *Adv Synth Catal* **2003**, 345:517–523,
- [31] Yang GY, Zhu WM, Zhang PK, Xue HZ, Wang W, Tian JS, et al. *Adv Synth Catal* **2008**, 350:542–546. Fan J, Dai YH, Li YL, Zheng NF, Guo JF, Yan XQ, et al., *J Am Chem Soc* **2009**, 131:15568
- [32] Kantam ML, Yadav J, Laha S, Sreedhar B and Bhargava S. *Adv Synth Catal* **2008**, 350:2575–2582 33.
- [33] Haruta M and Date M., *Appl Catal A – Gen* **2001**, 222:427–437 .Hutchings GJ., *Chem Commun* **2008**, 1148–1164.
- [34] Renhua Liu, Xinmiao Liang, Chunyan Dong, and Xinquan Hu *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126 (13), 4112
- [35] Rebecca M. Leithall, Vasudev Nagesh Shetti, Sara Maurelli, Mario Chiesa, Enrica Gianotti, and Robert Raja *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 3328
- [36] R. Yamamoto, Y. Sawayama, H. Shibahara, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, S. Tsuruya, *J. Catal.* 234 (2005) 308–317. C. Della Pina, E. Falletta, M. Rossi, *J. Catal.* **2008**, 260 384
- [37] Pillai, U. R.; Sahle-Demessie, E. *Appl. Catal. A-Gen* **2003**, 245, 103
- [38] Beier M.J., Hansen T.W. and Grunwaldt J.D., *J. Catal.* **2009** 266, 320–330.
- [39] Choudary, B.M.; Kantam, M.L.; A. Rahman, C.V.; Reddy, K.K. Rao, *Angew. Chem Ed.Int.* **2001**, 40, 763–766.
- [40] Naito. S. *Catal. Today*, **2011**, 164 332,.
- [41] James, O. *Appl Catal. A -Gen* **2013**, 452 94– 104

6. RESUMEN Y CONCLUSIONES

1. Se han preparado nanopartículas de oro, a partir de la reducción de HAuCl_4 , estabilizadas por dodecanotiol basandonos en el método de Brust-Schiffrin. Se ha sintetizado un derivado tiolado de la cinconina comercial usando AIBN en una reacción radicalaria sobre el doble enlace de la cinconina comercial. Se ha escogido un tiol de cadena larga para que sea posible la unión del organocatalizador a la superficie de la nanopartícula metálica y minimizar las posibles interacciones a nivel de la catálisis. A través de una metodología que incluye el intercambio de ligandos se ha incorporado el tiol derivado de la cinconina comercial en la superficie metálica de las nanopartículas de oro preparadas inicialmente. El análisis elemental muestra la incorporación de 0.98 mmoles de ligando/g del catalizador (ligando: tiol derivado de la cinconina). El diámetro medio de las nanopartículas metálicas es de 1.6 nm. El proceso es reproducible.

2. El material preparado ha resultado ser buen catalizador heterogeneo de la reacción asimétrica de α -aminación del β -cetoesteres y dialquil azodicarboxilatos. En concreto se ha estudiado la reacción del 2-oxociclopentano carboxilato de etilo con el dibencil azodicarboxilato. Se han comparado los resultados de catálisis del organocatalizador anclado en las nanopartículas, del derivado tiolado de la cinconina y de la cinconina comercial.

En general el organocatalizador soportado sobre las nanopartículas de oro es el que da valores de rendimientos químicos superiores. Los excesos enantioméricos del producto de α -aminación con el organocatalizador soportado en las nanopartículas de oro son ligeramente inferiores a los obtenidos con la cinconina libre pero competitivos. A -25°C y con un 10 %mol de organocatalizador soportado a nanopartículas se obtiene un 96% de rdt. y un 79% ee. La prueba realizada con el derivado tiolado de la cinconina no mejora la reactividad de la cinconina comercial. Cuando se hicieron ensayos utilizando menor cantidad de catalizador (5 %mol) el organocatalizador soportado presentó mejores rendimientos que la cinconina, con valores de 92% y 78% respectivamente bajo las mismas condiciones de reacción.

3. Se ha estudiado la recuperación del organocatalizador soportado en las nanopartículas de oro. El material catalítico se puede recuperar con dificultad mediante centrifugación pero se observa pérdida de enantioselectividad en la reacción de catalisis cuando se reutiliza.

4. Se ha preparado un material híbrido orgánico-inorgánico a partir de procesos sol-gel que incorpora una molécula orgánica especialmente diseñada para estabilizar

nanopartículas metálicas. El compuesto orgánica se prepara fácilmente a partir del cloruro de cianurilo comercial y posee átomos electrodonadores (N, S) y largas cadenas perfluoradas que ayudan en parte a estabilizar las nanopartículas. Ester derivado fluorado del cloruro de cianurilo incorpora un *linker* para su unión al polímero SiO₂. Las nanopartículas metálicas además quedan soportadas en el híbrido orgánico-inorgánico.

5. Se ha logrado la estandarización del método de obtención de nanopartículas de iridio soportadas sobre el material híbrido orgánico-inorgánico.

El material obtenido, fue caracterizado por IR, TEM, ICP, análisis elemental, DRX y RMN de estado sólido. Se encontró un porcentaje de iridio promedio del 18% (93% rdt.) en forma de nanopartículas esféricas, uniformes y con un tamaño aproximado entre 0,5 y 1,3 nm. El método de obtención fue optimizado, y mostró ser reproducible y sencillo, basándose la descomposición térmica del cluster Ir₄(CO)₁₂ con la simultanea deposición de las nanopartículas de iridio sobre el material híbrido orgánico inorgánico.

6. Siguiendo la metodología anterior se han preparado nanopartículas de iridio soportadas sobre gel de sílice, Ir/SiO₂

7. Se han preparado nanopartículas de iridio estabilizadas por difenil éter al llevar a cabo la descomposición térmica del cluster Ir₄(CO)₁₂ en presencia de difenil éter como disolvente y en ausencia de ningún otro estabilizante.

8. Se han estudio los tres materiales como catalizadores de las reacciones de oxidación de alcoholes bencílicos utilizando oxígeno como oxidante. Las nanopartículas resultaron aumentar su actividad cuando se calentaron durante 2 horas a 135 °C, sin ninguna precaución adicional. Las reacciones de oxidación se llevaron a cabo en tolueno como disolvente y a 100°C. Las tres clases de nanopartículas Ir/material híbrido, Ir/SiO₂ y Ir/difenil éter se comportan como catalizadores activos. Cuando se realiza la oxidación del alcohol bencílico las nanopartículas de Ir/SiO₂ resultaron poco activas dando resultados moderados en cuanto al rendimiento de benzaldehído (57 % rdt.). Los otros dos materiales catalíticos dieron resultados comparables, los rendimientos obtenidos fueron elevados (superiores al 85% en todos los casos) y el producto de oxidación es el correspondiente aldehído. No fue necesaria la adición de otros aditivos (ex. una base) como es frecuente en la literatura para estas oxidaciones catalizadas por metal.

9. Se ha estudiado la oxidación del xanteno como ejemplo de hidrocarburo.

10. Se han realizado algunas pruebas de recuperación y reutilización del catalizador Ir/material híbrido sin resultados positivos. Sin embargo, la prueba de recuperación por centrifugación y reutilización con las nanopartículas Ir/difenil éter dio un buen rendimiento sin alteración del material, de acuerdo a los análisis por TEM.

11. Actualmente las nanopartículas de iridio obtenidas en esta tesis doctoral están siendo evaluadas como catalizadores de otras reacciones por el grupo de investigación del Prof. S. Cacchi, en la Universidad de la Sapienza en Roma.

7. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

Consideraciones generales

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN): Los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN se registraron en el Servei de RMN de la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB) a 250 y 62.5 MHz respectivamente, en un equipo Bruker DPX-250. Algunos espectros de ^1H se registraron a 360 y 400 MHz en los equipos Bruker DPX-360 y AvanceIII-400 respectivamente. Los desplazamientos se tienen en δ (ppm), usando como referencia interna el propio disolvente deuterado (7.26 ppm para CDCl_3) y en otros casos, el TMS.

Los espectros de resonancia magnética nuclear en estado sólido se registraron en el Servei de RMN de la UAB a 100.62 MHz para el caso de ^{13}C -RMN, en un espectrómetro Bruker AV400WB. Los espectros se calibraron con una muestra externa para ^{13}C .

Espectroscopia de infrarrojo (IR): Los espectros se registraron en un espectrofotómetro de una sola reflectancia Bruker Tensor 27 amb ATR (*Attenuated Total Reflectance*) Golden Gate.

Espectrometría de masas de alta resolución (HR-EM): Los espectros de masas se realizaron en el Servei de Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona empleando un espectrómetro de masas de alta resolución micrOTOFQ de Bruker Daltonics equipado con una fuente de ionización de electrospray.

Análisis elemental (AE): Los análisis elementales de C, H, N, S se realizaron en Servei de Anàlisi Química de la UAB o por el Servei de Microanàlisi del CSIC de Barcelona verificar.

Los análisis de Au y de Ir se efectuaron por la técnica de plasma de inducción acoplada (*Inductively Coupled Plasma*, ICP) en un equipo multicanal "Perkin Elmer" model Optima 3200 RL, en el Serveis Cientifictècnics de la Universitat de Barcelona y en el Servei de Anàlisi Química de la UAB

Cromatografía de gases (CG): Los análisis por cromatografía de gases se realizaron en un cromatógrafo Hewlett-Packard 5890 Serie II Plus confirmar.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM: *Transmission Electron Microscopy*): La microscopía electrónica de transmisión se realizó en el Servei de Microscòpia de la Universitat Autònoma de Barcelona con un microscopio electrónico de transmisión de 200 KV JEOL JEM-2011. Las muestras se prepararon depositando una gota de suspensión de

las nanopartículas en cloroformo sobre una rejilla de microscopía de cobre recubierta de una fina película de carbón de 4-6 nm, y dejada evaporar lentamente.

Para medir el diámetro de las nanopartículas se utiliza el programa *Gatan DigitaMicrograph* para Windows. Los datos obtenidos se expresan en forma de histograma utilizando el programa estadístico *OriginPro 8* para Windows.

Cromatografía en columna: Se realizó a presión con gel de sílice Fluka, mida de partícula 35-70 μ m y medida de poros 60Å verificar.

Cromatografía en capa fina: se realizaron en *cromatofolis Alugram Sil G/UV₂₅₄* de 0.25 mm de espesor.

Cromatografía líquida (HPLC): Se realizó en un cromatógrafo Jasco-PU-2080 plus, con un detector Biorad Model 1706 UV-vis Monitor.

Otros:

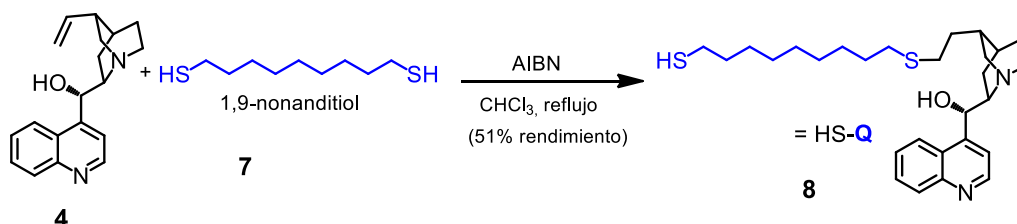
Las reacciones que requirieron atmosfera inerte se realizaron utilizando la técnica Schlenk convencional.

Los reactivos comerciales se usaron directamente sin más purificación. Los solventes que se necesitaron en forma anhidra, se secaron mediante procedimientos estándar.

De los productos ya descritos en la literatura se aportan exclusivamente los datos espectroscópicos que son necesarios para la identificación.

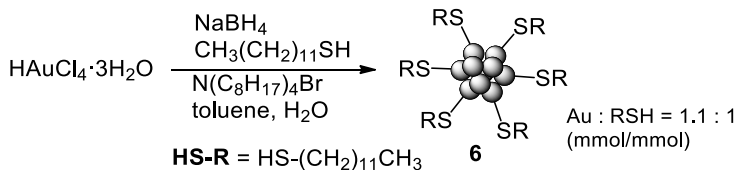
7.1. Preparación de las nanopartículas de oro como soporte organocatalizador cinconina y su aplicación en la reacción catalítica de adición enantioselectiva de α -aminación de β -cetoesteres.

7.1.1 Preparación del tiol derivado de la cinconina 11-(9-mercaptononiltio)-10,11-dihidrocinconina 8



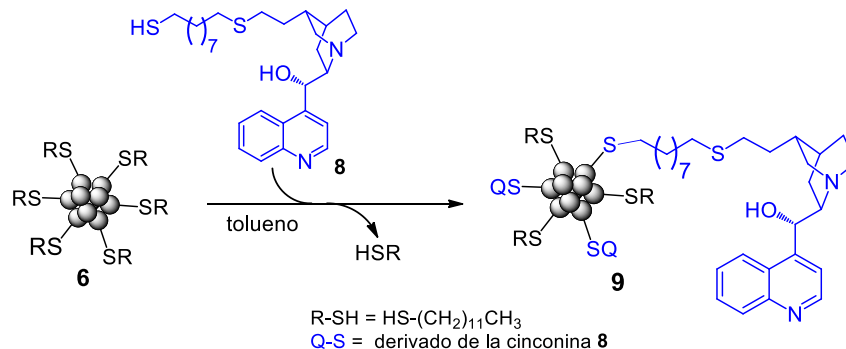
En un tubo Schlenk de 25 mL con agitación magnética y bajo atmosfera de nitrógeno, se introdujeron 0.10 g de cinconina (0.34 mmol), 0.014 g de AIBN (0.09 mmol) y 0.65 mL de 1,9-nonanditiol (2.72 mmol) en 4 mL de CHCl_3 anhidro y se calentaron a reflujo. Después de 48 h, se dejó reposar y se agregó HCl 1M para extraer el producto. Luego se neutralizó la solución con NaOH 1M, y se evaporó el solvente. El crudo se purificó por cromatografía en columna con gel de sílice a presión ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{Et}_3\text{N}$ 38/1/1). Se Obtuvieron 0.11 g (51% rdt.) de un sólido blanco, **8**. $^1\text{H-RMN}$ (360 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.76 (d, 1H), 8.06 (d, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.45 (t, 1H), 7.34 (m, 2H), 5.89 (s, 1H), 3.34 (m, 1H), 2.89 (m, 3H), 2.60 (m, 1H), 2.35 (t, 4H), 2.01 (t, 1H), 1.69 (m, 2H), 1.59 (s, 2H), 1.50 (m, 4H), 1.28 (m, 19H), 0.99 (m, 1H), 0.60 (m, 3H).

7.1.2 Preparación de nanopartículas de oro (nanopartículas de Brust-Schifrin), 6.



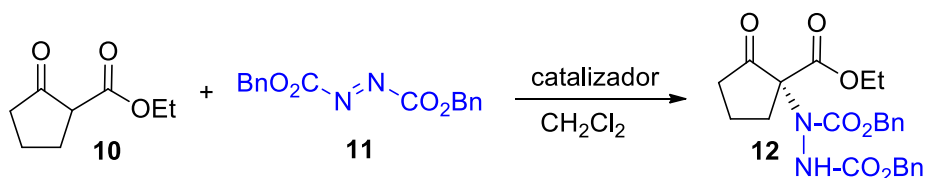
En un balón de 250 mL y con magnética se introdujeron 1.84 g de $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}$ (3.36 mmol) en 14 mL de tolueno. Sobre esta solución se agregó una solución de 0.36 g de $\text{HAuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.91 mmol) en 30 mL de H_2O . Se agitaron las dos fases hasta que el $\text{HAuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se transfirió a la fase orgánica. A continuación, se agregaron 0.20 mL de dodecantiol (0.83 mmol). Gota a gota se agregó una solución de 0.381 g de NaBH_4 agua (10.07 mmol) en un período de una hora. Después de 3 h, se separaron las dos fases, y se redujo el volumen de la fase orgánica hasta un volumen de 10 mL. Se adicionaron 400 mL de EtOH y se dejaron toda la noche a -30°C . El precipitado se separó por filtración y se lavó con EtOH. El producto se disolvió en 10 mL de tolueno, y se volvió a precipitar con 400 mL de EtOH a -30°C . **TEM:** 2.4 ± 0.4 nm. ICP: 76.18 % Au. **AE:** 17.17 % C, 2.77 % H, 3.48 % S

7.1.3. Obtención del organocatalizador soportado sobre la superficie de nanopartículas de oro, **9**



En un tubo Schlenk de 50 mL de capacidad provisto de agitación magnética y bajo atmosfera de nitrógeno, se introdujeron 0.080 g de **6** y 0.08 g de **8** en 20 mL de CH₂Cl₂ y se dejaron con agitación a temperatura ambiente durante 3 días. Se evaporó el solvente, y se extrajo el exceso de tiol en un Soxhlet con CHCl₃ durante una noche. El producto se disolvió en CH₂Cl₂ se evaporó el solvente y se obtuvieron 0.11 g de **9** **TEM**: 1.6 ± 0.3 nm **ICP**: 40.88%. **AE encontrado**: 40.21% C, 5.30 % H, 2.76 % N y 7.65 % S (0.986 mmols de **8**/g de **9**).

7.1.4. Ensayos catalíticos con las nanopartículas **9** obtenidas como soporte de un organocatalizador



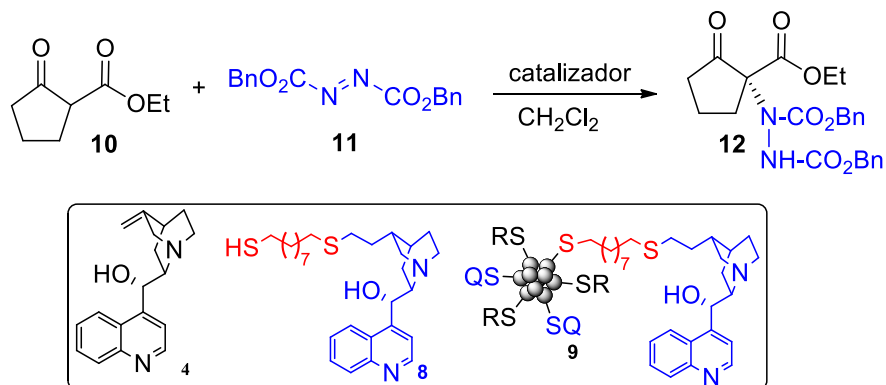
Reacción modelo

Con la reacción modelo se hicieron los procesos catalíticos que se describen a continuación.

7.1.4.1. Obtención del producto de α -aminación racémico **12**.

En un tubo Schlenk de 25mL de capacidad provisto de agitación magnética y bajo atmosfera de nitrógeno, se adicionaron 0.19 g (0.6×10^{-3} mol) de azo dicarboxilato **11**, 6 mL de CH₂Cl₂, 86.8 μ L (0.6×10^{-3} mol) de β -cetoester **10** y 17.9 μ L (0.1×10^{-3} mol) de DBU a temperatura ambiente durante 4 h. La reacción se siguió por cromatografía en capa fina. Después se hizo una extracción adicionando mas CH₂Cl₂, y HCl 0.5M. Se purificó por cromatografía de columna en silica-gel con Hexano: Acetato de etilo (5:1) como eluyente. Se obtuvo el producto **12** como un líquido muy denso (0.18 g) **¹H-RMN (360 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 7.31-7.52 (m, 10H), 6.8 (s, 1H), 5.11 (s, 4H), 4.1 (2 H), 2.67-1.97 (m, 6H), 1.19-1.2 (m, 3H). El producto fue inyectado en HPLC, columna Chiralpak IC: Hexano:isopropanol (70:30) 1 mL/min). tr (20.259, 30.181) min

7.1.4.2. Pruebas de catálisis en la reacción de α -aminación enantioselectiva del β -cetoéster **10**.



7.1.4.2.1. Pruebas de catálisis en la reacción α -aminación enantioselectiva del β -cetoéster **10**. Organocatalizador soportado sobre la superficie de nanopartículas de oro **9**.

Procedimiento general.

Las pruebas catalíticas se realizaron a diferentes temperaturas (-25°C , 0°C o temperatura ambiente) y con diferentes cantidades de catalizador (% mol respecto al reactivo limitante el β -cetoéster **10** (5 % mol, 10 % mol o 20 % mol).

Ejemplo seleccionado:

En un tubo Schlenk de 10 mL de capacidad provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de nitrógeno se introdujeron 10 mg (5 % mol) del organocatalizador soportado sobre las nanopartículas de oro **9**, 29 μL (0.2×10^{-3} mol) del β -cetoéster **10** y 0.066 g (0.21×10^{-3} mol) de dibencil azodicarboxilato **11** y 2 mL de CH_2Cl_2 . Se mantuvo bajo agitación a temperatura 0°C durante 60 minutos. El crudo de reacción fue filtrado en celite con CH_2Cl_2 . Se purificó por cromatografía de columna en gel de sílice con una mezcla de hexano:acetato de etilo (5:1). Se obtuvo el producto **12** como un líquido muy denso (0.087g) 92 % rdt. y 76 % ee.

7.1.4.2.2. Pruebas de catálisis en la reacción de adición enantioselectiva de α -aminación de un β -cetoéster. Cinconina **4** y tiolderivado de la cinconina **8** como catalizadores.

Procedimiento general.

Las pruebas catalíticas se realizaron a diferentes temperaturas (-25°C, 0°C o temperatura ambiente) y con diferentes cantidades de catalizador (% mol respecto al reactivo limitante el β -cetoester **10**; (5 % mol, 10 % mol o 20 % mol).

Ejemplo seleccionado:

En un tubo Schlenk de 10 mL de capacidad provisto de agitación magnética y bajo atmosfera de nitrógeno, se adicionaron 6 mg (5 % mol) de cinconina, 29 μ L (0.2×10^{-3} mol) del β -cetoester **10** y 0.066 g (0.21×10^{-3} mol) de dibencil azodicarboxilato **11** y 2 mL de CH₂Cl₂. Se mantuvo agitando a 0 °C durante 60 minutos. Después se hizo una extracción adicionando más CH₂Cl₂, y HCl 0.5M. Se purificó por cromatografía de columna en gel de sílice con una mezcla de hexano:acetato de etilo (5:1) como eluyentes. Se obtuvo el producto como un líquido muy denso (0.070g) 78 % de rdt. y 82% ee.

7.1.4.3. Pruebas de reciclado de las nanopartículas de oro **9 como soporte del tiolderivado de la cinconina, en la reacción catalítica de α -aminación enantioselectiva del β -cetoester **10**.**

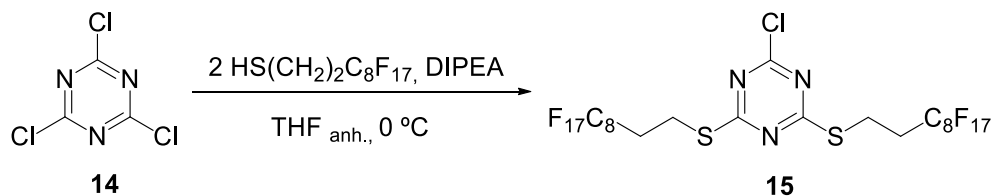
Se realizó el procedimiento general descrito en la sección **7.1.4.2.1**. Luego se recuperaron las nanopartículas mediante centrifugación tal y como se describe a continuación. En un tubo de centrifuga de 10 mL de capacidad se introdujo la mezcla de reacción, luego se le adicionaron 3 mL de etanol y se realizó la centrifugación 5 veces a 4000 rpm durante 30 minutos. En cada centrifugación, se retiró el solvente con pipeta Pasteur y se adicionó más etanol. Finalmente las nanopartículas se recuperaron del fondo del tubo de centrifuga. El centrifugado fue filtrado en celite con CH₂Cl₂ y se purificó por cromatografía de columna en gel de sílice tal y como se ha comentado para obtener el producto de α -aminación.

7.2. Obtención de nanopartículas de iridio

7.2.1. Preparación del material híbrido orgánico-inorgánico, **13.**

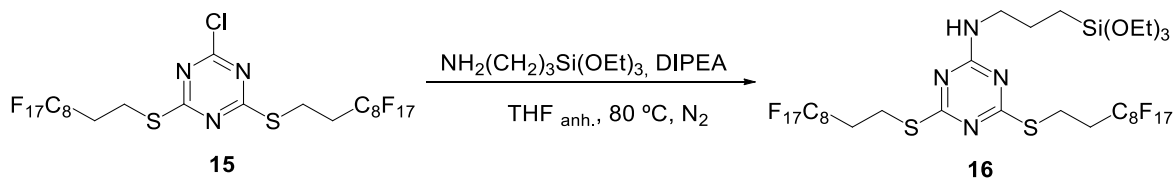
Los productos de las secciones 7.2.1., 7.2.2., 7.2.3 se prepararon siguiendo el protocolo descrito por S. Niembro en su tesis doctoral.

7.2.1.1. Preparación de la 2-cloro-4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina, **15.**



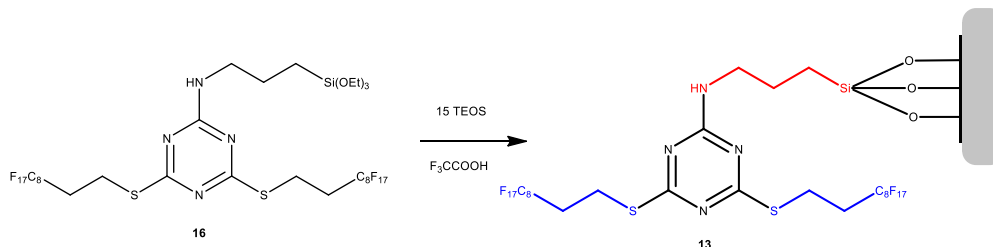
En un tubo Schlenk de 250 mL de capacidad provisto de agitación magnética y atmosfera de nitrógeno se introdujeron 0.20 g de cloruro de cianurilo (1.08 mmol). Se adicionaron 15 mL de THF anhidro y 0.6 mL de DIPEA (3.44 mmol) y se sumergió en un baño de agua a 0°C. Mediante un embudo de adición, se agregó lentamente una solución de 0.5 mL de *1H,1H,2H,2H*-perfluorodecanotiol (1.73 mmol) en 20 mL de THF anhidro. Se dejó la reacción durante 150 min a 0 °C. Se evaporó el solvente y se agregó EtOH, se filtró y el sólido se lavó con EtOH. Se obtuvieron 0.81 g (86% rdt.) de un sólido blanco **15**. **¹H-RMN (360 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 3.36 (m, 4H, SCH₂), 2.57 (m, 4H, CH₂CF₂); **¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 182.4 (CSCH₂), 169.0 (CCl), 121.8-106.2 (abs. compl.), 31.4, 22.1; **IR (ATR) ν (cm⁻¹):** 1519, 1464, 1198, 1144.

7.2.1.2. Preparación del producto sililado **16**.



En un tubo Schlenk de 50 mL de capacidad provisto de agitación magnética y atmosfera de nitrógeno, se introdujeron 0.60 g de 2-cloro-bis(*1H,1H,2H,2H*-perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina **15** (0.56 mmol). Se adicionaron 8 mL de THF anhidro y 0.15 mL de DIPEA (0.86 mmol). Se agregaron 0.20 mL de (3-aminopropil)-tri-etoxisilano (0.85 mmol) y el sistema se dejó a 80 °C durante 48 h. Se evaporó el solvente en la línea Schlenk y se lavó el sólido obtenido con CH₃CN anhidro (3 x 12 mL, vía cánula). Se obtuvo un sólido blanco (0.53 g, 82% rdt.). **¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 5.63 (t, 1H, NH), 3.82 (q, 6H, OCH₂), 3.42 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, NHCH₂), 3.26 (m, 4H, SCH₂), 2.56 (m, 4H, CH₂CF₂), 1.71 (m, 2H), 1.22 (t, 9H, CH₃), 0.65 (t, 2H, SiCH₂); **¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 179.4, 178.5, 163.1, 122.0-106.26 (abs. compl.), 58.8, 43.5, 32.1, 23.0, 21.4, 18.5, 7.9; **IR (ATR) ν (cm⁻¹):** 3271, 2977, 16045, 1528, 1198, 1146, 1081.

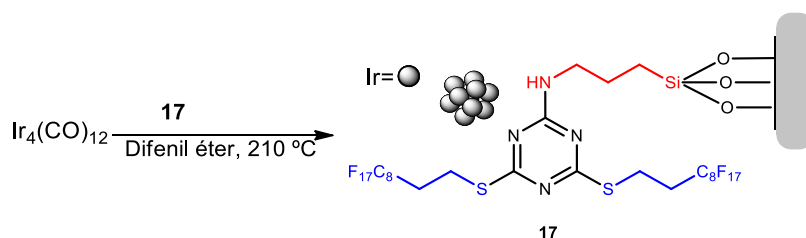
7.2.1.3. Preparación del material híbrido orgánico-inorgánico, 13



Se adicionaron 0.300 g de **16** (0.24 mmol), 82 mL de TEOS (3.61 mmol) y gota a gota 1.8 mL de ácido trifluoroacético en un vaso de precipitados de 10 mL. Se agitó todo durante cinco minutos a temperatura ambiente y se dejó reposar. Después de dos horas e observó gelificación. Se dejó envejecer durante 5 días. Luego se evaporó el exceso de ácido. Se trituró el gel, se separó por filtración y se lavó tres veces utilizando los siguientes disolventes: CH₂Cl₂, H₂O, EtOH y Et₂O. El material se pulverizó y se secó al vacío a 80 °C (0.54 g). **IR (ATR)** ν (cm⁻¹): 1580.42, 1534.28, 1041.06, 800.81, 705.40.

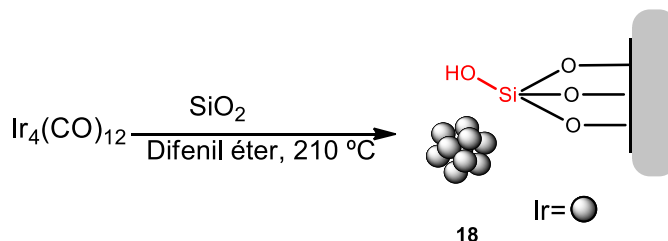
7.2.2. Obtención de nanopartículas de iridio(0) soportadas

7.2.2.1. Obtención de nanopartículas de iridio/material híbrido, 17



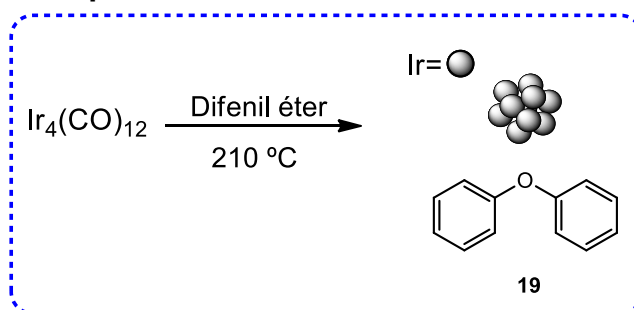
En un tubo Schlenk de 25 mL de capacidad provisto de agitación magnética y atmósfera de nitrógeno, se introdujeron 0.1 g de Ir₄(CO)₁₂ (0.09 mmol). Se adicionaron 5 mL de difenil éter y se dejó la mezcla a 90 °C durante 1.5 h. Luego se adicionaron 0.11 g del material híbrido orgánico-inorgánico **13**. Se adaptó un refrigerante, se retiró la atmósfera de nitrógeno y se dejó a 210 °C durante 29 h. Después se filtró la mezcla de reacción y se lavó el sólido obtenido con tolueno. Se dejó secar al vacío. Se obtuvo un sólido de color negro (0.36 g, 93% rendimiento). **TEM**: 0.5-1.4 nm. **AE**: 18 % Ir, 42.5 %C, 2.2 %H, 0.78 %N, 0.62 %S. **IR (ATR)** ν (cm⁻¹): 2050, 1584, 1485, 1200, 1163, 750, 691. **DRX**: 22 ° (2 θ) y 41 ° (2 θ). **BET**: 14.4968 (\pm 0.2282) m²/g

7.2.2.2. Obtención de nanopartículas de iridio/SiO₂ 18.



En un tubo Schlenk de 25 mL de capacidad provisto de agitación magnética y atmosfera de nitrógeno se introdujeron 0.1 g de Ir₄(CO)₁₂ (0.09 mmol). Se adicionaron 5 mL de difenil éter y se dejó la mezcla a 90 °C durante 1.5 h. Luego se adicionaron 0.11 g de SiO₂. Se adaptó un refrigerante, se retiró la atmosfera de nitrógeno y se dejó a 210 °C durante 29 h. Después se filtró la mezcla y se lavó el sólido obtenido con tolueno. Se dejó secar al vacío. Se obtuvo un sólido de color negro (0.32 g). **TEM**: 0.5-1.4 nm. **IR (ATR)** ν (cm⁻¹): 2049, 1584, 1485, 1071, 748, 689.

7.2.2.3. Obtención de nanopartículas de iridio/difenil éter 19.

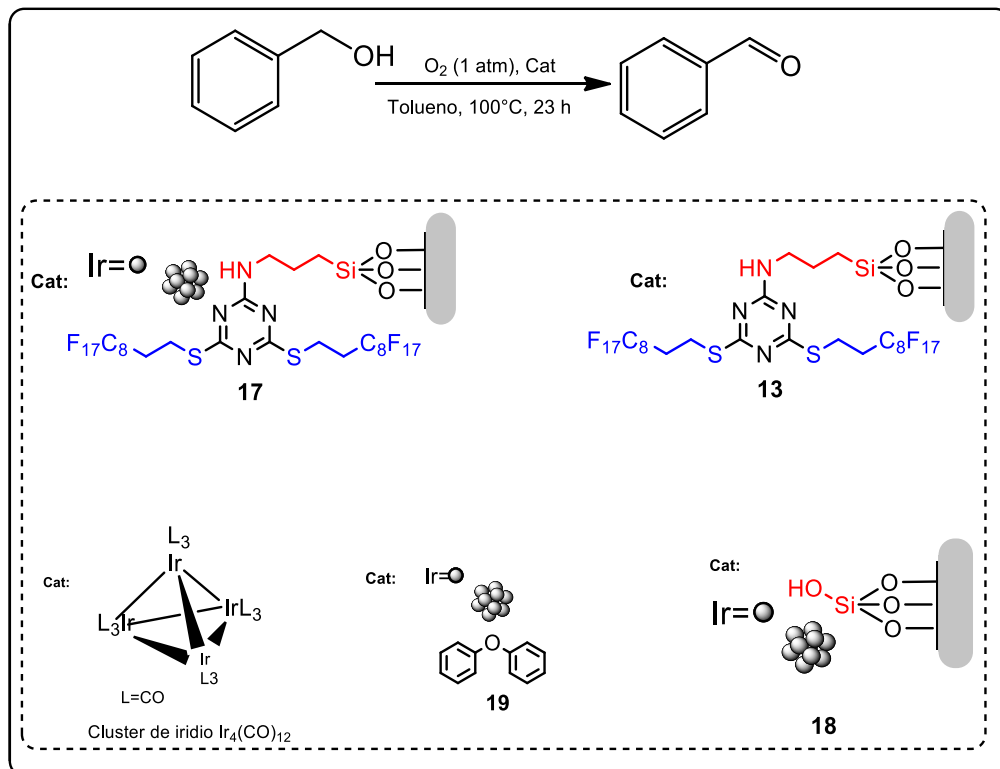


En un tubo Schlenk de 25 mL de capacidad provisto de agitación magnética y bajo atmosfera de nitrógeno se introdujeron 0.1 g de Ir₄(CO)₁₂ (0.09 mmol). Se adicionaron 5 mL de difenil éter y se dejó la mezcla a 90 °C durante 1.5 h. Luego se adaptó un refrigerante, se retiró la atmosfera de nitrógeno y se dejó a 210 °C durante 29 h. Después se filtró la mezcla de reacción y se lavó el sólido obtenido con tolueno. Se dejó secar al vacío. Se obtuvo un sólido de color negro (0.28 g, 91% rdt.). **TEM**: 0.5-1.3 nm. **AE**: 23 % Ir, 45.4 %C, 2.01 %H. **IR (ATR)** ν (cm⁻¹): 2041, 1586, 1487, 1201, 1163, 751, 693. **DRX**: 41 ° (2 θ) 47 ° (2 θ). **BET**: 6.8940 m²/g

7.3. Nanopartículas de iridio(0) como catalizadores en reacciones de oxidación de alcoholes

Se realizaron pruebas catalíticas con los diferentes catalizadores (esquema 40) y con diferentes sustratos. En cuanto a los catalizadores además de los preparados en esta tesis, se estudiaron el Ir₄(CO)₁₂ y el material híbrido orgánico-inorgánico 13. Las

condiciones de reacción fueron optimizadas para la reacción de oxidación del alcohol bencílico (esquema 40). El tiempo de reacción fue optimizado para cada sustrato.



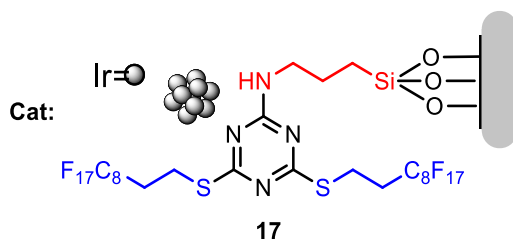
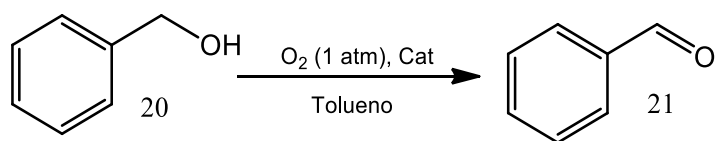
Esquema 40. Productos empleados como catalizadores en la reacción de oxidación del alcohol bencílico.

Los aldehídos obtenidos en las reacciones de catálisis (benzaldehído, 4-metilbenzaldehído y 4-nitrobenzaldehído) así como la 9-H-xanten-9-ona son todos productos comerciales por lo que no se describen.

7.3.1. Nanopartículas de Ir/material híbrido 17 como catalizador en reacciones de oxidación de alcoholes bencílicos

Estudio de activación de las nanopartículas de Ir/material híbrido **17**: para su activación se calentaron a dos temperaturas diferentes ($135^\circ C$ y $200^\circ C$) y se estudió su actividad a diferentes tiempos (2 h, 18 h y 22 h). Como mejores condiciones de activación se escogió la combinación de $135^\circ C$ y 2 horas.

Procedimiento general de activación de las nanopartículas de Ir/material híbrido **17**: en un tubo de reacción de 8mL de capacidad, provisto de agitación magnética se adicionaron 23 mg de las nanopartículas Ir/material híbrido **17**. El sistema fue calentado durante 2 horas a $135^\circ C$ en un baño de silicona.



Optimización reacción de oxidación en el caso del alcohol bencílico: las pruebas catalíticas se realizaron a diferentes temperaturas (temperatura ambiente, 60°C, 80°C y 100°C) y diferentes concentraciones (0.5 mL, 1 mL y 1.5 mL de tolueno). Los mejores resultados se obtuvieron con 0.5 mL de tolueno a 100 °C.

Procedimiento general reacciones de oxidación con alcoholes bencílicos y con xanteno. Ejemplo:

En un tubo de reacción de 8mL de capacidad provisto de agitación magnética, se adicionaron 23 mg (20 μ mol, 1,3 % mol) de las nanopartículas Ir/material híbrido **17** previamente activadas. Luego se adicionaron 155 μ L (1.5 mmol) de alcohol bencílico, 0.5 mL de tolueno y se acondicionó un globo de O₂. El sistema estuvo bajo estas condiciones a 100 °C durante 23 horas. El crudo de reacción fue filtrado en celite/silica-gel con CH₂Cl₂. Se determinó el porcentaje de rendimiento por ¹H-RMN (96 rdt).

7.3.2. Nanopartículas de iridio Ir/SiO₂ **18** como catalizador en reacciones de oxidación de alcoholes bencílicos

Procedimiento general. Ejemplo:

En un tubo de reacción de 8mL de capacidad provisto de agitación magnética, se adicionaron 20 mg (20 μ mol Ir, 1,3 % mol) de las nanopartículas Ir/SiO₂ **18** previamente activadas de acuerdo al procedimiento descrito en la sección **7.3.1**. Luego se adicionaron 155 μ L (1.5 mmol) de alcohol bencílico, 0.5 mL de tolueno y se acondicionó un globo de O₂. El sistema estuvo bajo estas condiciones a 100 °C durante 23 horas. El crudo de reacción fue filtrado en celite/silica-gel con CH₂Cl₂. Se determinó el porcentaje de rendimiento por GC (57 % rdt).

7.3.3. Nanopartículas de iridio Ir/difenil éter **19 como catalizadores en reacciones de oxidación de alcoholes bencílicos**

Procedimiento general. Ejemplo:

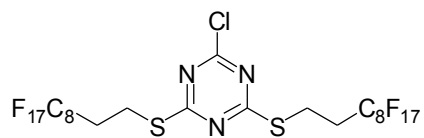
En un tubo de ensayo de 8mL de capacidad provisto de agitación magnética, se adicionaron 14 mg (20 μ mol, 1,3 % mol) de las nanopartículas Ir/difenil éter **19** previamente activadas de acuerdo al procedimiento descrito en la sección **7.3.1**. Luego se adicionaron 155 μ L (1.5 mmol) de alcohol bencílico, 0.5 mL de tolueno y se acondicionó un globo de O₂. El sistema estuvo bajo estas condiciones a 100 °C durante 23 horas. El crudo de reacción fue filtrado en celite/silica-gel con CH₂Cl₂. Se determinó el porcentaje de rendimiento por ¹H-RMN (85 % rdt).

7.3.3.1. Pruebas de reciclado de las nanopartículas de iridio Ir/difenil éter **19 como catalizador en la reacción de oxidación del 4-metilbencil alcohol.**

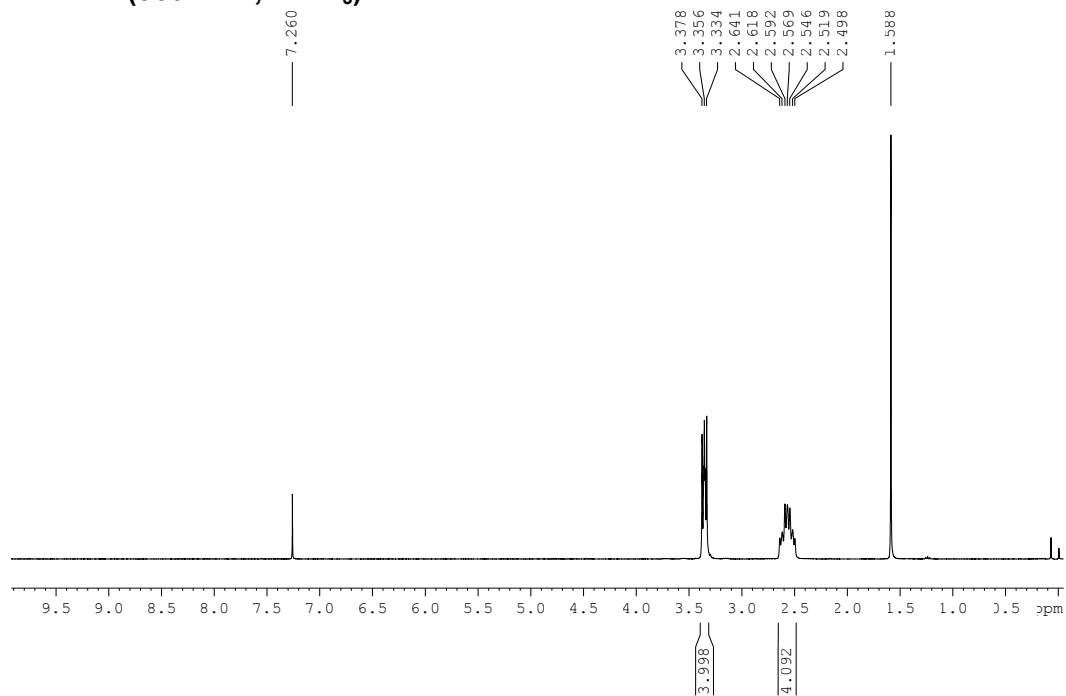
Se realizó el procedimiento general descrito en la sección **7.3.3**. Luego se recuperaron las nanopartículas, mediante centrifugación como se describe a continuación: en un tubo de centrifuga de 10 mL de capacidad se introdujo la mezcla de reacción, luego se le adicionaron 3 mL de CHCl₃ y se realizó la centrifugación 5 veces a 4000 rpm durante 30 minutos. En cada centrifugación, se retiró el solvente con pipeta Pasteur y se adicionó de nuevo CHCl₃. Finalmente las nanopartículas se recuperaron del fondo del tubo de centrifuga. El centrifugado fue filtrado en celite con CH₂Cl₂. Las nanopartículas fueron secadas a 135 °C durante 4 horas y bajo flujo de nitrógeno. Luego se repitió el procedimiento de reacción de oxidación antes descrito.

8. COLECCIÓN DE ESPECTROS

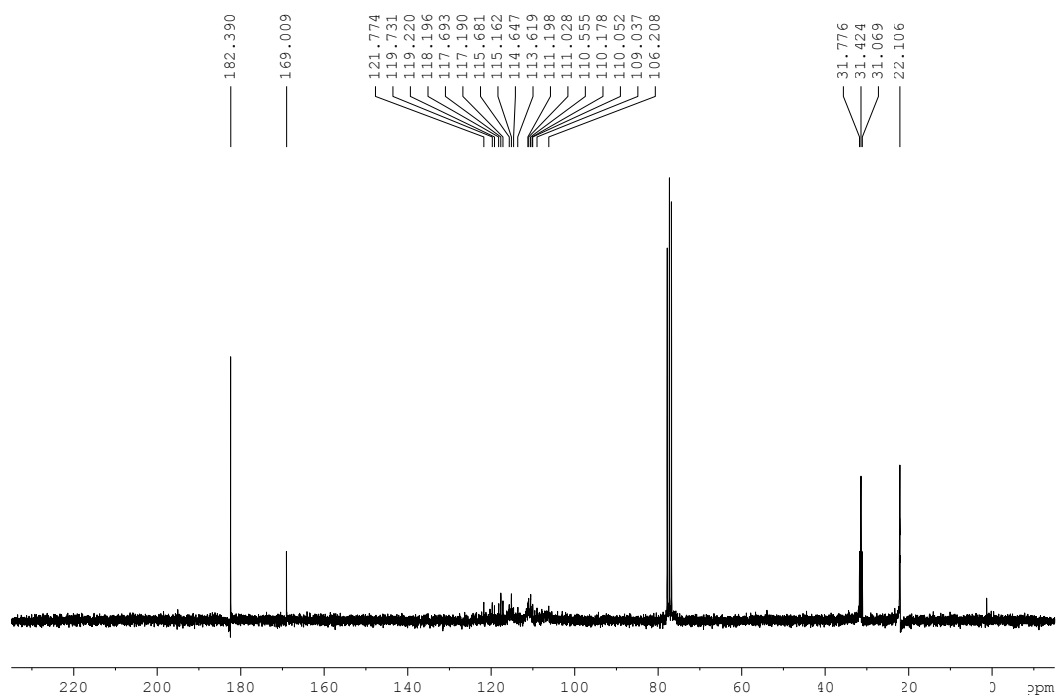
2-cloro-4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltiol)-
1,3,5-triazina, 15



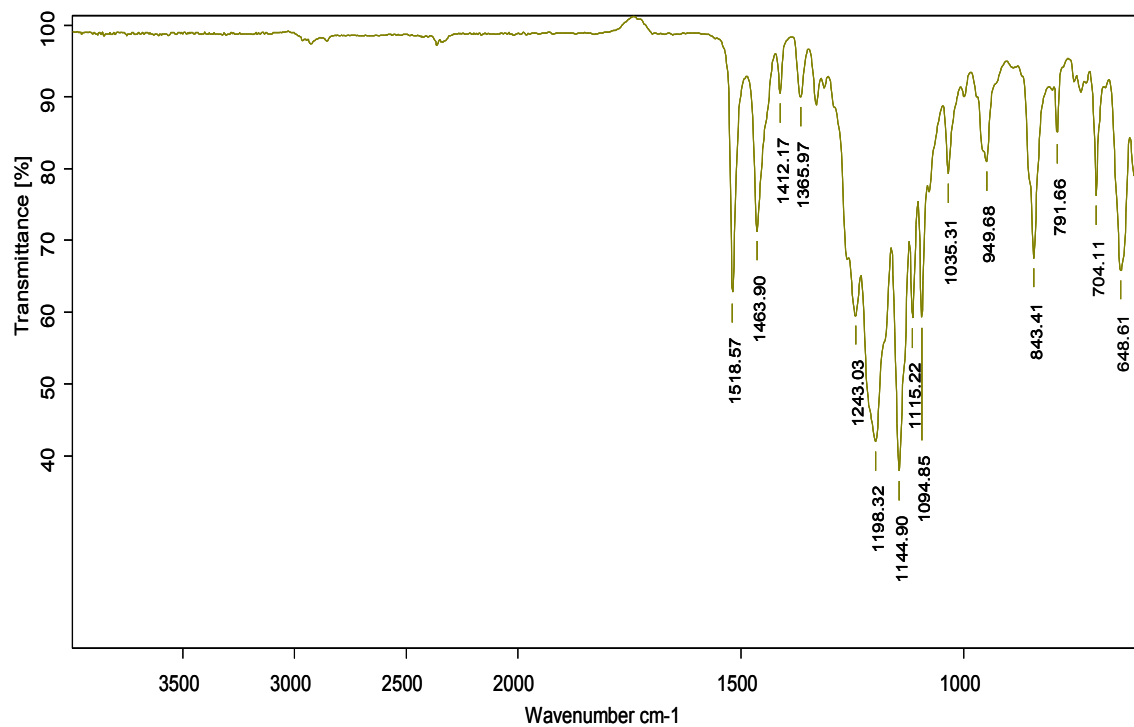
¹H-RMN (360 MHz, CDCl₃)



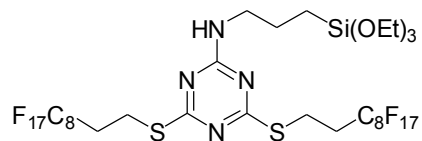
¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃)



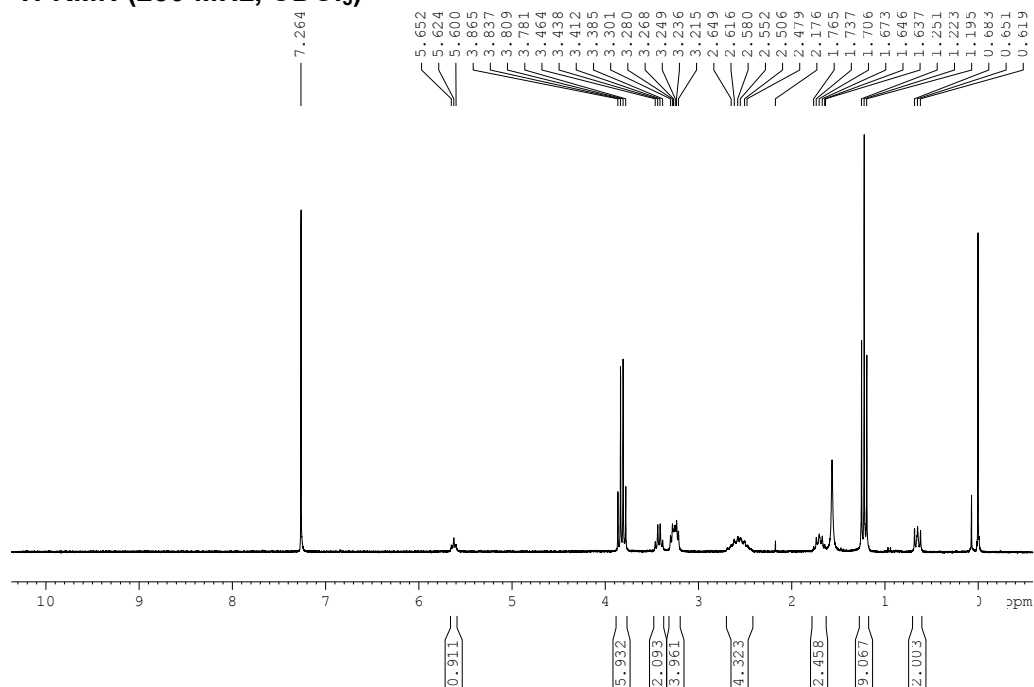
IR (ATR)



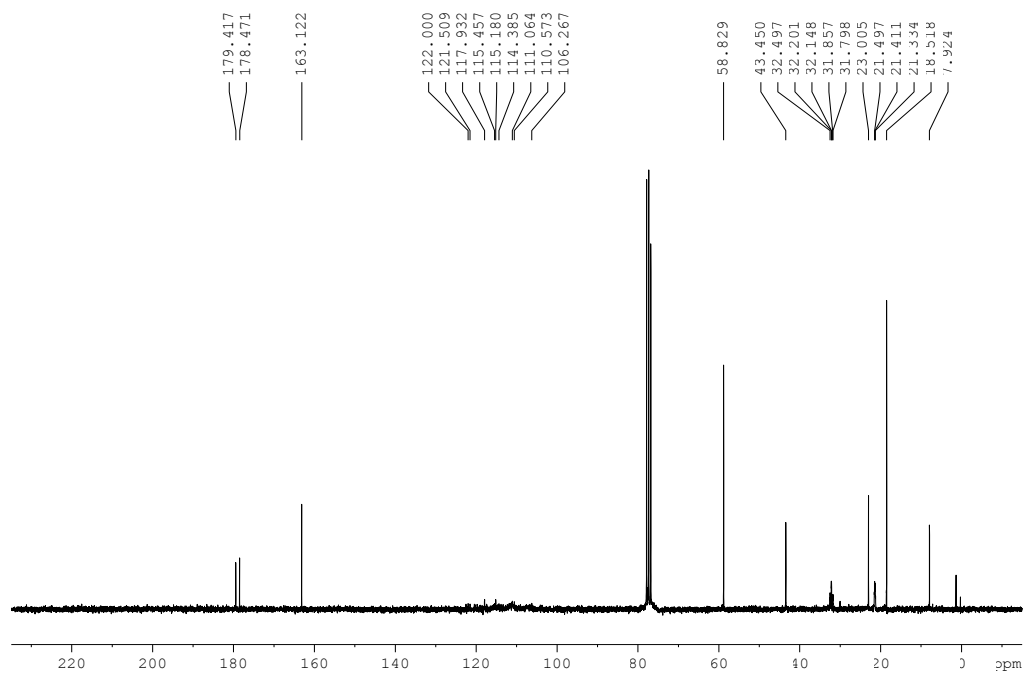
**4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecyltio)-
N-(3-(triethoxysilil)propil)-1,3,5-triazina-2-amina, 16.**



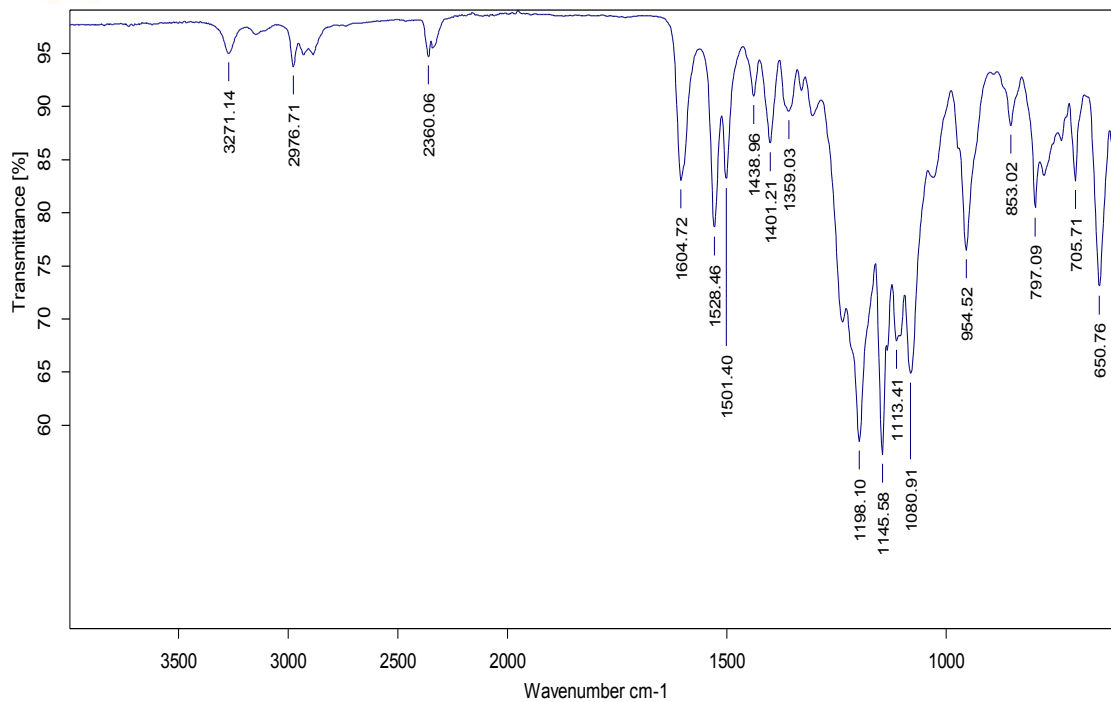
¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃)



¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃)

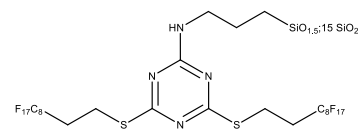


IR (ATR)

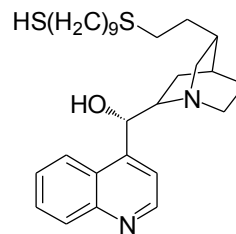


Material híbrido orgánico-inorgánico, 13

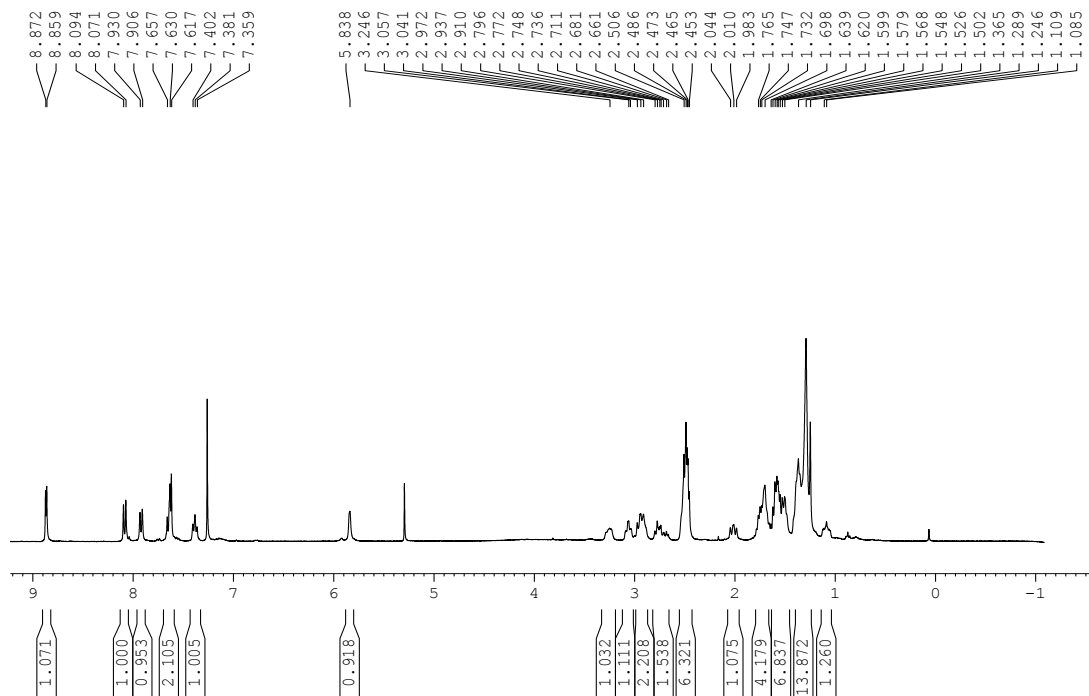
IR (ATR)



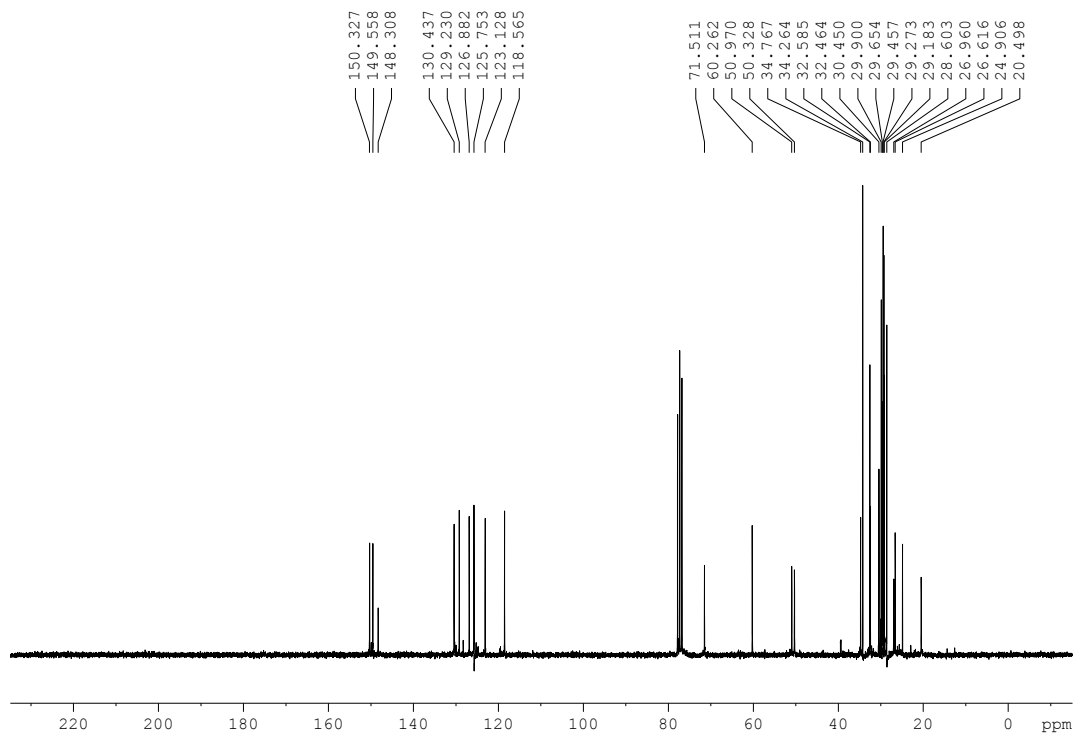
11-(9-mercaptononiltio)-10,11-dihydrocinconina, 8



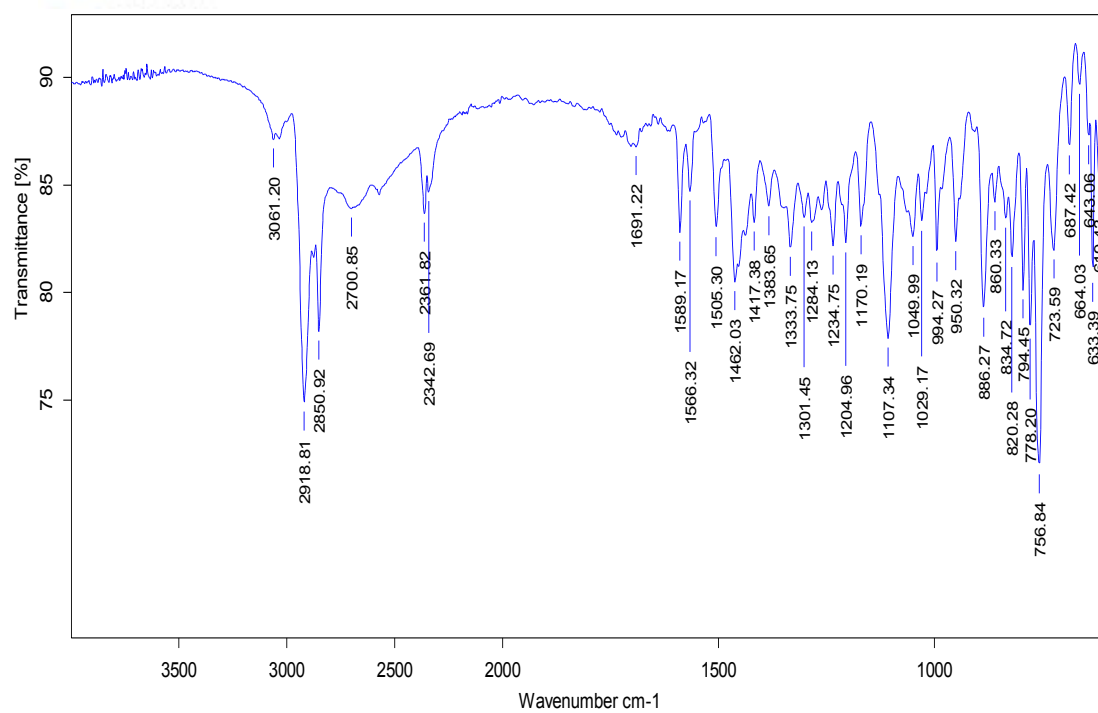
¹H-RMN (360 MHz, CDCl₃)

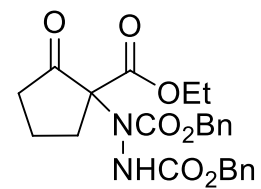


¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃)



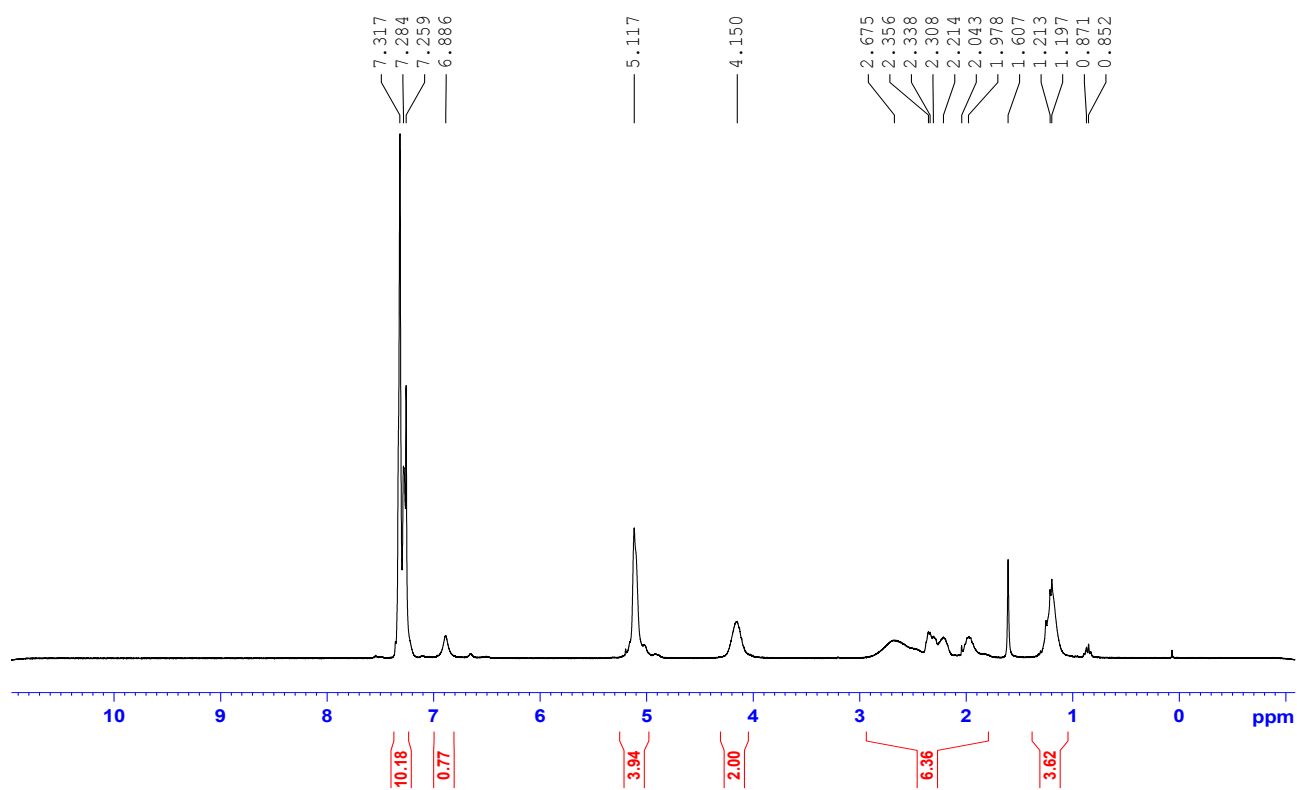
IR (ATR)





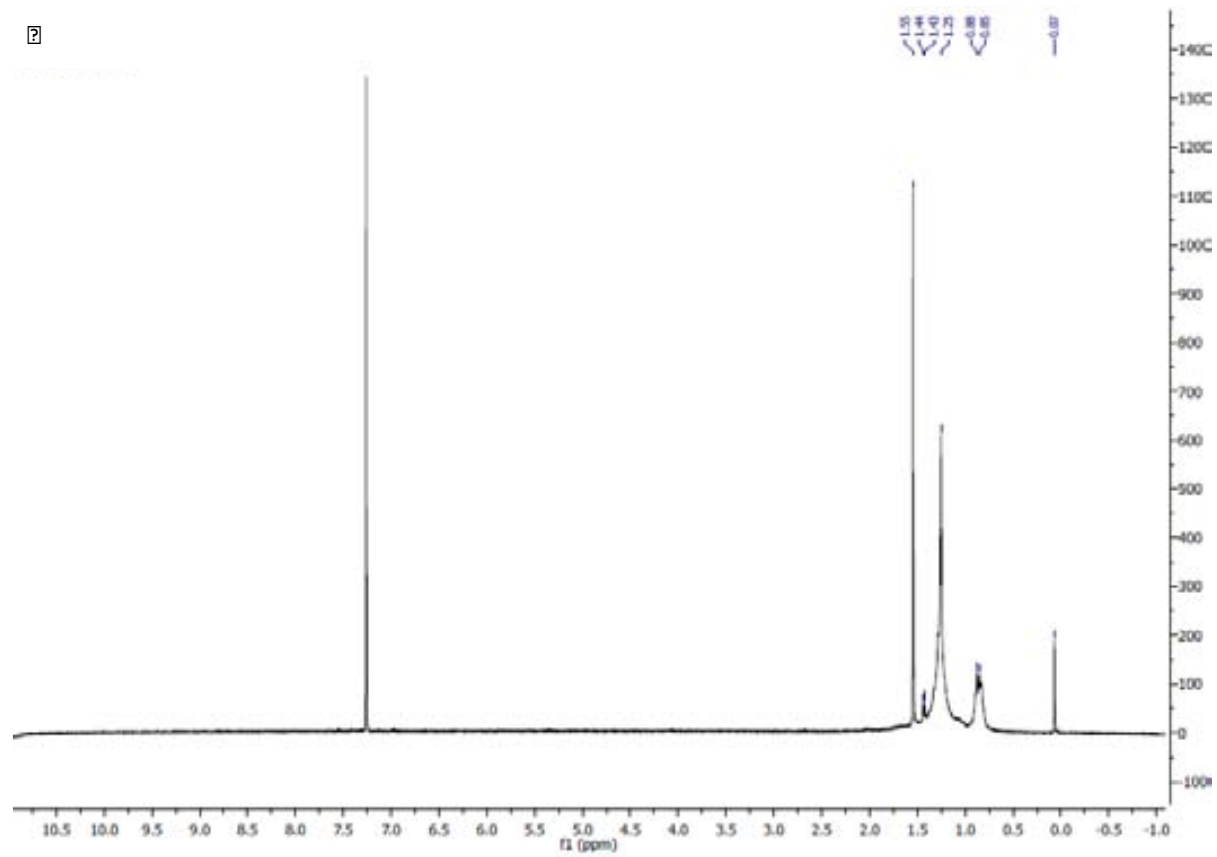
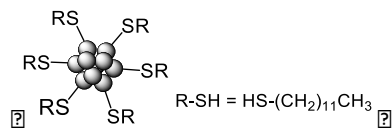
1-(*N,N'*-bis(benciloxycarbonyl)hidrazino)-2-oxociclopentanocarboxilato de etilo, 12

¹H-RMN (360 MHz, CDCl₃)



Nanopartículas de oro (nanopartículas de Brust-Schifrin), 6.

¹H-RMN (360 MHz, CDCl₃)



?

?

?

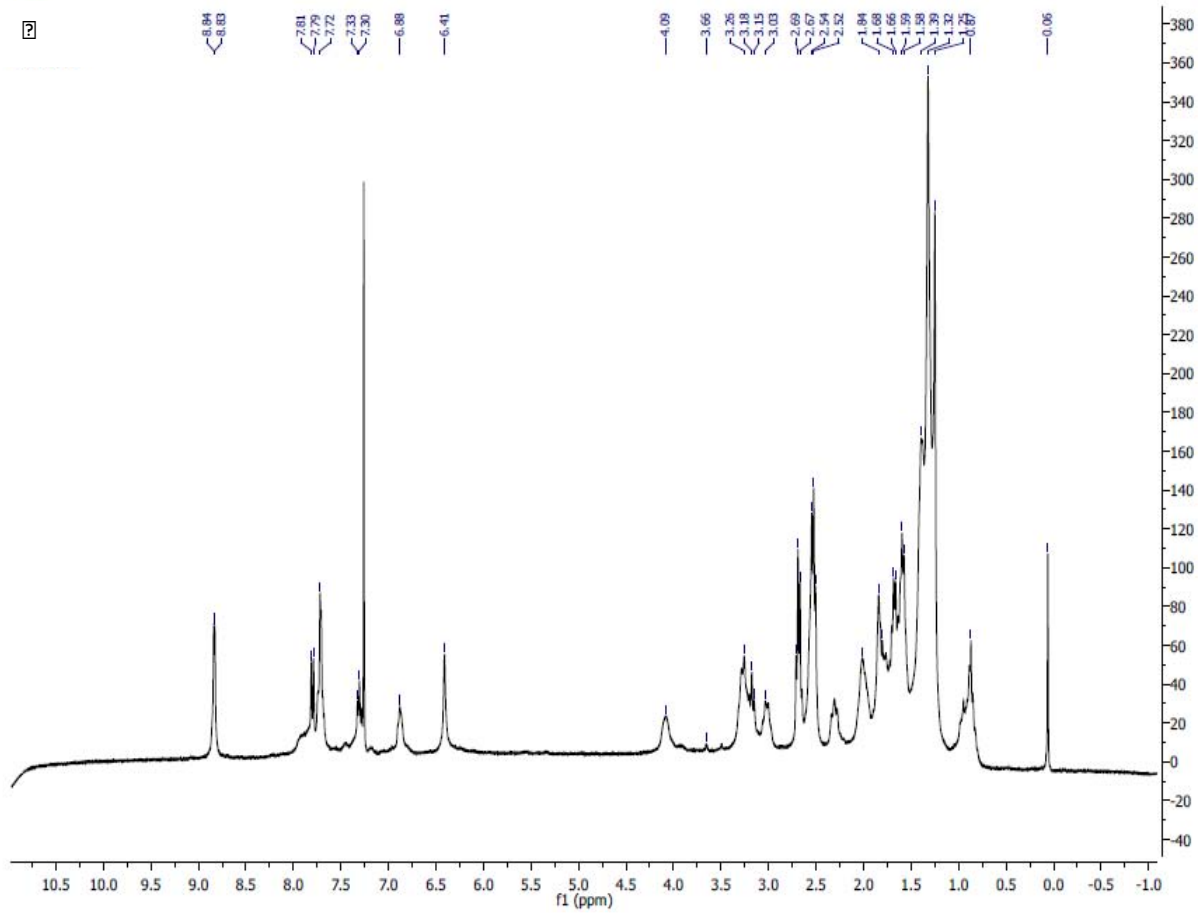
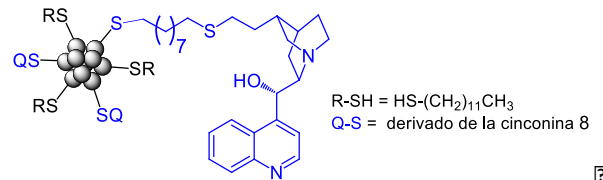
?

?

?

Organocatalizador soportado sobre la superficie de nanopartículas de oro, 9

$^1\text{H-RMN}$ (360 MHz, CDCl_3)



?

?