



**“NANOPARTÍCULAS DE PALADIO EN MEDIO
LÍQUIDO IÓNICO ESTABILIZADAS CON
LIGANTES TIOÉTER-FOSFINA PARA SU
APLICACIÓN EN REACCIONES CATALÍTICAS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIA
E INGENIERÍA EN MATERIALES

P R E S E N T A

Q. Ángela María López Vinasco

Tutor: Dra. Erika Martin Arrieta



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

- A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química (División de Estudios de Posgrados) por hacer posible el desarrollo de este proyecto profesional.
- A todos los integrantes de la coordinación del posgrado en Ciencia e Ingeniería en Materiales por su atenta colaboración.
- A la Dra. Montserrat Gómez Simón por hacer posible mi estancia en su grupo de investigación SYMAC, en la Universidad Paul Sabatier donde pude llevar a cabo la preparación y caracterización de las nanopartículas y, por su asesoría durante este tiempo.
- A la Dra. Isabelle Favier por su asesoría durante mi estancia en la Universidad Paul Sabatier y amable apoyo en la realización de este trabajo.
- A la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM, por los servicios prestados.
- Al Dr. Manuel Espinosa por su colaboración y asesoría en este trabajo.
- A los miembros del jurado por sus valiosos comentarios acerca del trabajo.
- Gracias a CONACYT por el apoyo económico otorgado durante mi maestría. Proyecto CONACYT CB-060430 y No de beca 215267/253433.

Agradezco a mi familia que me conoce tal como soy. Doy gracias a mi mamá Herenia Vinasco, por su alegría constante y por ser mi amiga, a mi papá Daniel López porque es un gran hombre del que he aprendido mucho de la vida. A ellos dos, por sus enseñanzas, consejos y apoyo incondicional. A mi “parcerita del alma” Andrea, que siempre ha estado conmigo, siendo una excelente hermana y amiga. Les agradezco con todo mi corazón porque siempre han estado ahí sin importar la distancia.

Agradezco a Erika por su incondicional apoyo tanto a nivel profesional como personal, por sus enseñanzas, paciencia y confianza.

Agradezco a los parceros del Laboratorio 217: Alonso, Marlene, Rodri, Alberto, Paulette, Andrés, Casandra y Karen, a todos ellos gracias por los momentos compartidos.

Agradezco a Caro y a Yenny que hoy después de tantos años siguen estando ahí.

Por último agradezco a todas esas personas que me han brindado su amistad durante todo este proceso.

ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

(P-S)	donador por fósforo y azufre
[EMIM][MeO(H)PO ₂]	1-etil-3-metilimidazonio metilfosfonato
EMIM ⁺	1-etil-3-metilimidazonio
ATR	Attenuated Total Reflectance
BF ₄ ⁻	tetrafluoroborato
BMIM ⁺	1-butil-3-metilimidazonio
CATOL	Laboratorio de Catálisis y Organometálica
CHx	ciclohexano
cod	ciclooctadieno
cot	ciclooctatrieno
d	doblete
DAI	1,3-dialquilimidazonio
dba	dibencilidenacetona
dbaH	1,5-difenilpentan-3-ona
dd	doblete dobleteado
ddd	doble de dobles dobleteado
dddd	doble de dobles de dobles dobleteado
d _m	diámetro medio
DMIM ⁺	1-n-decil-3-metilimidazonio
EDX	Rayos X por energía dispersa
ee	exceso enantiomérico
FAB ⁺	Bombardeo de átomos rápidos
HRTEM	Microscopía electrónica de alta resolución
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo
IE	Impacto Electrónico
IR	Infrarrojo
IrNPs	nanopartículas de iridio
L	ligante
L ₁	[2-(difenilfosfinil)bencen]deciltioéter
L ₂	[2-(difenilfosfinil)bencen]feniltioéter
L ₃	2-[2-(difenilfosfinil)bencen]tioetanol
L ₄	[2-(difenilfosfinil)bencen]difenilfosfinatioéter
LHFA	Laboratoire Heterochimie Fondamentale et Appliqueé
LI	liquido iónico
LIs	líquidos iónicos
m	multiplete
MVK	metilvinilcetona

n-BuLi	n-butillitio
NPs	nanopartículas
NPsM	nanopartículas metálicas
NTf ₂ ⁻	N- bis(trifluorometansulfonil)imidato
OTf	triflato
P ₂ W ₁₅ Nb ₃ O ₆₂ ⁹⁻	[heptacosa- μ -oxopentadecaoxo [μ 9-[fosfato(3-)-O:O:O:O':O':O":O":O":O":O"]] pentadecatungstato]nona- μ -oxotrioxo[μ 9 [fosfato(3-)-O:O:O:O':O':O":O":O":O":O"]] tri-Niobato(9-)
PdNPs	nanopartículas de paladio
PF ₆ ⁻	hexafluorofosfato
PSH	[2-(difenilfosfinil)bencen]tiol
PVP	Poli(N-vinil-2-pirrolidona)
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	singulete
SYMAC	SYStèmes Métalliques Appliqués en Catalyse
t	triplete
td	triplete dobleteado
tdd	triplete dobleteado dobleteado
TEM	Microscopía electronica de transmisión
THT	tetrahidrotiofeno
TMEDA	tetrametiletilendiamina
UV-Vis	Ultravioleta visible
WAXS	Dispersión de rayos X de ángulo grande
XPS	Espectroscopía fotoloelectrónica de rayos X
XRD	Difracción de rayos X
δ^{oop}	deformación del enlace fuera del plano
ν	vibración de estiramiento
ν_{as}	vibración de estiramiento asimétrica
ν_{s}	vibración de estiramiento simétrica

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1. ANTECEDENTES	5
1.1 Nanopartículas metálicas (NPsM)	5
1.2 Estabilización de nanopartículas	8
1.3 Preparación de nanopartículas metálicas	11
1.4 Caracterización de nanopartículas metálicas	14
1.5 Nanopartículas metálicas en líquidos iónicos	15
1.6 NPs metálicas en LI como sistemas catalíticos	19
1.6.1 Reacción de acoplamiento carbono-carbono de Heck	20
1.6.2 Reacciones de hidrogenación	23
1.7 Procesos secuenciales	24
2. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS	26
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
3.1 Ligantes tioéter-fosfina L ₂ y L ₃	31
3.2 Ligantes tioéter-fosfina L ₁ y L ₄	33
3.3 Espectroscopia de Infrarrojo	34
3.4 Espectrometría de masas	38
3.5 Resonancia magnética nuclear	41
3.5.1 Resonancia magnética nuclear de hidrógeno	41
3.5.2 Resonancia magnética nuclear de fósforo	48
3.6 Síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio	50
3.6.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio en medio orgánico: Pd/L ₁ , Pd/L ₂ , Pd/L ₃ y Pd/L ₄	52
3.6.2 Síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio en medio	

líquido iónico: Pd/L ₁ /LI, Pd/L ₂ /LI, Pd/L ₃ /LI y Pd/L ₄ /LI	69
3.7 Evaluaciones catalíticas preliminares	80
3.7.1 Acoplamiento de Heck	80
3.7.2 Hidrogenación de <i>trans</i> -4-fenil-3-buten-2-ona	83
3.7.3 Reactividad del sistema Pd/L ₁ /LI	85
4. CONCLUSIONES	88
5 DESARROLLO EXPERIMENTAL	92
5.1 Espectroscopia de infrarrojo	92
5.2 Espectrometría de masas	93
5.3 Resonancia magnética nuclear	93
5.4 Microscopia electrónica de transmisión	93
5.5 Síntesis y caracterización del tiol-fosfina, [2-(difenilfosfinil)bencen]tiol	94
5.6 Síntesis y caracterización de ligantes tioéter-fosfina: L ₂ y L ₃	96
5.7 Síntesis y caracterización de ligantes tioéter-fosfina: L ₁ y L ₄	98
5.8 Síntesis de nanopartículas de paladio estabilizadas por ligantes donadores (P-S)	100
5.8.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio estabilizadas por ligantes tioéter-fosfina en disolvente orgánico	101
5.8.2 Síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio estabilizadas por ligantes tioéter-fosfina en líquido iónico	103
5.9 Evaluaciones catalíticas	104
5.9.1 Reacciones de acoplamiento de Heck	104
5.9.2 Reacciones de hidrogenación	105
5.9.3 Reactividad del sistema Pd/L ₁ /LI	106

Anexo experimental

INTRODUCCIÓN

La mayoría de las rutas sintéticas empleadas a nivel industrial para la preparación de diferentes compuestos tales como fármacos, aditivos alimenticios, fragancias y aromas, utilizan al menos un catalizador en algunas de sus etapas. Dichos catalizadores son especies que aumentan la velocidad con la que una reacción alcanza el equilibrio sin consumirse¹.

Los catalizadores se clasifican como homogéneos (compuestos de metales de transición solubles) si el catalizador y los reactivos están presentes en la misma fase y, como heterogéneos, si el catalizador está en una fase diferente a la de los reactivos. Cuando se usan catalizadores homogéneos se alcanzan altas actividades y selectividades hacia el producto deseado, trabajando en condiciones de reacción suaves. Por otro lado, al emplear un catalizador heterogéneo se observan selectividades y actividades bajas en condiciones de reacción severas. Sin embargo, los catalizadores heterogéneos en comparación con los homogéneos, tienen como ventaja la fácil separación de los productos del catalizador cuando finaliza la reacción. A pesar de que la catálisis homogénea tiene características fascinantes, la difícil y costosa separación de los productos es una desventaja enorme, por lo que a nivel industrial muchos de los procesos catalíticos prefieren el uso de catalizadores heterogéneos².

Por lo tanto, la búsqueda de catalizadores que combinen las propiedades de la catálisis homogénea y la heterogénea ha sido constante, ya que con éstos se pueden llevar a cabo procesos catalíticos con alta economía atómica, altas actividades y selectividades, fácil separación de los productos aunado a un menor

[¹] P.W.N.M. Van Leeuwen en "*Homogeneous Catalysis Understanding the Art*" Eds., Kluwer Academic Publishers, (2004) Cap.1, Pág. 1.

[²] B. Cornils, W.A. Herrmann, en "*Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*", Eds., Wiley-VCH: Weinheim, (2001) Cap. 1, Pág. 1.

impacto ambiental, desarrollando así alternativas limpias que proporcionen una solución. Por ejemplo, la catálisis multifásica, donde el catalizador se encuentra en una fase y los reactivos y productos en otra, ha permitido tener las ventajas que ofrece un catalizador homogéneo sumándose una fácil separación y reciclaje³. En la última década las nanopartículas metálicas han tenido gran interés debido a que su tamaño pequeño y configuración electrónica les brinda atractivas propiedades como catalizadores^{4,5}. Las nanopartículas poseen un gran porcentaje de átomos en la superficie que reaccionan con los sustratos, mostrando actividades y selectividades en reacciones de hidrogenación, oxidación, acoplamiento C-C, entre otras⁵. Lo más interesante de las NPs metálicas es que éstas se pueden separar del medio de reacción, permitiendo así la fácil obtención de los productos y reciclaje, de tal forma que se puedan usar nuevamente⁶. De esta manera, las nanopartículas metálicas son una alternativa eficaz que combina las ventajas de un catalizador homogéneo y uno heterogéneo.

Las características más importantes de las nanopartículas en catálisis son su forma, tamaño y dispersión. Estas propiedades se pueden controlar mediante el uso de estabilizantes tales como ligantes orgánicos (aminas, alcoholes, fosfinas, tioéteres, tioles), sales inorgánicas, tensoactivos, polímeros y líquidos iónicos^{4a, 5c}.

Las nanopartículas metálicas preparadas en líquidos iónicos (LIs) han tenido gran auge, porque el LI además de actuar como estabilizante, proporcionando en la mayoría de los casos una mejor dispersión de las partículas, también puede ser el

[³] a) B. Cornils, W.A. Herrmann, I.T. Horváth, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier Bourbigou, D. Vogt, en "Multiphase homogeneous catalysis", Eds., Wiley-VCH. Weinheim, (2005), Vol. 1, Cap. 1, Pág 3. b) D. J. Cole-Hamilton, *Science*, 299 (2003) 1702.

[⁴] a) I. Favier, S. Massou, E. Teuma, K. Philippot, B. Chaudret, M. Gómez., *Chem. Commun.* (2008) 3296. b) H. Bönnemann, R.M. Richards., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 2455. c) G. Schmid, L.F. Chi, *Adv. Mater.*, 10, 7 (1998) 515.

[⁵] a) D. Astruc en "*Nanoparticles and Catalysis*", Eds., D. Astruc (2008), Cap. 1, Pág. 1. b) J.A. Wdegren, R.G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 191 (2003) 187. c) A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin. *Chem. Rev.*, 102 (2002) 3757. d) J.D. Aiken III, R.G. Finke., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 145 (1999) 1. e) B.F.G Johnson, *Coord. Chem. Rev.* 190-192 (1999) 1260.

[⁶] Dahl, B. L. S. Maddux, J.E. Hutchison, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2228.

medio de reacción permitiendo la fácil separación de los productos y el reuso del catalizador⁷.

El empleo de NPs como catalizadores en diferentes procesos resulta de gran interés porque como se mencionó anteriormente, éstas combinan las propiedades de la catálisis homogénea y de la heterogénea de tal manera que, en un proceso catalítico se puede evitar el uso de varios catalizadores en todas sus etapas. Por ejemplo, en los procesos secuenciales los cuales son llevados a cabo en un mismo reactor, procesos “*one-pot*”, no se aíslan ni purifican intermediarios⁸ y se adicionan nuevos reactivos y/o modifican las condiciones de reacción para iniciar las reacciones subsecuentes⁹. Al emplear un solo catalizador en todas las etapas, se reducen pasos en el proceso debido a que no requiere la separación de algún producto y/o catalizador durante la reacción de tal manera que ésta proceda directamente.

Entre algunos procesos de interés que se han estudiado, se encuentra el proceso Heck/Hidrogenación (importante en la química fina para la obtención de aromas) catalizados por nanopartículas de paladio, estabilizadas por ligantes en medio líquido iónico, obteniendo buenas actividades catalíticas y selectividades, con fácil separación de los productos¹⁰.

Teniendo en cuenta lo anterior, en nuestro grupo de investigación CATOL-UNAM surgió el interés de estudiar sistemas catalíticos nanoparticulados estabilizados por ligantes orgánicos en líquidos iónicos. Para esto, se han unido esfuerzos con el grupo de investigación SYMAC-LHFA de la Universidad Paul Sabatier de Toulouse Francia; que tiene amplia experiencia en este tipo de sistemas. Este trabajo de tesis es parte de un macro proyecto entre los dos grupos mencionados

[⁷] a) B. Léger, A. Denicourt-Nowicki, H. Olivier-Bourbigou, A. Roucoux, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 9090. b) Z. Li, Z. Jia, Y. Luan, T. Mud, *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 12 (2008) 1. c) V.I. Pârvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2615. d) P. Migowski, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 32. e) C.W. Scheeren, G. Machado, S.R. Teixeira, J. Morais, J.B. Domingos, J. Dupont *J. Phys. Chem. B*, 110, 26 (2006) 13011. f) J. Dupont, G.S. Fonseca, A.P. Umpierre, P.F.P. Fichtner, S.R. Teixeira, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 16 (2002) 4228.

[⁸] P. A. Wender, *Chem. Rev.* 96 (1996) 1.

[⁹] a) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* 96 (1996) 115. b) I. Ryu, N. Sonoda, D. P. Curran, *Chem. Rev.* 96 (1996) 177.

[¹⁰] S. Jansat, J. Durand, I. Favier, F. Malbosc, C. Pradel, E. Teuma, M. Gómez., *ChemCatChem* 1 (2009) 244.

cuyo objetivo principal es la preparación de nuevas nanopartículas de metales de transición para ser empleadas como catalizadores en reacciones secuenciales.

Los resultados presentados en este trabajo, son los primeros obtenidos para este proyecto en conjunto, dando un aporte en la preparación de nuevas nanopartículas de paladio estabilizadas por ligantes tioéter-fosfina en medio líquido iónico y en THF así como, su respectiva aplicación en reacciones catalíticas. Para esto último se realizaron evaluaciones catalíticas preliminares en reacciones de Heck y de hidrogenación. Así, este trabajo de tesis proporciona una pauta en la aplicación de las NPs de paladio en procesos secuenciales.

El documento que aquí se presenta, consta de cinco capítulos teniendo cada uno sus respectivas referencias bibliográficas. En el primer capítulo nombrado antecedentes, se muestran los aspectos generales de las nanopartículas metálicas enfocadas como sistemas catalíticos, resaltando sus características principales, preparación, caracterización, estabilización y aplicaciones en catálisis. El segundo capítulo aborda el planteamiento del problema y los objetivos generales y específicos planteados para este trabajo. En el tercer capítulo, se exponen los resultados obtenidos con su respectiva discusión, tanto de la síntesis y caracterización de los ligantes tioéter-fosfina como de las NPs metálicas y la aplicación de éstas últimas en reacciones de acoplamiento de Heck y en reacciones de hidrogenación. En el cuarto capítulo se exponen las conclusiones, en donde se resaltan los principales resultados obtenidos y se plantean las perspectivas para continuar con este trabajo.

Finalmente en el quinto capítulo se describe el desarrollo experimental y el equipo utilizado, detallándose los procedimientos experimentales seguidos en todo el trabajo, como la síntesis de los ligantes, la preparación de las nanopartículas de paladio y las evaluaciones catalíticas llevadas a cabo. Al finalizar este documento, se encuentran los anexos donde se adjuntan los espectros que soportan resultados discutidos en el capítulo 3.

ANTECEDENTES

En este capítulo se presentan las generalidades de las nanopartículas metálicas tales como estabilización, preparación y caracterización, además de la aplicación de éstas como sistemas catalíticos en reacciones de acoplamiento C-C y reacciones de hidrogenación.

1.1 Nanopartículas metálicas (NPsM)

Las nanopartículas metálicas son cúmulos formados por átomos de metales de transición, los cuales tienen dimensiones nanométricas. Éstos cúmulos pueden contener desde pocas decenas de átomos metálicos hasta miles, variando así sus diámetros entre 1 y 100 nm¹.

Debido a que las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas de las nanopartículas son muy diferentes a las del bulto metálico, átomos aislados y moléculas², las NPs metálicas no solo se han empleado como sistemas catalíticos sino que también han sido de gran interés en otras áreas. Por ejemplo, en el área de nanoelectrónica se han estudiado las propiedades de transporte eléctrico de diferentes nanopartículas de oro³ con el fin de obtener dispositivos cada vez más pequeños que transmitan y almacenen información. Por otro lado, se han usado NPs de níquel como tintas conductoras, capacitores cerámicos multicapas y en celdas solares⁴. Las nanopartículas de plata se han empleado en cosméticos y en bactericidas, ya que incrementan la actividad antibacterial de antibióticos tales como vancomycin y amoxicilina en *S. aureus* y *E. coli*⁵. También se han utilizado en aplicaciones clínicas y biomédicas como dispositivos de reconocimiento

[1] J.D. Aiken III, Y. Lin, R.G. Finke, *J. Mol Catal A: Chem.* 114 (1996) 29.

[2] D.M. Muraviev, J. Macanás, M. Farre, M. Muñoz, J. Alegret. *Sens. Actuators B* 118 (2006) 408.

[3] a) G. Schmid, U. Simon, *Chem. Commun.* 6 (2005) 697. b) G. Schmid, *Adv. Eng. Mater.* 3 (2001) 737.

[4] S.G Kim, Y. Terashi, A. Purwanto, K. Okuyama, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 337 (2009) 96.

[5] a) Y. Ju-Nam, J.R. Lead, *Sci. Total Environ.* 400 (2008) 396. b) J.S. Kim, E.m Kuk, K.N Yu, *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* 3 (2007) 95. c) H.J. Jeon, S.C. Yi, S.G. Oh, *Biomaterials* 24 (2003) 4921.

molecular mejorando el mecanismo de transferencia de electrones en biosensores amperométricos⁶. En fotocatalisis, se ha observado que la actividad catalítica de fotocatalizadores mejora al emplear compuestos de nanopartículas metálicas con semiconductores (Au/TiO₂), ya que el contacto de interfase del metal con el semiconductor influye en la energía y carga de la interfase en los procesos de transferencia dentro de la partícula⁷. En electrocatalisis, se han empleado nanopartículas metálicas en la detección de moléculas de importancia biológica por ejemplo, se han usado nanopartículas de rodio en la detección electroquímica del Citocromo C por medio de un electrodo de carbono mejorando la transferencia de electrones entre el electrón y el Citocromo C⁸.

La gama de aplicaciones de nanopartículas metálicas en muchos campos científicos es amplia, tal como se mencionó anteriormente. En la última década, las nanopartículas metálicas han tenido gran acogida en catálisis, ya que tienen una gran cantidad de átomos en la superficie (área superficial) los cuales están disponibles para transformaciones químicas de sustratos⁹. Lo interesante de las NPs como sistemas catalíticos es que combinan las ventajas de la catálisis homogénea y las de la heterogénea estableciendo un puente entre éstas, por lo cual hoy en día se buscan catalizadores eficientes que se puedan remover del medio de reacción y a su vez reciclar varias veces. Para que las NPs metálicas sean empleadas como catalizadores es importante que tenga una composición, forma y tamaño definidos, además que puedan ser aisladas fácilmente y ser redispersas¹⁰. Se llevó a cabo el estudio de la actividad de NPs de platino con formas tetraédricas, cúbicas y esféricas en reacciones de transferencia de electrones dando como resultado que las NPs tetraédricas tienen una mayor

[6] K. Habermüller, M. Mosbach, W. Schuhmann, *J. Anal. Chem.* 366 (2000) 560.

[7] P.V Kamat, D. Meisel, *Curr. Opin. Coll. Sci.* 7(2002)282.

[8] K.S. Lokesh, Y. Shivaraj, B.P. Dayananda, S. Chandra, *Bioelectrochem.* 75 (2009) 104.

[9] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3757.

[10] a) R. Narayanan, M.A. El-Sayed., *Nano Letters* 4 (2004) 1343. b) Y. Li, E. Boone, M.A. El-Sayed., *Langmuir* 18 (2002) 4921. c) D.L. Feldheim, C.A., Jr Foss, en: M. Dekker (Ed), *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*, New York, 2002 Pág. 17-54. d) A. Bader, E. Linder., *Coord. Chem. Rev.* 108 (1991) 27.

actividad catalítica, seguida por las NPs esféricas y por último las cúbicas. Esto es porque las primeras NPs tienen un porcentaje mayor de átomos localizados en la superficie de las aristas y vértices. Esto sugiere que los átomos en dichas posiciones son también catalíticamente activos. Así entre mayor cantidad de átomos de superficie en las aristas y vértices de la NP existan, ésta será más activa^{10d}.

Por otro lado, existe una dependencia del tamaño de la nanopartícula con la actividad catalítica, resultando que la actividad se incrementa al disminuir el tamaño de las NPs^{10a}. Lo anterior conduce a proponer que la catálisis no toma lugar sobre todos los átomos de la superficie porque de ser así no habría esa dependencia con el tamaño. Al disminuir el tamaño de la nanopartícula, los átomos de los vértices y aristas aumentan siendo la catálisis más efectiva^{10b}.

Debido al tamaño pequeño de las NPs, éstas son inestables y tienden a la aglomeración. Se puede prevenir esto por capas protectoras alrededor de la nanopartícula¹¹, lo cual se lleva a cabo en el momento de la síntesis. La formación de aglomerados conlleva a la pérdida de sus propiedades, por ejemplo en catálisis disminuye la actividad catalítica, por tal motivo es de vital importancia que al preparar las nanopartículas éstas estén dispersas de modo que sus propiedades no se pierdan o disminuyan.

Las propiedades de tamaño, forma y dispersión de las nanopartículas se pueden controlar si se emplea un agente estabilizante. A continuación se expone con detalle por qué es necesario utilizar agentes estabilizantes y los diferentes tipos de estabilización que se pueden presentar.

[11] a) K. Philippot, B. Chaudret, *C. R. Chimie* 6 (2003) 1019. b) A. Rodriguez, C. Amiens, B. Chaudret, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1978.

1.2 Estabilización de nanopartículas metálicas

Debido a que las distancias entre las nanopartículas son muy pequeñas las fuerzas de van der Waals provocan la atracción entre éstas dando lugar a aglomerados. Para evitar esto, se emplea un agente estabilizante durante la preparación de las NPs, que induce fuerzas opuestas a las de atracción con lo cual se obtiene nanopartículas estables¹².

Existen cuatro métodos generales para estabilizar nanopartículas metálicas: a) estabilización electrostática, b) estabilización estérica, c) estabilización electroestérica que es una combinación de las dos primeras y d) estabilización por un ligante o por un disolvente.

a) *Estabilización electrostática*: se genera por la absorción de iones en la superficie metálica de la partícula, la cual frecuentemente es electrofílica¹³. Se emplean compuestos iónicos tales como haluros, carboxilatos y polioxoaniones, que están disueltos en disolución, generalmente en disolución acuosa. La absorción de estos iones crea una doble capa eléctrica alrededor de la nanopartícula, lo que provoca una repulsión Coulómbica entre las partículas evitando así la aglomeración⁹. En la figura 1.1 se ilustra este tipo de estabilización.

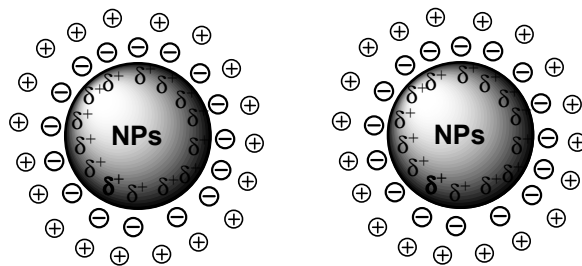


Figura 1.1. Estabilización electrostática.

[12] J.T.G. Overbeek, en *Colloidal Dispersions*; Goodwin, J. W., Ed.; Royal Society of Chemistry, Londres (1981) Pág. 1-23.

[13] R.J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Vol. 1, Oxford Univ. Press, New York, (1987).

b) *Estabilización estérica:* se presenta cuando se usan moléculas orgánicas voluminosas que actúan como capas protectoras sobre la superficie metálica¹⁴, de tal manera que se disminuye la interacción de una nanopartícula hacia otra porque se restringe el movimiento⁸ (Fig. 1.2).

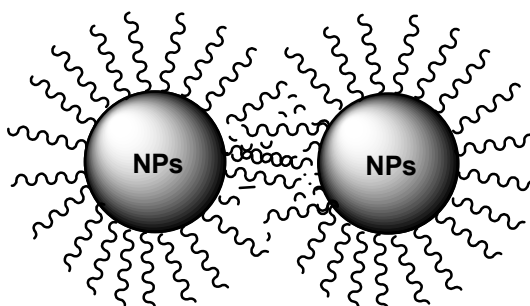


Figura 1.2. Estabilización estérica.

Los compuestos más empleados son polímeros y copolímeros con átomos donadores P, N y S¹⁴. Éstos no solo proveen una estabilización estérica, sino que se enlazan débilmente a la superficie de la NP por el heteroátomo como los ligantes. El poli(N-vinil-2-pirrolidona), PVP, es el polímero más empleado debido a que es voluminoso y se puede enlazar como un ligante, además que las NPs estabilizadas con este polímero han sido activas en diferentes reacciones catalíticas como hidrogenación y reacciones de acoplamiento C-C¹⁵.

c) *Estabilización electroestérica:* es una combinación de las dos estabilizaciones anteriormente mencionadas, presentándose normalmente por medio de tensoactivos iónicos, los cuales tienen un grupo polar que genera una doble capa eléctrica y tienen una cadena lateral lipofílica encargada de generar la capa estérica. También se puede obtener esta estabilización si se usa polioxoaniones como por ejemplo $(\text{Bu}_4\text{N}^+)/(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}^{9-})$ ¹⁶.

[14] H. Bönemann, R.M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 2455.[

[15] a) L. S. Ott 1, R. G. Finke, *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007) 1075. b) N. Toshima, en: E. Pellizzetti (Ed.), *Fine Particles Sciences and Technology From Micro to New Particles*, Kluwer, Dordrecht, 1996, Pág. 371-383.

[16] a) J. D. Aiken III, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 145 (1999) 1. b) Y. Lin, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* 116, (1994), 8335.

d) *Estabilización por un ligante o un disolvente*: Esta estabilización es similar a la estabilización estérica, solo que se toma aparte por el hecho de que existe una gran variedad de ligantes empleados como estabilizantes⁹. Ocurre por la coordinación débil de la nanopartícula metálica con el heteroátomo del ligante. Emplear ligantes como estabilizantes, se enfoca en la definición molecular de los sistemas catalíticos, la cual se basa en que el ligante permite un buen control de la modulación molecular para optimizar los parámetros que determinan la eficiencia de las reacciones catalíticas¹⁷.

Los ligantes típicamente usados son fosfinas¹⁸, fosfitos¹⁹, tioles²⁰, aminas²¹, monóxido de carbono²², entre otros. Por ejemplo Sawai y colaboradores prepararon NPs de paladio estabilizadas con mono y *bis*-fosfinas ópticamente activas, obteniendo NPs con diámetros entre 1.2 y 1.7 nm con formas esféricas y tamaños regulares^{18a}. Claver y colaboradores sintetizaron NPs de Rh, Ru e Ir en presencia de ligantes 1,3-difosfitos derivados de carbohidratos como agentes estabilizantes, Los diámetros obtenidos fueron entre 1.6 y 4 nm con formas esféricas, siendo las de rodio las más pequeñas con una distribución de tamaño estrecha y dispersas. Estas NPs se emplearon como catalizadores en la hidrogenación de *o* y *m*-metilanol, siendo las NPs de Rh las que presentaron la actividad más alta y las de Ir las de menor actividad. En todos los casos se obtuvo un ee del 6 %^{19a}. Gómez y colaboradores obtuvieron NPs de platino de 1.2 y 1.8

[17] D. Astruc, en *Nanoparticles and Catalysis*, Eds. Wiley-VCH. Weinheim (2008) Cap. 1, Pág. 16.

[18] a) K. Sawai, R. Tatumi, T. Nakahodo, H. Fujihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 6917. b) C. Amiens, D. De Caro, B. Chaudret, J.S. Bradley, R. Mazel, C. Roucoux, *C. J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 11638. c) G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyers, G.H.M. Calis, J.W.A. Van Der Velden, *Chem. Ber.* 114, (1981), 3634.

[19] a) A. Gual, C. Godard, K. Philippot, B. Chaudret, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, S. Castellón, C. Claver, *ChemSusChem* 2 (2009) 769. b) I. Favier, M. Gómez, G. Muller, M.R. Axet, S. Castellón, C. Claver, S. Jansat, B. Chaudret, K. Philippot, *Adv. Synth. Catal.* 349 (2007) 2459.

[20] a) G.H. Woehle, M.G. Warner, J.E. Hutchison F. Dassenoy, K. Philippot, T. Ould Ely, C. Amiens, P. Lecante, E. Snoeck, A. Mosset, M.J. Casanove, B. Chaudret, *New J. Chem.* 22 (1998) 703. b) S. Chen, K. Kimura, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 5397.

[21] a) I. Favier, S. Massou, E. Teuma, K. Philippot, B. Chaudret, M. Gómez, *Chem. Commun.* (2008) 3296. b) S. Jansat, D. Picurelli, K. Pelzer, K. Philippot, M. Gómez, G. Muller, P. Lecante, B. Chaudret, *New. J. Chem.* 30 (2006) 115. c) M. Gómez, K. Philippot, V. Collière, P. Lecante, G. Muller, B. Chaudret, *New. J. Chem.* 27 (2003) 114. d) G. Schmid, B. Morun, J.O. Malm, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 28 (1989).

[22] A. Rodriguez, C. Amiens, B. Chaudret, M.J. Casanove, P. Lecante, J.S Bradley, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1978

nm, estabilizadas con aminoalcoholes, con diferentes formas tales como dendritas, tubulares y esféricas^{21c}.

También se ha reportado la preparación de NPs estabilizadas solamente por moléculas de disolvente. Se han preparado nanopartículas de titanio, [Ti·0.5 THF], con diámetros de 0.8 nm los cuales son cúmulos de Ti₁₃ estabilizados por seis moléculas de THF²³. De manera análoga, se han obtenido NPs de manganeso [Mn·0.3 THF] con diámetros entre 1 y 2.5 nm²⁴. De esta misma manera, en vez de THF se usa THT para obtener NPs de Mn, Pd y Pt, donde el átomo de azufre interacciona con la superficie de la nanopartícula²⁵.

1.3 Preparación de nanopartículas metálicas

Así como existen diferentes métodos de estabilización de nanopartículas como se describió en la sección anterior, también se han desarrollado diversas metodologías para la preparación de NPs, con las que se pueden controlar las propiedades de como forma, tamaño y dispersión. Por supuesto, los puntos clave en la preparación de las nanopartículas metálicas son reproducibilidad, control del tamaño y composición de éstas.

Se pueden preparar NPs metálicas por dos métodos, el físico que consiste en la subdivisión del agregado metálico y el químico que genera NPs por nucleación y crecimiento de átomos metálicos. El método químico es el más usado, presentando como ventaja el control del tamaño de partícula⁹. En la figura 1.3 se muestra el concepto general de los dos métodos²⁶.

[23] R. Franke, J. Rothe, J. Pollmann, J. Hormes, H. Bönnemann, W. Brijoux, T. Hindenburg, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 12090.

[24] R. Franke, J. Rothe, R. Becker, J. Pollmann, J. Hormes, H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Köppler, *Adv. Mater.* 10 (1998) 126.

[25] H. Bönnemann, W. Brijoux, en: W. Moser (Ed), *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials*, Academic Press, San Diego, 1996, Pág. 165.

[26] N. Toshima, T., Yonezawa, *New J. Chem.* (1998) 1179.

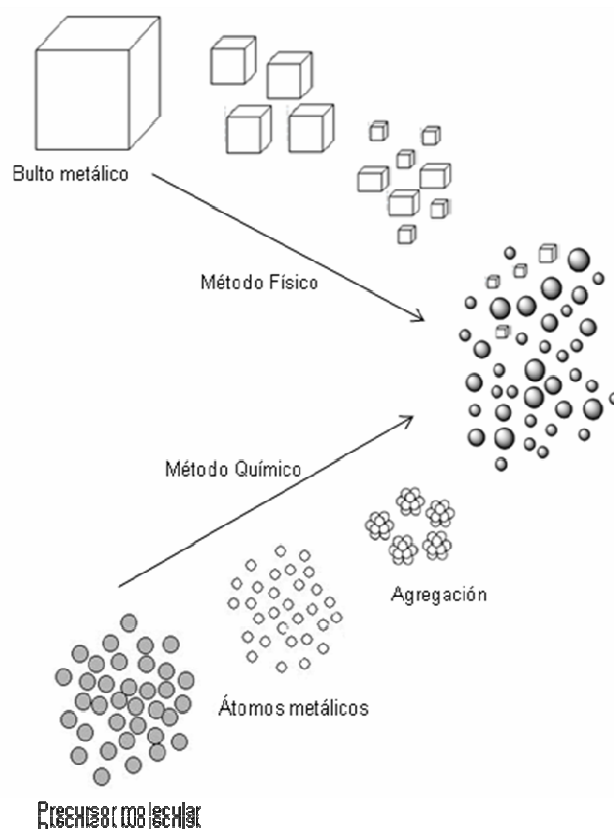
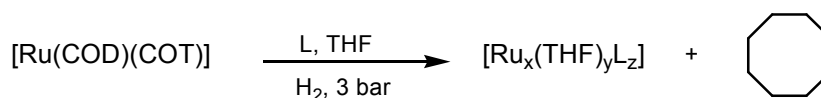


Figura 1.3. Síntesis de nanopartículas metálicas.

Existen diferentes métodos químicos para preparar NPs en medio líquido: a) *reducción química de una sal*, b) *descomposición térmica, fotoquímica y sonoquímica*, c) *síntesis de vapor metálico*, d) *método electroquímico* y e) *descomposición de precursores organometálicos*⁹. Al preparar nanopartículas siempre es necesario emplear un estabilizante para prevenir la aglomeración.

Dentro de los métodos mencionados uno de los más exitosos es la *descomposición de un precursor organometálico*¹¹, ya que proporciona un excelente control en el tamaño, forma y dispersión de las NPs. Éste se lleva a cabo por reducción de ligantes coordinados procediendo en un solo paso o por desplazamiento de los ligantes en dos pasos.

Comúnmente, se emplea la reducción de ligantes con hidrógeno (un solo paso) y para esto es ideal que los compuestos contengan ligantes olefínicos o poliolefínicos que puedan ser hidrogenados, de tal manera que los átomos metálicos queden “desnudos” dando lugar a la nucleación de las nanopartículas y el crecimiento de éstas. El esquema 1.1 muestra la preparación de nanopartículas de rutenio por descomposición con hidrógeno^{19a}.



L = ligante

Esquema 1.1. Síntesis de NPs en un paso.

Los precursores deben descomponer en condiciones suaves de presión y temperatura. Cuando se realiza en medio orgánico, las NPs se pueden preparar a temperatura ambiente, mientras que cuando se preparan en otro medio como líquido iónico, es necesario un aumento de la temperatura para solubilizar al hidrógeno y que pueda proceder la descomposición.

Los compuestos olefínicos son los precursores más atractivos para la hidrogenación, produciendo alcanos que son compuestos “inocentes” en la superficie de las partículas. También se pueden emplear compuestos con ligantes alifícos los cuales se hidrogenan fácilmente en condiciones suaves. Por lo tanto, en la preparación de NPs por este método se han empleado como precursores tales como $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$ ²⁷ y $\text{Ru}(\text{C}_8\text{H}_{10})(\text{C}_8\text{H}_{12})$ ²⁸, $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{13})(\text{C}_8\text{H}_{12})$ o $\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{10})(\text{C}_8\text{H}_{12})$ ²⁹. Los compuestos del tipo $\text{M}(\text{dba})_2$ son buenos precursores para preparar nanopartículas de Pd y Pt³⁰.

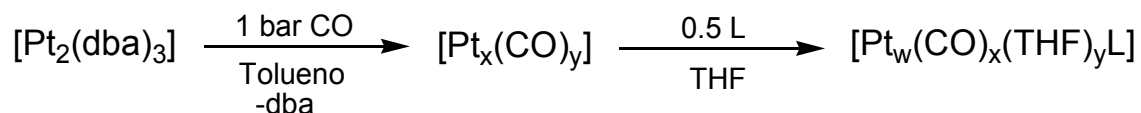
[27] T.O. Ely, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Verelst, M. Respaud, J.M. Broto, *Chem. Mater.* 11 (1999) 526.

[28] C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M.J. Casanove, *J. Am. Soc.* 123 (2001) 7584.

[29] M. Respaud, M.J. Broto, H. Rakoto, A.R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T.O. Ely, C. Amiens, B. *Phys. Rev. B* 57 (1998) 2925.

[30] A. Rodriguez, C. Amiens, B. Chaudret, M.-J. Casanove, P. Lecante, J.S. Bradley, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1978.

Como se mencionó anteriormente se pueden preparar nanopartículas metálicas en dos pasos, para esto se usa CO que desplaza al ligante del compuesto organometálico y lo sustituye para dar lugar a un intermediario inestable. En el esquema 1.2 se presenta la preparación de NPs de platino en dos pasos^{11b}.



L = ligante

Esquema 1.2. Síntesis de NPs en dos pasos.

En la síntesis de NPs en un solo paso, a medida que se descompone el precursor organometálico, es decir al momento en que se está hidrogenando el ligante olefínico, se estabilizan las nanopartículas formadas con el ligante o polímero que se adiciona. Mientras que una síntesis de dos pasos, se tiene un intermediario donde el monóxido de carbono actúa como estabilizante para luego ser desplazado por un ligante que también va a estabilizar a las NPs.

1.4 Caracterización de nanopartículas metálicas^{11, 26}

Para caracterizar NPs metálicas se combina una gran variedad de técnicas de tal manera que se pueda determinar las propiedades físicas del núcleo metálico de las partículas y la química molecular de los ligantes en la superficie. Cuando pensamos en NPs la primera pregunta que nos hacemos es si están agregadas o no, cuál es su tamaño y morfología, para responder a esto la técnica más empleada es la microscopía electrónica de transmisión (TEM), que es indispensable en el estudio de las nanopartículas metálicas. Esta técnica se puede combinar con la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) para obtener así la estructura cristalina y caracterización cristalográfica de las NPs.

También es muy común usar los diferentes métodos de rayos-X, que proporcionan información estructural de las NPs, incluyendo la información cualitativa elemental. Por ejemplo con XRD se verifica la naturaleza cristalina de la NP y estima el diámetro medio usando la ecuación de Debye-Scherrer determinada por refinamiento de Rietveld. EDX combinada con TEM puede determinar la composición de la nanopartícula (información elemental). Con la técnica de WAXS se puede determinar la distribución de enlaces metal-metal dentro de un ensamblaje homogéneo.

En la caracterización de las nanopartículas también se emplean técnicas espectroscópicas comunes tales como espectroscopia infrarroja, resonancia magnética nuclear y UV-Vis. Esta última se ha empleado para caracterizar las bandas plasmón de las partículas metálicas acuñadas. La superficie de la nanopartícula puede absorber moléculas pequeñas tales como CO, dando de esta manera una indicación del tamaño de la partícula y estado de oxidación de la superficie de la partícula. También cuando se emplean ligantes como estabilizantes, se puede determinar la presencia de éste en la superficie de la partícula y de acuerdo a los desplazamientos de las frecuencias respecto a los ligantes libres, se puede determinar cómo es la interacción del ligante con la NP. Por RMN ^1H y ^{13}C también es posible determinar la coordinación del ligante con la NP.

1.5 Nanopartículas metálicas en líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (LIs) pueden actuar como estabilizantes de nanopartículas metálicas para prevenir la aglomeración, lo que conlleva a tener NPs dispersas de tamaños regulares y por lo general con formas esféricas. El interés de emplear LIs con nanopartículas no solo es por la estabilización que estos proveen, sino que también porque son excelentes medios de reacción en catálisis que pueden

conducir a la recuperación del catalizador, proporcionando alternativas verdes con un menor impacto ambiental y económico. A continuación se mencionan las características principales de los LIs con sus respectivas aplicaciones con NPs metálicas para catálisis.

Los líquidos iónicos son sales orgánicas que funden a menos de 100 °C³¹, muchas de estas sales son líquidas a temperatura ambiente. Tienen propiedades únicas, tales como su bajísima presión de vapor lo que significa que no son volátiles y por lo tanto no generan vapores tóxicos como los disolventes orgánicos convencionales, no son inflamables, ni corrosivos³², son química y térmicamente estables lo que permite usarlos a altas temperaturas³³.

Los LIs están formados por un catión que puede contener un grupo amonio o un fósforo cuaternario siendo los imidazolonio los cationes más comunes en este tipo de sales, aunque también se han desarrollado sistemas basados en arsénico, antimonio, azufre entre otros. Este centro cuaternario normalmente tiene al menos un sustituyente diferente de los otros³². Los contraiones pueden ser haluros, BF₄⁻, PF₆⁻, Tf₂N⁻, AlCl₄⁻ entre otros.

Su limitada miscibilidad con agua y disolventes orgánicos, facilita la recuperación de los productos del medio de reacción³⁴. Se han usado para preparar nanopartículas metálicas, tanto por reducción de compuestos metálicos como por descomposición de compuestos organometálicos³⁵. En la figura 1.4 se muestran algunos ejemplos de líquidos iónicos usados en la síntesis de NPs metálicas^{36a}.

[31] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 39 (2000) 3772.

[32] F.Liu, M.B. Abrams, R.T. Baker, W. Tumas, *Chem. Commun* (2001) 433.

[33] R.A. Sheldon, *Chem. Commun.* 23 (2001) 2399.

[34] J.A. Dahl, B.L.S. Maddux, J.E. Hutchison, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2228

[35] J. Dupont, D. de Oliveira Silva, en: D. Astruc (Ed), *Nanoparticles and Catalysis*, Wiley-VCH. Weinheim, 2008, Pág. 195-114.

[36] a) P. Migowski, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 32. b) J. Dupont, P.A.Z. Suarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 2441. c) J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 341. d) J. Dupont, P.A.Z. Suarez, R.F. De Souza, R.A. Burrow, J.P. Kintzinger, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 2377.

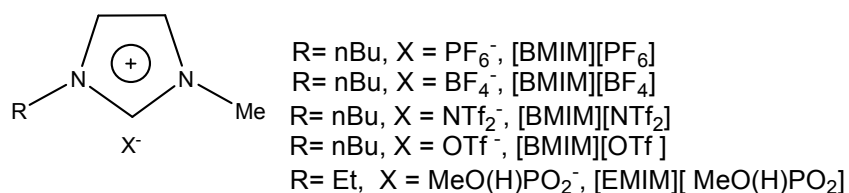


Figura 1.4. LI comunes usados con NPs.

Los LIs presentan estructuras pre-organizadas a través de enlaces de hidrógeno, lo que induce una direccionalidad estructural diferente a las sales clásicas de amonio cuaternario que tienen estructuras ordenadas por la carga^{36b,36d}. En particular, la organización estructural de las sales 1,3-dialquilimidazolonio muestra una tendencia típica, donde una unidad monomérica consiste de un catión imidazolonio rodeado por tres aniones y un anión rodeado por tres cationes^{36c}. En la figura 1.5 se muestra este tipo de direccionalidad.

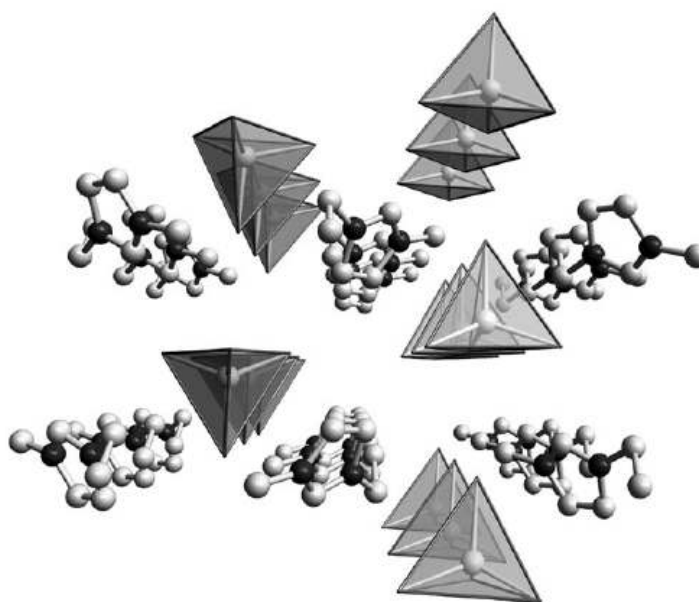


Figura 1.5. Arreglo tridimensional con 1,3-dialquilimidazolonio asociados con aniones tetraédricos (BF₄).

Los aniones y cationes de los líquidos iónicos basados en [DAI][X] (DAI es 1,3-dialquilimidazonio y X el anión) forman agregados del tipo $[(DAI)_x X^{x-n}]^{n+} [(DAI)_{x-n} (X)_n]^{n-}$, por lo que es probable que la coordinación del anión del LI imidazonio a la superficie de la NP, ocurra por vía de estos agregados, más que por los aniones aislados tal como sucede con las sales de amonio cuaternario³⁵. En la figura 1.6 se presenta la posible estabilización de nanopartículas por líquidos iónicos³⁷.

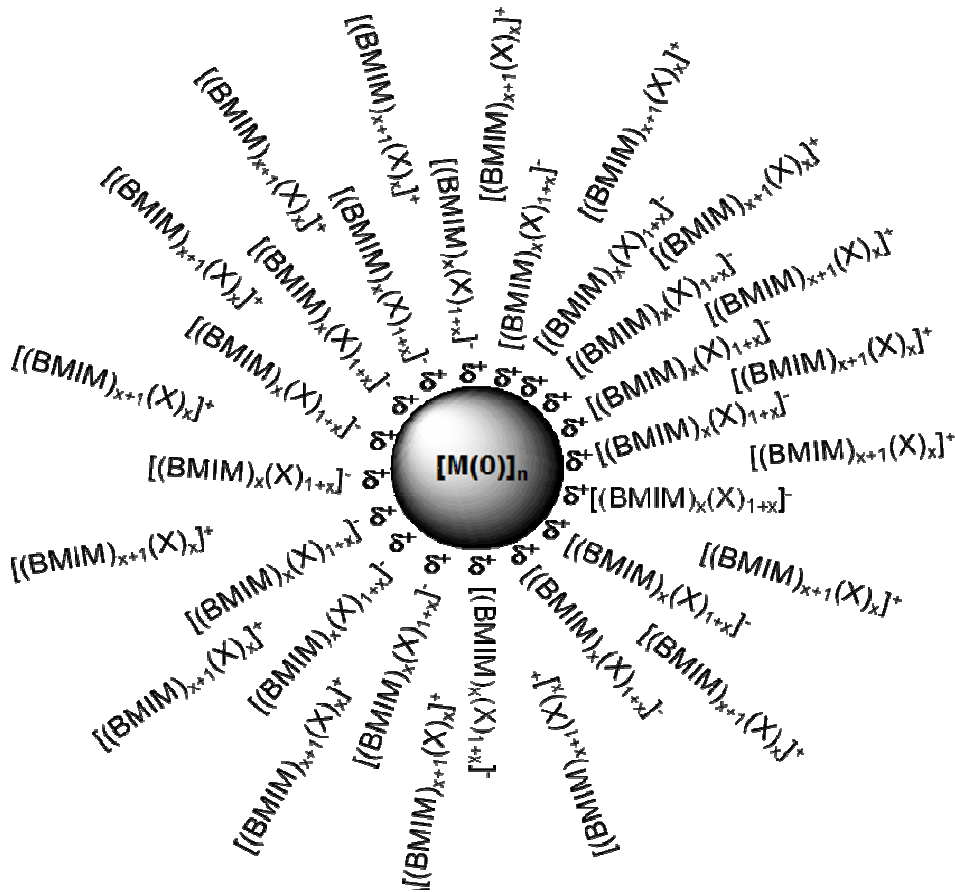


Figura 1.6. Estabilización de NPs metálicas por agregados $[(BMIM)_x X_{x-n}]^{n+} [(BMIM)_{x-n} (X)_x]^{n-}$.

[37] G.S. Fonseca, G. Machado, S.R. Teixeira, G.H. Fecher, J. Morais, M.C.M. Alves, J. Dupont, *J. Colloid Interface Sci.* 301 (2006) 193.

1.6 NPs metálicas en LIs como sistemas catalíticos

De acuerdo a lo anterior se han preparado una gran variedad de nanopartículas metálicas estabilizadas en líquido iónico (LI) y han sido empleadas como catalizadores en diferentes reacciones tales como hidrogenación, hidroformilación, reacciones de acoplamiento C-C entre otras, en la tabla 1.1 se hace un resumen de NPs en LIs usadas como catalizadores.

Tabla 1.1. Ejemplos de reacciones catalíticas promovidas por NPs metálicas en LI.

Reacción	LI	NPs	Ref.
Hidrogenación de olefinas y diolefinas	[BMIM][BF ₄]	Pd	38
	[BMIM][PF ₆]	Pt	39
	[BMIM]OTf	Ru	40
	[BMIM][PF ₆]	Ir	41
Hidrogenación de arenos	[BMIM][PF ₆]	Ir	42
	[BMIM][PF ₆]	Rh, Ru	43
Hidrogenación de cetonas	[BMIM][PF ₆]	Ir	44
Hidroformilación de olefinas	[BMIM][BF ₄]	Rh	45
Reacción de Heck	[BMIM][PF ₆]	Pd	46
	[BMIM][PF ₆]	Pd	47
	[EMIM][MeO(H)PO ₂]	Pd	47

También se han preparado nanopartículas en líquidos iónicos usando ligantes y polímeros como estabilizantes, por ejemplo Roucoux y colaboradores prepararon

[38] A.P. Umpierre, G. Machado, G.H. Fecher, J. Morais, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.* 347 (2005) 1404

[39] C.W. Scheeren, G. Machado, J. Dupont, P.F.P. Fichtner, S.R. Teixeira, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 4738.

[40] L.M. Rossi, G. Machado, P.F.P. Fichtner, S.R. Teixeira, J. Dupont, *Catal. Lett.* 92 (2004) 149

[41] a) G.S. Fonseca, J.B. Domingos, F. Nome, J. Dupont, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 248 (2006) 10. b) J. Dupont, G.S. Fonseca, A.P. Umpierre, P.F.P. Fichtner, S.R. Teixeira, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 4228.

[42] G.S. Fonseca, A.P. Umpierre, P.F.P. Fichtner, S.R. Teixeira, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 3263.

[43] E.T. Silveira, A.P. Umpierre, L.M. Rossi, G. Machado, J. Morais, G.V. Soares, I.L.R. Baumvol, S.R. Teixeira, P.F.P. Fichtner, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 3734.

[44] G.S. Fonseca, J.D. Scholten, J. Dupont, *Synlett* (2004) 1525.

[45] A.J. Bruss, M.A. Gelesky, G. Machado, J. Dupont, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 252 (2006) 212.

[46] C.C. Cassol, A.P. Umpierre, G. Machado, S.I. Wolke, J. Dupont, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 3298.

[47] S. Jansat, J. Durand, I. Favier, F. Malbosc, C. Pradel, E. Teuma, M. Gómez, *ChemCatChem* 1 (2009) 244.

NPs de rodio estabilizadas por ligantes 2,2'-, 3,3'- y 4,4'-bipiridina en líquidos iónicos, [BMIM][PF₆] y [BMIM][NTf₂], con diámetros medios de 2.0 – 2.5 nm. Éstas fueron probadas en la hidrogenación de distintos arenos a 80°C y 40 bar H₂, obteniendo conversiones del 100% en la mayoría de las reacciones⁴⁸.

Yang y colaboradores prepararon NPs de rodio estabilizadas por PVP en LIs que contienen un sustituyente hidroxialquilo en el imidazolonio, resultando en sistemas catalíticos efectivos y altamente estables obteniendo conversiones alrededor del 90% en la hidrogenación de estireno a 40°C, 50 bar de H₂ durante dos horas⁴⁹.

Los líquidos iónicos no son disolventes inocentes, como se podrían considerar ya que éstos pueden dar lugar a complejos carbénicos N-heterocíclicos debido a la desprotonación de la sal imidazolonio a alta temperatura. Así, estos ligantes carbenos se pueden enlazar a la superficie de la nanopartícula dando complejos mononucleares *mono* o *bis*-carbeno, seguida de una pérdida de átomos metálicos de la superficie de la nanopartícula, y de esta manera disminuyendo su actividad como catalizador⁵⁰.

1.6.1 Reacción de acoplamiento carbono-carbono de Heck

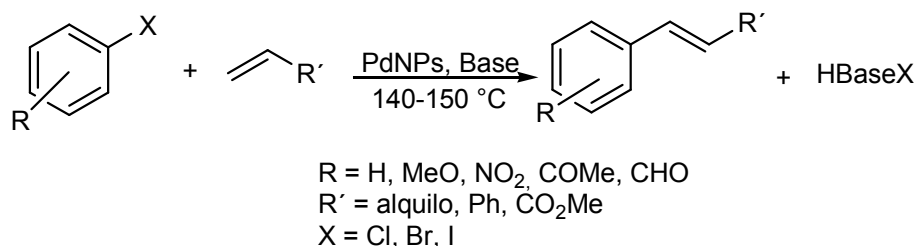
Una reacción de acoplamiento C-C de Heck, se presenta en general entre un haluro de arilo con un alqueno y una base fuerte. Este tipo de reacciones son importantes a nivel industrial, por ejemplo en la preparación de Naproxeno que es un antiinflamatorio no esterooidal, en una de sus etapas se lleva a cabo una reacción de Heck empleándose generalmente catalizadores homogéneos⁵¹. En el esquema 1.3 se presenta la reacción de Heck catalizada por NPs de paladio.

[48] B. Léger, A. Denicourt-Nowicki, H. Olivier-Bourbigou, A. Roucoux, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 9090.

[49] X. Yang, N. Yan, Z. Fei, R.M. Crespo-Quesada, G. Laurency, L. Kiwi-Minsker, Y. Kou, Y. Li, P. Dyson, *Inorg. Chem.* 47

[50] a) Y. Chauvin, L.O. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 2698. b) J. Dupont, R.F. de Souza, P.A.Z. Suarez, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3667. c) J. Dupont, G.S. Fonseca, A.P. Umpierre, P.F.P. Fitchner, S.R. Teixeira, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 4228.

[51] P.W.N.M. van Leeuwen, en: P.W.N.M. van Leeuwen (Ed), *Homogeneous Catalysis Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004, Pág. 75 y 281.



Esquema 1.3. Reacción de Heck catalizada por NPs.

Esta reacción tiene muchas aplicaciones por ejemplo, la reacción entre el iodobenceno y metilvinilcetona, produce fenilbutenonas, que son de interés en la medicina, pues han sido estudiadas para determinar la actividad citotóxica contra células de leucemia humana⁵².

Herrmann fue el primero en describir el uso de nanopartículas de paladio para catalizar este tipo de reacciones⁵³. Luego Reetz preparó NPs de paladio, las cuales catalizaron eficientemente la reacción de Heck a una alta temperatura (160°C)⁵⁴. También se prepararon PdNPs estabilizadas con co-polímeros y dendrímeros⁵⁵. En estos casos se observó que la actividad catalítica depende del sustrato estudiado. Se presentó una alta actividad cuando se usaron arenos sustituidos por grupos electroattractores como nitro y carbonil.⁹

Gómez y colaboradores⁴⁷, prepararon PdNPs sin ligante en [BMIM][PF₆] y obtuvieron NPs esféricas de tamaños muy irregulares y aglomeradas. Éstas se usaron como catalizadores en reacciones de Heck con la adición de una base. Esta reacción se llevó a cabo a 120°C durante 18 horas se obteniendo un 100% de conversión, aquí ellos proponen la formación de especies moleculares Pd-NHC debido a la desprotonación del catión imidazolonio en la posición 2 por parte de la base adicionada, ya que al finalizar la reacción ésta presentó un color naranja.

[52] S. Ducki, J. A. Hadfield, L. A. Hepworth, N. J. Lawrence, C. Y. Liu, A. T. McGrown., *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 7 (1997) 3091.

[53] R. Narayanan, C. Tabor, M.A. El-Sayed., *Top Catal* 48 (2008) 60.

[54] M. Beller, H. Fischer, K. Kühlein, C-P Reisinger, W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 520 (1996) 257.

[55] Reetz, M. T.; Lohmer, G. *Chem. Commun.* (1996) 1921.

Como consecuencia la especie molecular formada no pudo ser reducida bajo presión de hidrógeno y, por lo tanto no se pudo llevar a cabo la reacción de hidrogenación. Debido a lo anterior, seleccionaron otro líquido iónico [EMIM][MeO(H)PO₂], que tiene carácter básico con el fin de evitar el uso de una base y por ende evitar la formación de carbenos que inactiven a las nanopartículas en la reacción de Heck. Las NPs tuvieron forma esférica, con mucha tendencia a la aglomeración, tamaños irregulares y un diámetro medio de 4.5 ± 1.0 nm. Al emplear estas como catalizadores en la reacción de Heck, se obtuvo una conversión del 100% hacia el producto de acoplamiento a una temperatura de 90°C en 3 horas.

Se conoce que la reacción de Heck que involucra NPs de paladio son reservorios de las especies catalíticamente activas, es decir que se forma la especie molecular la cual es la responsable de la catálisis⁵⁶. Dupont y colaboradores⁴⁶ prepararon NPs de paladio en [BMIM][PF₆] para emplearlas como catalizadores en reacciones de Heck partiendo de iodobenceno. Las micrografías de TEM previas y posteriores a la reacción catalítica revelaron cambios. Las NPs antes de la reacción, mostraron formas esféricas, tamaños irregulares con una distribución de tamaño de 1.7 ± 0.3 nm. Después de la catálisis (conversiones de aproximadamente del 90%, a 80°C en 14 horas), las NPs mostraron formas esféricas, tamaños irregulares y una distribución de tamaño de 6.0 ± 0.7 nm. Además, realizaron análisis de ICP-MS con lo que se determinó una pérdida significativa de paladio. Estos resultados indican que las NPs de paladio dispersadas en LI, actúan como reservorio de especies moleculares catalíticamente activas. En la figura 1.7 se muestra la posible ruta seguida en la catálisis.

[56] a) C. Rocaboy, J.A. Gladysz, *New J. Chem.* 27 (2003) 39. b) M.T. Reetz, E. Westermann, *Angew. Chem., Int. Ed.* 39 (2000) 165. c) M. Tromp, J.R. Sietsma, J.A. van Bokhoven, G.P.F. van Strijdonck, R.J. van Haaren, A.M.J van der Eerden, P.W.N.M van Leeuwen, D.C Koningsberger, *Chem. Commun.* (2003) 128.

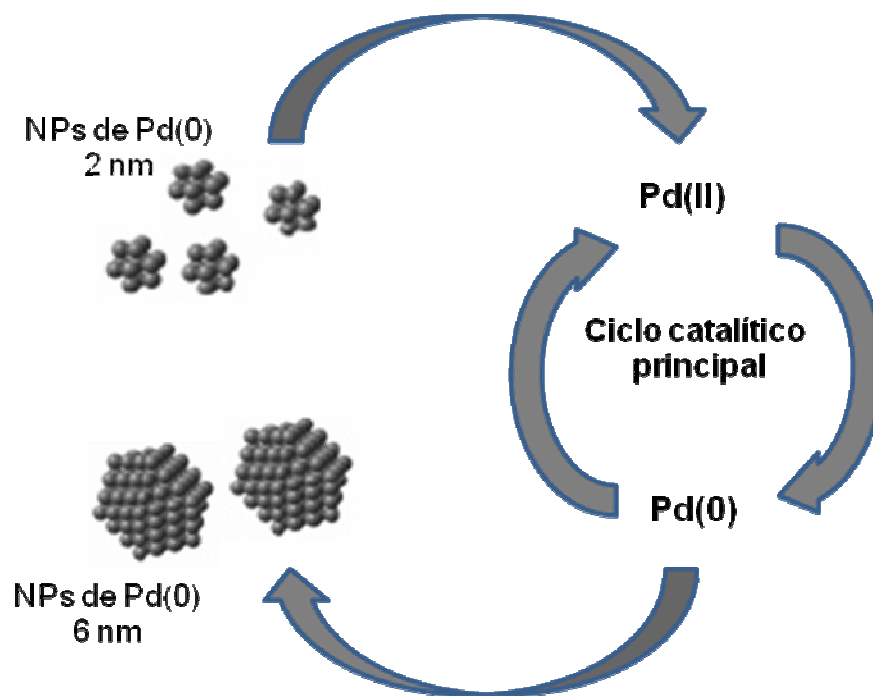


Figura 1.7. Posible ruta promovida por NPs de Pd(0) dispersas en LI imidazolonio.

1.6.2 Reacciones de hidrogenación

Respecto al proceso de hidrogenación catalizado por NPs metálicas se ha estudiado ampliamente la hidrogenación de olefinas terminales, internas o cíclicas, mostrando buenas actividades, quimio-, regio- y estereoselectividades en la hidrogenación de diversos sustratos. Se ha llevado a cabo la hidrogenación selectiva de aldehídos insaturados para producir alcoholes insaturados con selectividades altas (aproximadamente 90%), el cual es un paso crucial en la preparación de varios compuestos empleados en la industria de las fragancias⁹.

Se han empleado NPs de paladio, rodio y rutenio en la hidrogenación de diversos sustratos. Por ejemplo, nanopartículas de paladio en [BMIM][PF₆] con una distribución de tamaño de 4.9 ± 0.8 nm, esféricas y dispersas mostraron actividad

catalítica en la hidrogenación de 1,3-butadieno. La conversión fue del 100% con una selectividad del 97% hacia butenos en condiciones suaves de reacción (40°C y 4 atm de H₂)³⁸.

Nanopartículas de rodio en [BMIM][BF₄] estabilizadas con copolímeros iónicos (NVP, *N*-vinil-2-pirrolidona) esféricas, dispersas y con una distribución de tamaño de 2.9 ± 0.6 nm, se han empleado como catalizadores en la hidrogenación de benceno a 75°C y 40 bar de H₂ durante 16 horas, mostrando actividades variadas dependiendo de la relación molar estabilizante/metal, donde la relación 5:1 fue la mejor con una conversión del 100%⁵⁷.

Se prepararon NPs de rutenio en diferentes líquidos iónicos ([BMIM][NTf₂], [BMIM][BF₄], [DMIM][NTf₂] y [DMIM][BF₄]), que presentaron tamaños entre 2.1 y 3.5 nm con formas esféricas y bien dispersas. Éstas se emplearon como catalizadores en la hidrogenación de arenos en condiciones suaves de reacción (50-90°C y 4 bar de H₂) mostrando actividad catalítica, que fue disminuyendo significativamente al reutilizar el catalizador varias veces⁵⁸.

1.7 Procesos secuenciales

Los procesos secuenciales son los llevados a cabo en un mismo reactor, procesos “*one-pot*”, donde no se aíslan ni purifican intermediarios⁵⁹ y se adicionan reactivos y/o modifican las condiciones de reacción para iniciar las reacciones subsiguientes⁶⁰.

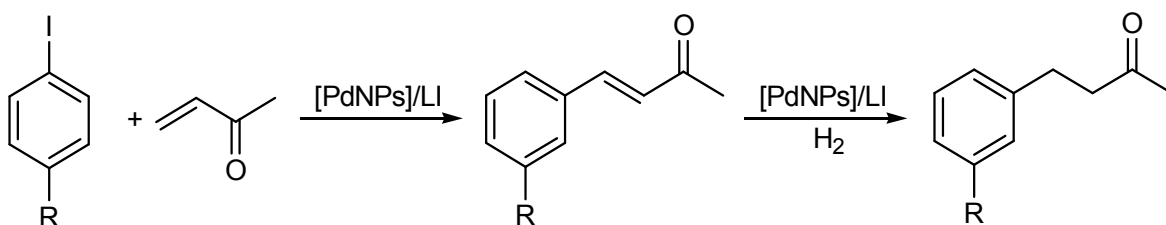
[57] X. Mu, J-Q Meng, Z-C. Li, Y. Kou, *J. Am. Soc. Chem.* 127 (2005) 9694.

[58] M.H.G. Prechtl, M. Scariot, J.D Scholten, G. Machado, S.R Teixeira, J. Dupont, *Inorg. Chem.*47 (2008) 8995.

[59] P. A. Wender, *Chem. Rev.* 96 (1996) 1

[60] a) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* 96 (1996) 115. b) I. Ryu, N. Sonoda, D. P. Curran, *Chem. Rev.* 96 (1996) 177.

De esta manera, llevar a cabo este tipo de procesos ha tenido gran auge ya que son procesos ecológicos y económicamente favorables. Así, recientemente se han preparado nanopartículas de paladio en LI, [BMIM][PF₆] y [EMIM][MeO(H)PO₂] y se emplearon como catalizadores en reacciones secuenciales Heck/Hidrogenación obteniendo conversiones altas. Con [BMIM][PF₆] se obtuvo un 100% de conversión en Heck pero no se pudo llevar a cabo la reacción de hidrogenación por la formación de especies moleculares. Con [EMIM][MeO(H)PO₂], en la reacción de Heck se obtiene un 100% de conversión sin formación de carbenos, llevándose a cabo la reacción siguiente de hidrogenación con un 70% de conversión^{21a}. Este tipo de reacciones secuenciales Heck/Hidrogenación para obtener fenilbutenonas, tiene importancia industrial porque este tipo de compuestos pueden ser empleados como fragancias, por ejemplo el 4-(*p*-metoxifenil)buten-2-ona y 4-(*p*-hidroxifenil)buten-2-ona son productos perfumados con fragancia a frambuesa, y se pueden obtener por un proceso secuencial con una reacción de Heck entre iodobenceno y metilvinilcetona, seguida de una reacción de hidrogenación⁶¹. En el esquema 1.4 se muestra el proceso secuencial Heck/Hidrogenación partiendo de un ioduro de arilo y metilvinilcetona.



Esquema 1.4. Proceso secuencial Heck/Hidrogenación.

[61] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M. Mifsud, *Adv. Synth. Catal.* 349 (2007) 1949.

2. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS

Cuando se trabaja con procesos catalíticos, el principal reto es tener procesos eficientes por medio del uso de catalizadores altamente activos y selectivos, que permitan la fácil separación de los productos del catalizador. La catálisis homogénea combina una alta economía atómica con altas actividades y selectividades en condiciones suaves de reacción para una gran variedad de transformaciones químicas¹. Sin embargo, llevar a cabo la separación de los productos es difícil, caso contrario cuando se emplea un catalizador heterogéneo que, aunque usa condiciones de reacción severas y que las actividades y selectividades son bajas, la separación de los productos es fácil. Por lo tanto, es necesario buscar alternativas que combinen las características favorables tanto de la catálisis homogénea (actividad, selectividad) como de la heterogénea (separación, reciclaje).

Una alternativa eficaz que proporciona una solución a esta problemática, es el empleo de nanopartículas metálicas en líquidos iónicos como sistemas catalíticos, capaces de transformar sustratos con actividades y selectividades altas y, que además faciliten la separación de los productos del medio de reacción, lo que conduce a la probabilidad del reciclaje del catalizador. Así, se ofrece un proceso más atractivo minimizando el impacto ambiental debido a la fácil separación de los productos y del catalizador, proporcionando un ahorro económico mediante al reuso del catalizador. El uso de nanopartículas metálicas en reacciones secuenciales lleva a procesos sustentables, debido a que se reducen el número de pasos lo que evita la separación y purificación de intermediarios². Por ejemplo, la obtención de fragancias como la 4-(*p*-metoxifenil)butan-2-ona con perfume a

[¹] B. Cornils, W.A. Herrmann, en "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Eds., Wiley-VCH: Weinheim, (2001) Cap. 1, Pág. 1

[²] M. Gruber, S. Chouzier, K. Koehler, L. Djakovitch, *Appl. Catal. A: General* 265(2004) 161

frambuesa³ se pueden preparar por una reacción de Heck seguida de una hidrogenación. Esta síntesis se puede llevar a cabo en un proceso secuencial usando el mismo catalizador. Por lo que realizar reacciones secuenciales Heck/Hidrogenación de haluros de arilo y metilvinilcetona puede conducir a obtener productos con un valor agregado y de importancia industrial.

Para tener NPs eficientes como catalizadores se debe tener un control en su forma, tamaño y dispersión. Para esto se pueden adicionar ligantes en el momento de la preparación, los cuales actúan como estabilizantes de las NPs. Las NPs metálicas se han estabilizado con una gran variedad de ligantes tales como aminas, fosfinas, alcoholes, tioles, tioéteres, entre otros, de tal manera que para este trabajo se decidió sintetizar ligantes tioéter-fosfina con el objetivo de estudiar el efecto de la heterobidentación de los ligantes en la estabilización de nanopartículas metálicas de paladio(0). Además, con el fin de correlacionar el efecto de la naturaleza de cada ligante respecto a la forma, tamaño y dispersión de las NPs, estos se prepararon con diferentes sustituyentes en el átomo de azufre (figura 2.1). L₃ es un ligante nuevo, el resto de los ligantes ya han sido preparados previamente en nuestro grupo de investigación⁴.

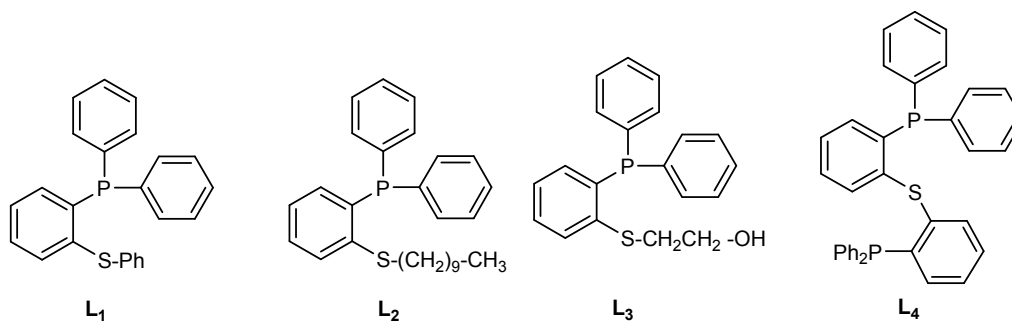


Figura 2.1. Ligantes (P-S) como estabilizantes de NPs de paladio.

^[3] M.J. Climent, A. Corma, S. Ibarra, M. Mifsud, *Adv. Synth. Catal* 349 (2007) 1949.

^[4] a) P.B. González-Aguirre, *Nuevos ligantes tioéterfosfina para catálisis bifásica en medio fluorado*, Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, UNAM (2003), b) ^[4] I. Tello-López, *Nuevas difosfinas hemilábiles para la hidrocarboxilación selectiva de alilarenos*, Trabajo de investigación Máster. Universitat Autònoma de Barcelona (2006).

La formación de las nanopartículas se propone por descomposición de un precursor organometálico (Fig. 2.2), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, bajo atmósfera de hidrógeno (3 bar) y en presencia de L, con una relación Pd/L de 1:0.2, en dos medios de reacción: a) disolvente orgánico (THF) y b) líquido iónico $[\text{EMIM}][\text{MeO}(\text{H})\text{PO}_2]$ (Fig. 2.3).

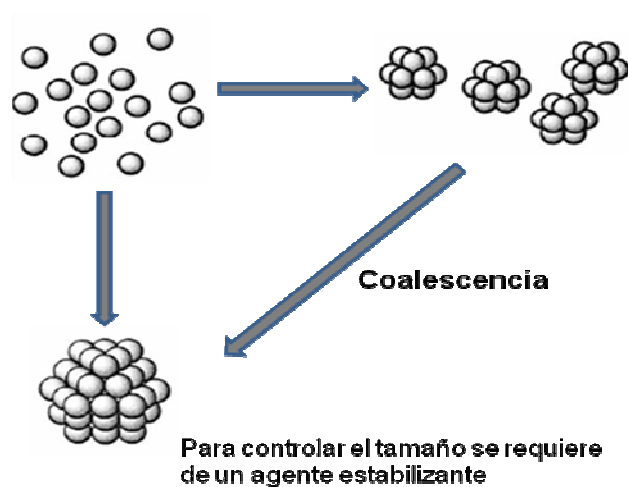


Figura 2.2. Método general del método para la preparación de NPs⁵.

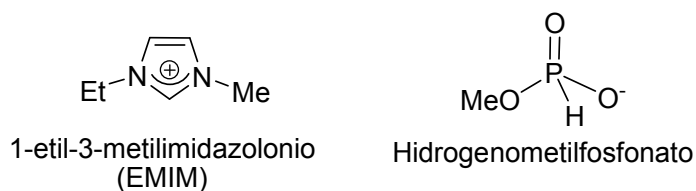


Figura 2.3. Líquido iónico $[\text{EMIM}][\text{MeO}(\text{H})\text{PO}_2]$.

El líquido iónico $[\text{EMIM}][\text{MeO}(\text{H})\text{PO}_2]$ actúa como medio de reacción para las reacciones catalíticas, como estabilizante adicional de las PdNPs y como base en las reacciones de Heck.

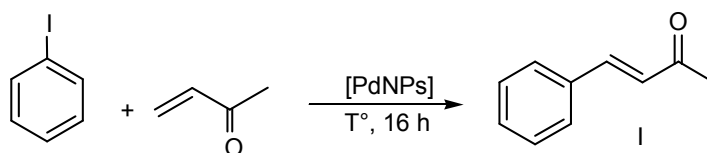
La caracterización de las NPs de paladio se realizará por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia infrarroja. Por TEM se puede

⁵ K. Philippot, B. Chaudret, *C.R. Chimie* 6 (2003) 1019.

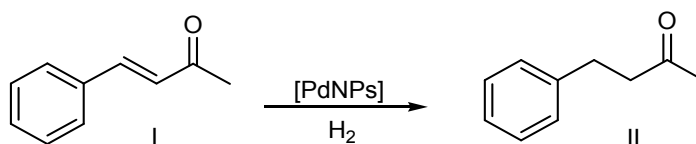
observar la tendencia de la forma, tamaño y dispersión de las partículas y por IR se investigará si el ligante (P-S) se encuentra presente en las NPs. Las NPs preparadas en LI se caracterizarán por TEM y las preparadas en THF por IR y TEM. Se utiliza espectroscopia infrarroja para las NPs en THF porque se obtienen en estado sólido mientras que las NPs preparadas en LI están en disolución.

Para emplear las nanopartículas preparadas como catalizadores en procesos secuenciales (Heck/Hidrogenación), es necesario primero evaluarlas en cada reacción por separado, de tal manera que se puedan optimizar las condiciones de reacción para cada una de estas.

Los sustratos en la reacción de Heck son el iodobenceno y la metilvinilcetona para obtener una fenilbutenona (I), la cual tiene interés en medicina⁶. Posteriormente, se llevará a cabo la hidrogenación de I para obtener su correspondiente compuesto hidrogenado II (esquemas 2.1 y 2.2).



Esquema 2.1. Reacción de acoplamiento de Heck catalizada por NPs de paladio.



Esquema 2.2. Reacción de hidrogenación catalizada por NPs de paladio.

^[6] S. Ducki, J. A. Hadfield, L. A. Hepworth, N. J. Lawrence, C. Y. Liu, A. T. McGrown., *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 7 (1997) 3091.

Teniendo en cuenta lo anterior, se plantean los siguientes objetivos para este trabajo.

Objetivo general

Preparar nuevas nanopartículas de paladio(0) estabilizadas por ligantes tioéter-fosfina en el líquido iónico [EMIM][MeO(H)PO₂], para su posterior aplicación como sistemas catalíticos en reacciones secuenciales (Heck/Hidrogenación).

Objetivos específicos

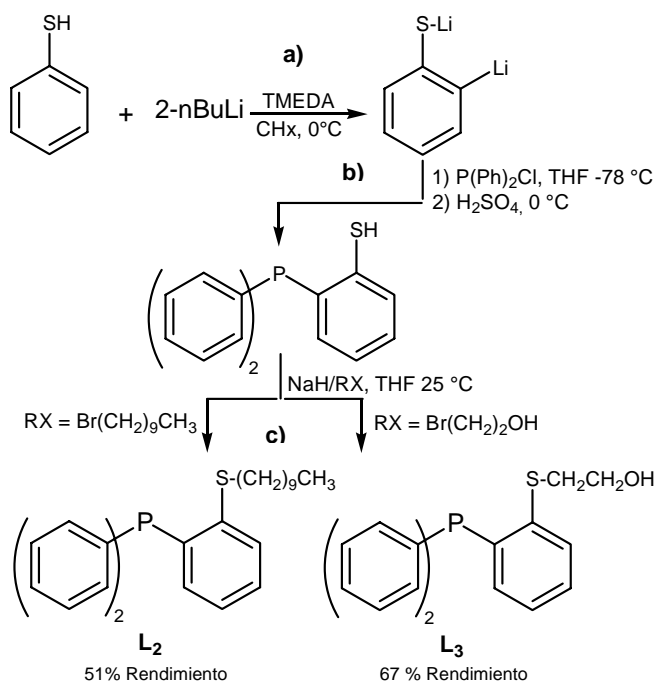
- Sintetizar y caracterizar ligantes tioéter-fosfina del tipo *o*-RSC₆H₄PPh₂, donde SR es un grupo funcionalizado en la posición *orto*, para usarlos como estabilizantes de nuevas nanopartículas de paladio(0).
- Preparar y caracterizar nuevas nanopartículas de paladio(0) estabilizadas con ligantes tioéter-fosfina en el líquido iónico [EMIM][MeO(H)PO₂].
- Evaluación catalítica preliminar de las nanopartículas de paladio(0) estabilizadas con ligantes tioéter-fosfina en LI, como sistemas catalíticos en reacciones de acoplamiento de Heck y en reacciones de Hidrogenación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran y discuten los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de nuevas nanopartículas de paladio estabilizadas con ligantes tioéter-fosfina. Adicionalmente, se presentan evaluaciones preliminares de las nanopartículas preparadas en reacciones catalíticas de acoplamiento de Heck y reacciones de hidrogenación.

3.1 Ligantes tioéter-fosfina L_2 y L_3

Estos dos ligantes se prepararon de acuerdo al siguiente esquema general de reacción (esquema 3.1).



Esquema 3.1. Ruta de síntesis de ligantes (P-S).

Los pasos a) y b) están descritos en la literatura¹ y el paso c) es la ruta propuesta por nuestro grupo de investigación para obtener diferentes ligantes tioéter-fosfina².

En el paso a) se usa como disolvente ciclohexano porque es apolar y no reactivo, favoreciendo la coordinación de los cationes de litio y formando el complejo dilitiado³ (Fig. 3.1), que procede vía un estado de transición tetracéntrico.

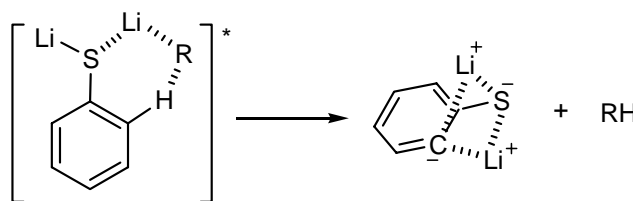
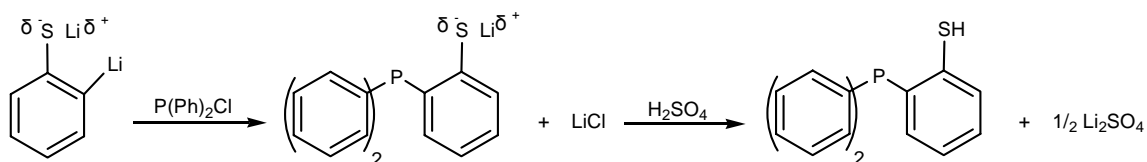


Figura 3.1. Estado de transición complejo dilitiado.

En el paso b) se observa la sustitución de litio por el fósforo al adicionar clorodifenilfosfina, siendo la fuerza directriz de la reacción la formación de cloruro de litio. Para obtener el tiofosfina y la sal correspondiente se acidifica con H₂SO₄.



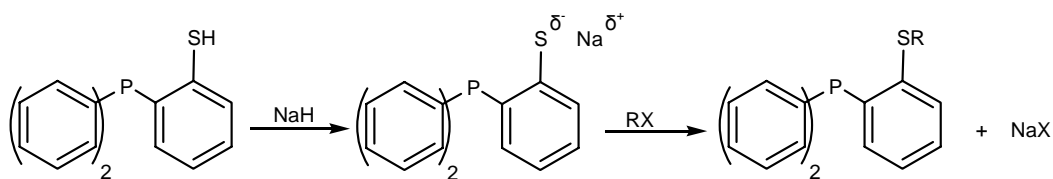
Esquema 3.2. Acidificación del tiolato para obtener el tiofosfina.

El paso c) el hidruro de sodio se usa para desprotonar al grupo –SH de la tiofosfina, se forma el tiofenolato, que reacciona con el haluro de alquilo correspondiente y así obtener al compuesto tioéter-fosfina L₂ y L₃.

[1] E. Block, G. Ofori-Okai, J. Zubieta *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2327

[2] P.B. González-Aguirre, *Nuevos ligantes tioéterfosfina para catálisis bifásica en medio fluorado*, Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, UNAM (2003).

[3] D. Figuly, K. Loop, and J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 654.

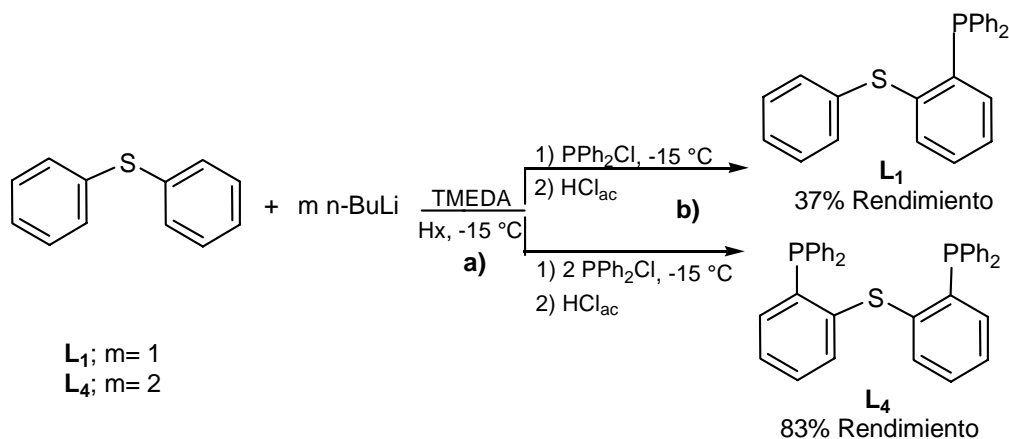


Esquema 3.3. Obtención ligantes tioéter-fosfina.

El ligante L_2 se obtiene como un aceite blanco mientras que L_3 se obtiene como un sólido blanco. Los compuestos se purificaron por cromatografía en columna; para L_2 se empleó como eluyente Hx/AcOEt (15:1) y para L_3 Hx/AcOEt (4:1), los rendimientos obtenidos fueron de alrededor del 60%.

3.2 Ligantes tioéter-fosfina L_1 y L_4

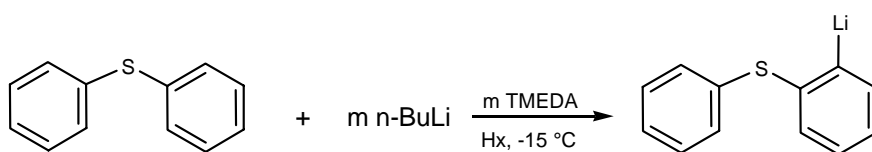
Estos ligantes fueron sintetizados tal como lo indica la literatura⁴ y como se muestra en el esquema 3.4.

Esquema 3.4. Ruta de síntesis de L_1 y L_4 .

En el paso a) la TMEDA forma un complejo con el litio de tal manera que el grupo butilo queda libre para extraer el hidrógeno de la posición *orto* al átomo de azufre, permitiendo la sustitución electrofílica por parte del átomo de litio. Ésta sustitución

[4] I. Tello-López, *Nuevas difosfinas hemilábiles para la hidrocarboxilación selectiva de alilarenos*, Trabajo de investigación Máster. Universitat Autònoma de Barcelona (2006).

electrófilica se puede dar en las dos posiciones *orto* al azufre del difenilo, dependiendo de la relación molar entre éste y el n-BuLi, la cual es de 1:1 para L₁ y de 1:2 para L₄. Al preparar L₁ se puede tener como subproducto el compuesto dilitiado ya que no se está protegiendo una posición *orto* y las dos están disponibles para la litiación, esto explica el bajo rendimiento de este ligante. Aquí también se usa un disolvente apolar y no reactivo para favorecer la coordinación de los cationes de litio, siendo el hexano, esquema 3.5.



Esquema 3.5. Sustitución electrofílica del átomo de litio.

En el paso b) al adicionarse clorodifenilfosfina, se sustituye el átomo de litio por la difenilfosfina, siendo la fuerza directriz de la reacción, la formación del cloruro de litio tal como en la síntesis del tiolfosfina. Para obtener el ligante tioéter-fosfina y la sal correspondiente se acidifica con HCl.

Los dos ligantes se obtuvieron como sólidos, el L₁ blanco y el L₄ ligeramente amarillo. En ambos casos se purificó por cromatografía en columna, para L₁ se empleó como eluyente una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hx}$ (1:2) y para L₄, CH_2Cl_2 .

3.3 Espectroscopia Infrarrojo

Los ligantes sintetizados tienen la misma estructura PSR, donde cambia en cada caso el sustituyente R, por lo que en espectroscopia de infrarrojo presentan vibraciones comunes entre ellos. Los espectros de infrarrojo se muestran a continuación (figuras 3.2 y 3.3), observándose las bandas características de los

anillos aromáticos de la estructura general de los ligantes tanto de estiramiento como de deformación.

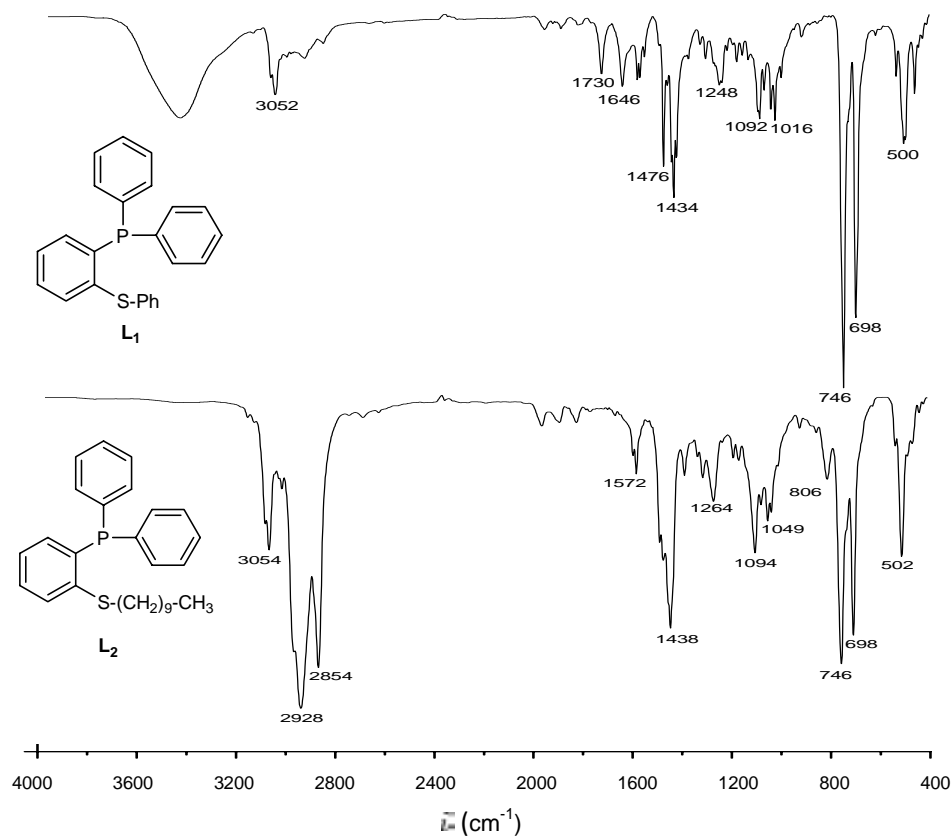


Figura 3.2. Espectros de infrarrojo de los ligantes L₁ y L₂.

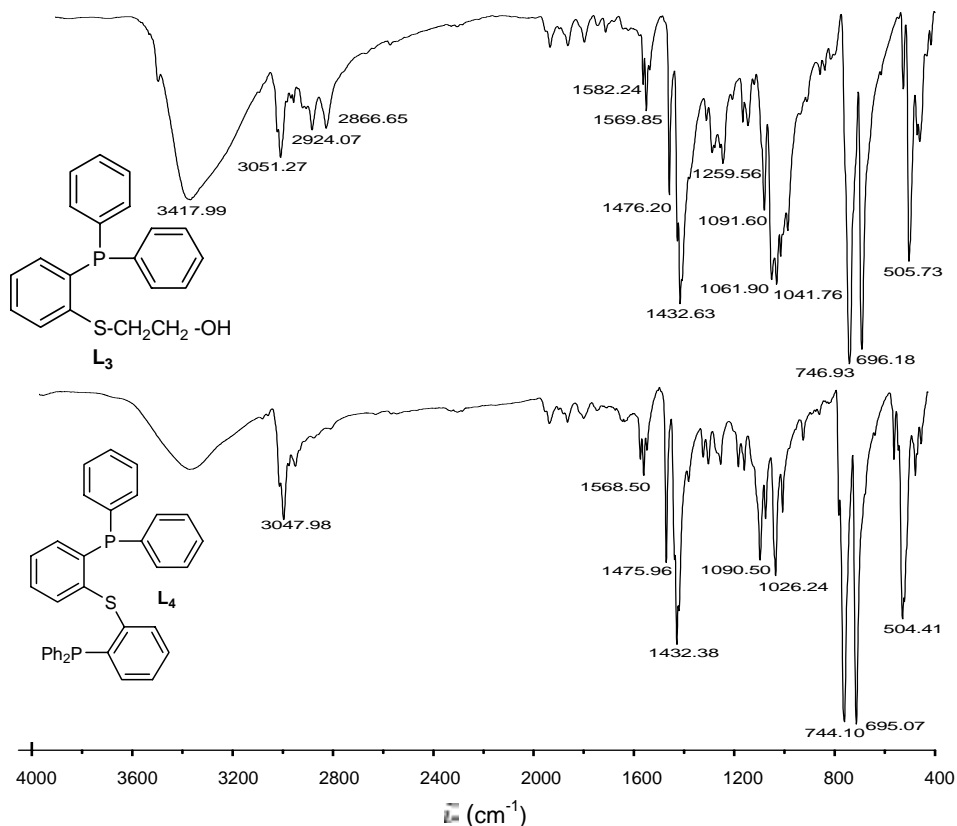


Figura 3.3. Espectros de infrarrojo de los ligantes L₃ y L₄.

Región 3500-1400 cm⁻¹

La banda presente alrededor de 3050 cm⁻¹ en cada uno de los ligantes, se asigna a la vibración de estiramiento del enlace C-H de los anillos aromáticos. Entre 1580 y 1430 cm⁻¹ se observan tres bandas intensas las cuales son asignadas a las vibraciones de los enlaces C=C de los anillos aromáticos. Para los ligantes L₂ y L₃ que tienen grupos metilenos se pueden apreciar las bandas correspondientes a la vibración de estiramiento asimétrica (ν_{as} ~2926 cm⁻¹) y simétrica de estos grupos (ν_s ~2853 cm⁻¹). Para el ligante L₃ se observa una banda ancha a 3417 cm⁻¹ de estiramiento, correspondiente al enlace O-H presente en el ligante. Para los ligantes L₁ y L₄ también se presenta una banda cercana de 3400 cm⁻¹, que corresponde al enlace O-H de moléculas de agua del KBr con que se preparó la

pastilla, ya que éste es muy higroscópico y muchas veces no es fácil eliminar el agua.

Región 1300-900

Entre 1250 y 950 cm^{-1} aparecen las bandas del balanceo en el plano para el enlace C-H de los anillos aromáticos. Estas bandas son de baja intensidad y se observan en los cuatro ligantes. Para L_3 cerca de 1075-1000 cm^{-1} aparece dos bandas las cuales son correspondientes a la vibración de estiramiento del enlace C-O.

Región 800-400 cm^{-1}

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

Alrededor de 500 cm^{-1} aparece una banda intensa que corresponde a la vibración de estiramiento del enlace P-C que está presente en todos los ligantes.

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

En la tabla 3.1 se resume las asignaciones de las bandas de los espectros de IR para los ligantes PSR.

Tabla 3.1. Bandas de absorción en el IR de los ligantes tioéter-fosfina.

Ligantes	Bandas IR (cm ⁻¹)									
	ν_{OH}	ν_{C-H} aro	$\nu_{as C-H}$ alif.	$\nu_s C-H$ alif.	$\nu_{C=C}$ aro, δ_{C-H}	δ^{ip}_{C-Haro}	ν_{C-O}	$\delta^{oop}_{C-H aro}$	$\delta^{oop}_{C=C aro}$	ν_{P-C}
L ₁		3052			1580, 1476, 1434	1248, 1092		746	698	500
L ₂		3054	2928	2854	1572, 1438	1264, 1094		746	698	502
L ₃	3417	3051	2924	2866	1569, 1476, 1432	1260, 1091	1061, 1041	746	696	505
L ₄		3047			1568, 1475, 1432	1260, 1090		744	695	504

3.4 Espectrometría de masas

Para el ligante L₁ (Anexo A3), la técnica que se usó fue la de impacto electrónico (IE) observándose el ión molecular [M] correspondiente al peso molecular del ligante. De igual manera también se encuentra la señal propia al fragmento de construcción del ligante con pérdida del grupo fenilo unido al átomo de azufre. La fragmentación subsecuente es la misma que para el tiofosfina.

Para los ligantes L₂, L₃ y L₄ se utilizó la técnica FAB⁺ (Anexo A5, A6 y A8), observándose para cada uno de ellos las especies protonadas [M+1], correspondiendo a la masa molecular más un hidrógeno. En cada caso se presenta la señal asignada al fragmento de construcción del ligante (C₁₈H₁₄PS, 293 m/z), lo que indica que el grupo R unido al átomo de azufre se pierde. De ahí en adelante, las fragmentaciones entre ellos son iguales, pues presentan el mismo patrón, de hecho es comparable al patrón de fragmentación del tiofosfina. En la figura 3.4 se muestra el espectro de masas del tiofosfina y en la figura 3.5 el esquema de fragmentación propuesto.

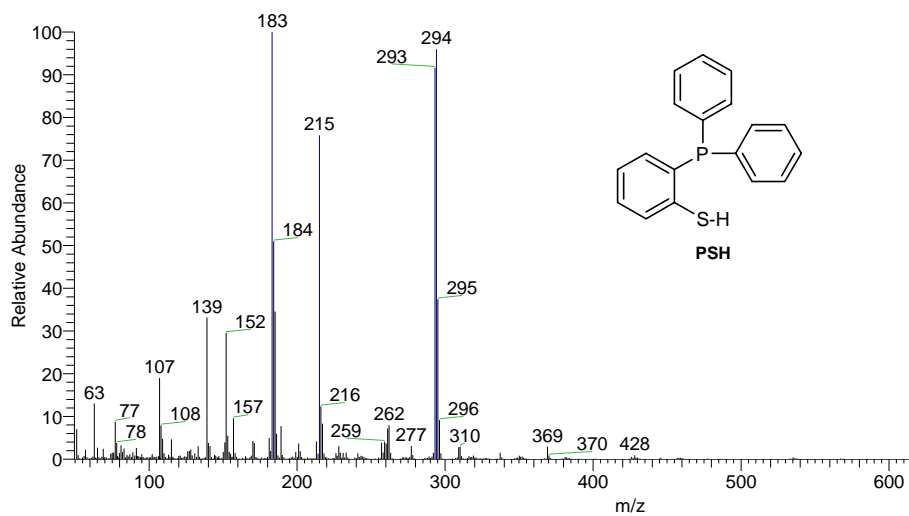


Figura 3.4. Espectro de masa de PSH IE/ID baja resolución.

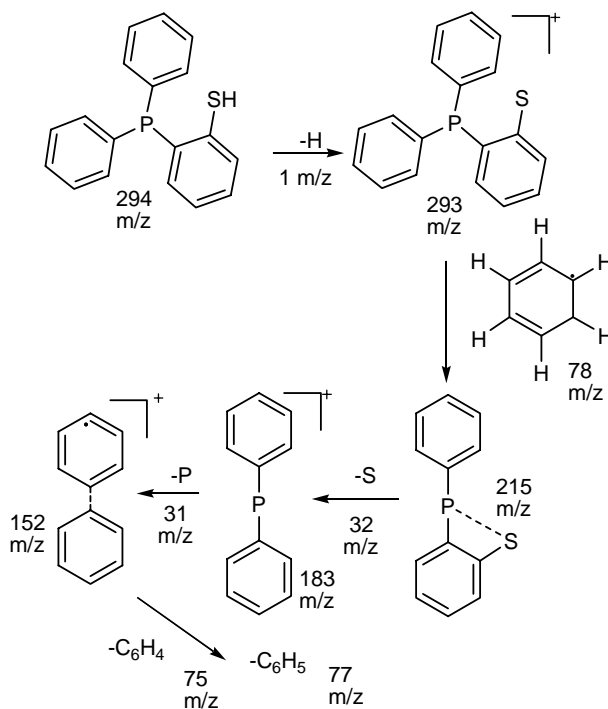


Figura 3.5. Fragmentación del tiolfosfina PSH.

En la tabla 3.2 se resume las fragmentaciones principales observadas para los ligantes L₁, L₂, L₃ y L₄.

Tabla 3.2. Principales fragmentos observados en FAB⁺ y IE baja resolución para los ligantes L₁, L₂, L₃ y L₄.

L ₁		L ₂		L ₃		L ₄	
Fragmento	m/z	Fragmento	m/z	Fragmento	m/z	Fragmento	m/z
C ₂₄ H ₁₉ PS	370	C ₂₈ H ₃₆ PS [M+1]	435	C ₂₀ H ₂₀ OPS [M+1]	339	C ₃₆ H ₂₉ P ₂ S [M+1]	555
C ₁₈ H ₁₄ PS	293	C ₁₈ H ₁₄ PS	293	C ₁₈ H ₁₄ PS	294	C ₂₄ H ₁₉ PS	370
C ₁₂ H ₈ PS	215	C ₁₂ H ₈ PS	215	C ₁₂ H ₈ PS	215	C ₁₈ H ₁₄ PS	293
C ₁₂ H ₈ P	183	C ₁₂ H ₈ P	183	C ₁₂ H ₈ P	183	C ₁₂ H ₈ PS	215
						C ₁₂ H ₈ P	183

Con el análisis de espectrometría de masas de alta resolución se puede verificar la estructura de cada ligante por medio de las fragmentaciones que pueden presentar. En la tabla 3.3 se resume las relaciones atómicas presentes en cada molécula.

Tabla 3.3. Relaciones atómicas de los ligantes (P-S): espectrometría de masas alta resolución IE/ID y FAB.

Ligante	m/z (determinado/calculado ^a)	Error (ppm)	Composición
L ₁	370.0940 [M]/ 370.09 [M]	0.91	C ₂₄ H ₁₉ PS
L ₂	435.2270 [M+1]/ 434.22 [M]	2.32	C ₂₈ H ₃₆ PS
L ₃	339.0967 [M+1]/ 338.09 [M]	-2.37	C ₂₀ H ₂₀ OPS
L ₄	555.1460 [M+1]/ 554.14 [M]	3.83	C ₃₆ H ₂₉ P ₂ S

^a m/z calculado se determinó con el programa ChemDraw Ultra.

3.5 Resonancia magnética nuclear

Para todos los ligantes sintetizados se obtuvieron los espectros de RMN de ^1H y ^{31}P . A continuación se muestran los resultados de cada uno de ellos analizando primero la parte aromática de los ligantes y por último, el grupo sustituyente que tiene el átomo de azufre en cada caso.

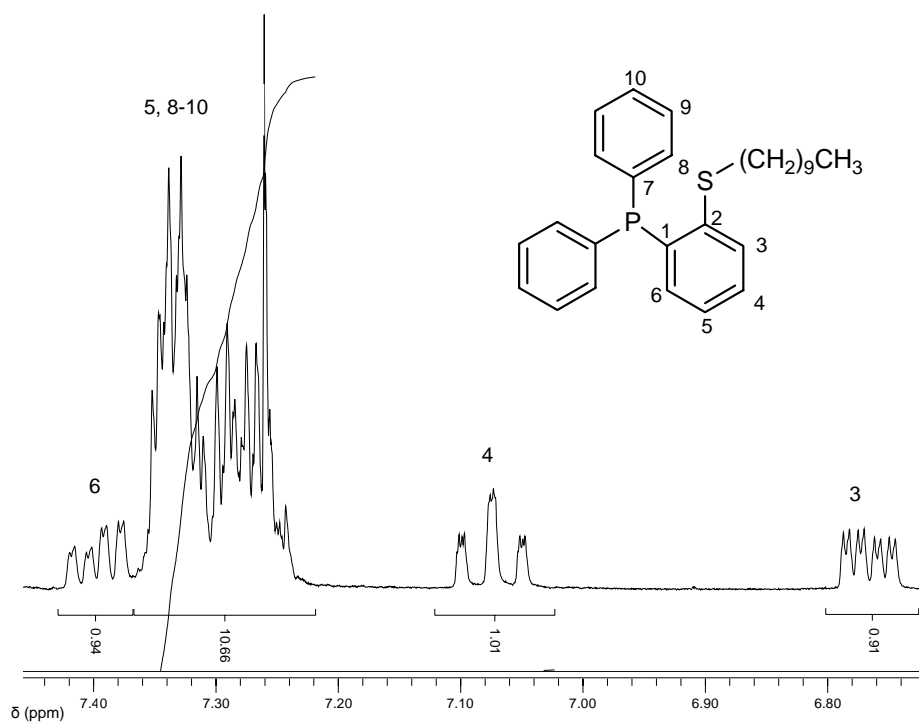
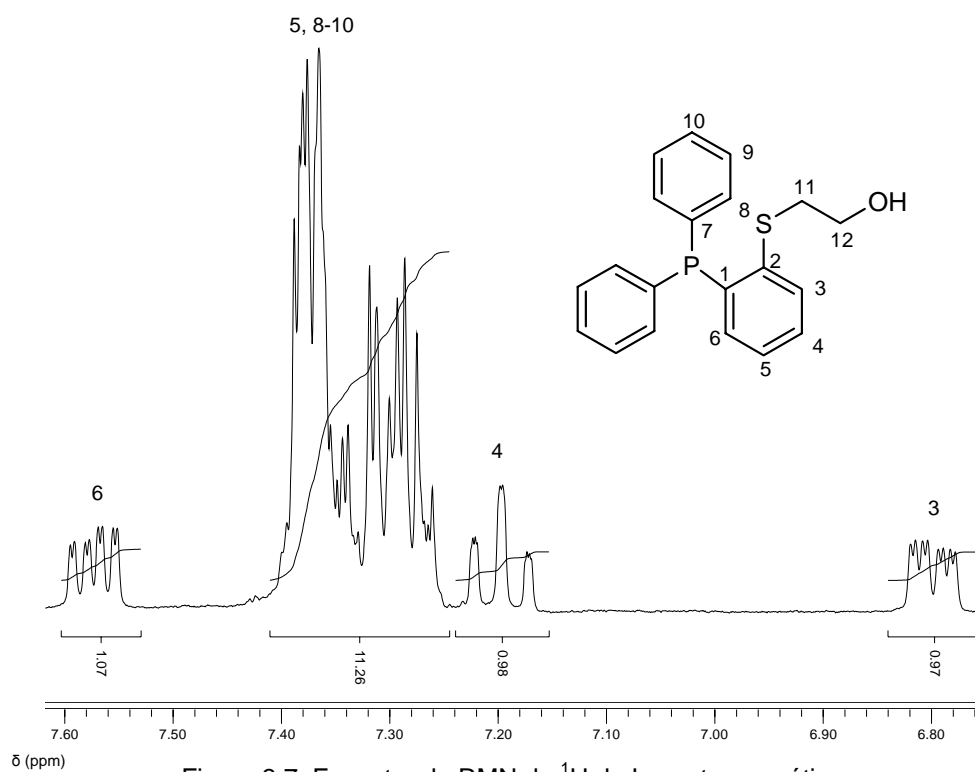
3.5.1 Resonancia magnética nuclear de hidrógeno

- Ligantes L_2 y L_3

Los ligantes L_2 y L_3 contienen un grupo alifático en el átomo de azufre y los anillos aromáticos de la fosfina. Se analizan por separado: aromática y alifática.

Parte aromática

Como se ha comentado, todos los ligantes tienen la misma estructura base que los constituye, la cual presenta tres anillos aromáticos donde el anillo disustituido no es equivalente a los anillos monosustituidos. A continuación se muestra en las figuras 3.6 y 3.7 los espectros de hidrógeno de L_2 y L_3 respectivamente, junto con la asignación de los átomos de hidrógenos para cada molécula.

Figura 3.6. Espectro de RMN de ^1H de L_2 parte aromática.Figura 3.7. Espectro de RMN de ^1H de L_3 parte aromática.

Tal como resume la tabla 3.4, los dos ligantes presentan el mismo patrón magnético². Para los anillos monosustituídos, los átomos de hidrógeno 8-10 se encuentran en 7.3 ppm aproximadamente, al igual que H₅ el cual teóricamente debería presentarse como un tdd pero su señal se encuentra traslapada por la de estos átomos de hidrógeno. Los átomos de hidrógeno 3, 4 y 6 del anillo disustituído se encuentran alrededor de 6.7, 7.1 y 7.5 ppm respectivamente y su asignación se hizo de acuerdo a sus constantes de acoplamiento, siendo consistente con la simulación de la zona aromática para cada ligantes (Anexo A10).

Tabla 3.4. Asignación RMN ¹H parte aromática para los ligantes L₂ y L₃.

L ₂							
Asignación	δ (ppm)	Multiplicidad	ⁿ J _{H-H(P)} (Hz)				
			H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	P
3	6.769	ddd		7.8	1.4		3.5
4	7.075	tdd			7.8	1.3	0.9
5, 8-10	7.299	m					
6	7.393	ddd			7.8		4.1
L ₃							
Asignación	δ (ppm)	Multiplicidad	ⁿ J _{H-H(P)} (Hz)				
			H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	P
3	6.785	ddd		7.8	1.3		3.4
4	7.183	tdd			7.8	1.2	0.3
5, 8-10	7.304	m					
6	7.569	ddd			7.8		4.2

Parte alifática

El ligante L₂ presenta cuatro señales diferentes que corresponden a la cadena alifática. En la figura 3.8 se muestra el espectro de RMN ¹H y, la asignación de los átomos de hidrógeno para este ligante.

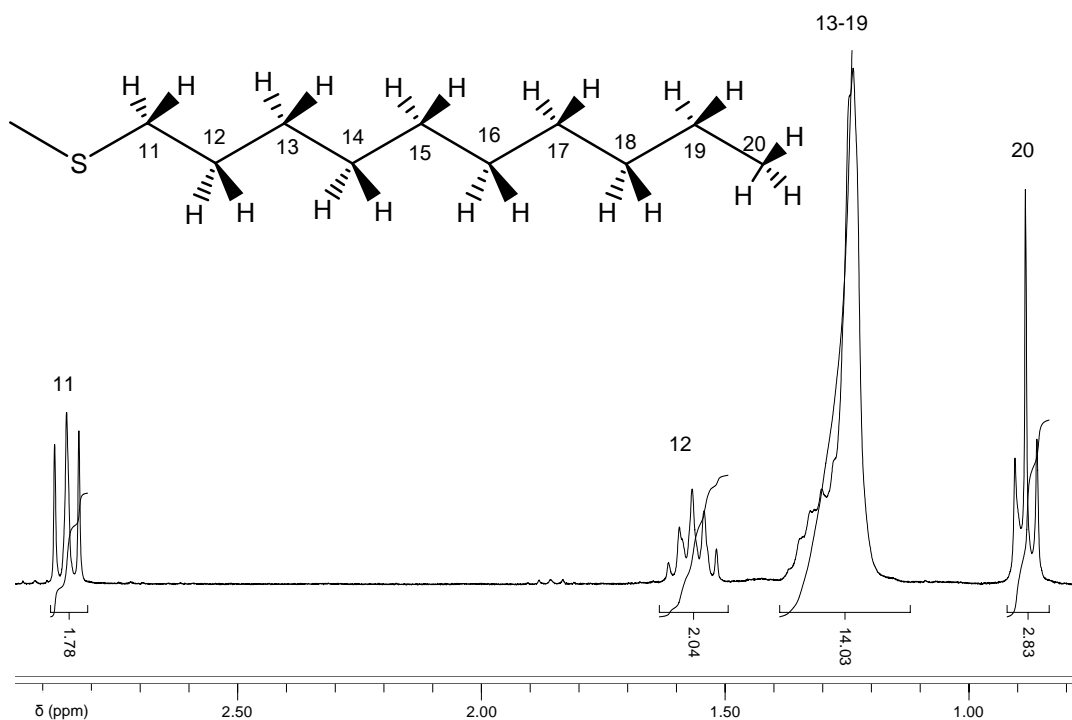


Figura 3.8. Espectro de RMN de ^1H de L_2 parte alifática.

Se observa un triplete en 0.88 ppm con una constante de acoplamiento de $^3J_{\text{H-H}}$ de 7.1 Hz, que integra para tres átomos de hidrógeno y que se asigna para H_{20} . Posteriormente, se observa un multiplete en 1.234 ppm que integra para 14 átomos de hidrógeno que se asigna a $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2-$ directamente enlazado al CH_3 . La señal que aparece en 1.575 ppm se asigna para H_{12} e integra para dos átomos de hidrógeno. En 2.858 ppm se observa un multiplete que integra para 2 átomos de hidrógeno y corresponde a los átomos de hidrógeno del metileno vecino al azufre (H_{11}).

Para el ligante L_3 (figura 3.9), se observan dos señales correspondientes a los átomos de hidrógeno H_{11} y H_{12} cuyo patrón magnético corresponde a un sistema $\text{AA}'\text{BB}'$. En 3.023 ppm está un multiplete que integra para dos átomos de hidrógeno asignados para H_{11} unido al OH. La señal en 3.691 ppm integra para dos átomos de hidrógeno que corresponden a H_{12} , siendo estos vecinos al átomo

azufre. El átomo de hidrógeno del OH no se observa ya que está en intercambio rápido con el disolvente.

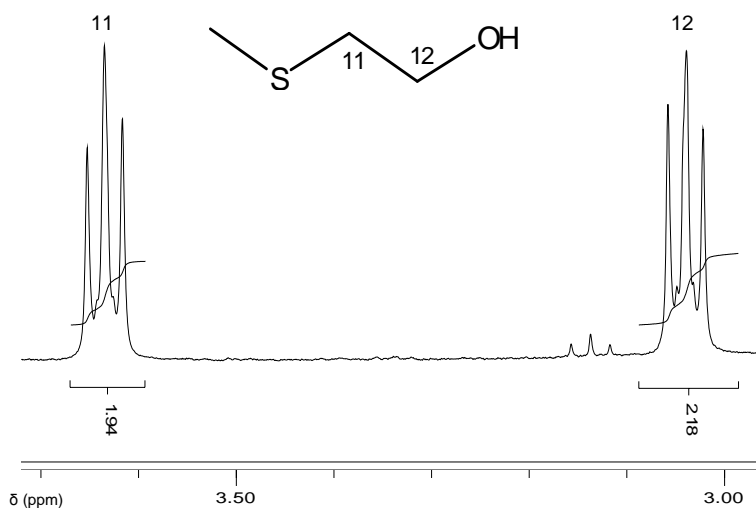


Figura 3.9. Espectro de RMN de ^1H de L_3 parte alifática.

En la tabla 3.5 se resumen las señales que presenta la cadena alifática de cada ligante.

Tabla 3.5. Asignación cadena alifática de los ligantes L_2 y L_3 .

Asignación	L_2	L_3
	δ (ppm)	δ (ppm)
11	2.858 m	3.023 m (AA')
12	1.575 q	3.619 t (BB')
13-19	1.234 m	-
20	0.88 t	-

- Ligantes L_1 y L_4

Estos dos ligantes solo tienen anillos aromáticos en su estructura, por lo que se observan señales para sus átomos de hidrógeno en la región de 6.8 ppm y 7.25 ppm. Cabe indicar, que las señales de los átomos de hidrógeno del sustituyente en el azufre de los ligantes, se traslapan, en parte, con las señales de los anillos aromáticos monosustituidos de la fosfina.

En la figura 3.10 se muestra el espectro de RMN de ^1H para L_1 con su respectiva asignación. Las señales de los átomos de hidrógeno 5 y 6 están traslapadas con las señales de los anillos monosustituidos, éstos se encuentran en 7.29 ppm integrando para 17 átomos de hidrógeno. En 6.840 ppm aparece un dddd asignado al átomo de hidrógeno 3, el cual se acopla con los átomos de hidrógeno 4, 5 y 6 y de fósforo. La señal que aparece en 7.143 ppm es un multiplete que se asigna para H_4 .

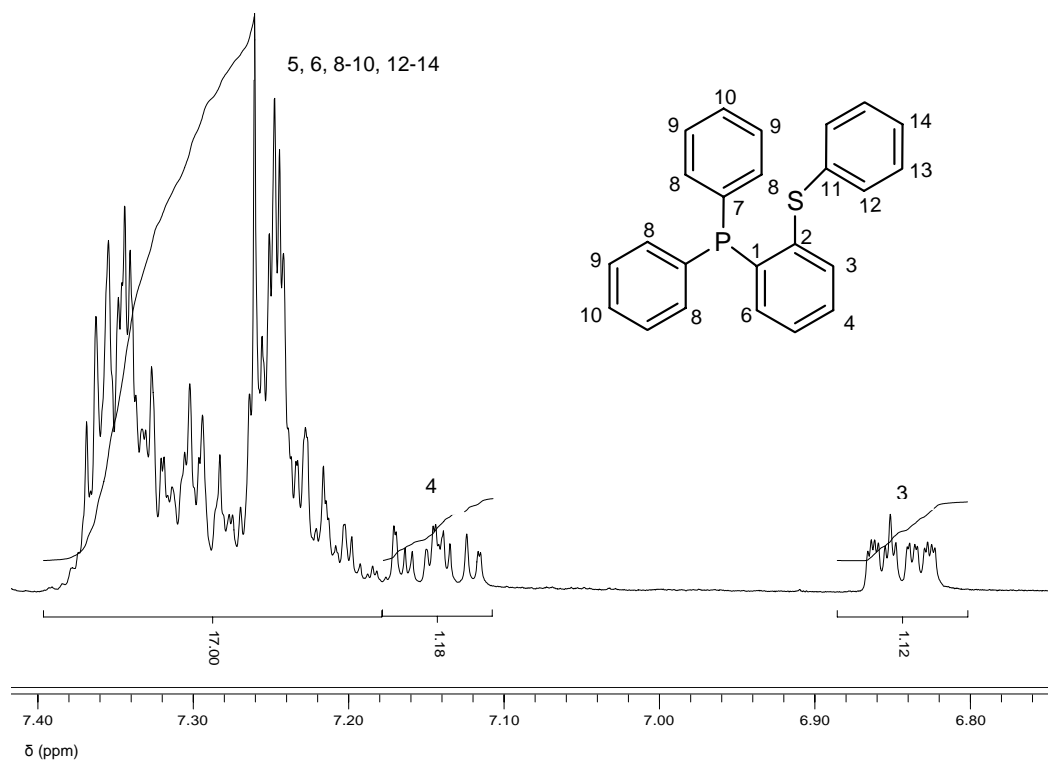


Figura 3.10. Espectro de RMN de ^1H de L_1 .

El espectro de RMN de ^1H de L_4 con su asignación se presenta en la figura 3.11. Este ligante tiene 28 átomos de hidrógeno en total, el multiplete a 7.228 ppm integra para 26 átomos de hidrógeno y existe un traslape de las señales de los átomos de hidrógeno 4, 5 y 6 de los anillos disustituídos. El multiplete en 6.837 ppm corresponde al átomo de hidrógeno 3.

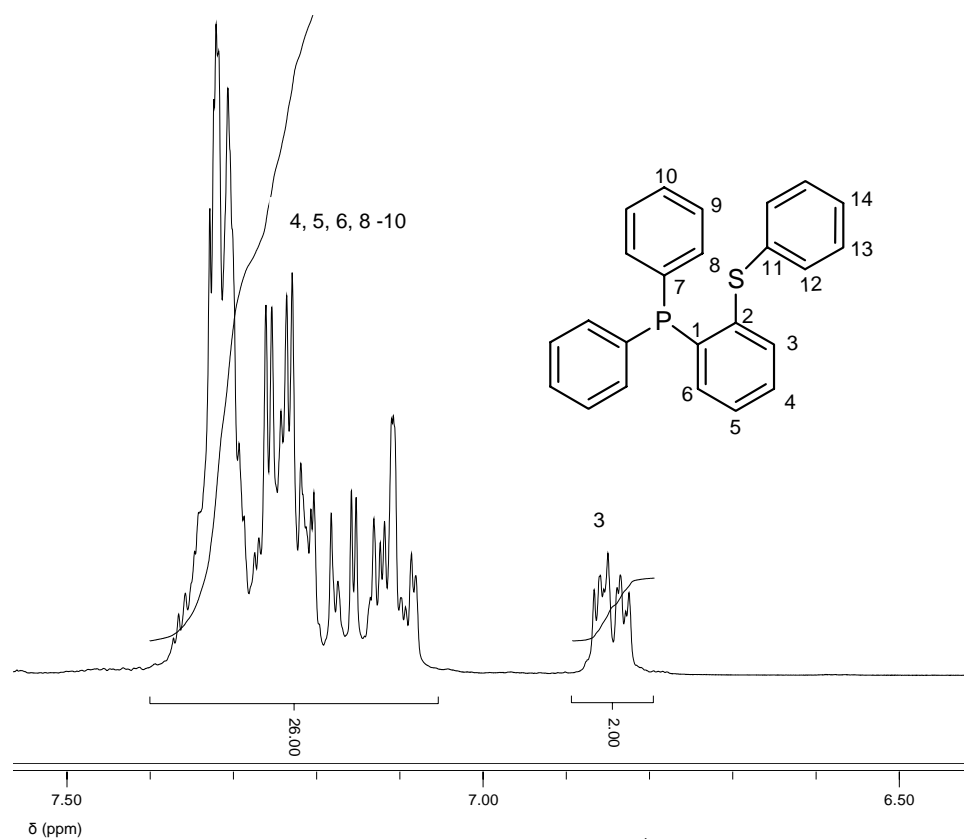


Figura 3.11. Espectro de RMN de ^1H de L_4 .

La tabla 3.6 resume los desplazamientos químicos para los ligantes L_1 y L_4 , con sus correspondientes asignaciones y constantes de acoplamiento.

Tabla 3.6. Asignación de los desplazamientos químicos para los ligantes L₁ y L₄.

L ₁							
Asignación	δ (ppm)	Multiplicidad	ⁿ J _{H-H(P)} (Hz)				
			H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	P
3	6.840	dddd		7.6	1.4	0.6	3.4
4	7.075	m					
5,6, 8-10	7.299	m					
L ₄							
Asignación		δ (ppm)	Multiplicidad				
3		6.785	m				
4, 5, 6, 8-10		7.228	m				

La asignación de H₃ para L₁ se confirma porque las constantes de acoplamiento son consistentes y, concuerda con la simulación de la zona aromática para este ligante (Anexo A9).

3.5.2 Resonancia magnética nuclear de fósforo

Los espectros de resonancia magnética nuclear de fósforo (Anexo A4, A6, A7, A9) de los cuatro ligantes exhiben para cada uno, un singulete, con desplazamiento químico muy similar al del tiolfosfina.

A continuación se presentan los espectros de RMN de ³¹P para los cuatro ligantes, figura 3.12.

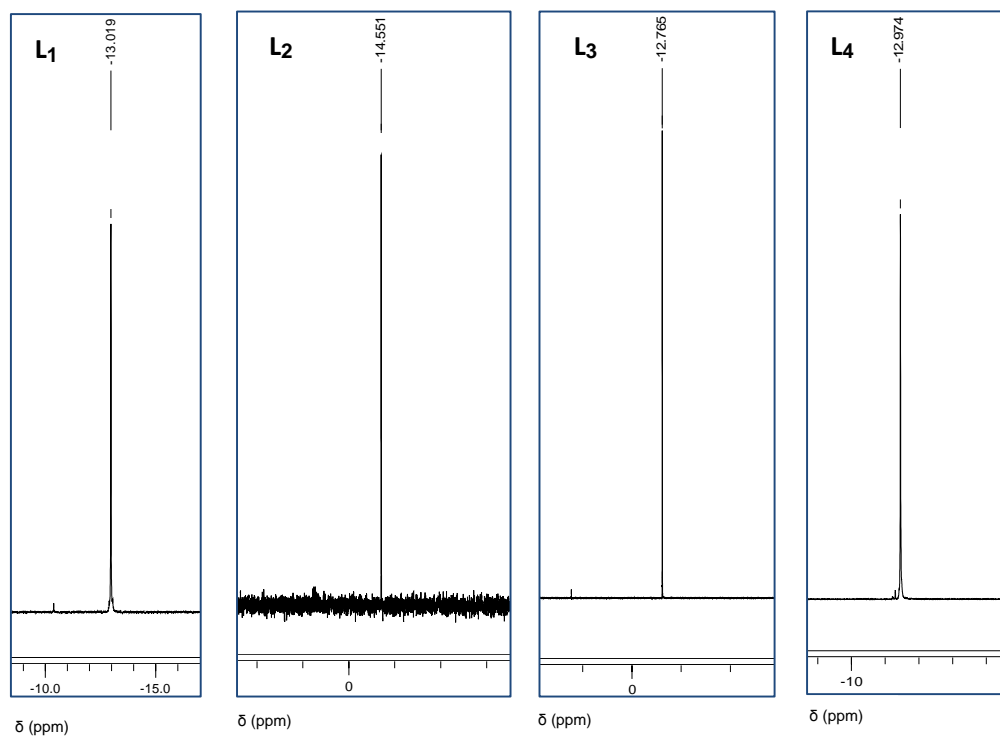


Figura 3.12. Espectro de RMN de ^{31}P de L_1 , L_2 , L_3 y L_4 .

En la tabla 3.7, se resumen los desplazamientos de RMN ^{31}P para cada ligante y el del tiofosfina.

Tabla 3.7. Desplazamientos químicos en RMN ^{31}P .

Ligante	δ (ppm)
PSH	-13.225
L_1	-13.019
L_2	-14.551
L_3	-13.105
L_4	-12.974

Los ligantes tienen desplazamientos muy cercanos al de la estructura base de éstos, lo que indica que el sustituyente en el átomo de azufre no tiene un efecto significativo en la densidad electrónica del átomo de fósforo.

3.6 Síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio.

En esta sección se discute la preparación de nuevas nanopartículas de paladio(0) con su respectiva caracterización por espectroscopia de infrarrojo (IR) y microscopia electrónica de transmisión (TEM). Se asume que el estado de oxidación de las NPs es cero debido al método de síntesis empleado, en el que se parte de un precursor organometálico el cual el metal tiene un estado de oxidación de cero. A continuación se describe la preparación de las nanopartículas, siguiendo el método informado en la literatura⁵, que consiste en la descomposición de un precursor organometálico. En este caso se usó $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, bajo atmósfera de hidrógeno (3 bar), en presencia de ligante (L), con una relación Pd/L 1:0.2. Se pueden evaluar diferentes relaciones metal/ligante y examinar cual se ajusta mejor para la estabilización de las nanopartículas, aquí se seleccionó la de 1:0.2 debido a que previamente se ha empleado esta relación obteniendo buenos resultados en la estabilización de las nanopartículas⁶.

Las nanopartículas de paladio se prepararon en dos medios diferentes, en disolvente orgánico (THF) y en líquido iónico ($[\text{EMIM}][\text{MeO}(\text{H})\text{PO}_2]$). Esto se hizo con el fin de evaluar en cuál de los dos medios de preparación existe una mejor estabilización de las NPs respecto a la forma, tamaño y dispersión. En la figura 3.13 se muestra la estructura del LI.

[5] K. Philippot, B. Chaudret, C. R. *Chimie* 6 (2003) 1019.

[6] S. Jansat, J. Durand, I. Favier, F. Malbosc, C. Pradel, E. Teuma, M. Gómez, *ChemCatChem* 1 (2009) 244.

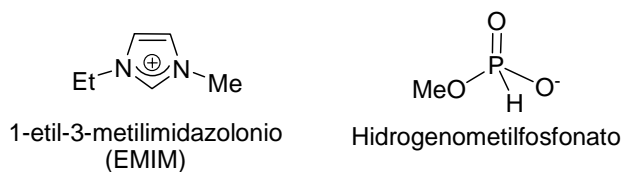
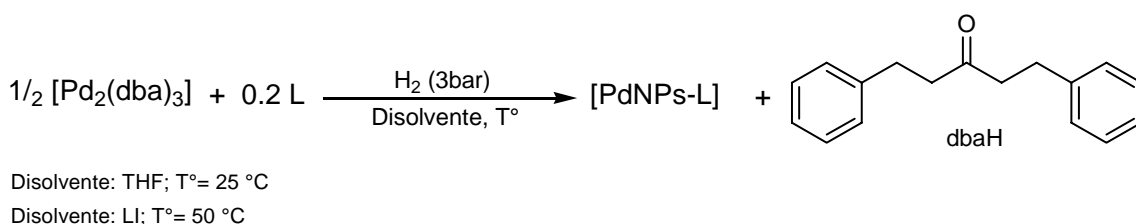


Figura 3.13. Líquido iónico [EMIM][MeO(H)PO₂].

Se utiliza el líquido iónico porque permite una fácil recuperación de los productos al finalizar la reacción catalítica y aunado a esto, el LI proporciona una estabilización adicional a las NPs. Aquí, específicamente se emplea el LI [EMIM][MeO(H)PO₂] debido a que en la reacción de acoplamiento de Heck se requiere una base para que ésta proceda y el carácter básico del anión del líquido iónico mencionado permite que éste actúe como base.



Esquema 3.6. Síntesis de nanopartículas de paladio.

En el esquema 3.6 se muestra la síntesis general de las NPs de paladio, en donde el ligante del compuesto organometálico, dibencilidenacetona, es hidrogenado rompiéndose el enlace entre éste y el metal, dejando “desnudo” al paladio(0) y por lo tanto dando lugar al crecimiento de las nanopartículas metálicas⁵. Para evitar la aglomeración de las NPs cuando se están formando, se adiciona un estabilizante que en el presente trabajo son los ligantes donadores (P-S). La interacción entre estos y las PdNPs puede ser por los anillos aromáticos, siendo una interacción π-π o por los heteroátomos siendo una interacción sigma⁷, tal como muestra la figura 3.14.

[7] a) I. Favier, E. Teuma, M. Gómez, *C.R. Chimie* 12 (2009) 533, b) I. Favier, S. Massou, E. Teuma, K. Philippot, B. Chaudret, M. Gómez, *Chem. Commun.* (2008) 3296.

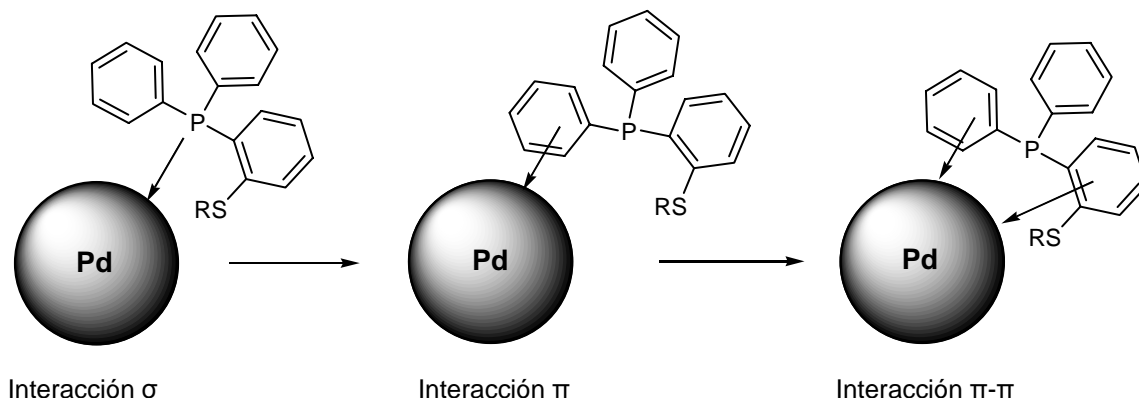
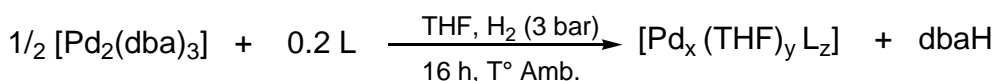


Figura 3.14. Posibles interacciones entre los ligantes y la superficie de una NP.

Cuando se prepararan las NPs al disolver el precursor organometálico en THF o LI se obtiene una disolución de color vino tinto. En el momento de presurizar con hidrógeno, la mezcla de reacción se oscurece un poco, ya que comienza la reducción del dba. Al cabo de 16 horas de agitación se obtiene una suspensión de color negra, lo que indica la presencia de las NPs.

3.6.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio en medio orgánico: Pd/L₁, Pd/L₂, Pd/L₃ y Pd/L₄



Esquema 3.7. Síntesis de PdNPs en disolvente orgánico.

Se prepararon los sistemas con una concentración de paladio de $2.184 \times 10^{-3} \text{ M}$ (Pd/L₁, Pd/L₂, Pd/L₃, Pd/L₄) en 80 mL de THF.

Los espectros de infrarrojo de las nanopartículas muestran las vibraciones correspondientes de los ligantes indicando la presencia de estos. Las vibraciones de los enlaces de los anillos aromáticos se observan en la región de 3050, 1600 y

700 cm^{-1} y, las correspondientes a la cadena alifática en la región de 2800-2900 cm^{-1} . De igual manera que los espectros de los ligantes libres, la banda para el enlace S-C está traslapada. A continuación se muestra las frecuencias en IR de las nanopartículas preparadas, tabla 3.8.

Tabla 3.8. Bandas de absorción en el IR de las NPs con los ligantes P,S.

Pd/L ₁		Pd/L ₂		Pd/L ₃		Pd/L ₄	
Banda (cm^{-1})	Asignación	Banda (cm^{-1})	Asignación	Banda (cm^{-1})	Asignación	Banda (cm^{-1})	Asignación
-	-	-	-	3246	ν_{OH}	-	-
3054	$\nu_{\text{C-Har}}$	-	-	3023	$\nu_{\text{C-Har}}$	3053	$\nu_{\text{C-Har}}$
-	-	2927	$\nu_{\text{as -CH}_2}$	2917	$\nu_{\text{as -CH}_2}$	-	-
-	-	2855	$\nu_{\text{s -CH}_2}$	2847	$\nu_{\text{s -CH}_2}$	-	-
1608, 1588 y 1435	$\nu_{\text{C=Car}}$, $\delta_{\text{C-H}}$	1637, 1460 y 1437	$\nu_{\text{C=Car}}$ $\delta_{\text{C-H}}$	1567 y 1432	$\nu_{\text{C=Car}}$ $\delta_{\text{C-H}}$	1434 y 1416	$\nu_{\text{C=Car}}$, $\delta_{\text{C-H}}$
-	-	-	-	1088	$\nu_{\text{C-O}}$	-	-
722	$\delta^{\text{oop}}_{\text{C-Har}}$	722	$\delta^{\text{oop}}_{\text{C-Har}}$	719	$\delta^{\text{oop}}_{\text{C-Har}}$	718	$\delta^{\text{oop}}_{\text{C-Har}}$
693	$\delta^{\text{oop}}_{\text{C=Car}}$	695	$\delta^{\text{oop}}_{\text{C=Car}}$	688	$\delta^{\text{oop}}_{\text{C=Car}}$	689	$\delta^{\text{oop}}_{\text{C=Car}}$
541	$\nu_{\text{P-C}}$	541	$\nu_{\text{P-C}}$	-	-	-	-

Los espectros de IR para cada sistema se presentan con su respectivo espectro de IR del ligante libre. Los espectros que fueron tomados en KBr presentan una banda cercana a 3400 cm^{-1} correspondiente al enlace O-H del agua que contiene la pastilla.

Las vibraciones correspondientes al balanceo fuera del plano para el enlace C-H de los anillos aromáticos ($\delta^{\text{oop}}_{\text{C-Har}}$) de las NPs, presentan una disminución cerca de 20 cm^{-1} en comparación con las de los ligantes libres. Para Pd/L₁ (figura 3.15) y Pd/L₂ (figura 3.17) la vibración de estiramiento del enlace P-C ha aumentado cerca de 40 cm^{-1} , lo anterior puede dar un indicio que los ligantes L₁ y L₂ están interaccionando con las NPs por el átomo de fósforo y con el anillo aromático (figura 3.16).

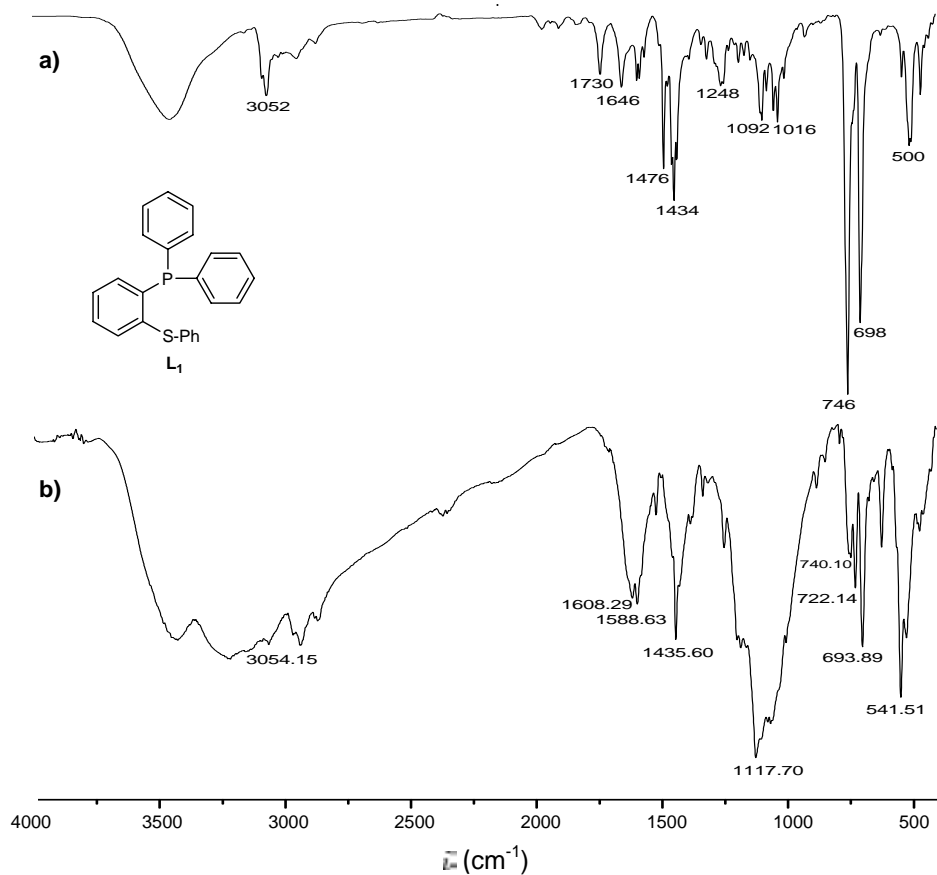


Figura 3.15 a) Espectro de infrarrojo de L_1 , b) Espectro de infrarrojo de Pd/L_1 .

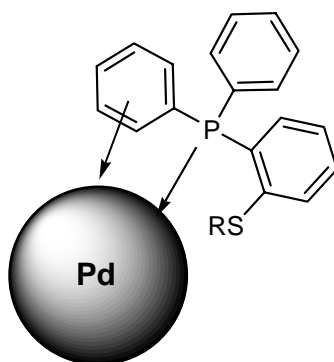


Figura 3.16. Interacción σ - π , posible interacción del ligante (P-S) L_1 y L_2 con la NP.

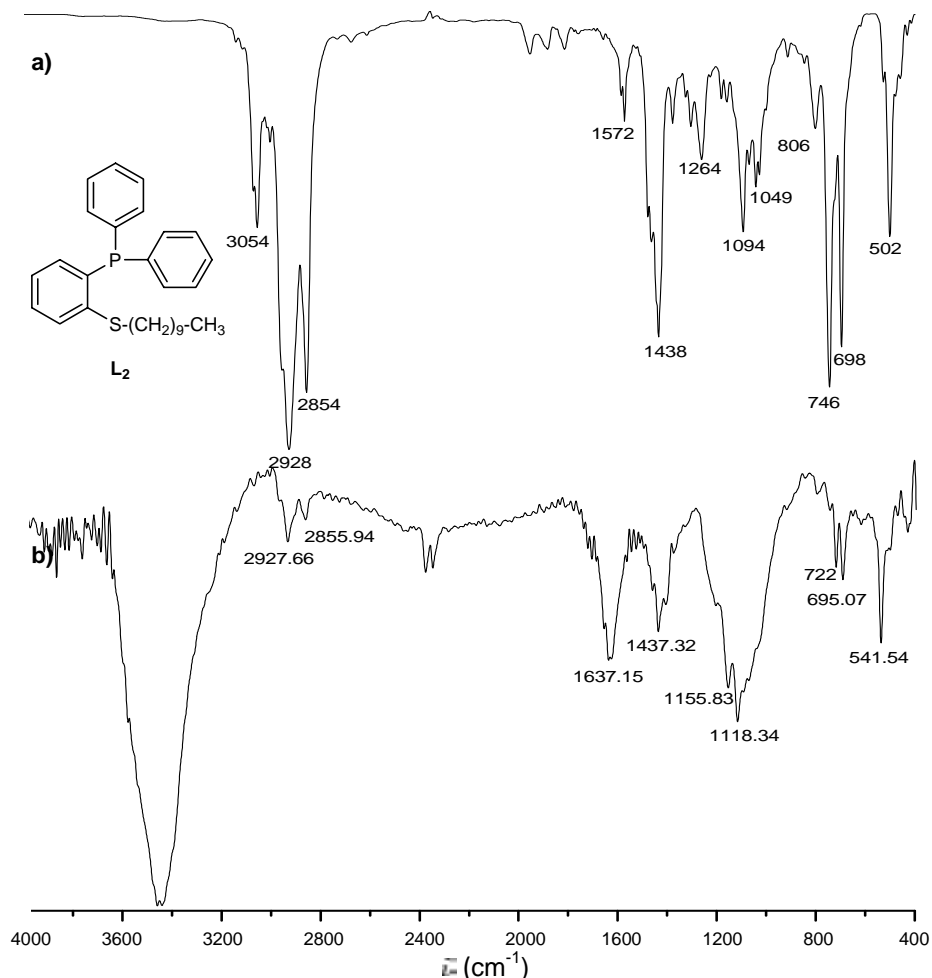


Figura 3.17 a) Espectro de infrarrojo de L₂, b) Espectro de infrarrojo de Pd/L₂.

En las figuras 3.18 y 3.19 se muestran los espectros de IR para Pd/L₃ y Pd/L₄ con el del su respectivo ligante. En ninguno de los dos espectros se observa la banda correspondiente al enlace P-C, debido a que se tomaron por ATR solo llega a una frecuencia de 600 cm⁻¹. De igual manera que las NPs con L₁ y L₂, se observa un desplazamiento a menor frecuencia de las bandas correspondientes a la deformación fuera del plano de los enlaces C-H y C-C de los anillos monosustituidos, lo que puede indicar que la posible interacción de los ligantes L₃ y L₄ con las NPs es por los anillos aromáticos (interacción π).

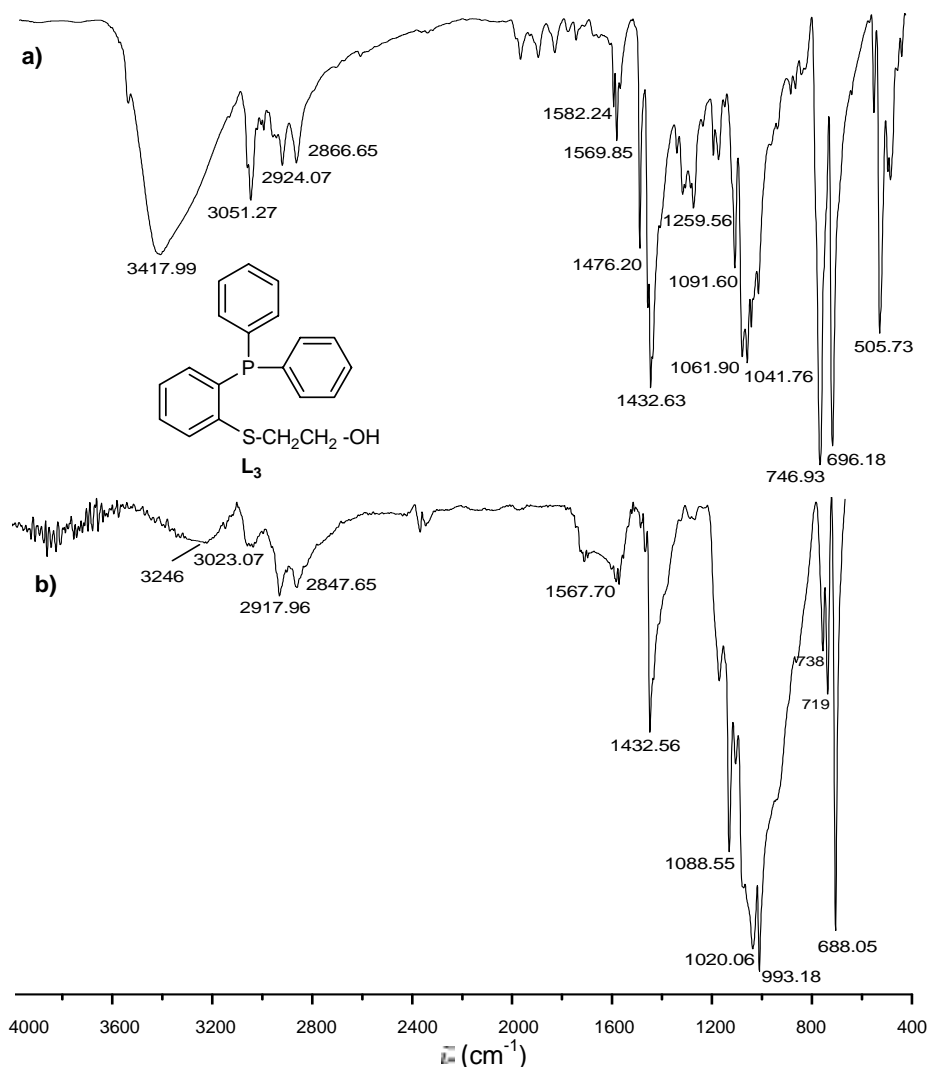


Figura 3.18 a) Espectro de infrarrojo de L₃, b) Espectro de infrarrojo de Pd/L₃.

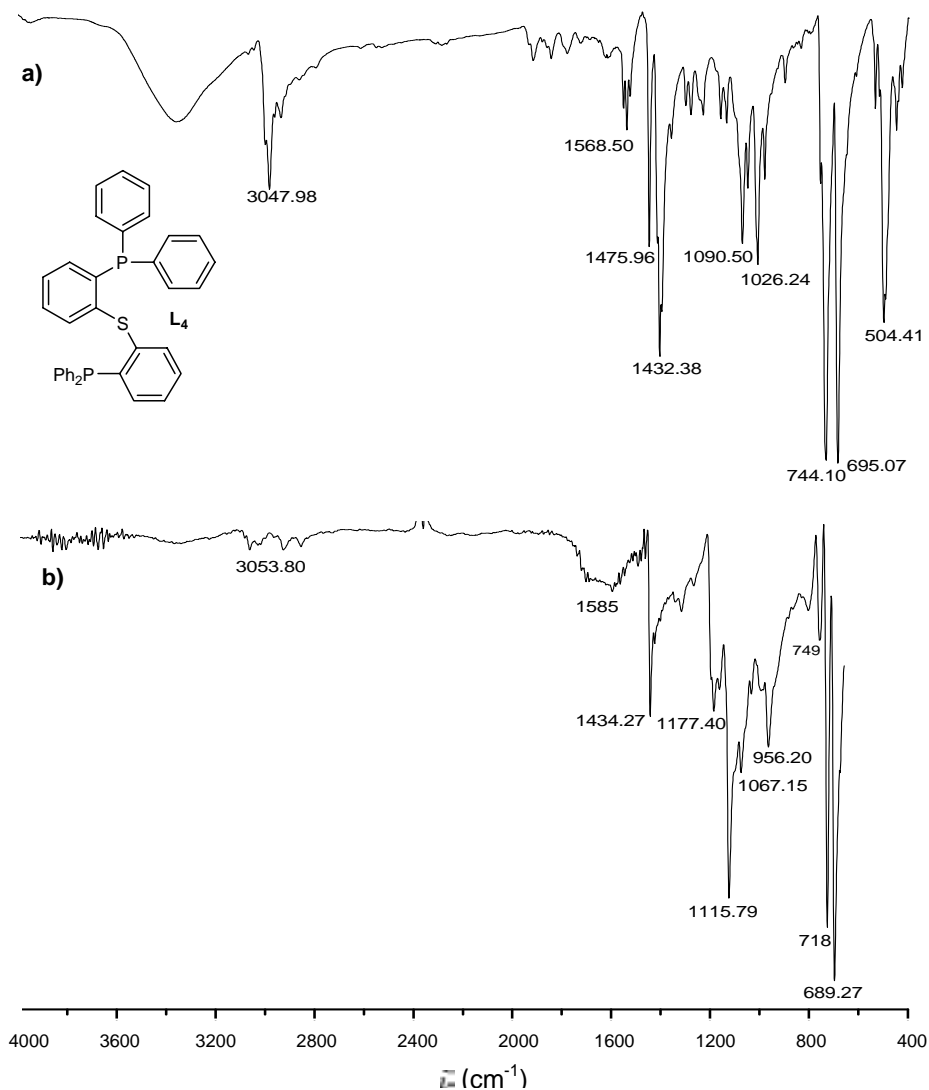


Figura 3.19 a) Espectro de infrarrojo de L₄, b) Espectro de infrarrojo de Pd/L₄.

La banda correspondiente a la *orto*-disustitución del anillo aromático de los ligantes en Pd/L₁, Pd/L₂, Pd/L₃ y Pd/L₄ se encuentra traslapada por las bandas de monosustitución de igual manera que con los espectros de IR de los ligantes libres.

El espectro infrarrojo de las nanopartículas preparadas con el precursor [Pd(ma)(nbd)] y L_1 (figura 3.20), presenta las bandas correspondientes a los anillos aromáticos a 3052 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-Har}}$), 1474 y 1431 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=Car}}$), 742 cm^{-1} ($\delta^{\text{oop}}_{\text{C-Har}}$) y 693 cm^{-1} ($\delta^{\text{oop}}_{\text{C=Car}}$).

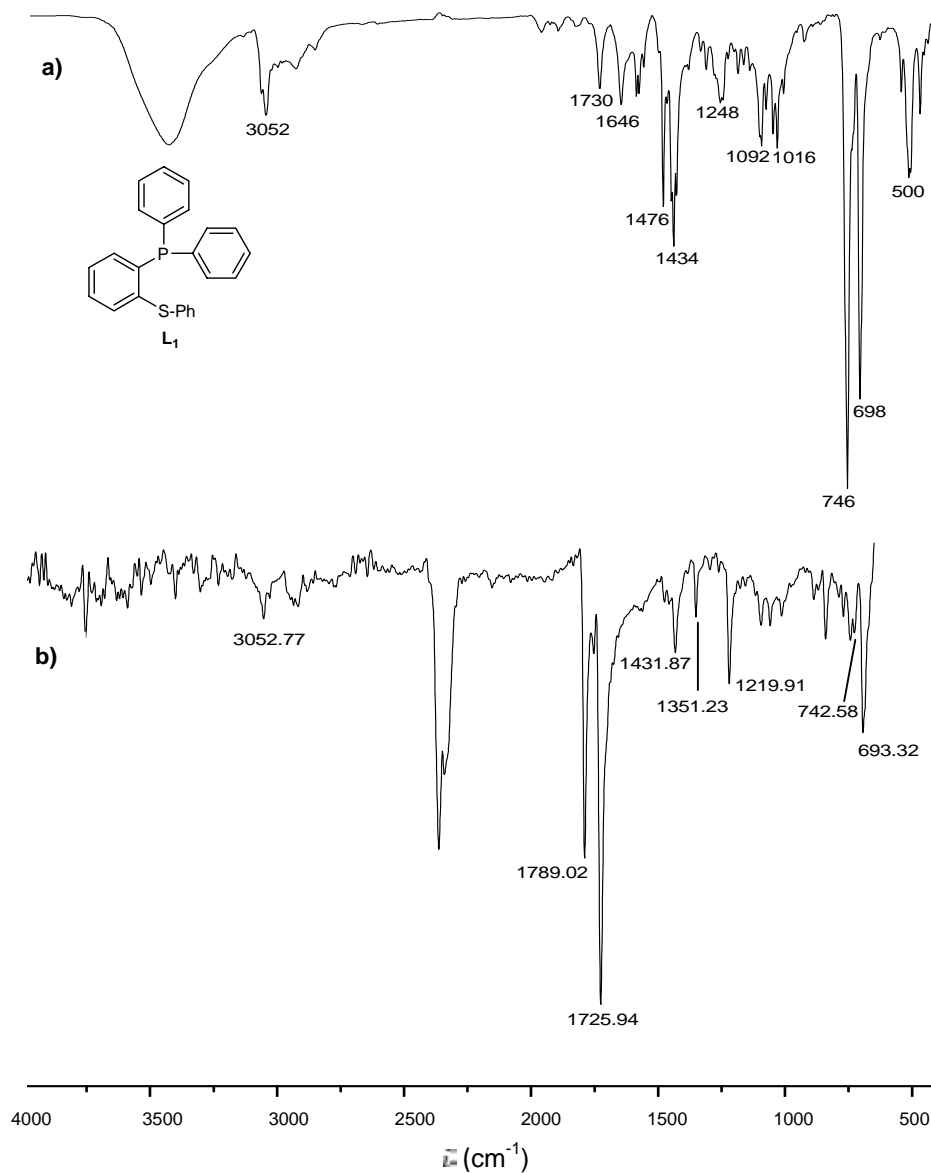


Figura 3.20 a) Espectro de infrarrojo de L_4 , b) Espectro de infrarrojo de Pd/L_4 .

También se observan unas bandas a 1789 y 1725 cm^{-1} correspondientes al enlace $\text{C}=\text{O}$ del anhídrido maleico, esto indica que en la preparación de las NPs al lavar no se quitó todo el ligante del precursor organometálico. Éstas NPs no muestran interacción con ligante L_1 con la superficie de la misma, ya que no se observan desplazamientos apreciables de las bandas del ligante.

Como parte de la caracterización de las nanopartículas preparadas, se tomaron imágenes de campo claro por microscopia electrónica de transmisión (TEM), donde se pudo observar la tendencia de la forma, tamaño y dispersión de estas. Las nanopartículas Pd/L_1 presentaron un tamaño regular, tendencia esférica, buena dispersión y un ordenamiento en 2D (figuras 3.21 y 3.22a).

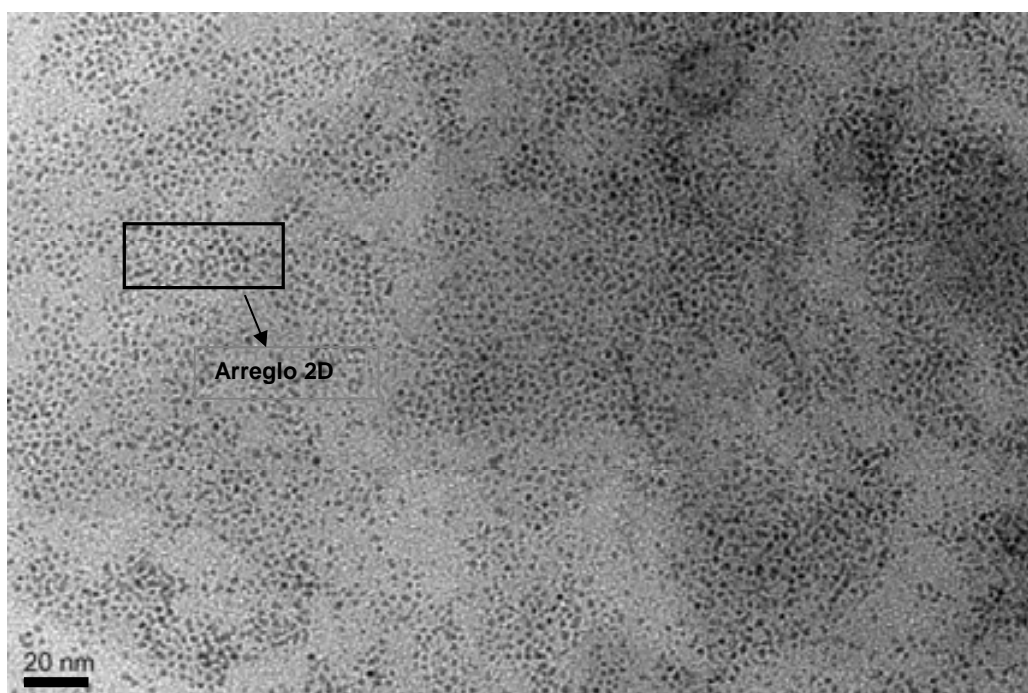


Figura 3.21. Micrografía de TEM de Pd/L_1 (80000x), se aprecia las NPs con tendencia esférica.

El tamaño medio determinado para Pd/L₁ es de 2.03 ± 0.02 nm, en un intervalo de tamaño de 1.1 nm a 3.3 nm, figura 3.22b.

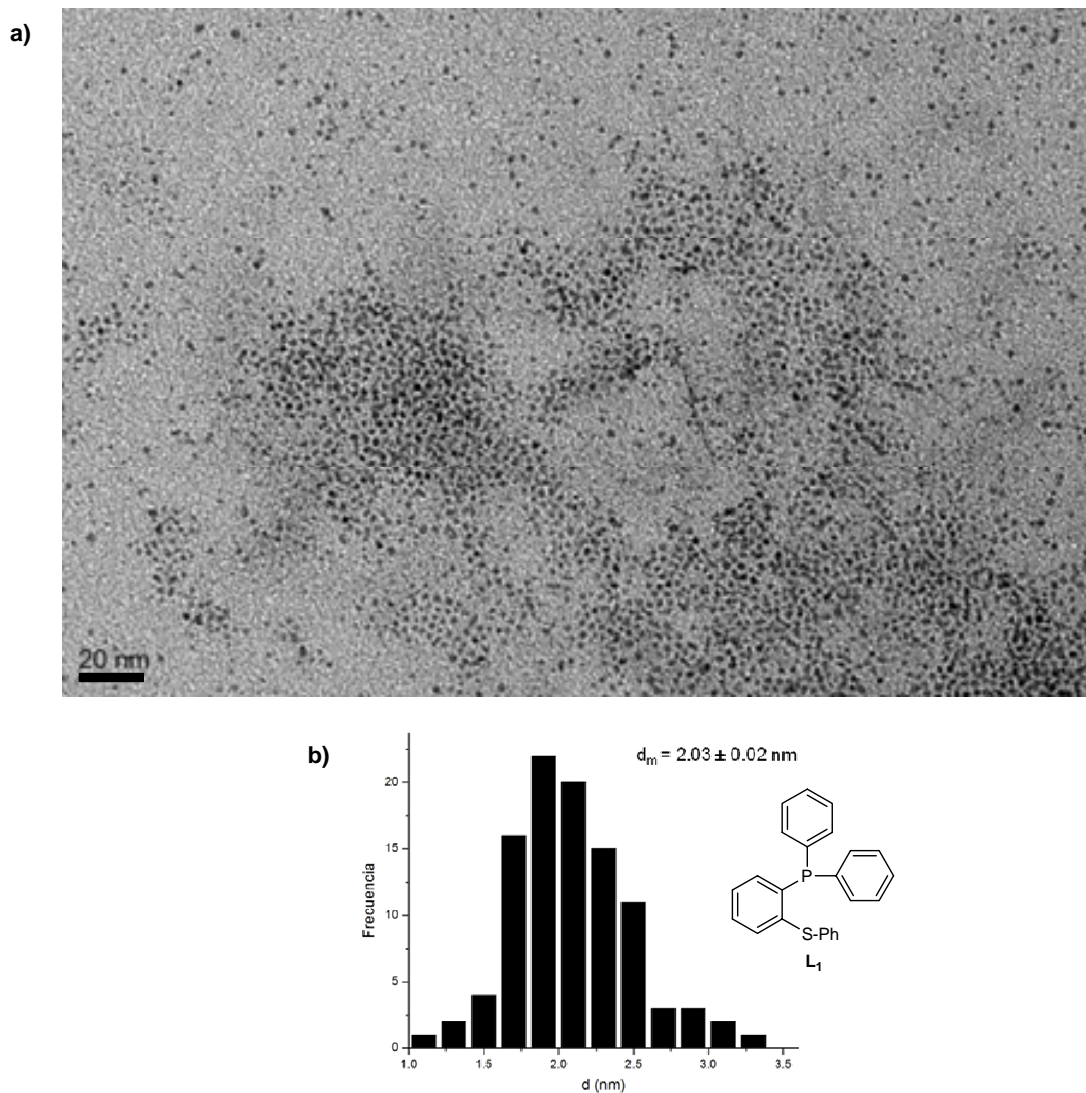


Figura 3.22. a) Micrografía de TEM de Pd/L₁ (80000x), b) Histograma de distribución de tamaño, d_m : 2.03 ± 0.02 nm.

También se prepararon nanopartículas usando como precursor $[\text{Pd}(\text{ma})(\text{nbd})]$ y como ligante estabilizador L_1 ($[\text{Pd}]$: $2.184 \times 10^{-3} \text{ M}$), obteniendo partículas aglomeradas (figura 3.23), con tendencia esférica, tamaños irregulares y en algunas zonas un arreglo unidimensional (figura 3.24a). El diámetro medio determinado es de $3.31 \text{ nm} \pm 0.5 \text{ nm}$.

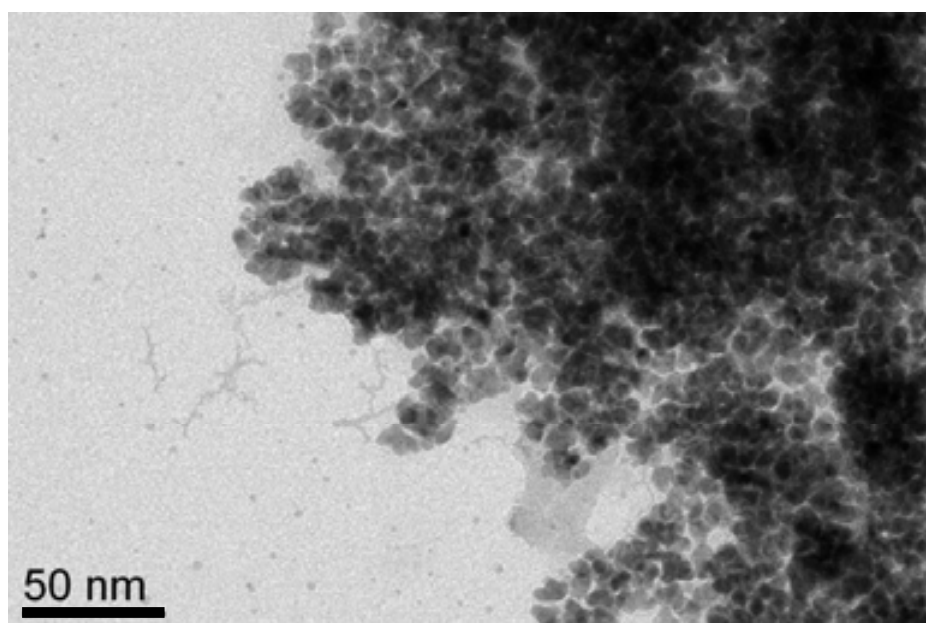


Figura 3.23. Micrografía de TEM de Pd/L_1 (80000x).

En la figura 3.24b se presenta el histograma de distribución de tamaño para Pd/L_1 - (ma) , que es bimodal mostrando cualitativamente dos medias a 2.87 nm y 5.13 nm con un tamaño medio general de $3.31 \pm 0.59 \text{ nm}$, en un intervalo de tamaño de 1.37 nm a 7.7 nm.

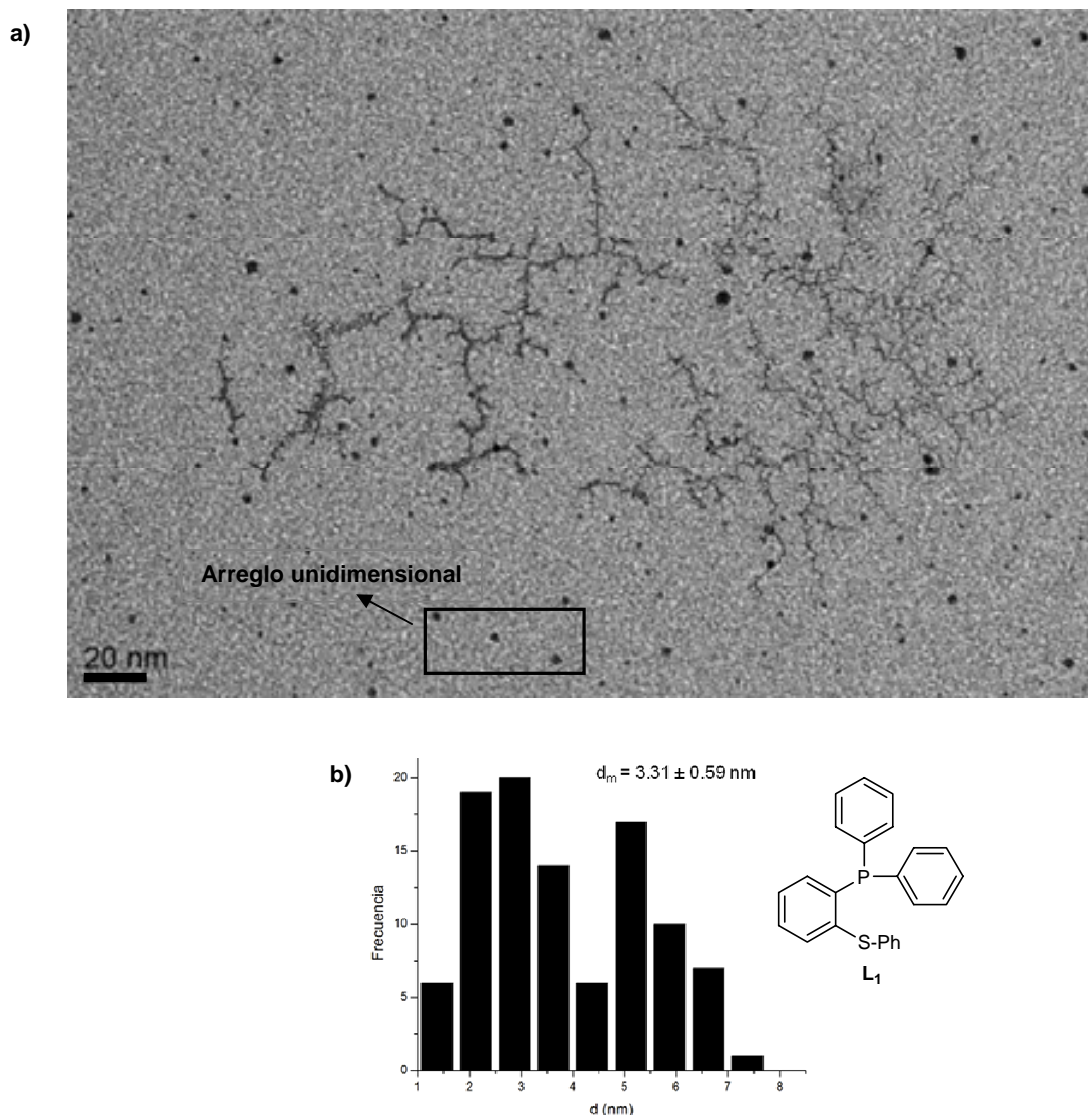


Figura 3.24. a) Micrografía de TEM de Pd/L₁-(ma) (80000x) muestra un arreglo unidimensional, b) Histograma de distribución de tamaño, d_m : $3.31 \pm 0.59 \text{ nm}$.

Las NPs preparadas con los ligantes L₂, L₃ y L₄, presentan mucha tendencia a la aglomeración con tamaños regulares, es decir con distribuciones estrechas. Pd/L₂ y P/L₄ presentan el fenómeno de coalescencia debido a la interacción de 2 ó más partículas que dan paso a la formación de una de mayor tamaño por lo que la forma tiene una tendencia longitudinal, mientras que el sistema Pd/L₃ presenta NPs con tendencia esférica.

La figura 3.25 muestra la micrografía de TEM para Pd/L₂, y su respectivo histograma de distribución de tamaño. El histograma de distribución de tamaño es monomodal, con un intervalo de tamaño de 2.25 nm a 7.25 nm y, un tamaño medio de 4.18 nm ± 0.03nm.

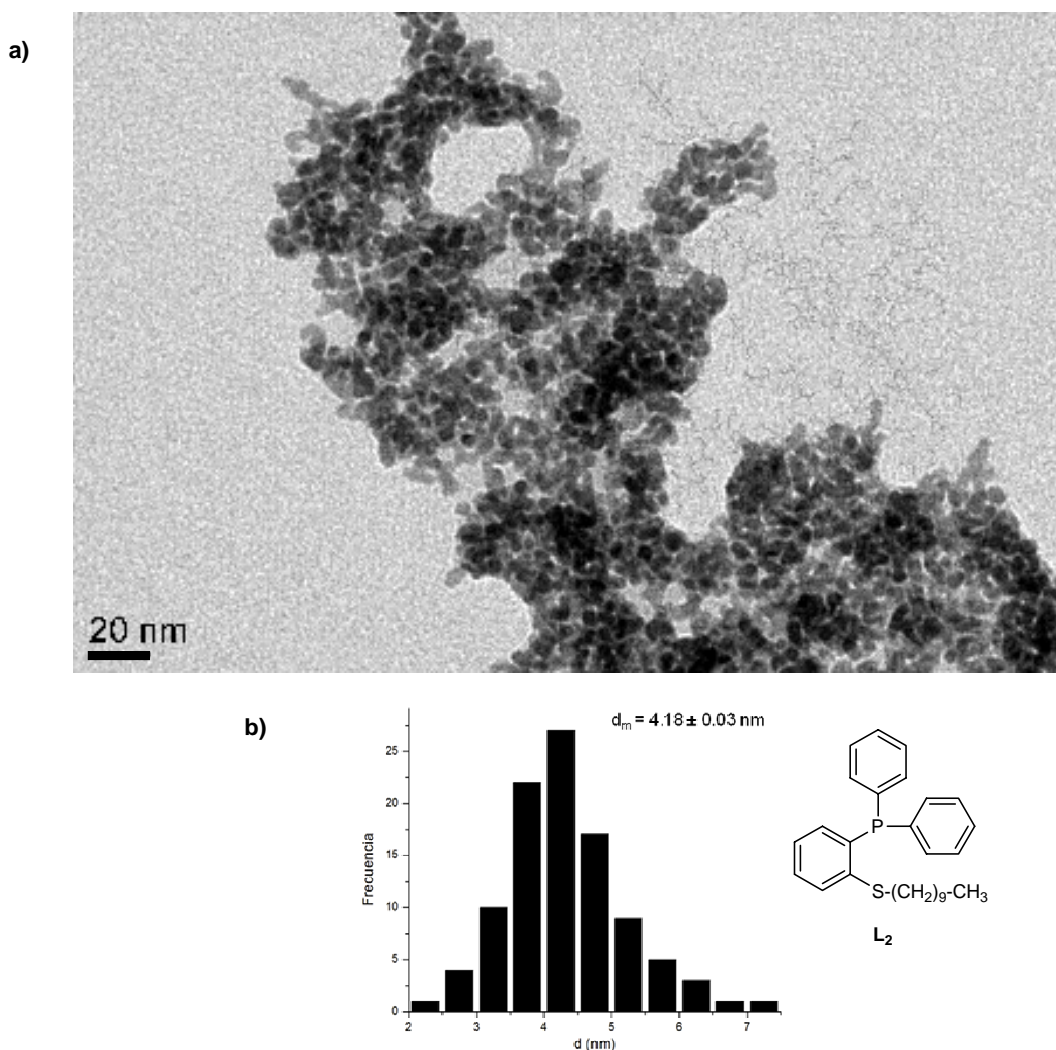


Figura 3.25. a) Micrografías de TEM de Pd/L₂ (80000x), b) Histograma de distribución de tamaño d_m : 4.18 ± 0.03 nm.

El sistema Pd/L₃ tiene una distribución de tamaño de 4.22 ± 0.03 nm, con un intervalo de tamaño de partícula de 2.5 nm a 7.5 nm (figura 3.26) aprecia que el aglomerado está formado por partículas individuales.

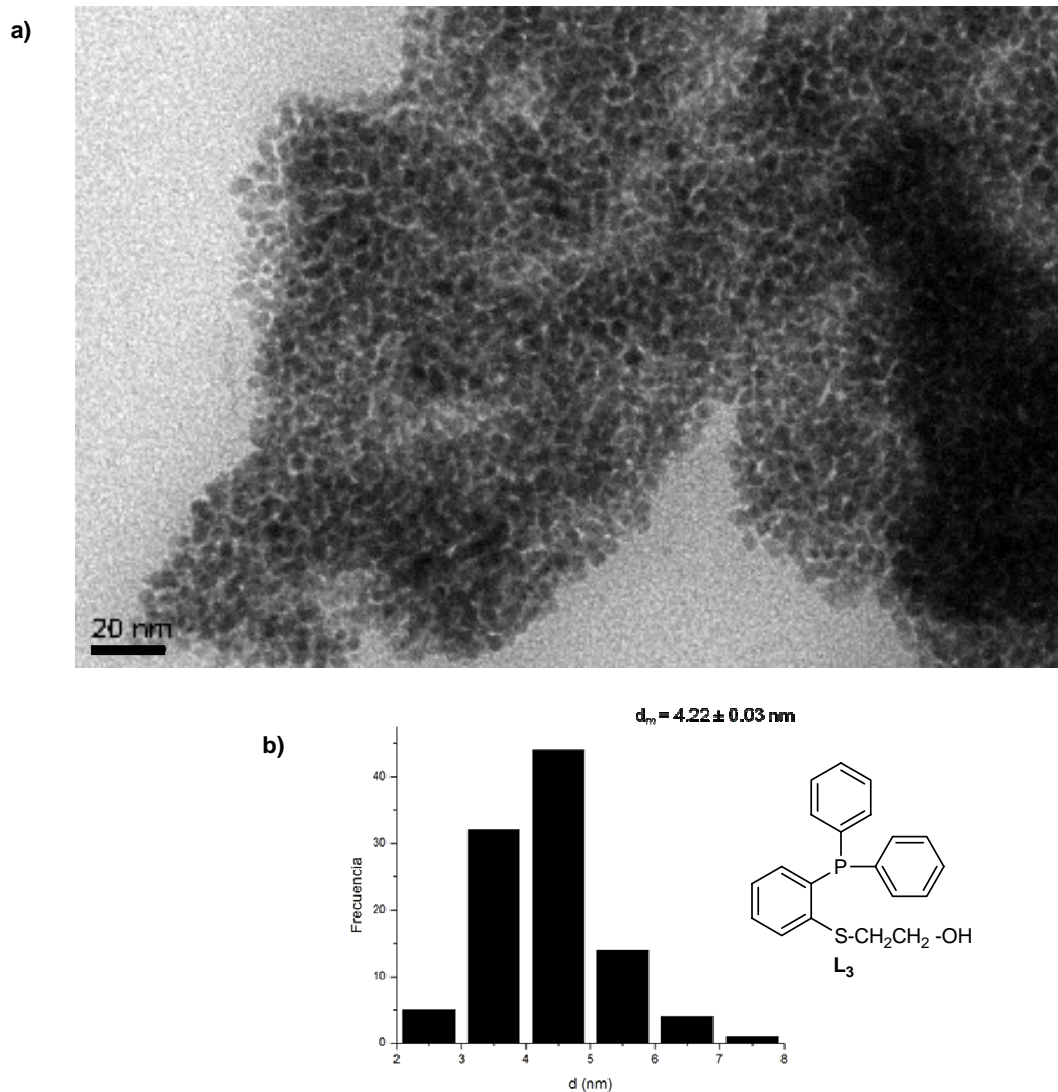


Figura 3.26. a) Micrografía de TEM de Pd/ L_3 (80000x), b) Histograma de distribución de tamaño $4.22 \pm 0.03 \text{ nm}$.

En la figura 3.27 se presenta la micrografía de TEM de Pd/ L_4 con su distribución de tamaño. El tamaño medio determinado es de $4.1 \pm 0.08 \text{ nm}$, con un intervalo de tamaños que va desde 1.5 nm hasta 7.5 nm.

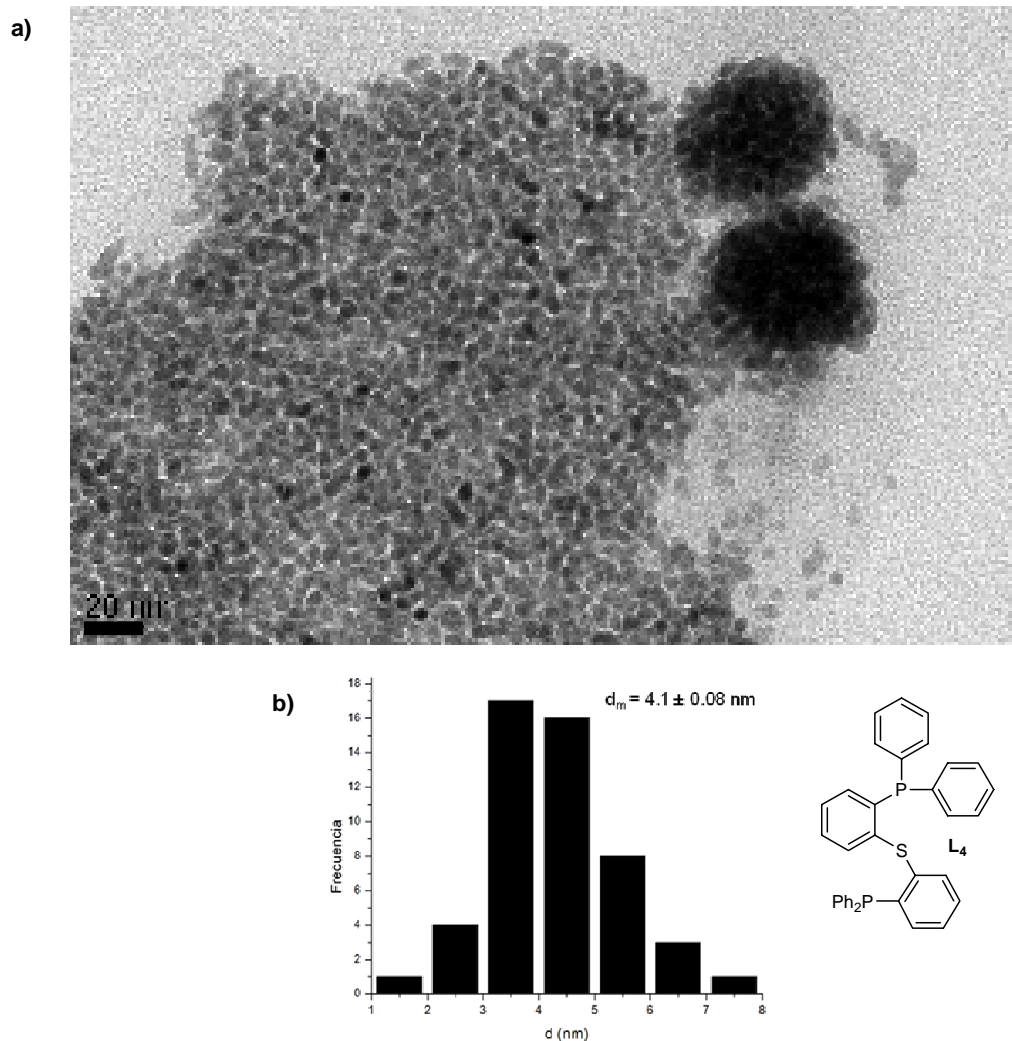


Figura 3.27. a) Micrografía de TEM de Pd/L₄ (80000x), b) Histograma de distribución de tamaño $4.18 \pm 0.08 \text{ nm}$.

Se prepararon NPs de paladio estabilizadas con L₁, L₂ y L₃ a una menor concentración del metal ($5.46 \times 10^{-4} \text{ M}$), éstas presentaron también mucha tendencia a la aglomeración, lo que puede significar que los ligantes no están estabilizando a las NPs. Con L₁ no se pudo determinar el tamaño medio debido a que no se pudo hacer un conteo representativo de toda la muestra. Con L₂ y L₃ se determinaron los tamaños medios de las partículas, presentando tamaños muy irregulares.

En la figura 3.28 se presenta una micrografía de TEM para Pd/L₁ ([Pd]: 5.46×10^{-4} M), allí se observa que las partículas presentan una tendencia esférica con forma y tamaños irregulares.

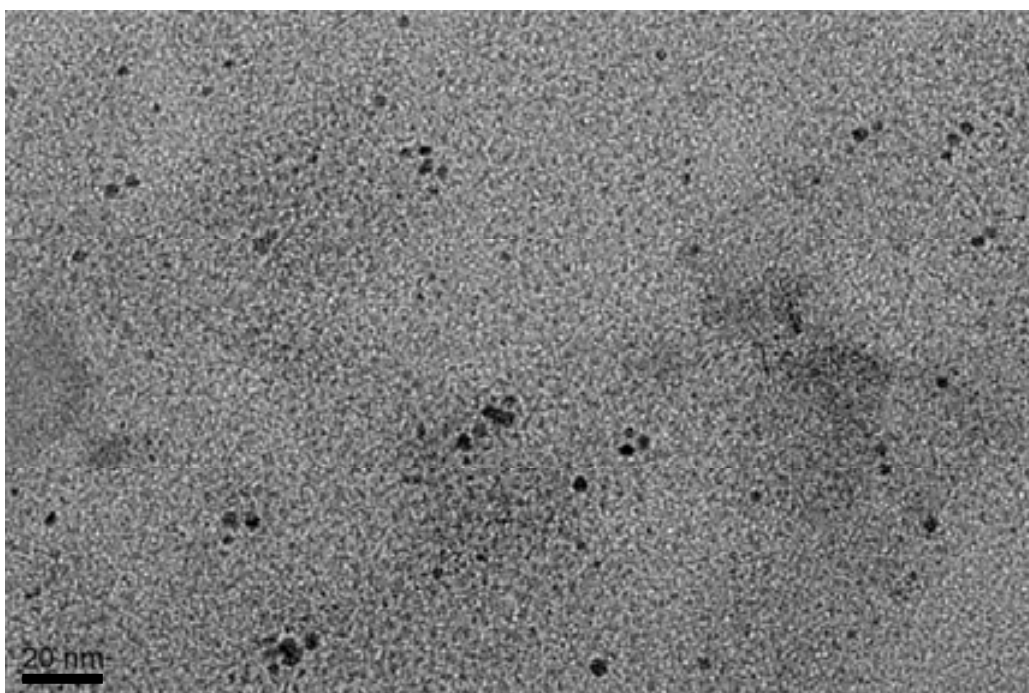


Figura 3.28. Micrografía de TEM para Pd/L₁ a una [Pd]: 5.46×10^{-4} M.

Las NPs con L₂, presentan también coalescencia de partículas por lo que el intervalo de tamaño es muy amplio, desde 2.59 nm a 12.5 nm. El histograma de distribución de tamaño tiene tres medias, a 3.5 nm, 6.5 nm y 10.5 nm. El tamaño medio general de las NPs es de 3.87 ± 0.14 nm. En la figura 3.29 se muestra la micrografía de TEM para Pd/L₂ y su distribución de tamaños.

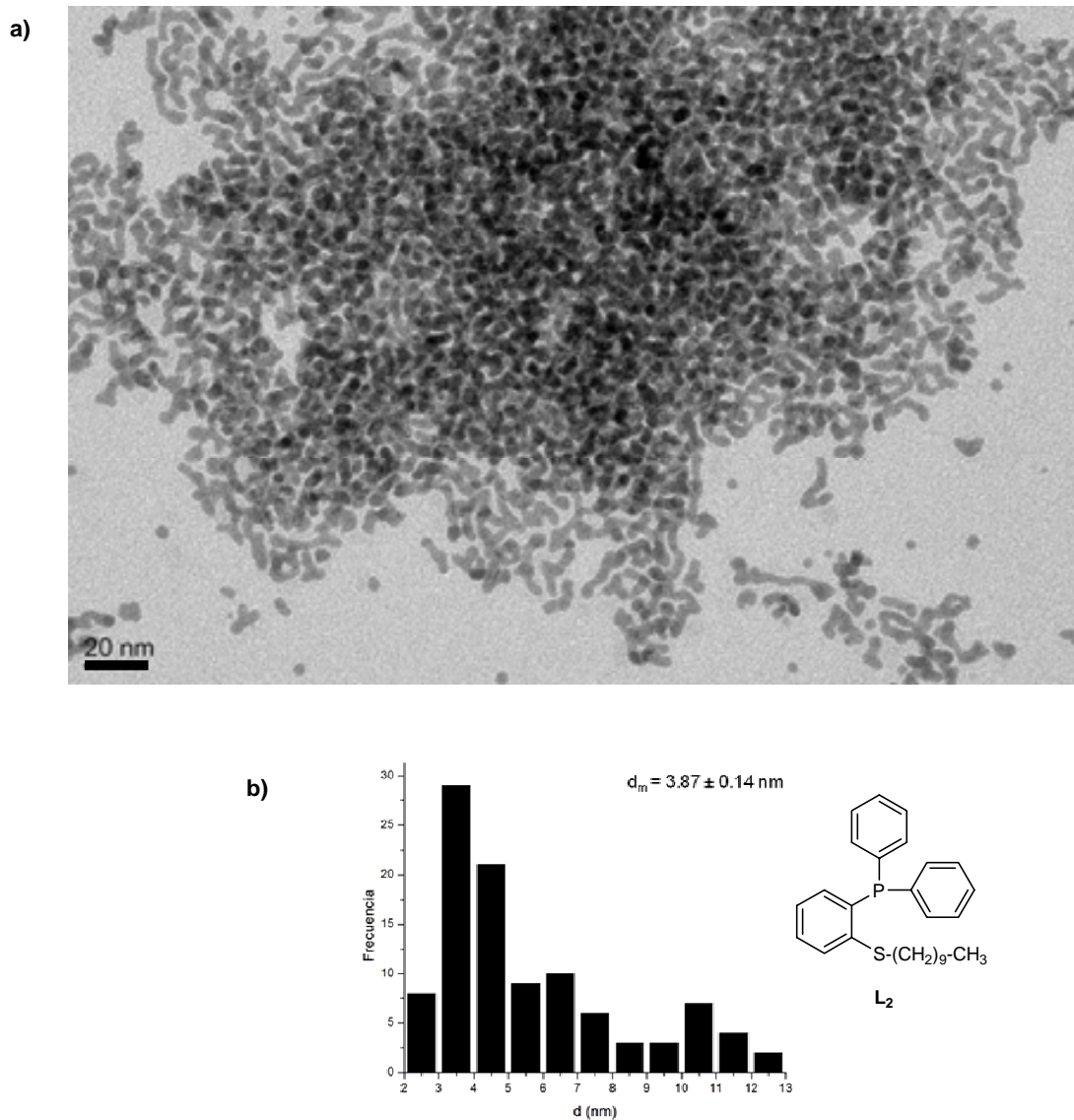


Figura 3.29. a) Micrografía de TEM para Pd/L₂ (80000x) a una [Pd]: 5.46×10^{-4} M, b) Histograma de distribución de tamaño para Pd/L₂ a una [Pd]: 5.46×10^{-4} M, d_m : 3.87 ± 0.14 nm.

La figura 3.30 muestra la micrografía de TEM para Pd/L₃ y su respectiva distribución de tamaño, con un tamaño medio de 3.49 ± 0.05 nm y un intervalo de tamaño entre 2.25 nm y 6.25 nm. Se aprecia un aglomerado de mayor densidad.

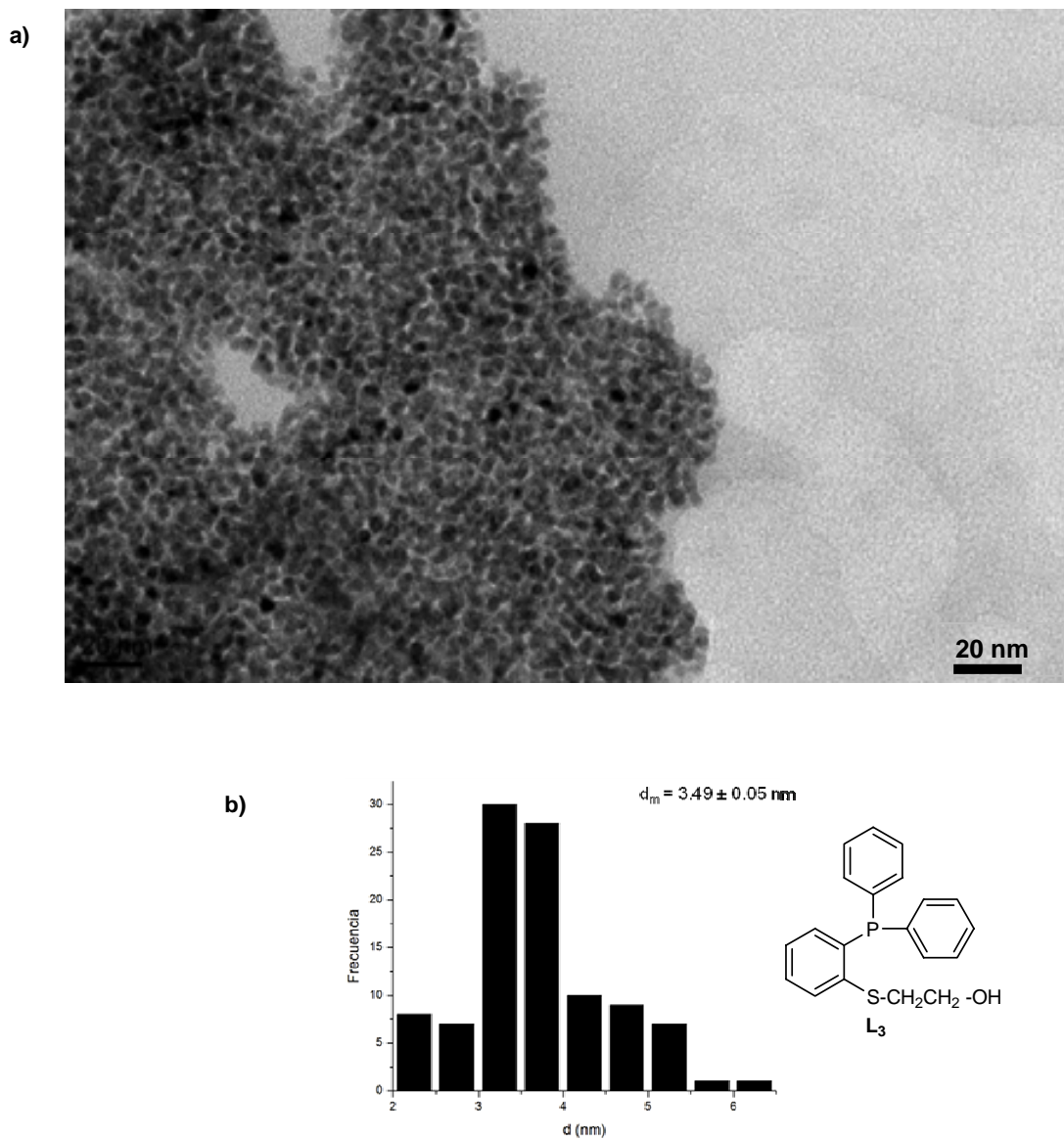
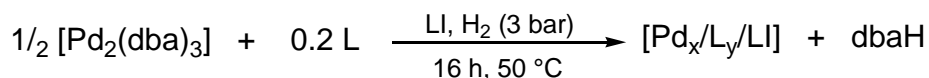


Figura 3.30. a) Micrografía de TEM de Pd/L₃ (80000x) a una [Pd]: 5.46×10^{-4} M, b) Histograma de distribución de tamaño para Pd/L₃ a una [Pd]: 5.46×10^{-4} M, d_m : 3.49 ± 0.05 nm.

3.6.2 Síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio en medio líquido iónico: Pd/L₁/LI, Pd/L₂/LI, Pd/L₃/LI y Pd/L₄/LI



Esquema 3.8. Preparación de PdNPs en medio LI.

El otro medio en el que se prepararon las NPs fue en líquido iónico, empleándose [EMIM][MeO(H)PO₂], el cual no solo actúa como disolvente sino también como estabilizante. Esta síntesis se lleva a cabo a una temperatura de 50°C, debido a que la solubilidad del hidrógeno en el líquido iónico es baja, aumentando al aumentar la temperatura y, así llevar a cabo la reducción del ligante (dba).

Utilizando el líquido iónico se prepararon los sistemas Pd/L₁/LI, Pd/L₂/LI, Pd/L₃/LI y Pd/L₄/LI, los cuales se caracterizaron por TEM. Todos los sistemas presentaron una tendencia esférica en su forma, el sistema que tiene una mejor dispersión con una distribución de tamaño más estrecha y tamaños regulares de las partículas es Pd/L₁/LI (como en el caso de las NPs preparadas en THF), además forman arreglos en dos dimensiones (2D) tal como se aprecia en la figura 3.31 a y b. La figura 3.31c es una amplificación digital de la región A de la figura 3.31b, aquí se puede apreciar que las NPs podrían estar facetadas.

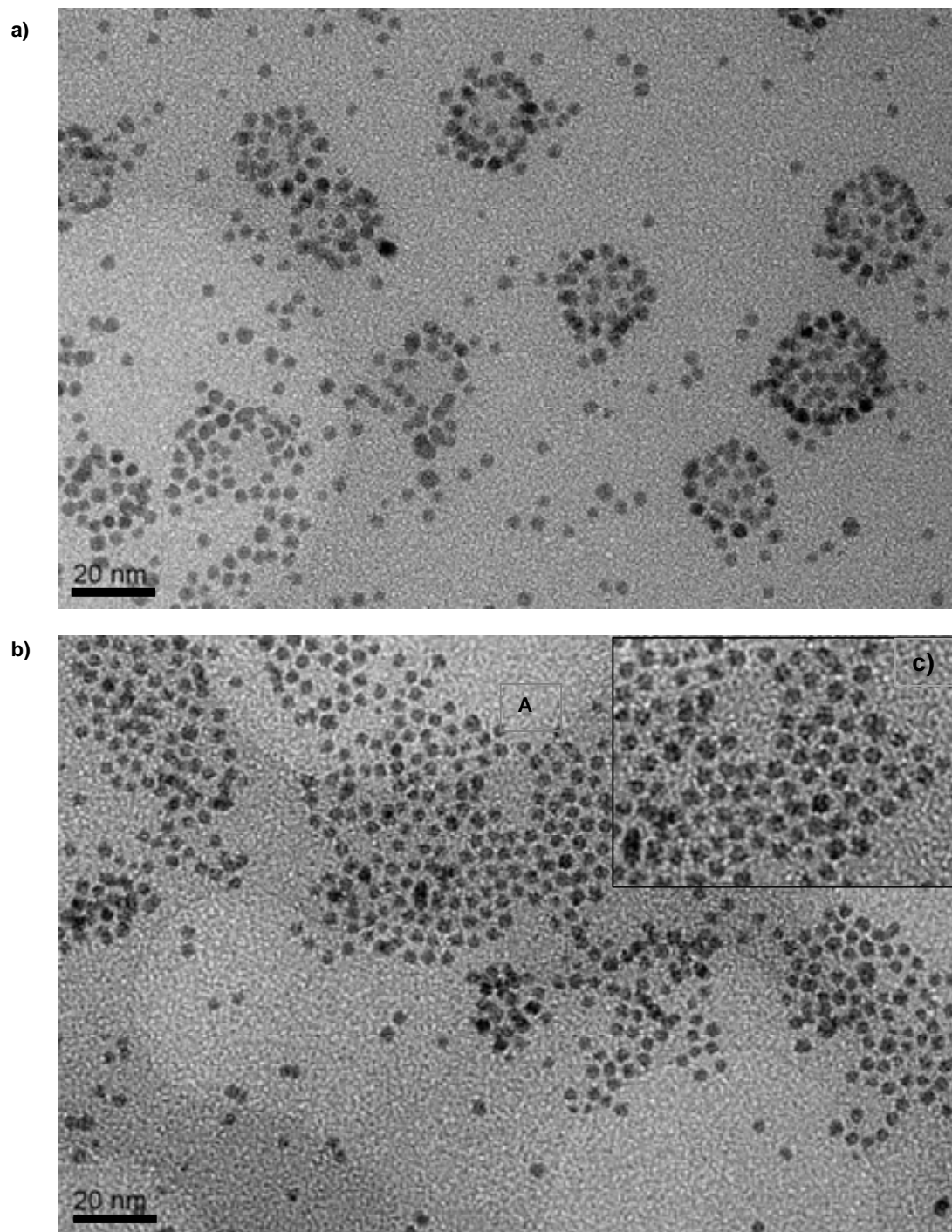


Figura 3.31.a) y b) Micrografías de TEM de Pd/L₁/LI (120000x), c) Amplificación digital zona A.

Las organizaciones que presentan las NPs son debido fundamentalmente a los estabilizantes. Por ejemplo, ligantes polifuncionales que se pueden enlazar fuertemente a la superficie de la NP tales como tioles y fosfinas. También ligantes que tienen funciones responsables de la formación de enlaces de hidrógeno como aminas, alcoholes y ácidos, resultando en una organización espontánea a través de la formación de una red de enlaces de hidrógeno⁸.

Otro tipo de estabilizantes que presentan redes a través de enlaces de hidrógeno⁹ son los líquidos iónicos, donde se da lugar a la formación de aglomerados que rodean como una capa protectora a las nanopartículas metálicas. En el caso de los LIs 1,3-dialquilimidazolonio ésta protectora es el del tipo $[(DAI)_x X^{x-n}]^{n+} [(DAI)_{x-n} (X)_x]^{n-10}$.

Con esto, se puede proponer que la organización de las partículas que toma lugar en el sistema Pd/L₁/LI, tal como se aprecia en las figuras 3.31 y 3.32a, es causada principalmente por el líquido iónico empleado (que es del tipo 1,3-dialquilimidazolonio), ya que en comparación con las NPs preparadas en THF y L₁ no se presentan autoorganizaciones.

[8] B. Chaudret, *C. R. Physique* 6 (2005) 117.

[9] J. Dupont, P. A. Z. Suarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 2441. b) J. Dupont, P. A. Z. Suarez, R. F. De Souza, R. A. Burrow, J. P. Kintzinger, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 2377.

[10] a) G. S. Fonseca, G. Machado, S. R. Teixeira, G. H. Fecher, J. Morais, M. C. M. Alves, J. Dupont, *J. Colloid Interface Sci.* 301 (2006), 193. b) C. W. Scheeren, G. Machado, S. R. Teixeira, J. Morais, J. B. Domingos, J. Dupont, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 13011.

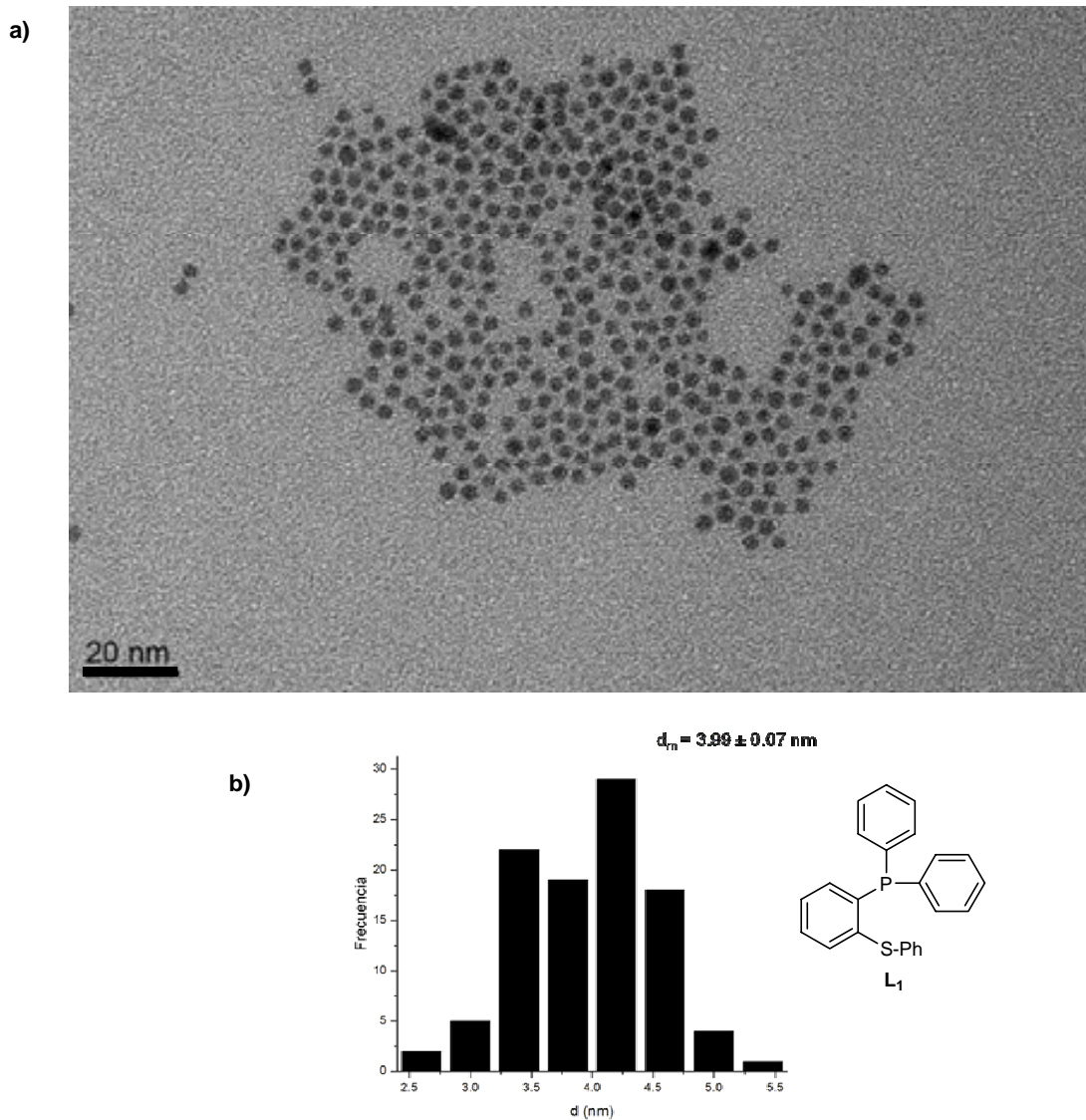


Figura 3.32. a) Micrografía de TEM de Pd/ L_1 /LI (1200000x), b) Histograma de distribución de tamaño, d_n : $3.99 \pm 0.07 \text{ nm}$.

En la figura 3.32b se muestra la gráfica de distribución de tamaño para Pd/ L_1 /LI, el diámetro medio determinado es de $3.99 \pm 0.07 \text{ nm}$, con un intervalo de tamaño entre 2.6 nm a 5.4 nm. Estas partículas son un poco más grandes que las preparadas en THF debido a que el LI rodea a las NPs, además la concentración de paladio en Pd/ L_1 /LI es mucho mayor (0.01 M) respecto a las NPs preparadas en THF ($2.184 \times 10^{-3} \text{ M}$), lo que influye significativamente en el tamaño de la partícula.

Las nanopartículas preparadas en LI con L_2 presentan zonas aglomeradas, tamaños muy irregulares y una tendencia a la esfericidad. La distribución de tamaño es bimodal mostrando dos medias a 2.9 nm y 3.46 nm. El tamaño medio de toda la distribución es de 3.57 ± 0.04 nm, con un intervalo de tamaño entre 2.5 nm a 5.7 nm, figuras 3.33 y 3.34.

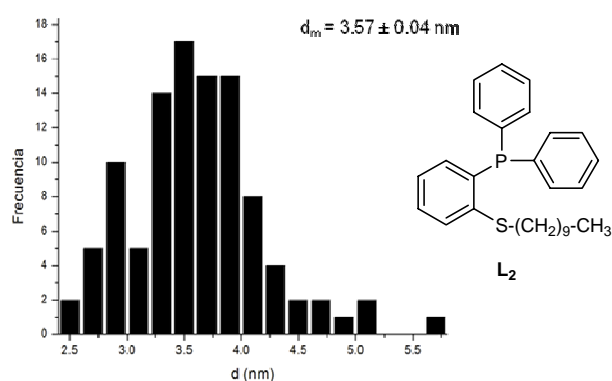
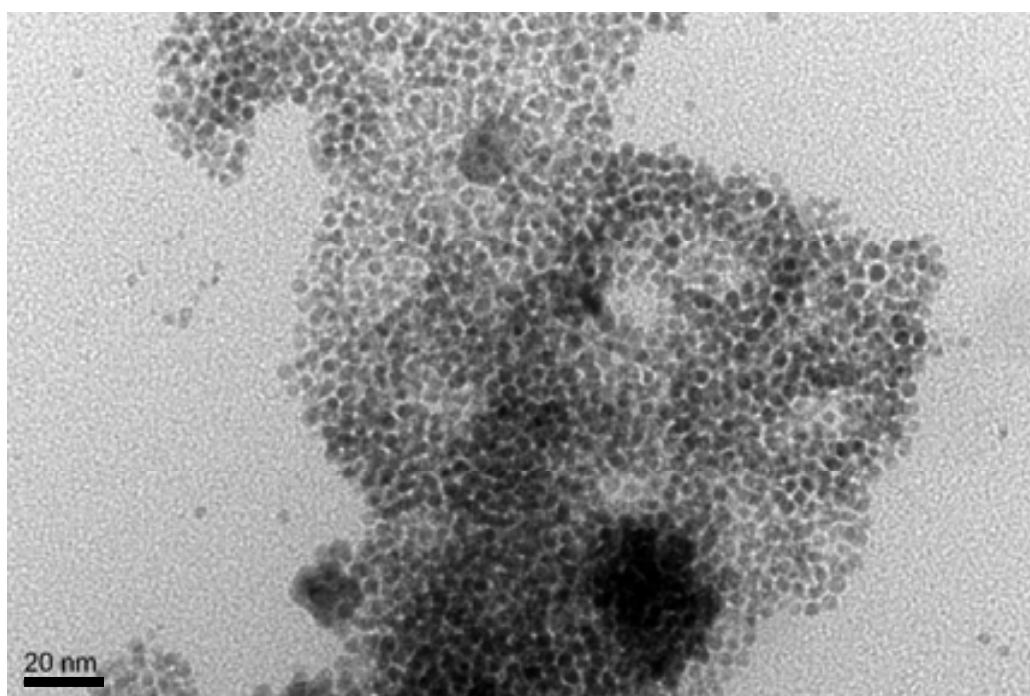


Figura 3.33. a) Micrografía de TEM de Pd/ L_2 /LI (100000x), b) Histograma de distribución de tamaño, d_m : 3.57 ± 0.04 nm.

Las imágenes de TEM para Pd/L₃/LI también presentan una buena dispersión, no están aglomeradas como sus homólogas preparadas en THF. Tienen tendencia esférica con tamaños regulares, figura 3.34. Además se encontraron zonas con un arreglo en 2D y autoorganizaciones tal como se muestra en las figuras 3.35 a y b. Aquí las organizaciones presentadas pueden ser causadas por el LI tal como sucedió con Pd/L₁/LI y, además por el ligante el cual tiene la función OH que puede formar una red a través de enlaces de hidrógeno.

El tamaño medio determinado es de 3.41 ± 0.05 nm, con un intervalo de tamaño entre 2.3 nm y 5.1 nm.

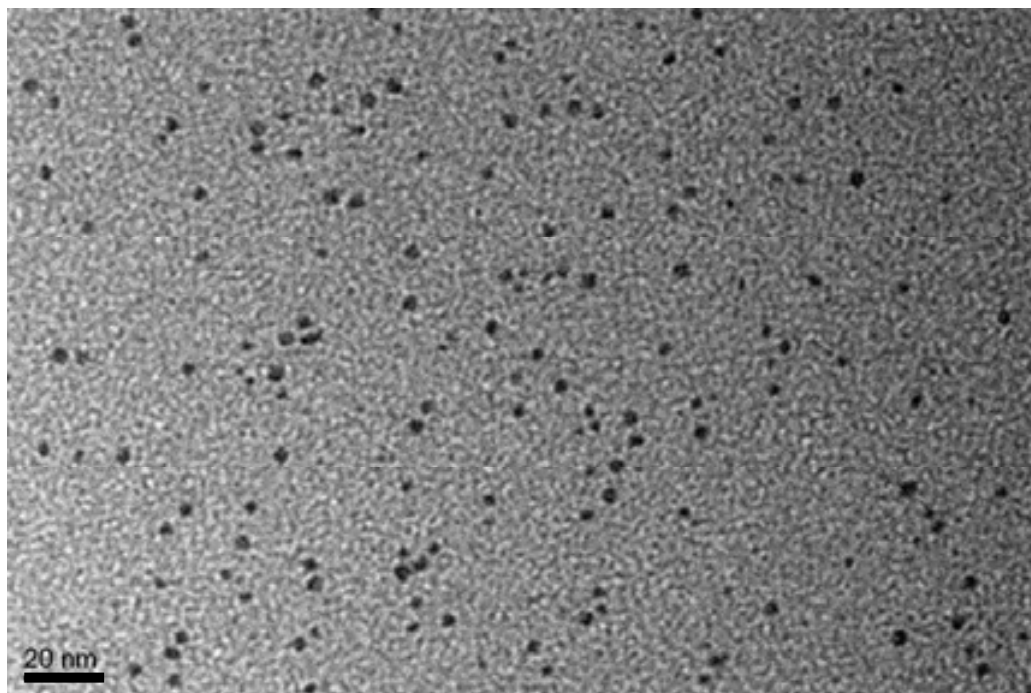


Figura 3.34. Micrografías de TEM de Pd/L₃/LI (100000x).

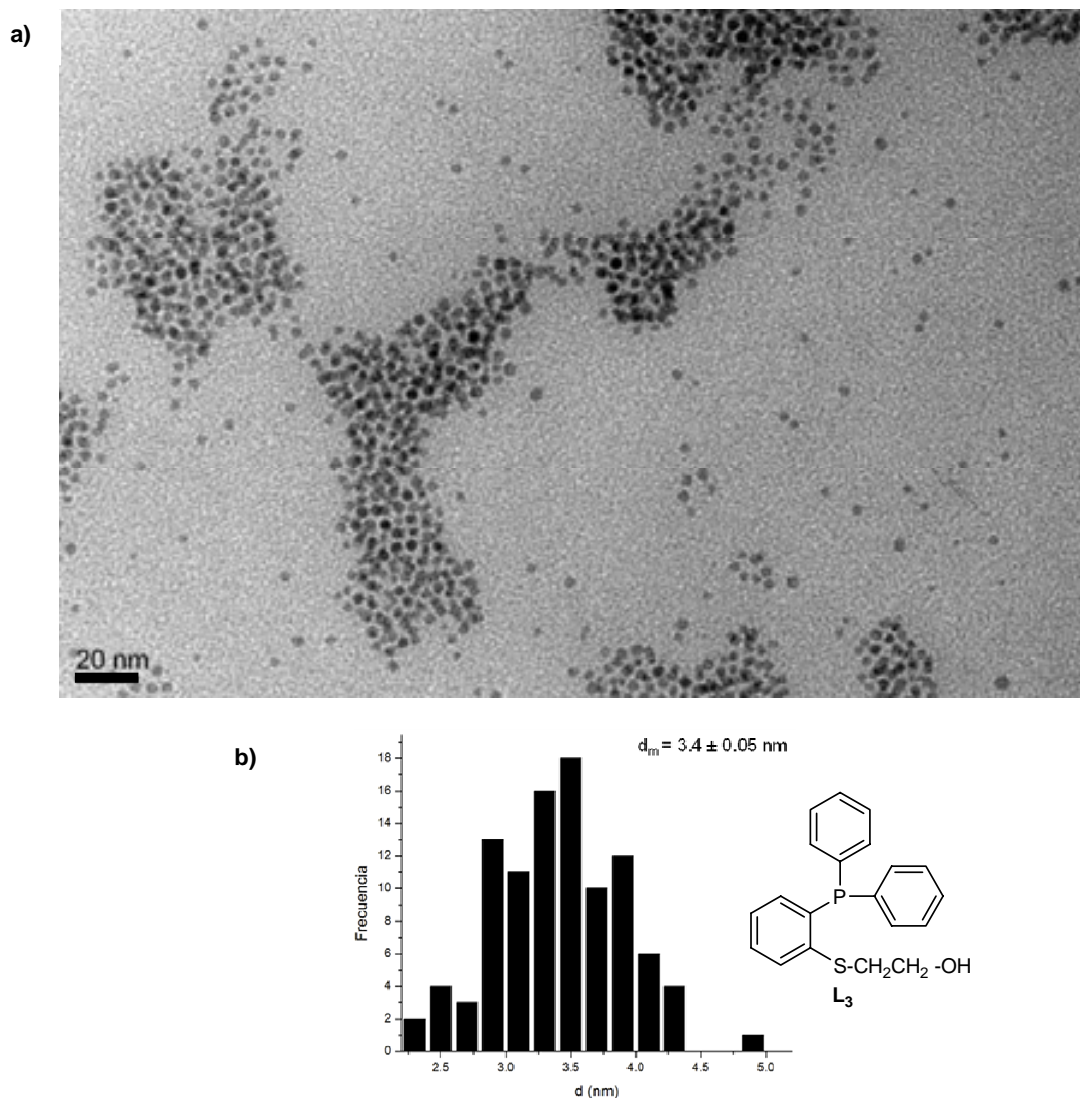


Figura 3.35. a) Micrografía de TEM de Pd/L₃/LI (100000x), b) Histograma de distribución de tamaño 3.41 ± 0.05 nm.

Las nanopartículas preparadas con L₄ en LI formaron aglomerados de gran espesor pero se puede apreciar cierta tendencia esférica, el tamaño medio determinado fue de 4.98 ± 0.19 nm, con un intervalo de tamaño entre 3.35 nm y 8.25 nm. En la figura 3.36 se muestra la micrografía de Pd/L₄/LI y su correspondiente distribución de tamaño.

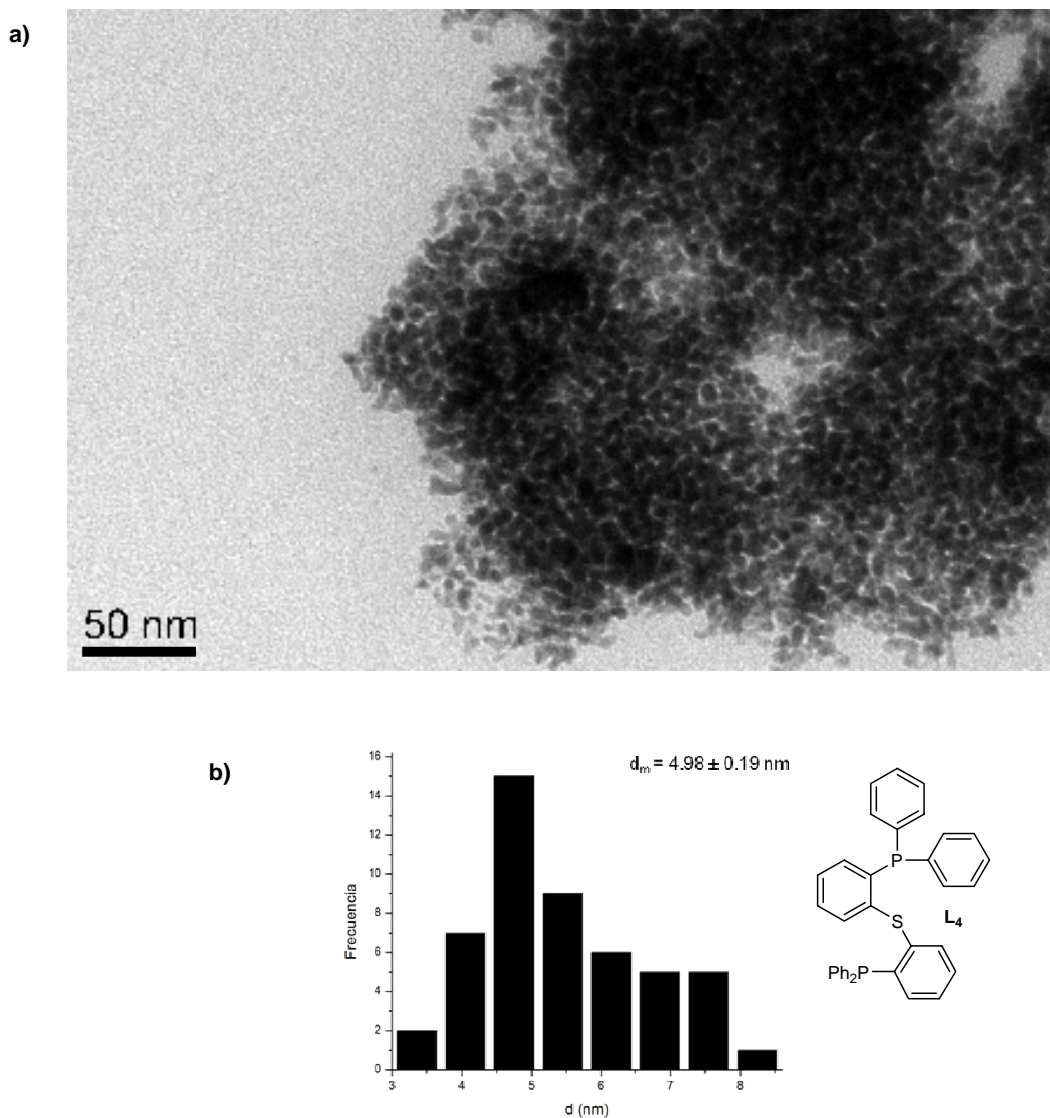


Figura 3.36. a) Micrografías de TEM de Pd/L₄/LI (60000x), b) Histograma de distribución de tamaño $4.98 \pm 0.19 \text{ nm}$

Finalmente, se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas de paladio en líquido iónico sin ligante, con el fin de comparar el efecto del ligante sobre la forma, dispersión y tamaño de las nanopartículas preparadas en LI. En la figura 3.37, se muestra la micrografía de TEM para Pd/LI y su correspondiente distribución de tamaño.

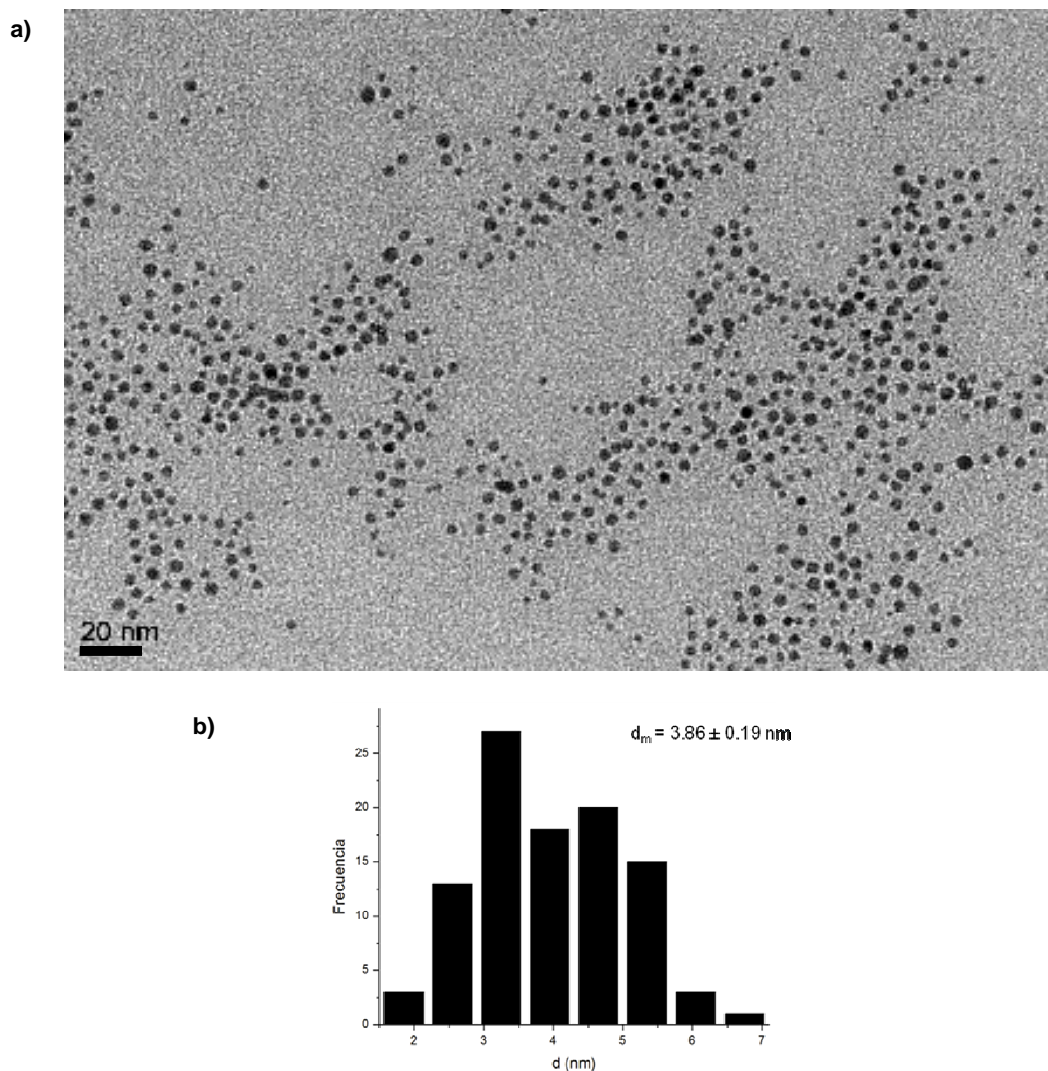


Figura 3.37. a) Micrografías de TEM de Pd/LI. b) Histograma de distribución de tamaño d_m : 3.86 ± 0.19 nm.

Las NPs en líquido iónico sin ligante, están dispersas aunque con algunas zonas aglomeradas, presentan una tendencia esférica, tamaños irregulares y un ordenamiento en 2D debido al LI. El histograma de distribución es bimodal, el tamaño medio determinado es de 3.86 ± 0.19 nm con un intervalo de tamaño entre 1.85 y 6.75 nm. El tamaño de estas partículas es menor que las NPs preparadas en LI con los ligantes, lo que puede indicar que el ligante también está rodeando a la partícula conllevando al aumento del tamaño.

Las nanopartículas preparadas con ligantes en medio líquido iónico presentaron una mejor dispersión, respecto a las que fueron preparadas en THF, con tendencias esféricas y tamaños más regulares. Las NPs que tienen una mejor dispersión y tamaños regulares son Pd/L₁/LI con un diámetro medio de 3.99 ± 0.07 nm. En la figura 3.38 se muestran las micrografías de TEM para las NPs preparadas en LI con y sin ligante y, en THF, donde se puede observar lo mencionado anteriormente.

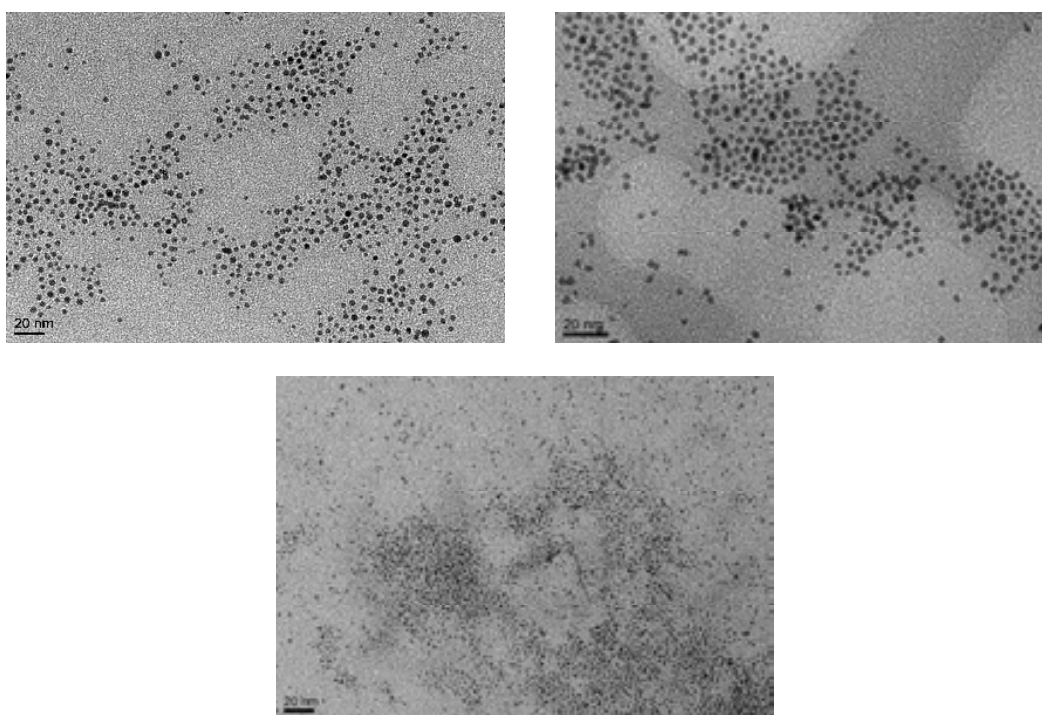


Figura 3.38. a) Micrografía de TEM de Pd/LI d_m : 3.86 ± 0.19 nm, b) Micrografía de TEM de Pd/L₁/LI d_m : 3.99 ± 0.07 nm, c) Micrografía de TEM de Pd/L₁ d_m : 2.03 ± 0.02 nm.

L₁ presenta mejores resultados como estabilizante de NPs, ya que se puede observar un control del tamaño, forma y dispersión de éstas, tanto en THF como en LI se tienen las mejores NPs a comparación con los otros ligantes. De acuerdo a esto, se puede decir que se obtiene una mejor dispersión, tamaños más regulares, cuando el grupo sustituyente en el azufre es un fenilo, tanto en THF como en LI.

En THF L_2 y L_3 tienen poco control en la estabilidad de las NPs, pues siempre se observan que están aglomeradas. Sin embargo, en líquido iónico, L_3 , tiene una buena dispersión y tamaños más regulares en comparación con las que están en THF, pudiendo ser esto por una interacción entre el grupo OH de la cadena alifática de L_3 y el líquido iónico lo que da un mejor control en la dispersión y tamaño. Lo que no pasa con L_2 que tanto en THF como en LI, las NPs tienen una gran tendencia a la aglomeración y, presenta coalescencia de las partículas.

Con L_4 las partículas también están aglomeradas presentando tamaños mayores respecto a las NPs preparadas con los otros ligantes, tanto en LI como en THF, lo que puede indicar que el ligante no está estabilizando a la partícula.

En la tabla 3.9 se resumen los tamaños de las partículas preparadas tanto en THF como en LI.

Tabla 3.9. Tamaños medio de las NPs preparadas

THF			LI		
Sistema	d_m (nm)	[Pd]	Sistema	d_m (nm)	[Pd]
Pd/ L_1	2.03 ± 0.02	2.184×10^{-3} M	Pd/ L_1 /LI	3.99 ± 0.07	0.01 M
Pd/ L_1 -(ma)	3.31 ± 0.5	2.184×10^{-3} M			
Pd/ L_2	4.18 ± 0.05	2.184×10^{-3} M	Pd/ L_2 /LI	3.57 ± 0.04	0.01 M
Pd/ L_2	3.87 ± 0.14	5.46×10^{-4} M			
Pd/ L_3	4.22 ± 0.04	2.184×10^{-3} M	Pd/ L_3 /LI	3.41 ± 0.05	0.01 M
Pd/ L_3	3.49 ± 0.05	5.46×10^{-4} M			
Pd/ L_4	4.1 ± 0.08	2.184×10^{-3} M	Pd/ L_4 /LI	4.98 ± 0.19	0.01 M
			Pd/LI	3.86 ± 0.19	0.01 M

Como se puede observar en la tabla 3.9 la concentración del metal influye significativamente en el tamaño de las NPs, debido a que los sistemas preparados en LI presentan un tamaño mayor que los preparados en THF, siendo la concentración de paladio mayor en las preparadas en LI (0.01 M). Con las

partículas preparadas en THF a diferentes concentraciones, también se observa esta relación ya que las NPs preparadas a una concentración de 2.184×10^{-3} M presentan mayor tamaño que las que tienen una concentración de paladio de 5.46×10^{-4} M.

El precursor organometálico también influye en el tamaño de las NPs. Cuando se usó Pd(ma)(nbd) como precursor, las partículas obtenidas presentan un tamaño mayor (3.31 ± 0.5 nm) que las preparadas con Pd₂(dba)₃ a la misma concentración de paladio (2.184×10^{-3} M).

3.7 Evaluaciones catalíticas preliminares

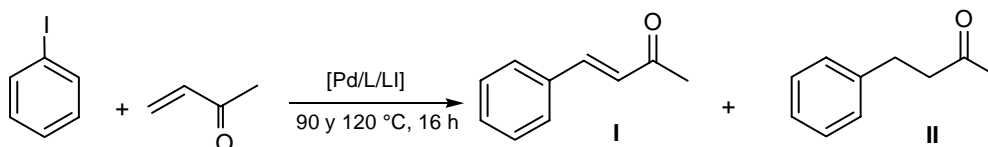
Se evaluaron como catalizadores los sistemas Pd/L₁, Pd/L₁/LI, Pd/L₂/LI, Pd/L₃/LI, Pd/L₄/LI y, con fines comparativos Pd/LI sin ligante en reacciones de acoplamiento de Heck y en reacciones de hidrogenación.

3.7.1 Acoplamiento de Heck

En este tipo de reacciones siempre se requiere de una base fuerte para regenerar Pd(0) por medio de una eliminación reductiva cuando se usan catalizadores homogéneos. En nuestro caso, ésta reacción se hizo sin base ya que el líquido iónico empleado, [EMIM][MeO(H)PO₂], además de ser el medio de la reacción y estabilizante de las NPs, también actúa como base debido al carácter básico de su anión¹¹.

[11] a) L. Wang, H. Li, P. Li., *Tetrahedron* 65 (2009,) 364. b) C. Ye, J.-C. Xiao, B. Twamley, A. D. LaLonde, M. G. Norton, J. M. Shreeve., *Eur. J. Org. Chem.* (2007) 5095. c) Q.-X. Wan, Y. Liu, Y. Lu., *Catal. Lett.* 121 (2008) 331.

En la reacción entre el iodobenceno y la metilvinilcetona catalizada por las nanopartículas preparadas, se produce la fenilbutenona (I) y su compuesto hidrogenado (II), tal como muestra en el esquema 3.9.



Esquema 3.9. Reacción de Heck Reacción Heck.

En la tabla 3.10 se resumen los experimentos con las distintas nanopartículas preparadas, a dos temperaturas de reacción, 90 y 120°C. Los experimentos 1, 3 y 5 se realizaron a 90°C con el fin de observar como se comportaban las NPs, se obtuvieron conversiones cercanas al 60%, mientras que a 120°C (exp. 2, 4 y 6) las conversiones fueron del 100%, por lo tanto los experimentos 7, 8 y 9 se hicieron a esta misma temperatura. Lo anterior indica que al aumentar la temperatura se presenta una activación de las NPs aumentando la conversión. En todos los experimentos se presentó el producto hidrogenado II.

Tabla 3.10. Reacción de Heck catalizada por Pd/L/LI^a.

Exp.	Sistema	T (°C)	Conversión (%) ^c	Heck/Hidrogenación
1	Pd/L ₁ /LI	90	60.8	61/39
2	Pd/L ₁ /LI	120	100	79/21
3	Pd/L ₂ /LI	90	71.3	51/49
4	Pd/L ₂ /LI	120	100	78/22
5	Pd/L ₃ /LI	90	60.6	39/61
6	Pd/L ₃ /LI	120	100	73/27
7	Pd/L ₄ /LI	120	100	81/19
8	Pd/L ₁ ^b + LI	120	100	73/27
9	Pd/LI	120	100	92/8

^aCondiciones de reacción: iodobenceno (1 mmol, 204 mg), MVK (1.2 mmol, 0.1 mL), 1 mL of Pd/L/LI 0.01 M. ^b 0.010 mmol de Pd/L₁ (2 mg) en 1 mL de LI. Tiempo de reacción: 16 horas. ^cLa determinación de la conversión se hizo por RMN ¹H.

La hidrogenación de **I** sin adición de H₂, se puede explicar por una reacción de transferencia de hidrógeno del líquido iónico, [EMIM][MeO(H)PO₂] (Fig. 3.39), al producto **I** dado el carácter ácido del imidazolonio del LI (H₂).

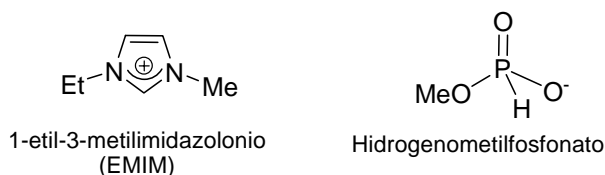


Figura 3.39. Líquido iónico [EMIM][MeO(H)PO₂].

Las nanopartículas presentaron un color negro por el metal al inicio de la reacción, pero cuando la reacción finaliza ésta tiene un color naranja, lo que sugiere la formación de especies moleculares, [Pd-NHC] (NHC = carbeno heterocíclico)¹², debido al aumento de la temperatura que puede liberar paladio(0) y, a la formación de carbenos por la transferencia de hidrógeno del imidazolonio debido a que éste se puede comportar como donador de hidrógenos (Fig. 3.40).

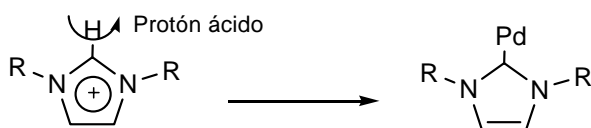


Figura 3.40. Formación de Pd-NHC.

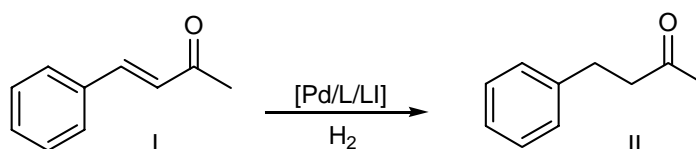
A 90 °C la conversión total fue alrededor del 60% produciendo aproximadamente un 30 % de producto hidrogenado (exp. 1, 3 y 5), siendo más alto este valor para las NPs con L₃. A 120 °C las conversiones fueron del 100%, con un 25% aproximadamente de producto hidrogenado como puede observarse en los exp. 2, 4, 6 y 7. A las dos temperaturas la conversión a **II** es muy similar, en cambio cuando se lleva a cabo esta reacción con las nanopartículas sin ligante (exp. 9), la

[12] a) L. Starkey Ott, M. L. Cline, M. Deetlefs, K. R. Seddon, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5758. b) J. Dupont, J. Spencer, *Angew. Chem.* 116 (2004) 5408.

conversión a **II** es tan solo de un 8%. Lo anterior significa que la presencia del ligante en las nanopartículas aumenta la transferencia de hidrógeno del LI a **I**

El experimento 8 se llevó a cabo con las NPs preparadas en THF, las cuales se redisolvió en LI, la conversión fue del 100% con un 27% de producto hidrogenado. La actividad catalítica de estas NPs es muy similar a las preparadas en LI directamente.

3.7.2 Hidrogenación de *trans*-4-fenil-3-buten-2-ona



Esquema 3.10. Reacción de hidrogenación con Pd/L/LI.

La tabla 3.11 presenta las conversiones obtenidas en las reacciones de hidrogenación empleando H_2 , con Pd/L₁/LI la conversión alcanza el 5% hacia **II** a 25°C, si se aumenta la temperatura a 50°C el producto hidrogenado alcanza un 30% de conversión (exp. 2). Con el aumento de la presión (exp. 3) la conversión no es muy diferente a la obtenida anteriormente, lo que indica que la solubilidad del hidrógeno en los sistemas Pd/L/LI es muy baja y, por ende no permite la adición de éste para llevar a cabo la reacción de hidrogenación eficientemente.

Tabla 3.11. Reacción de hidrogenación catalizada por Pd/L/LI^a. Condiciones óptimas para la mayor hidrogenación.

Exp	Sistema	T (°C)	P _{H₂} (bar)	Conversión (%) ^d
1	Pd/L ₁ /LI	25	20	5
2	Pd/L ₁ /LI	50	20	32
3	Pd/L ₁ /LI	50	40	30
4	Pd/L ₁ /LI	80	40	51
5	Pd/L ₁ /LI ^b	50	40	44
6	Pd/L ₁ /LI ^c	50	40	64
7	Pd/L ₂ /LI	50	20	40
8	Pd/L ₃ /LI	50	20	32
9	Pd/L ₄ /LI	50	20	19
10	Pd/LI	30	20	100

^aCondiciones de reacción: trans-4-fenil-3-buten-2-ona (1 mmol, 146 mg), 1 mL de Pd/L/LI 0.01 M. ^b con 1 mL de cHx. ^c 1 mL de heptano. Tiempo de reacción: 16 horas. ^d La determinación de la conversión se hizo por RMN ¹H.

A 80°C y 40 bar, la conversión alcanzada fue del 51% aproximadamente, (exp. 4), ya que aumenta la solubilidad del hidrógeno en el medio, pudiéndose llevar a cabo la adición de hidrógeno y, de esta manera obtener una conversión mayor que en el experimento 3. La conversión de **I** a **II** es debido a la adición de hidrógeno y a la transferencia de hidrógeno del líquido iónico a **I**.

Con el fin de aumentar la solubilidad del H₂ en el medio, se adicionó 1 mL de ciclohexano aumentando la conversión de **II** a un 44%. En el experimento 6 se usó 1 mL de heptano, alcanzando así una mejor solubilidad de hidrógeno y por ende una mayor conversión 64% (exp. 6). Estos experimentos se llevaron a cabo con el sistema Pd/L₁/LI con el fin de realizar una evaluación preliminar.

A 50°C y 20 bar de H₂, las NPs en LI con los ligantes L₁, L₂, L₃ y L₄ presentan actividades catalíticas más altas que a la misma presión y menor temperatura (exp. 2, 7, 8 y 9) con conversiones de 32, 40, 32 y 19% respectivamente hacia el compuesto **II**, presentando la más baja el sistema Pd/L₄/LI debido a que éstas

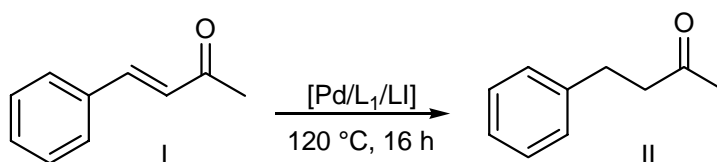
partículas están aglomeradas perdiendo actividad catalítica respecto a las otras que se encuentran dispersas. Con Pd/L₁/LI (exp. 2) y Pd/L₃/LI (exp. 8) las actividades son iguales, mientras que con Pd/L₂/LI (exp. 7) es mayor.

La reacción de hidrogenación catalizada por Pd/LI sin ligante, alcanza una conversión del 100 % con condiciones suaves de reacción (exp. 10), al comparar esto con las conversiones obtenidas con las NPs preparadas (exp. 1-9) nos puede indicar que el ligante puede estar saturando la superficie de la nanopartícula, evitando la adición de hidrógeno para llevar a cabo la hidrogenación de I.

Los valores de las conversiones obtenidas aquí, son muy semejantes a las obtenidas en la reacción de Heck, lo que puede indicar que en las reacciones de hidrogenación, II no se produce por una adición de H₂, sino que existe transferencia de hidrógeno desde el líquido iónico hacia el producto de Heck. En condiciones de reacción más severas probablemente ambas reacciones (hidrogenación y transferencia de hidrógeno) compitan en la formación del producto hidrogenado.

La baja solubilidad del hidrógeno en el medio conduce a que las NPs sean evaluadas en condiciones de reacción más severas (80 °C, 40 bar H₂, exp. 4).

3.7.3 Reactividad del sistema Pd/L₁/LI



Esquema 3.11. Reactividad de Pd/L₁/LI.

Para comprobar que el compuesto hidrogenado en la reacción de Heck, es producido por una transferencia de hidrógeno por parte del líquido iónico, se llevó a cabo la reacción que se muestra en el esquema 3.11, donde se coloca el producto **I** con las nanopartículas que contienen ligante, sin adicionar hidrógeno, y se deja reaccionar durante 16 horas. Al cabo de este tiempo, se obtiene un 27% de producto hidrogenado (tabla 3.11, exp. 1), porcentaje muy similar al alcanzado en las reacciones de Heck para producir **II**, y en la hidrogenación de **I**. Esto indica que efectivamente hay una transferencia de hidrógeno como reacción secundaria en el acoplamiento de Heck, y el único capaz de efectuarla es el hidrógeno ácido del imidazolio del LI.

También se llevó a cabo esta reacción adicionando base, Na_2CO_3 , (tabla 3.12 exp. 2) y con las mismas condiciones de reacción que el exp.1, en este caso no hay producto hidrogenado, pues la base inhibe la transferencia de hidrógeno captando los hidrógenos producidos.

Tabla 3.12. Reactividad del sistema Pd/L₁/LI^a

Exp	T (°C)	Conversión (%) ^b
1	120	27
2	120 ^c	-

^aCondiciones de reacción: trans-4-fenil-3-buten-2-ona (1 mmol, 146 mg), 1 mL de Pd/L/IL 0.01 M. Tiempo de reacción: 16 horas. ^bLa determinación de la conversión se hizo por ¹H RMN. ^c con Na_2CO_3 (0.2 mmol, 21 mg).

Los resultados obtenidos en nuestro trabajo se pueden comparar con los que obtuvo Gómez y colaboradores al llevar a cabo una reacción secuencial Heck/Hidrogenación. Ellos prepararon NPs de Pd en dos LIs, [BMIM][PF₆] y [EMIM][MeO(H)PO₂]⁶. Con [BMIM][PF₆] en la reacción de Heck obtuvieron especies moleculares [Pd-NHC] debido a la desprotonación del imidazolonio por parte de la base adicionada, conllevando a la desactivación de las NPs. Para evitar esto, emplearon el LI [EMIM][MeO(H)PO₂] sin adicionar base, con este LI en

la reacción de Heck ellos no obtuvieron producto hidrogenado **II** y, pudieron llevar a cabo la reacción secuencial.

En nuestro trabajo, el aumento de la temperatura puede causar la liberación de paladio(0) para formar especies moleculares [Pd-NHC], debido al color naranja cuando finaliza la reacción de Heck. Esto se da sin adicionar una base, la cual podría extraer el hidrógeno 2 del imidazonio. Por lo que se puede concluir que los ligantes donadores (P-S) presentes en las NPs ayudan en la extracción de este hidrógeno para transferirlo a **I** y producir el compuesto hidrogenado **II**.

Respecto a las reacciones de hidrogenación, en nuestro caso las conversiones fueron muy bajas comparadas a las obtenidas por Gómez y colaboradores bajo las mismas condiciones de reacción. Solo se aumenta la conversión si las condiciones son severas, pero de igual manera no se alcanza un 100 % de conversión, como cuando se usa Pd/LI (exp. 10 tabla 3.10). Esto nos puede llevar a pensar que los ligantes están saturando la superficie de la nanopartícula, por lo que no permite la adición del hidrógeno y, si se aumenta la temperatura se forma también la especie molecular (mezcla de reacción naranja, exp 4 tabla 3.10).

CONCLUSIONES

- Los espectros de infrarrojo de las NPs preparadas en THF presentaron las bandas características de los ligantes libres, lo que confirma su presencia en las estas. Existe una disminución en la banda de balanceo fuera del plano (δ^{oop}) del enlace C-H de los anillos aromáticos cerca de 20 cm^{-1} indicando que la posible interacción de los ligantes con las NPs es por los anillos aromáticos. Para L_1 y L_2 se presenta un aumento en la banda P-C, indicando que la posible interacción entre los estos ligantes y las NPs también es por el átomo de fósforo.
- De las NPs obtenidas en THF las que presentaron una mejor dispersión, una tendencia esférica en su forma y tamaños regulares fueron las Pd/ L_1 ([Pd]: $2.184 \times 10^{-3} \text{ M}$) con un diámetro medio de $2.03 \pm 0.02 \text{ nm}$. Los otros sistemas a esta misma concentración de paladio (Pd/ L_2 , Pd/ L_3 y Pd/ L_4) presentaron gran tendencia a la aglomeración.
- La concentración del metal influye significativamente en el tamaño de las partículas obtenidas, siendo que a una mayor concentración se obtienen partículas más grandes. Los sistemas preparados en LI tienen una concentración de paladio de 0.01 M por lo que presentan tamaños medios mayores a las preparadas en THF, que tienen una concentración de paladio de $2.184 \times 10^{-3} \text{ M}$ y diámetros menores.
- Se propone que el grupo fenilo en el azufre de L_1 es el que causa una mejor estabilización de las nanopartículas. Esto se concluye debido a que tanto en THF como en el líquido iónico, se obtienen partículas con tamaños regulares y, buena dispersión.

- El tamaño de las NPs Pd/LI (d_m : 3.31 ± 0.5 nm) sin ligante es menor con respecto a las NPs preparadas en LI con los ligantes (Pd/L₁/LI d_m : 3.31 ± 0.5 nm, Pd/L₂/LI d_m : 3.57 ± 0.04 nm, Pd/L₃/LI d_m : 3.41 ± 0.05 nm, Pd/L₄/LI d_m : 4.98 ± 0.19 nm), lo que puede indicar que el ligante está rodeando a la partícula conllevando al aumento del tamaño.
- Las NPs preparadas en líquido iónico presentaron distribuciones de tamaño más estrechas que las preparadas en THF, lo que significa que hay un control en el tamaño de las partículas siendo éstos más homogéneos.
- El aumento de la temperatura puede causar la liberación de paladio(0) para formar especies moleculares [Pd-NHC].
- Los ligantes donadores (P-S) usados como estabilizantes de las PdNPs, favorecen la transferencia de hidrógeno, produciendo el compuesto hidrogenado alrededor de un 30%.
- La reacción de hidrogenación de *trans*-4-fenil-3-buten-2-ona a 20 bar de H₂ y 50°C presenta una conversión cerca del 30%, causada por la transferencia de hidrógeno y por la adición de hidrógeno promovida por el ligante.
- La adición de hexano y heptano en la reacción de hidrogenación, favorece la reacción de hidrogenación, alcanzando una conversión del 60% en uno de los experimentos.

Perspectivas

Los resultados obtenidos en este trabajo dan una perspectiva general acerca del uso de ligantes donadores (P-S) como estabilizantes de PdNPs. Éstos son los primeros resultados obtenidos en el marco del proyecto conjunto que se tiene con el grupo francés. Por lo tanto, para continuar con dicho proyecto se plantea lo siguiente.

- Sintetizar PdNPs con ligantes tioéter-fosfina en otros líquidos iónicos, como por ejemplo [BMIM][PF₆] y comparar los resultados con los presentados en este trabajo.
- Aprovechar el hecho de que se presenta hidrogenación de I en la reacción de acoplamiento de Heck, para llevar a cabo un proceso secuencial sin la adición de hidrógeno, adicionando agentes de transferencia de hidrógeno como el alcohol isopropílico.
- Caracterizar por medio de diferentes técnicas tales como XRD, EELS, HRTEM y XPS para evidenciar los parámetros de la celda unitaria, así como su estado de oxidación y forma de las nanopartículas que funcionen exitosamente en catálisis.
- Evaluar las NPs sintetizadas con los ligantes donadores (P-S) en otras reacciones catalíticas de interés industrial.
- Llevar a cabo la reacción de acoplamiento de Heck con NPs de paladio(0) con L₁ preparadas en THF, empleando un disolvente orgánico como medio de reacción.

- Estudiar las especies moleculares que se pueden estar generando bajo las condiciones de reacción empleadas.

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe detalladamente los procedimientos experimentales usados para la síntesis de los ligantes tioéter-fosfina y de las nanopartículas de paladio estabilizadas por estos ligantes.

Todos los compuestos fueron preparados bajo atmósfera inerte usando técnicas estándar de Schlenk y línea de vacío. Los disolventes (tetrahidrofurano, ciclohexano y hexano) usados en la síntesis de los ligantes, fueron secados empleando agentes desecantes comunes y, destilados bajo nitrógeno previo a su uso¹. Para la síntesis de las nanopartículas de paladio, los disolventes THF y pentano se secaron y se degasificaron. Los reactivos usados en las síntesis (NaH, n-BuLi, TMEDA, P(Ph)₂Cl, H₂SO₄, MgSO₄, éter, CH₂Cl₂, AcOEt, [Pd₂(dba)₃]) y en las reacciones catalíticas (metilvinilcetona, iodobenceno, *trans*-4-fenil-3-buten-2-ona) están disponibles comercialmente y se usaron sin purificación previa. El líquido iónico [EMIM][MeO(H)PO₂] también se encuentra disponible comercialmente, éste se colocó al vacío a 60 °C durante 16 horas antes de ser empleado para la preparación de las NPs, con el fin de eliminar el agua que puede adquirir mientras está almacenado.

5.1 Espectroscopia de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo de los ligantes tioéter-fosfina y de las nanopartículas se adquirieron en un espectrómetro Perkin Elmer FT-IR 1605 usando pastilla de KBr para los ligantes y para las NPs por reflectancia total atenuada (ATR). Se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

[¹] D.D. Perrin, W.L.F. Amarego, en: *Purification of laboratory chemicals*, Pergamon Press, Oxford, (1998) Cap. 1, Pág. 17.

5.2 Espectrometría de masas

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

5.3 Resonancia magnética nuclear

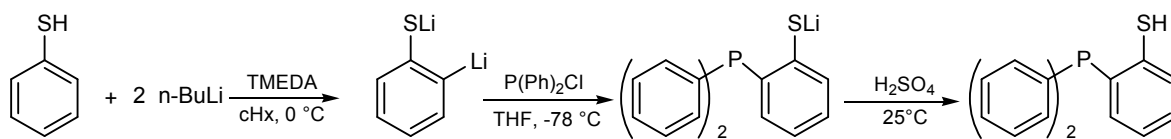
Los espectros de los ligantes fueron obtenidos en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear Varian Unity Nova de 300 MHz. Las conversiones de las reacciones catalíticas se determinaron en un espectrómetro Bruker Avance de 300 MHz. Ambos equipos se operaron a 299.7 MHz para ¹H, 75.5 MHz para ¹³C y 121 MHz para ³¹P. Como disolvente se usó CDCl₃, los desplazamientos químicos están referidos a TMS: δ ¹H = 0.00 ppm, CDCl₃: δ ¹³C{¹H} = 77.00 ppm y H₃PO₄: δ ³¹P{¹H} = 0.00 ppm. Los análisis se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

5.4 Microscopia electrónica de transmisión

Las imágenes de las nanopartículas de paladio sintetizadas tanto en disolvente orgánico como en líquido iónico fueron obtenidas en el "Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université Paul Sabatier" (TEMSCAN), en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 1400 operado a 120 KV. Las

muestras para el análisis de TEM de las NPs de paladio en disolvente orgánico, fueron preparadas en una caja seca por evaporación lenta de gotas del crudo de disolución coloidal depositada sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono. Las muestras para TEM de las NPs dispersadas en LI se prepararon depositando una gota de la disolución sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono, y el exceso de LI se removió para obtener una película fina. La determinación del tamaño medio de las partículas se realizó empleando el programa Quantikov. Posteriormente en Origin, con los tamaños medios se calcula el histograma de distribución de tamaño, con su respectiva media y desviación estándar.

5.5 Síntesis y caracterización del tiol-fosfina, [2-(difenilfosfinil)bencen]tiol PSH²



Esquema 5.1. Síntesis de PSH.

En un matraz bola de tres bocas de 250 mL con una llave para N₂, se adicionan 60 mL de n-BuLi 2.5 M (0.151 mol), 23 mL de TMEDA (0.151 mmol) en 150 mL de ciclohexano seco y con un baño de hielo (0 °C) se adicionan 7 mL de tiofenol (0.07 mol) disuelto en 9 mL de ciclohexano. Posteriormente, se lleva a temperatura ambiente y se deja en agitación por 24 horas, tiempo en el cual se obtiene un precipitado blanco, que se filtra por cánula bajo nitrógeno y se lava con ciclohexano seco dos veces. Seguidamente, el sólido se seca y se trasvasa a un matraz de dos bocas con una llave de N₂. Este sólido se disuelve en 100 mL de

[²] E. Block, G. Ofori-Okai, J. Zubieta *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2327.

THF seco a -78°C , y manteniendo esta temperatura se adicionan lentamente 8 mL (0.044 mol) de $\text{P}(\text{Ph})_2\text{Cl}$ (equivalente al 65 % de conversión), se deja en agitación por 16 horas a temperatura ambiente. Pasado el tiempo de reacción, se adiciona H_2SO_4 diluido a 0°C hasta obtener un pH entre 2 y 3, posteriormente se elimina el disolvente a presión reducida hasta un volumen aproximado de 5 mL. Este residuo se diluye con 25 mL de éter y se realizan extracciones con 30 mL de agua hasta un pH cercano a 7, la fase orgánica se seca con MgSO_4 , después se filtra y se lleva a sequedad. Para purificar se realizan lavados con metanol (3 x 10 mL) quedando un sólido blanco. Rendimiento: 38 %.

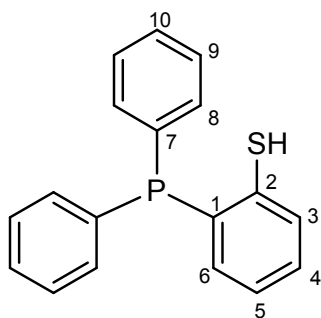


Figura 5.1. Materia de partida tiolfosfina PSH.

PSH. Sólido de color blanco

P.F: 98°C

IR: 3052 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-Har}}$), 2551 cm^{-1} ($\nu_{\text{S-H}}$), $1572\text{-}1435\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C-Car}}$, $\delta_{\text{C-H}}$), 1260 y 950 cm^{-1} ($\delta^{\text{ip}}_{\text{C-Har}}$), 913 cm^{-1} ($\delta_{\text{S-H}}$), 754 cm^{-1} ($\delta^{\text{oop}}_{\text{C-Har}}$) 741 cm^{-1} y 696 cm^{-1} ($\delta_{\text{C=Car}}$), 514 cm^{-1} ($\nu_{\text{P-C}}$).

Masas IE: 294 m/z [M] / **Alta resolución:** 294.0625 (m/z), $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{PS}$ (Err[ppm/mmu] -0.55).

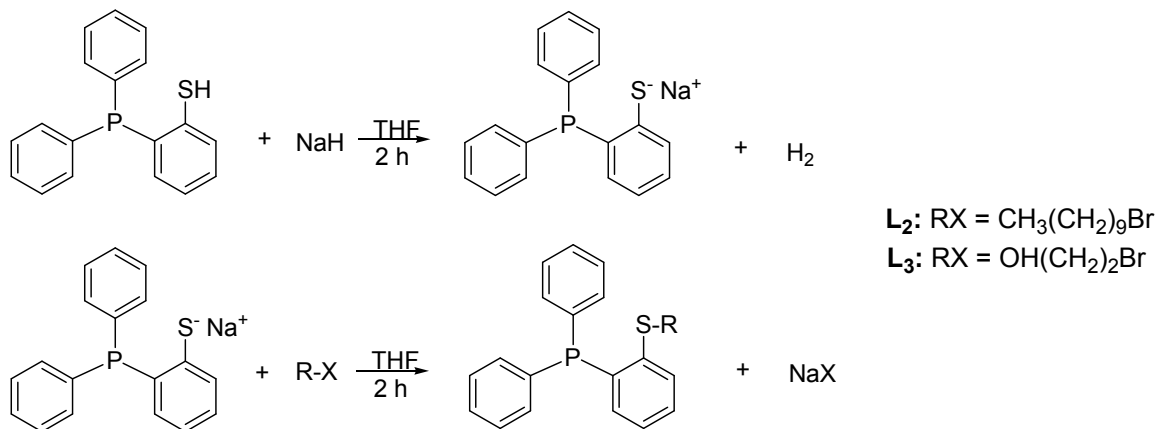
RMN ^1H : 4.063 ppm (d, 1, **SH**, $^4J_{\text{SH-H}_3}$ 1.8 Hz), 6.794 ppm (ddd, 1, H_3 , $^3J_{\text{H}_3\text{-H}_4}$ 7.5 Hz, $^4J_{\text{H}_3\text{-H}_5}$ 1.6 Hz, $^4J_{\text{H}_3\text{-P}}$ 3.7 Hz), 7.069 ppm (tdd, 1, H_4 , $^3J_{\text{H}_4\text{-H}_5}$ 7.6 Hz, $^4J_{\text{H}_4\text{-H}_6}$ 1.1 Hz, $^5J_{\text{H}_4\text{-P}}$ 0.6 Hz), 7.210 ppm (td, 1, H_5 , $^3J_{\text{H}_5\text{-H}_6}$ 7.5 Hz, $^4J_{\text{H}_5\text{-H}_3}$ 1.5 Hz), 7.320 ppm (m, 11, $\text{H}_{8\text{-}10, 6}$).

RMN ^{31}P : -13.225 ppm (s)

5.6 Síntesis y caracterización de ligantes tioéter-fosfina: L₂ y L₃

[2-(difenilfosfinil)bencen]deciltioéter L₂

2-[2-(difenilfosfinil)bencen]tioetanol L₃



Esquema 5.2. Síntesis de ligantes tioéter-fosfina.

Se hizo siguiendo el procedimiento realizado por nuestro grupo³ para la síntesis de este tipo de ligantes, tal como se muestra a continuación.

En un Schlenk de 50 mL se colocan 41.04 mg (1.02×10^{-3} mol) de NaH (60% en aceite mineral), el cual se lava con hexano seco (3 x 10 mL) bajo atmósfera inerte. Seguidamente se adicionan 5 mL de THF seco. Se coloca el matraz en un baño de hielo (0°C) y se adicionan lentamente 300 mg (1.02×10^{-3} mol) de tiol-fosfina PSH en 10 mL de THF seco. Al finalizar la adición de PSH, se retira el baño de hielo y se deja la mezcla de reacción en agitación a temperatura ambiente durante dos horas. Al pasar ese tiempo, se adicionan 1.02×10^{-3} mol del haluro de alquilo (RBr) correspondiente y se deja en agitación nuevamente por dos horas a temperatura ambiente. Al finalizar la reacción se observa un precipitado blanco, que corresponde a NaBr, se filtra el sólido en celita y se evapora el THF hasta sequedad para obtener un aceite amarillo. Para la purificación se empleó

^[3] L₂ fue preparado previamente por: P.B. González-Aguirre, *Nuevos ligantes tioéterfosfina para catálisis bifásica en medio fluorado*, Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, UNAM (2003).

cromatografía en columna sobre sílica gel. Con L₂ se utilizó como eluyente hexano/acetato de etilo 15:1 y como producto final se obtuvo un aceite blanco. Para L₃ el eluyente empleado fue hexano/acetato de etilo 3:1 teniendo como producto final un sólido blanco.

L₂. Aceite de color blanco

IR: 3054 cm⁻¹ (ν_{C-Har}), 2928 cm⁻¹ (ν_{as -CH2-}), 2854 cm⁻¹ (ν_{s -CH2-}), 1572 (ν_{C=Car}), 1478 y 1438 cm⁻¹ (δ_{C-H}), 746 cm⁻¹ (δ^{oop}_{C-Har}), 698 cm⁻¹ (δ^{oop}_{C=Car}), 502 cm⁻¹ (ν_{P-C}).

Masas FAB⁺: 435 m/z [M+1] / **Alta resolución:** 435.2280 m/z, C₂₈H₃₆PS (Err[ppm/mmu] +2.32/+1.19)

RMN ¹H: 0.881 ppm (t, 3, H₂₀, ³J_{H-H} 7.1 Hz), 1.234 ppm (m, 14, H₁₃₋₁₉), 1.565 ppm (q, 2, H₁₂, ³J_{H-H} 7.1 Hz), 2.850 ppm (dd, 2, H₁₁, ³J_{H-H} 7.4 Hz, ³J_{H-H} 7.6 Hz), 6.769 ppm (ddd, 1, H₃, ³J_{H3-H4} 7.8 Hz, ⁴J_{H3-P} 3.5 Hz, ⁴J_{H3-H5} 1.4 Hz), 7.075 ppm (tdd, 1, H₄, ³J_{H4-H5} 7.8 Hz, ⁴J_{H4-H6} 1.3 Hz, ⁵J_{H4-P} 0.9 Hz), 7.299 ppm (m, 11, H₈₋₁₀, 5), 7.393 ppm (ddd, 1, H₆, ³J_{H6-H5} 7.8 Hz, ³J_{H6-P} 4.1 Hz).

RMN ³¹P: -14.551 ppm (s)

Rendimiento: 51%

L₃. Sólido de color blanco

P.F: 70 °C

IR: 3417 cm⁻¹ (ν_{O-H}), 3051 cm⁻¹ (ν_{C-Har}), 2924 cm⁻¹ (ν_{as -CH2-}), 2866 cm⁻¹ (ν_{s -CH2-}), 1569 (ν_{C=Car}), 1476 y 1432 cm⁻¹ (δ_{C-H}), 1091 (ν_{C-O}), 746 cm⁻¹ (δ^{oop}_{C-Har}), 696 cm⁻¹ (δ^{oop}_{C=Car}), 505 cm⁻¹ (ν_{P-C}).

Masas FAB⁺: 339 m/z [M+1] / **Alta resolución:** 339.0967 m/z, C₂₀H₂₀OPS (Err[ppm/mmu] -2.37/+0.64)

RMN ¹H: 3.023 ppm (t, 3, H₁₂, ³J_{H-H} 5.4 Hz), 3.619 ppm (t, 2, H₁₁, ³J_{H-H} 5.4 Hz), 6.785 ppm (ddd, 1, H₃, ³J_{H3-H4} 7.8 Hz, ⁴J_{H3-P} 3.4 Hz, ⁴J_{H3-H5} 1.3 Hz), 7.183 ppm (tdd, 1, H₄, ³J_{H4-H5} 7.8 Hz, ⁴J_{H4-H6} 1.2 Hz, ⁵J_{H4-P} 0.3 Hz), 7.304 ppm (m, 11, H₈₋₁₀, 5), 7.569 ppm (ddd, 1, H₆, ³J_{H6-H5} 7.8 Hz, ³J_{H6-P} 4.2 Hz).

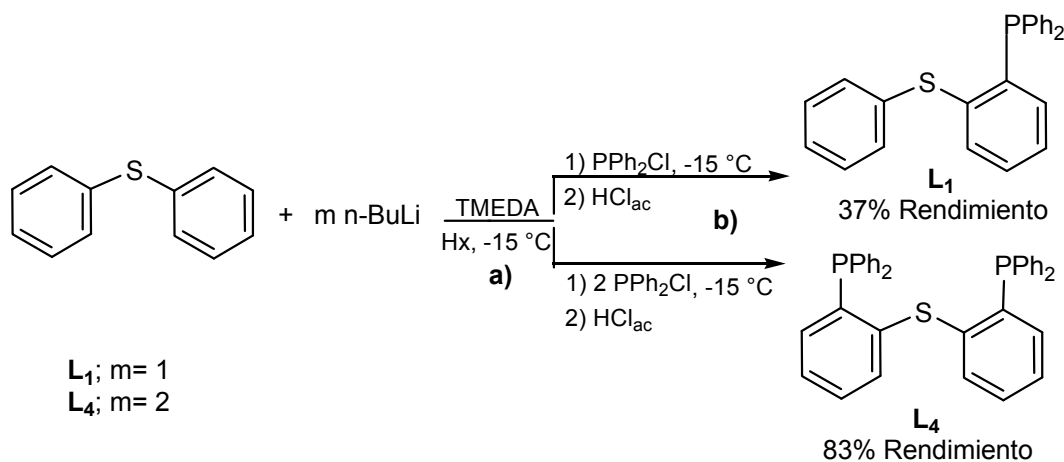
RMN ³¹P: -13.105 ppm (s)

Rendimiento: 67 %

5.7 Síntesis y caracterización de ligantes tioéter-fosfina: L_1 y L_4 ⁴

[2-(difenilfosfinil)bencen]feniltioéter L_1

[2-(difenilfosfinil)bencen]difenilfosfinatioéter L_4



Esquema 5.3. Síntesis de ligantes tioéter-fosfina L_1 y L_4 .

Los dos ligantes fueron sintetizados bajo el mismo procedimiento que a continuación se describe para L_1 . En un matraz bola de tres bocas de 250 mL con una llave para N_2 , se adicionan 4.5 mL de TMEDA (0.030 mol), 4 mL de sulfuro de difenilo (0.024 mol) y 50 mL de hexano seco. Se coloca el matraz en un baño frío a $-15\text{ }^\circ\text{C}$ y se adicionan lentamente 10 mL de $n\text{-BuLi}$ 2.5 M (0.025 mol en una relación molar 1:1 con el sulfuro de difenilo) obteniéndose una mezcla de color naranja. La reacción se deja en agitación por 36 horas a temperatura ambiente. La suspensión formada después de este tiempo se enfría a $-15\text{ }^\circ\text{C}$, seguidamente se adicionan 4.7 mL de $P(Ph)_2Cl$ (0.026 mol) gota a gota y se deja en agitación por 24 horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo de reacción, el disolvente se evapora a presión reducida, el residuo se trata con HCl diluido (5%, 25 mL) y se hacen extracciones con CH_2Cl_2 (3 x 10 mL). La fase orgánica se lava con agua (2 x 10 mL), se seca con Na_2SO_4 y se filtra. El disolvente se evapora a presión

^[4] L_1 y L_4 fueron preparados previamente por: I. Tello-López, *Nuevas difosfinas hemilábiles para la hidrocarboxilación selectiva de alilarenos*, Trabajo de investigación Master, Universitat Autònoma de Barcelona (2006).

reducida para dar un aceite naranja. Para purificar, el compuesto se eluye en columna sobre sílica gel con CH_2Cl_2 /hexano (1:2).

Para obtener L_4 se empleó una relación molar de 1:2 entre el sulfuro de difenilo (2 mL, 0.012 mol) y el n-butilo (10.5 mL, 0.026 mol). Se utilizaron 4.5 mL (0.030 mol) de TMEDA y 4.7 mL (0.026 mol) de PPh_2Cl , para obtener al final del procedimiento un aceite amarillo. Para la purificación del compuesto, éste se eluye en columna sobre sílica gel con CH_2Cl_2 .

L_1 . Sólido de color blanco

P.F: 72 °C

IR: 3052 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-Har}}$), 1580, 1476 y 1434 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=Car}}$, $\delta_{\text{C-H}}$), 746 cm^{-1} ($\delta^{\text{oop}}_{\text{C-Har}}$), 698 cm^{-1} ($\delta^{\text{oop}}_{\text{C=Car}}$), 500 cm^{-1} ($\nu_{\text{P-C}}$).

Masas IE: 370 m/z [M] / **Alta resolución:** 370.0943 (m/z), $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{PS}$ (Err[ppm] + 0.91)

RMN ^1H : 6.840 ppm (dddd, 1, H_3 , $^3\text{J}_{\text{H}_3\text{-H}_4}$ 7.6 Hz, $^4\text{J}_{\text{H}_3\text{-P}}$ 3.4 Hz, $^4\text{J}_{\text{H}_3\text{-H}_5}$ 1.4 Hz, $^5\text{J}_{\text{H}_3\text{-H}_6}$ 0.6 Hz), 7.183 ppm (tdd, 1, H_4 , $^3\text{J}_{\text{H}_4\text{-H}_5}$ 7.8 Hz, $^4\text{J}_{\text{H}_4\text{-H}_6}$ 1.2 Hz, $^5\text{J}_{\text{H}_4\text{-P}}$ 0.3 Hz), 7.143 ppm (m, 1, H_5), 7.294 ppm (m, 17, $\text{H}_{8-10, 3,4}$).

RMN ^{31}P : -13.019 ppm (s)

Rendimiento: 37%

L_4 . Sólido ligeramente amarillo

P.F: 140 °C

IR: 3047 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-Har}}$), 1568, 1475 y 1432 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=Car}}$, $\delta_{\text{C-H}}$), 744 cm^{-1} ($\delta^{\text{oop}}_{\text{C-Har}}$), 695 cm^{-1} ($\delta^{\text{oop}}_{\text{C=C}}$), 504 cm^{-1} ($\nu_{\text{P-C}}$).

Masas FAB $^+$: 555 m/z [M+1] / **Alta resolución:** 555.1481 m/z, $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{P}_2\text{S}$ (Err[ppm/mmu] +3.83/+1.77)

RMN ^1H : 6.837 ppm (ddd, 1, H_3 , $^3\text{J}_{\text{H}_3\text{-H}_4}$ 7.6 Hz, $^4\text{J}_{\text{H}_3\text{-P}}$ 3.1 Hz, $^4\text{J}_{\text{H}_3\text{-H}_5}$ 1.2 Hz), 7.228 ppm (m, 20, $\text{H}_4, 5, 6, 8-10$).

RMN ^{31}P : -13.225 ppm (s)

Rendimiento: 83%

5.8 Síntesis de nanopartículas de paladio estabilizadas por ligantes donadores (P-S)

La síntesis de las PdNPs se realizó por descomposición de un precursor organometálico⁵, $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ bajo atmósfera de hidrógeno (3 bar), en presencia del ligante tioéter-fosfina (figura 5.2) en dos medios de reacción: a) disolvente orgánico (THF) y b) líquido iónico ($[\text{EMIM}][\text{MeO}(\text{H})\text{PO}_2]$).

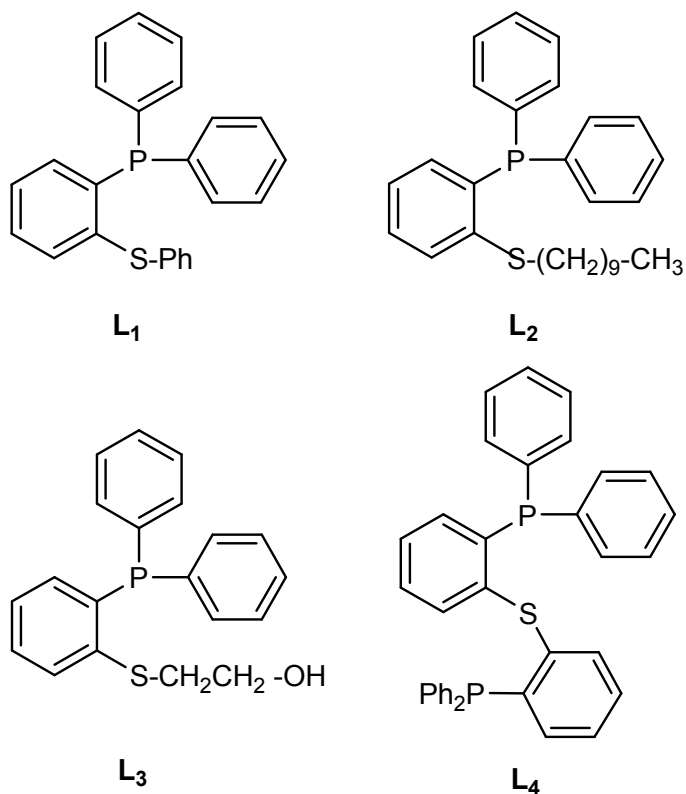
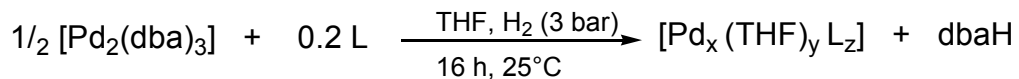


Figura 5.2. Ligantes tioéter-fosfina estabilizantes de NPs de paladio.

^[5] K. Philippot, B. Chaudret, *C. R. Chimie* 6 (2003) 1019.

5.8.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio estabilizadas por ligantes tioéter-fosfina en disolvente orgánico



Esquema 5.4 Preparación de PdNPs en medio orgánico.

Las PdNPs fueron sintetizadas usando una relación molar paladio/ligante de 1:0.2 bajo el procedimiento que sigue: en una botella Fischer-Porter se introducen 0.175 mmol (80 mg) de $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ en 80 mL de THF seco y degasificado con agitación constante ($[\text{Pd}]$: 2.184×10^{-3} M) después, se adicionan 0.0349 mmol del ligante correspondiente, obteniendo una disolución de color vino tinto. Posteriormente, se presuriza con 3 bar de H_2 durante 15 minutos, se deja en agitación y a temperatura de 25°C durante 16 horas a esta presión. Al cabo de ese tiempo se obtiene una suspensión negra, tal como se muestra en la figura 5.3. También se prepararon NPs con una concentración de paladio de 5.46×10^{-4} M, conservando la misma relación molar Pd/L.



Figura 5.3 Nanopartículas de paladio.

La suspensión se transfiere a un Schlenk en donde se evapora el THF a presión reducida, quedando un sólido negro. Este sólido se lava con pentano seco y degasificado (3 x 10 mL) y se seca bajo vacío. Los lavados con pentano son para eliminar el dba hidrogenado y el compuesto molecular que no haya reaccionado. Siguiendo este procedimiento se prepararon también NPs usando como precursor organometálico [Pd(ma)(nbd)] y L₁ como estabilizante.

Pd/L₁

Se usaron 80 mg (0.176 mmol) de [Pd₂(dba)₃] y 12.9 mg (0.035 mmol) de L₁. Rendimiento 42%; IR: 3054 cm⁻¹ (ν_{C-Har}), 1608, 1588 y 1435 cm⁻¹ (ν_{C-Car}, δ_{C-H}), 1117 cm⁻¹ (δ^{ip}_{C-Har}), 722 (δ^{oop}_{C-Har}), 693 cm⁻¹ (δ^{oop}_{C=Car}), 541 cm⁻¹ (ν_{P-C}). Diámetro medio determinado por TEM: 2.03 ± 0.02 nm, NPs con tendencia esférica, tamaños regulares y dispersas.

Pd/L₁ preparado a partir de [Pd(ma)(nbd)]

Se usaron 52 mg (0.176 mmol) de [Pd₂(dba)₃] y 13 mg (0.035 mmol) de L₁. Rendimiento 18%; IR: 3052 cm⁻¹ (ν_{C-Har}), 1789.02 y 1725.94 (ν_{C=O} ma), 1474 y 1431 cm⁻¹ (ν_{C=Car}, δ_{C-H}), 742 cm⁻¹ (δ^{oop}_{C-Har}) y 693 cm⁻¹ (δ^{oop}_{C=Car}). Diámetro medio determinado por TEM: 3.31 ± 0.5 nm, NPs con tendencia esférica, tamaños irregulares con zonas aglomeradas poco dispersas.

Pd/L₂

Se usaron 80 mg (0.176 mmol) de [Pd₂(dba)₃] y 15.2 mg (0.035 mmol) de L₂. Rendimiento 31.2%; IR: 2927 cm⁻¹ (ν_{s-CH₂-}), 2855 cm⁻¹ (ν_{s-CH₂-}), 1637 (ν_{C=Car}), 1460 y 1437 cm⁻¹ (δ_{C-H}), 722 cm⁻¹ (δ^{oop}_{C-Har}), 695 cm⁻¹ (δ^{oop}_{C=Car}), 541 cm⁻¹ (ν_{P-C}). NPs con tendencia esférica, fenómeno de coalescencia, d_m: 4.18 ± 0.05 nm.

Pd/L₃

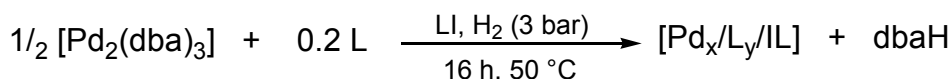
Se usaron 80 mg (0.176 mmol) de [Pd₂(dba)₃] y 11.9 mg (0.035 mmol) de L₃. Rendimiento 35.5%; IR: 3246 cm⁻¹ (ν_{O-H}), 2917 cm⁻¹ (ν_{as-CH₂-}), 2847 cm⁻¹ (ν_{s-CH₂-}),

1567 y 1556 ($\nu_{C=Car}$), 1432 cm^{-1} (δ_{C-H}), 1088 cm^{-1} (ν_{C-O}), 719 (δ^{oop}_{C-Har}) y 688 cm^{-1} ($\delta^{oop}_{C=Car}$). NPs con tendencia esférica y a la aglomeración, d_m : 4.22 ± 0.03 nm.

Pd/L₄

Se usaron 80 mg (0.176 mmol) de $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ y 18.3 mg (0.035 mmol) de L₄. Rendimiento 30.3%; IR: 3053 cm^{-1} (ν_{C-Har}), 1585, 1434 y 1416 cm^{-1} ($\nu_{C=Car}$, δ_{C-H}), 718 (δ^{oop}_{C-Har}) y 689 cm^{-1} ($\delta^{oo}_{C=Car}$). NPs con tendencia esférica y a la aglomeración, fenómeno de coalescencia, d_m : 4.1 ± 0.08 nm.

5.8.2 Síntesis y caracterización de las nanopartículas de paladio estabilizadas por ligantes tioéter-fosfina en líquido iónico



Esquema 5.5. Preparación de PdNPs en $[\text{EMIM}][\text{MeO}(\text{H})\text{PO}_2]$.

Las PdNPs en líquido iónico fueron sintetizadas usando una relación paladio/ligante de 1:0.2 bajo el mismo procedimiento que a continuación se describe: en una botella Fischer-Porter se introducen 23 mg (0.05 mmol) de $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ en 5 mL del líquido iónico con agitación constante ($[\text{Pd}]$: 0.01 M). El LI debe colocarse previamente al vacío a 60 °C con agitación durante 16 horas para eliminar el agua que pueda contener. Después, se adicionan 0.01 mmol del ligante correspondiente, se obtiene una disolución viscosa (por el LI) con un ligero color vino tinto. Seguidamente se presuriza con 3 bar de H₂ durante 5 minutos. La reacción se deja en agitación a 50°C durante 16 horas a esta presión. Al cabo de ese tiempo se obtiene una suspensión negra viscosa. Posteriormente, la disolución se transfiere a un Schlenk en donde se lava con pentano seco y degasificado (3 x 20 mL) para eliminar el dba hidrogenado y el compuesto molecular que no haya reaccionado. Se obtiene una disolución viscosa homogénea y negra.

Pd/L₁/LI

$d_m = 3.99 \pm 3.57$ nm. NPs con tendencia esférica, tamaños regulares y bien dispersas.

Pd/L₂/LI

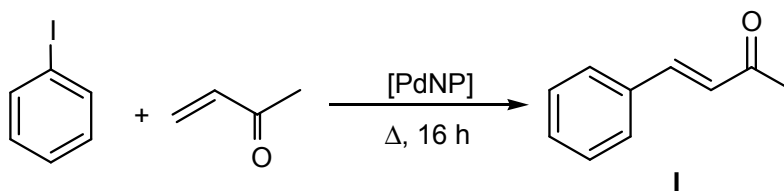
$d_m = 3.57 \pm 0.04$ nm. NPs con tendencia esférica, tamaños irregulares y mucha tendencia a la aglomeración.

Pd/L₃/LI

$d_m = 3.41 \pm 0.05$ nm. NPs con tendencia esférica, tamaños regulares, dispersas con arreglos bidimensionales.

Pd/L₄/LI

$d_m = 4.98 \pm 0.19$ nm, NPs con tendencia esférica, tamaños irregulares, aglomeradas.

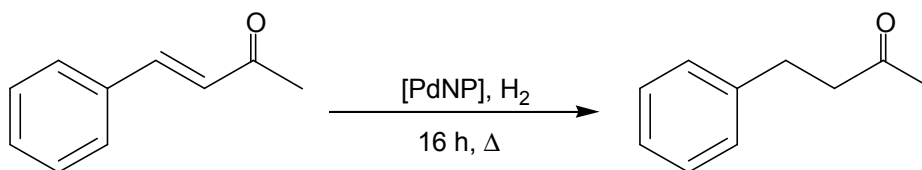
5.9 Evaluaciones catalíticas**5.9.1 Reacciones de acoplamiento de Heck**

Esquema 5.6 Acoplamiento C-C de Heck.

En un matraz Schlenk de 20 mL se adicionan bajo atmósfera inerte 1 mL (0.01 mmol) de nanopartículas de paladio en medio LI, 204 mg (1 mmol) de iodobenceno y 0.1 mL (1.2 mmol) de metilvinilcetona. La mezcla se coloca en un

baño de aceite (90 ó 120°C) con agitación constante durante 16 horas. Al cabo de este tiempo se obtiene una disolución de color naranja. Para separar el producto de reacción de la mezcla se hacen extracciones con ciclohexano (5 x 5 mL), después se evapora el disolvente obteniéndose un aceite naranja. Las conversiones se determinan por resonancia magnética nuclear de hidrógeno.

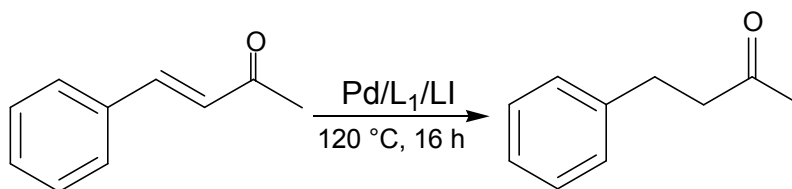
5.9.2 Reacciones de hidrogenación



Esquema 5.7 Hidrogenación de *trans*-4-fenil-3-buten-2-ona.

En el vaso del reactor de acero inoxidable, se colocan 1 mL (0.01 mmol) de nanopartículas de paladio en medio LI, 146 mg (1 mmol) de *trans*-4-fenil-3-buten-2-ona. Se hace vacío en el reactor durante 15 minutos, luego se inicia la agitación y el calentamiento (de 25-80°C). Se presuriza el reactor con 20 ó 40 bar de hidrógeno. Se deja en agitación y calentamiento constante durante 16 horas. Transcurrido este tiempo, se despresuriza el reactor lentamente y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Se hacen extracciones con ciclohexano (5 x 5 mL) para obtener el producto de la reacción, después se evapora el disolvente obteniéndose un aceite naranja. Las conversiones se determinan por resonancia magnética nuclear de hidrógeno.

5.9.3 Reactividad del sistema Pd/L₁/LI

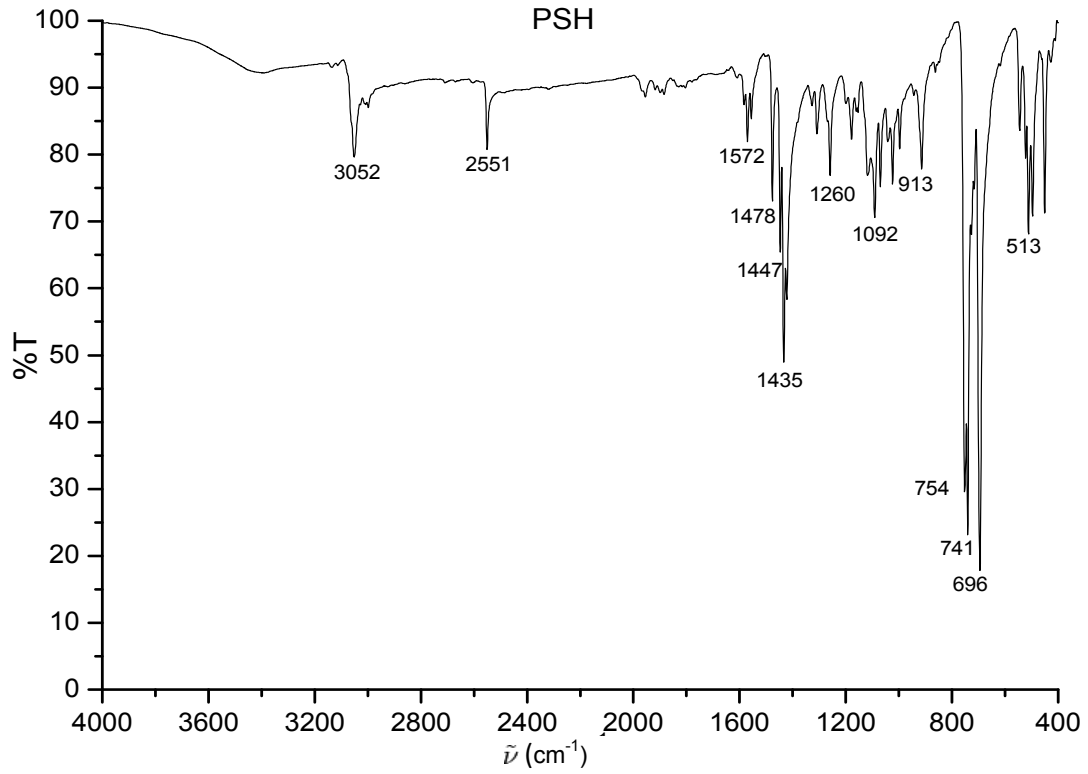


Esquema 5.8 Reactividad de Pd/L/LI.

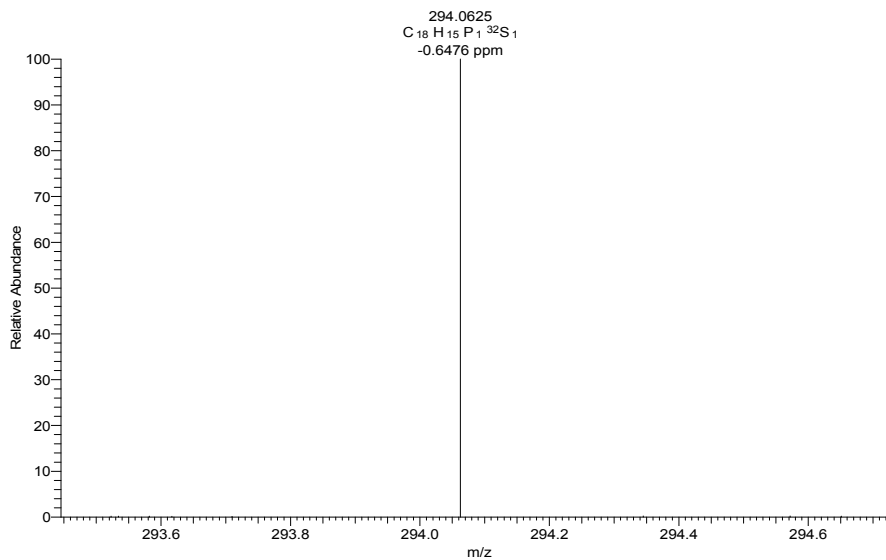
En un matraz Schlenk de 20 mL se adicionan bajo atmósfera inerte 1 mL (0.01 mmol) de nanopartículas de paladio y 146 mg (1 mmol) de *trans*-4-fenil-3-buten-2-ona. Se coloca en un baño de aceite a una temperatura de 120°C con agitación constante durante 16 horas. Al cabo de este tiempo se obtiene una disolución de color amarillo. Para separar el producto de reacción de la mezcla, se hacen extracciones con ciclohexano (5 x 5 mL), después se evapora el disolvente obteniéndose un aceite amarillo. Las conversiones se determinan por resonancia magnética nuclear de hidrógeno.

PSH

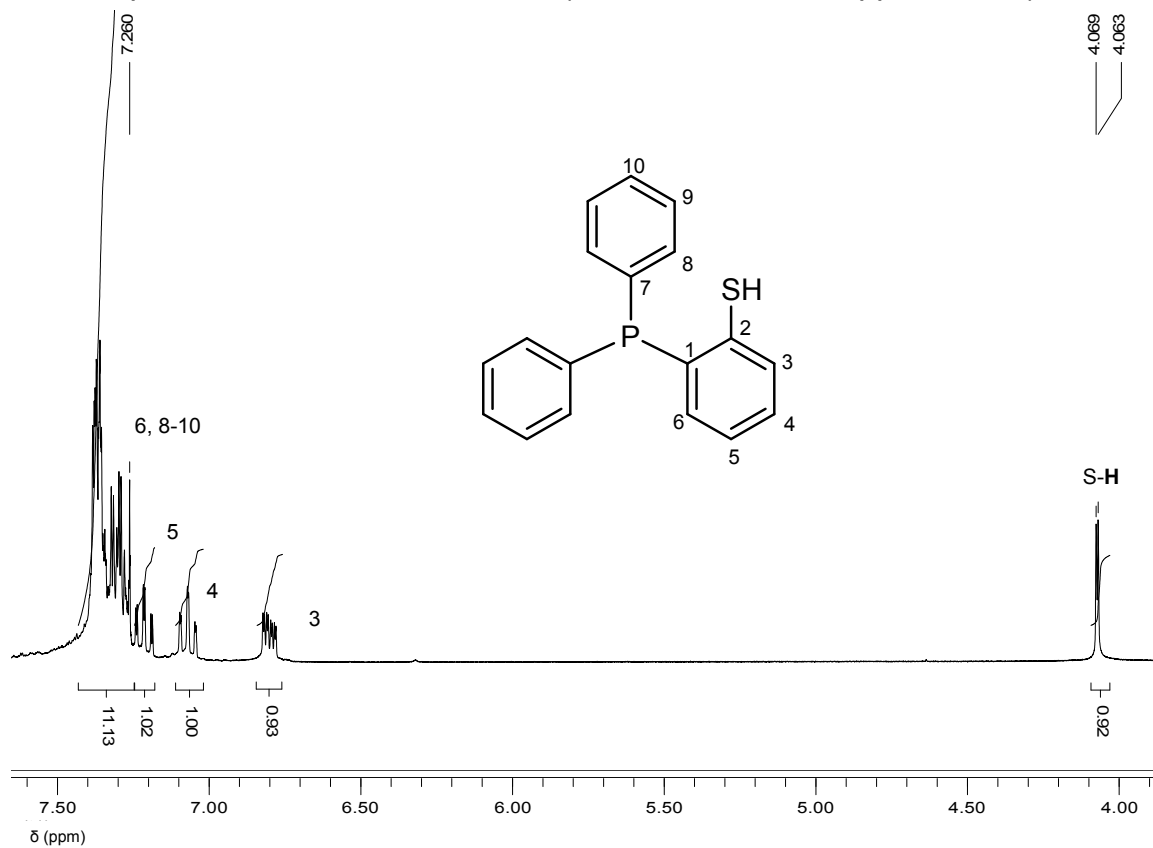
PSH. Espectro infrarrojo (pastilla KBr)



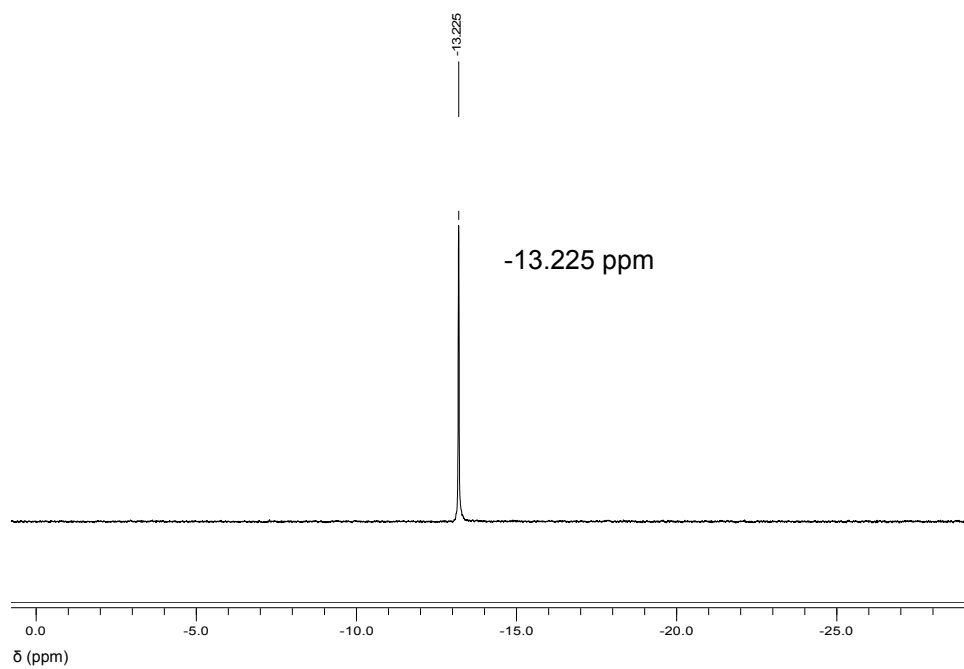
PSH. Análisis de espectrometría de masas IE/ID alta resolución

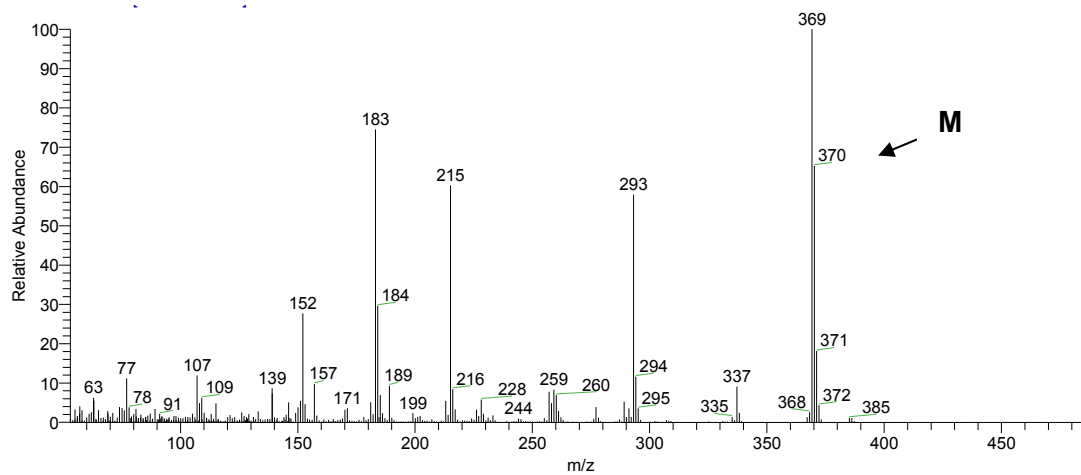
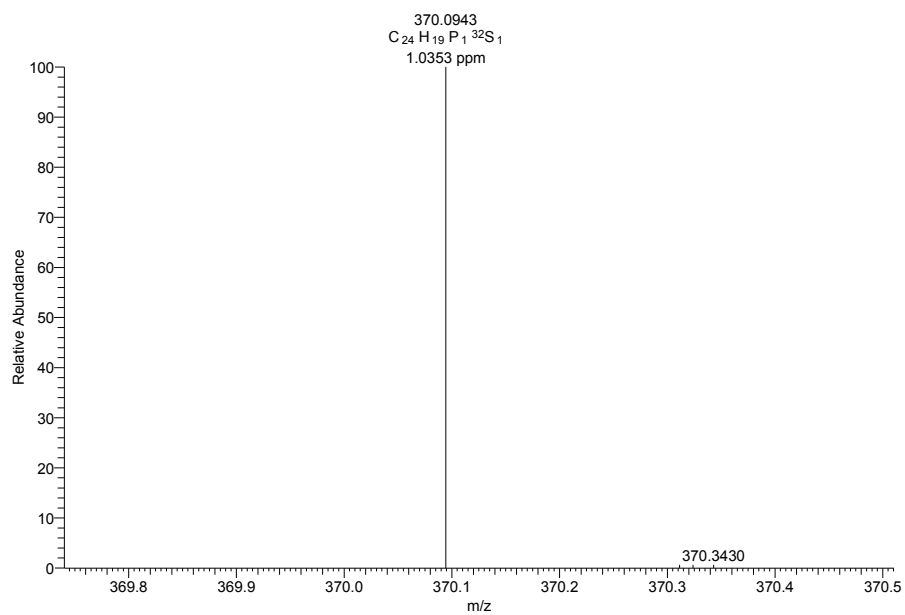


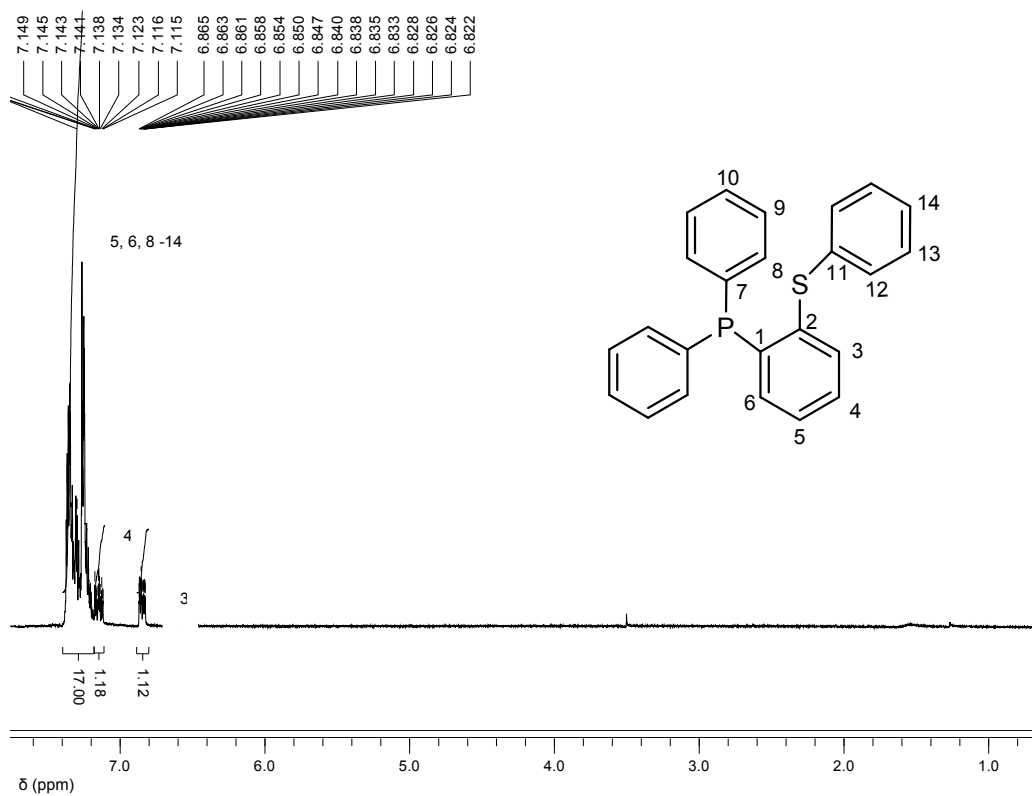
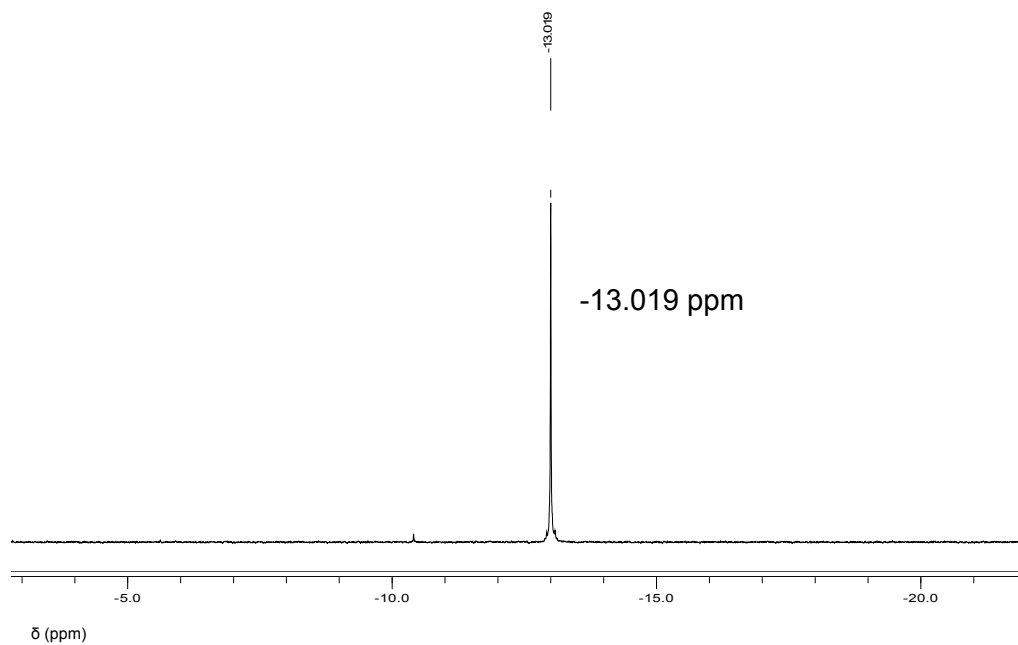
PSH. Espectro de RMN ^1H 299.7 MHz (ref. CHCl_3 $\delta = 7.26$ ppm, CDCl_3)

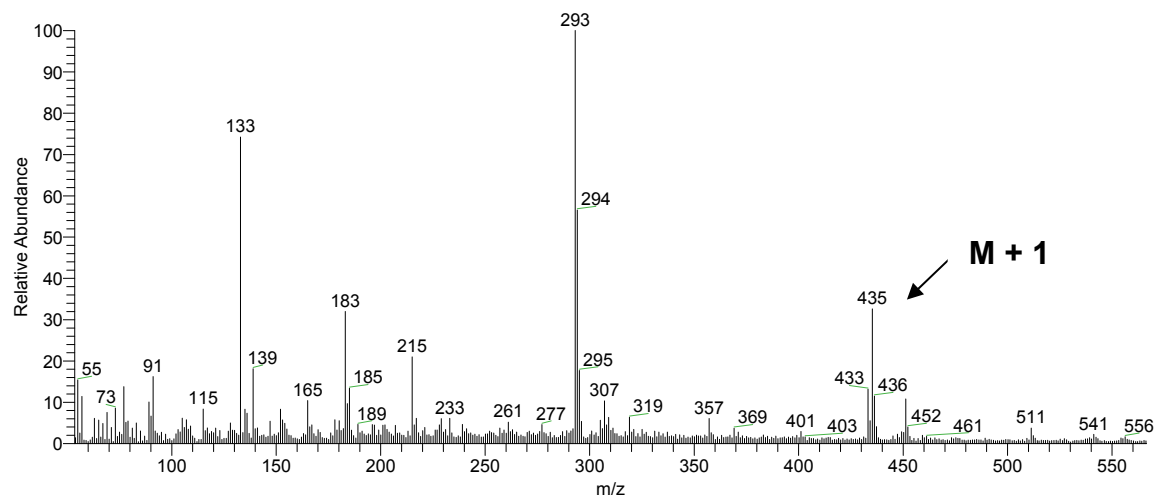
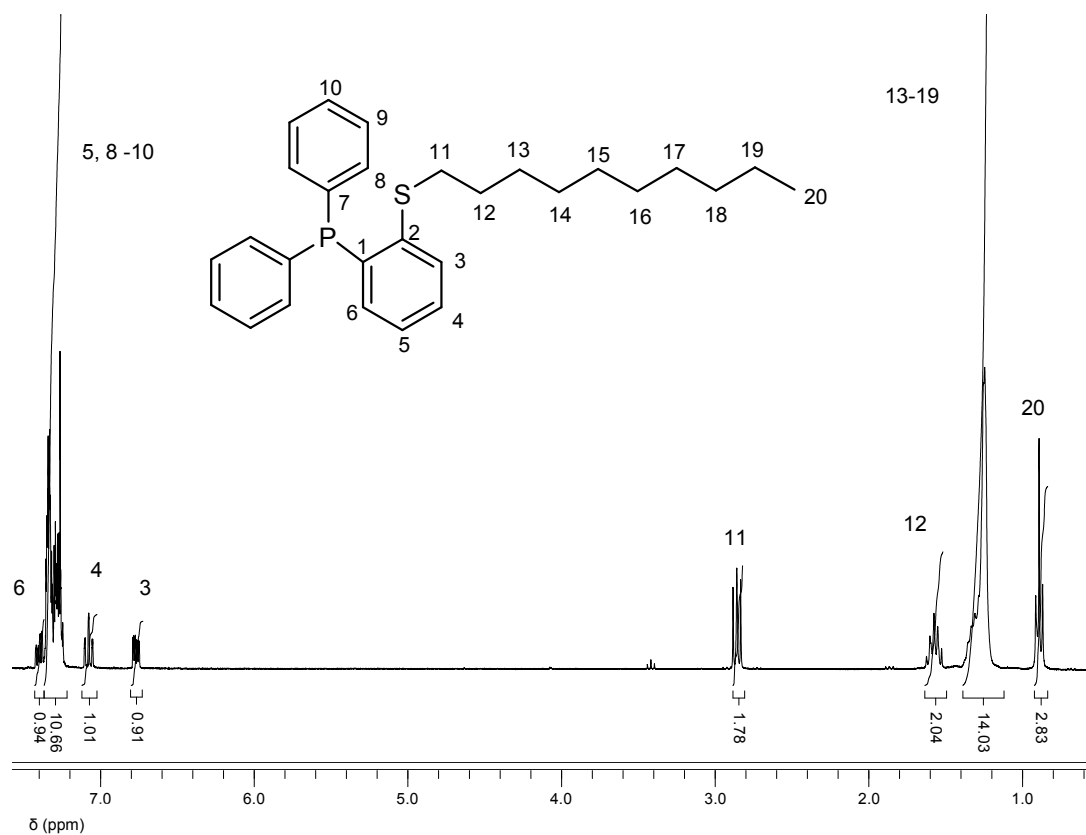


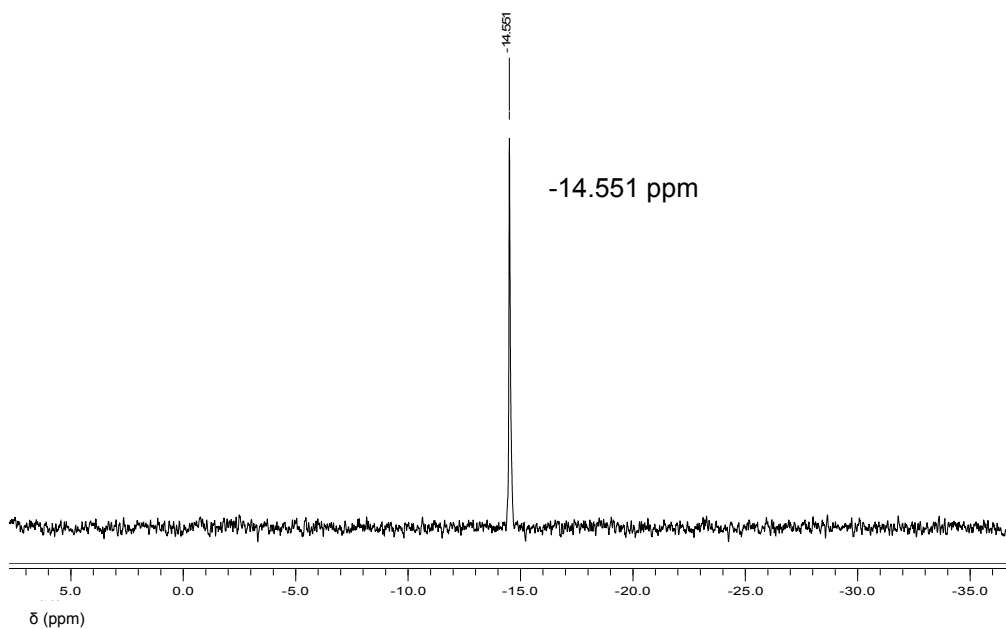
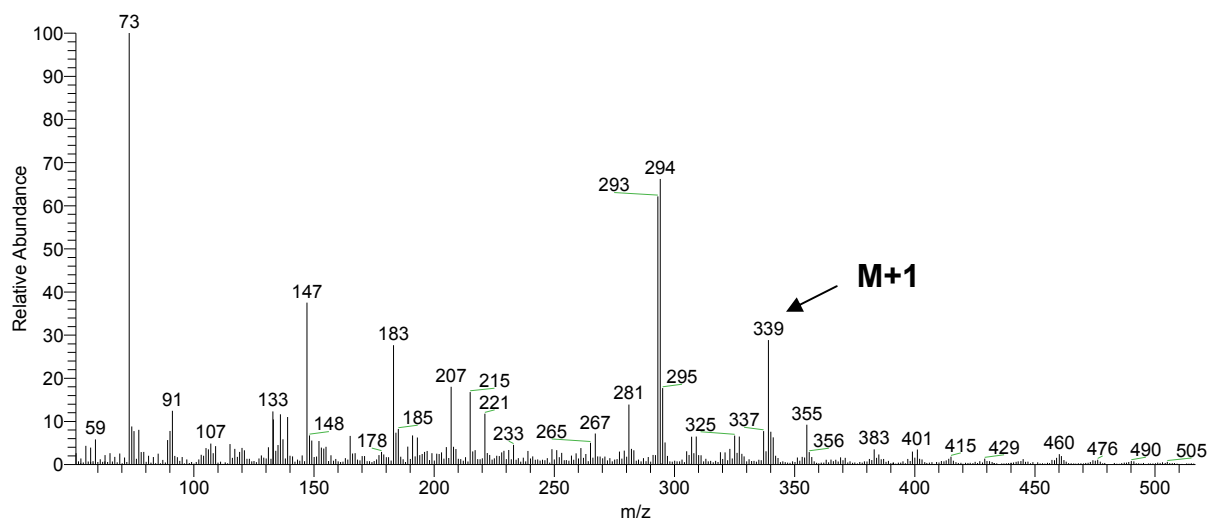
PSH. Espectro de RMN ^{31}P 121 MHz (ref. H_3PO_4 , CDCl_3)



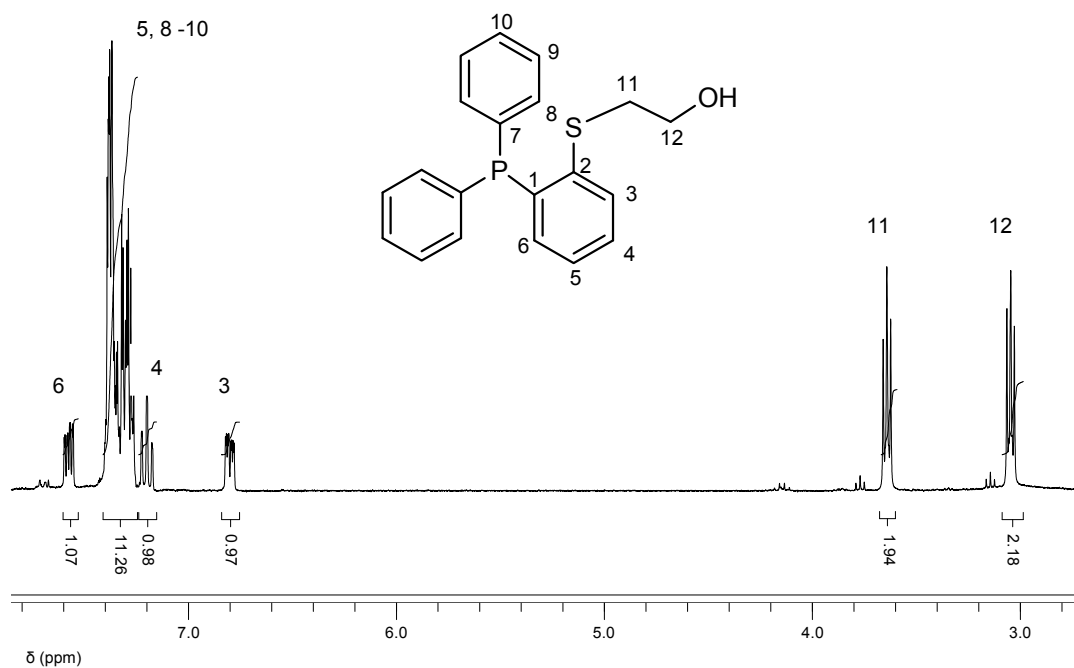
L₁L₁. Análisis de espectrometría de masas IE/ID baja resoluciónL₁. Análisis de espectrometría de masas IE/ID alta resolución

L₁. Espectro de RMN ¹H 299.7 MHz (ref. ChDCl₃ δ= 7.26 ppm, CDCl₃)L₁. Espectro de RMN ³¹P 121 MHz (ref. H₃PO₄, CDCl₃)

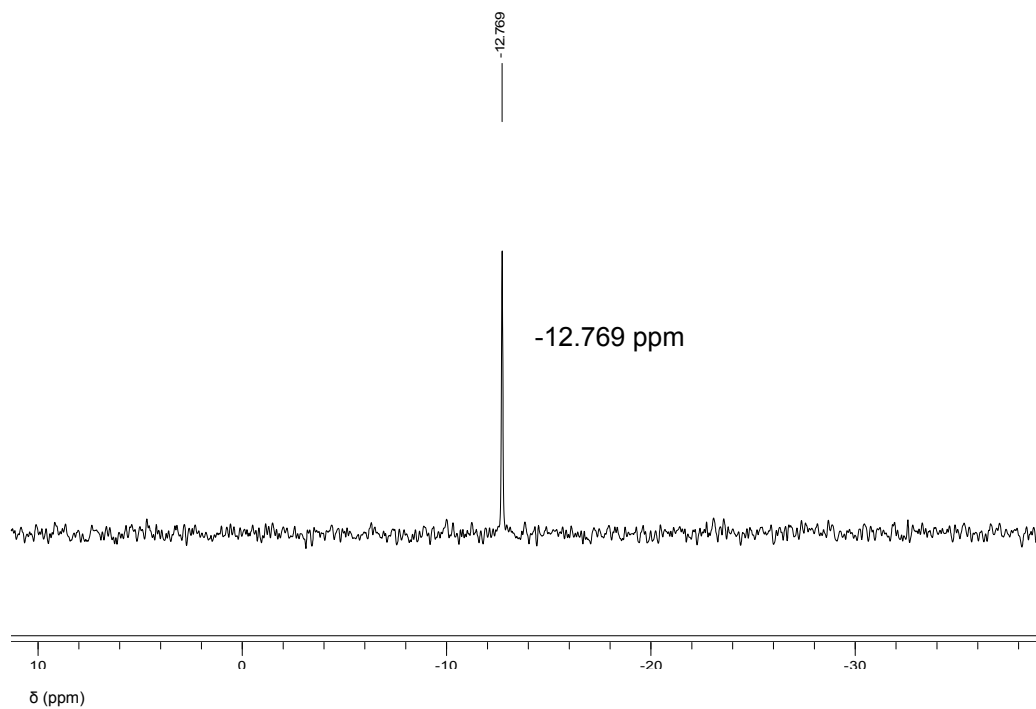
L₂L₂. Análisis de espectrometría de masas FAB⁺ baja resoluciónL₂. Espectro de RMN ¹H 299.7 MHz (ref. ChDCl₃ δ= 7.26 ppm, CDCl₃)

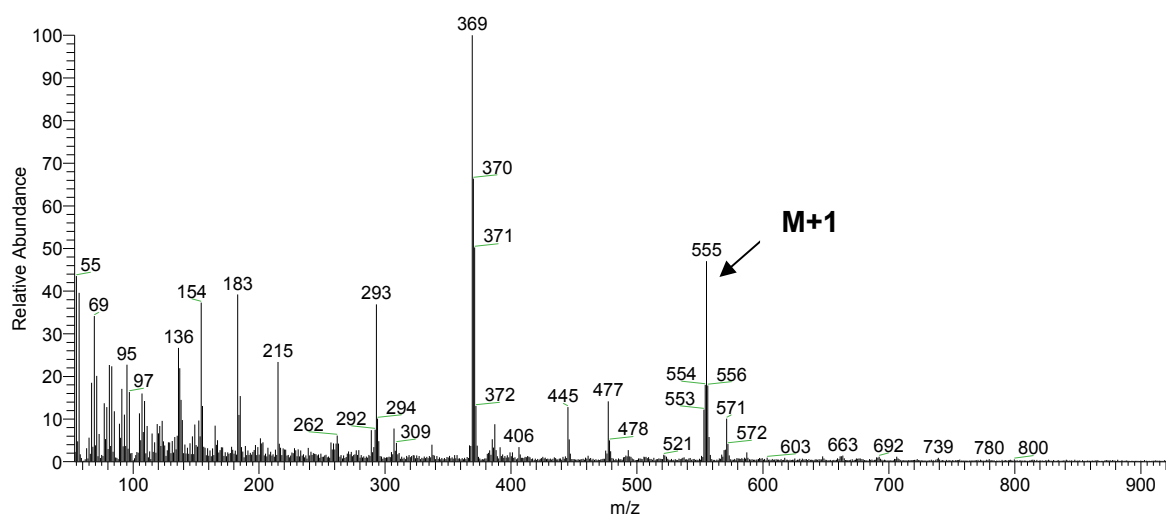
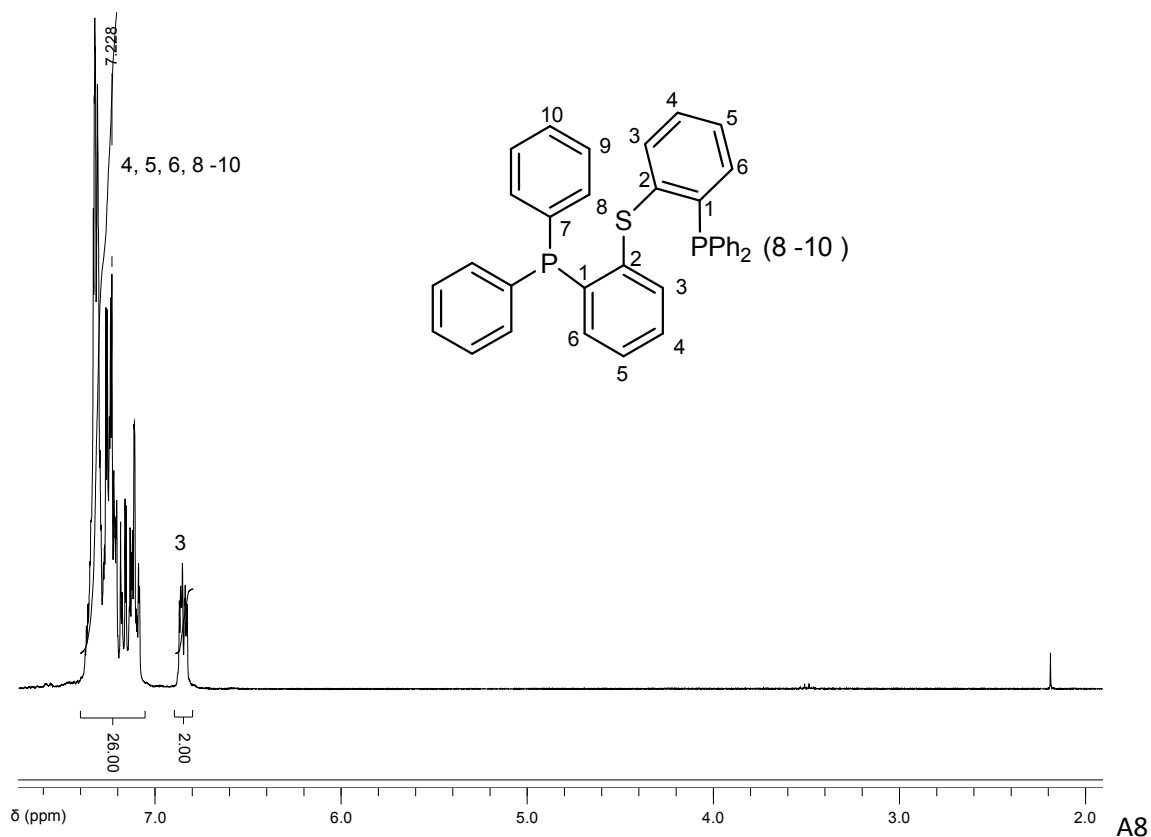
L₂. Espectro de RMN ³¹P 121 MHz (ref. H₃PO₄, CDCl₃)**L₃****L₃**. Análisis de espectrometría de masas FAB⁺ baja resolución.

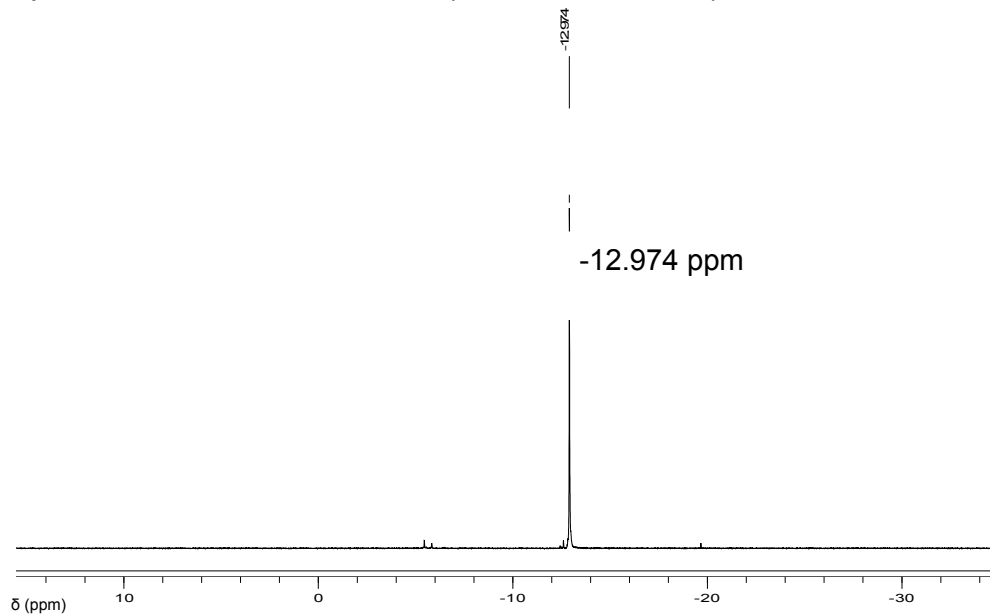
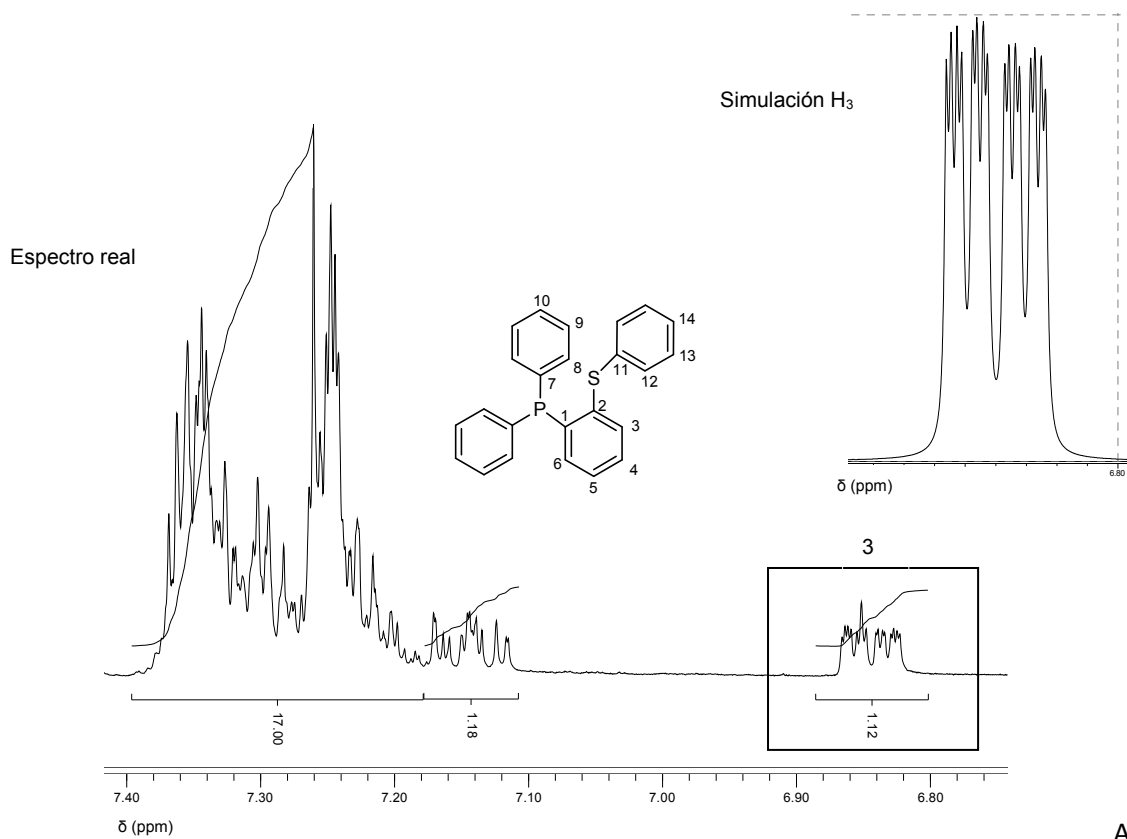
L₃. Espectro de RMN ¹H 299.7 MHz (ref. ChDCl₃ δ= 7.26 ppm, CDCl₃)

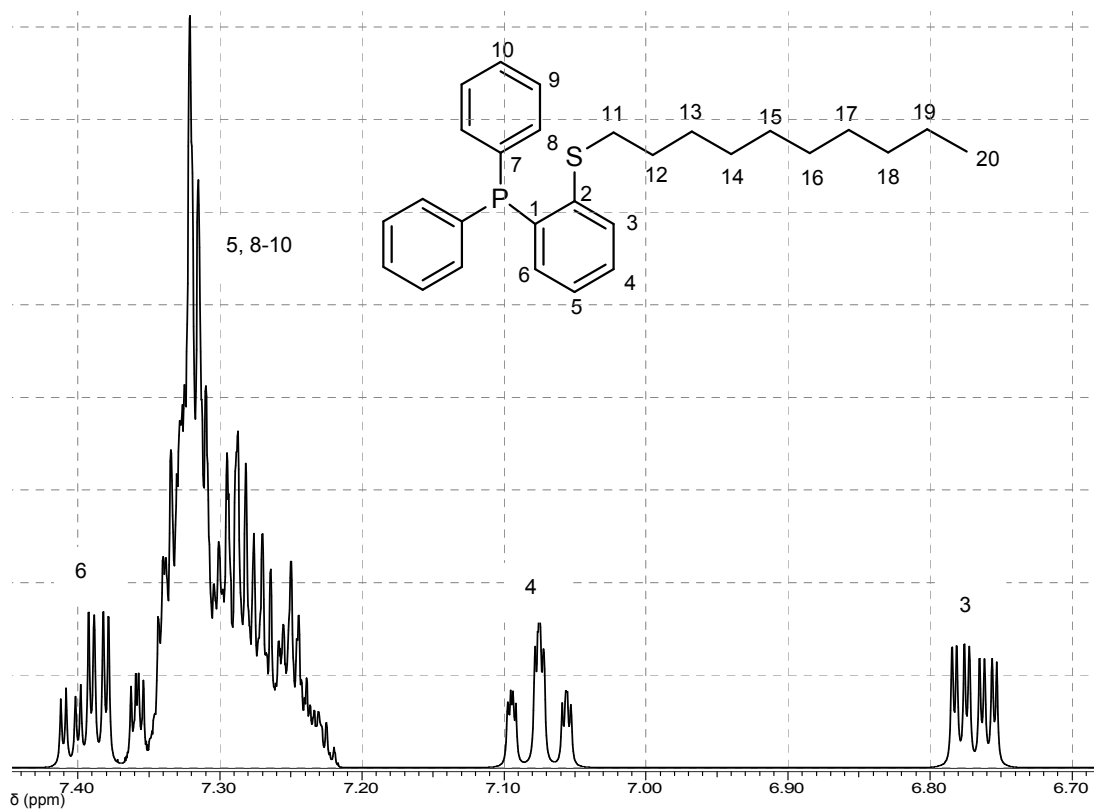


L₃. Espectro de RMN ³¹P 121 MHz (ref. H₃PO₄, CDCl₃)



L₄L₄. Análisis de espectrometría de masas FAB⁺ baja resoluciónL₄. Espectro de RMN ¹H 299.7 MHz (ref. ChDCl₃ δ = 7.26 ppm, CDCl₃)

L4. Espectro de RMN ^{31}P 121 MHz (ref. H_3PO_4 , CDCl_3)Espectros de RMN ^1H simulados en ACD/LAB para los ligantes L₁, L₂, L₃ y L₄L₁

L₂L₃