



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“INFLUENCIA DE GRUPOS TIOLATO EN SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE
RODIO EMPLEANDO PRECURSORES ORGANOMETÁLICOS DIMÉRICOS”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

Jorge Alejandro Serrano Maldonado



MÉXICO, D.F.

2013



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesora: Lena Ruiz Azuara

VOCAL: Profesora: Erika Martin Arrieta

SECRETARIO: Profesora: Itzel Guerrero Ríos

1er. SUPLENTE: Profesor: Noé Zúñiga Villareal

2° SUPLENTE: Profesora: Verónica García Montalvo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 217, Departamento de Química Inorgánica. División de estudios de Posgrado, Edificio B. Facultad de Química, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Erika Martin Arrieta

SUSTENTANTE:

Jorge Alejandro Serrano Maldonado

Se agradece a DGAPA-UNAM proyecto PAPIIT IN-231211 y a CONACyT CB-167443 por el financiamiento otorgado para la realización de esta tesis de investigación.

Este trabajo fue presentado en la modalidad de cartel en el XI Congreso Nacional de Microscopía, que se celebró en San Luis Potosí, SLP, del 23 al 27 de septiembre de 2012; en el 30 Congreso Latinoamericano de Química, que se celebró en Cancún, QR, del 27 al 31 de octubre de 2012; y en el 6to. Encuentro de Química Inorgánica que se celebró del 25 al 28 de junio de 2013 en Puebla, Pue.

Abreviaturas

Aliquat 336	cloruro de N-metil-N,N-dioctiloctan-1-amonio
BMIM ⁺	1-butil-3-metilimidazolio
bipy	bipiridina
BIHB ²⁺	4,4'-bis-[7-(2,3-dimetilimidazolio)heptil]-2,2'-bipiridina
C4-PVP	Poli-3-butil-1-vinil-2-pirrolidona
CATOL	Laboratorio de Catálisis y Organometálica
COD	1,5-ciclooctadieno
COSY	espectroscopía de correlación
CyT	ciclohexiltiol
d	doblete
DDT	dodecanotiol
EDX	espectrometría por energía dispersiva de rayos X
EM	espectroscopía de masas
ESI	ionización por electrospray
FAB	bombardeo de átomos rápidos
HEA16BF ₄	tetrafluoroborato de N,N-dimetil-N-hexadecil-N-(2-hidroxietil)amonio
HMBC	correlación heteronuclear de enlaces múltiples
HSQC	coherencia heteronuclear cuántica simple
IR	infrarrojo
LI	líquido iónico
m	multiplete
mSAM	capas mixtas autoensambladas
MPPMS	Membranas microporosas de polipropileno
NP	nanopartícula
NPsAu	nanopartículas de oro
NPsIr	nanopartículas de iridio
NPsM	nanopartículas metálicas
NPsRh	nanopartículas de rodio
NTf ₂ ⁻	bis(trifluorometilsulfonil)imida
OMIM ⁺	1-octil-3-metilimidazolio
OTf ⁻	triflato
PAMAM-G4-OH	poli(amido-amina)-amidoetanol dendrímero
poli(NVP-co-VBIM ⁺ Cl ⁻)	cloruro de poli[(N-vinil-2-pirrolidona)-co-(1-vinil-3-butylimidazolio)]
PVP	poli(N-vinil-2-pirrolidona)
q	quintuplete
RMN	resonancia magnética nuclear
s	singulete
t	triplete
TEM	microscopía electrónica de transmisión
THEA16Cl	cloruro de N-hexadecil-N-tris(2-hidroxietil)amonio
THF	tetrahidrofurano
TPPZ	2,3,5,6-tetrakis(2-piridil)pirazina
TPTZ	2,4,6-tripiridiltriazina

Contenido

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	3
2.1. Nanopartículas metálicas.....	3
2.2. Estabilización de nanopartículas metálicas.....	4
2.3. Formación de nanopartículas metálicas.....	6
2.4. Nanopartículas metálicas en líquido iónico.....	11
2.5. Estabilización de NPsM en líquido iónico.....	12
2.6. Síntesis de nanopartículas metálicas en LI.....	13
2.7. Nanopartículas estabilizadas por tiolatos.....	14
2.8. Nanopartículas de rodio.....	15
3. Planteamiento y objetivos.....	20
4. Resultados y discusión.....	24
4.1. Síntesis de complejos $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{COD})]_2$	24
4.2. Síntesis y caracterización de nanopartículas de rodio a partir del complejo $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ en medio THF.....	35
4.3. Síntesis y caracterización de nanopartículas de rodio a partir de los complejos $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{COD})]_2$	39
4.4. Síntesis y caracterización de nanopartículas de rodio a partir del complejo en $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ en medio $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$	43
4.5. Síntesis de nanopartículas de rodio a partir de los complejos $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{COD})]_2$ en medio $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$	46
4.6. Análisis de efectos.....	48
5. Conclusiones.....	50
6. Desarrollo experimental.....	52
6.1. Instrumentación y equipo.....	52
6.2. Síntesis de precursores.....	54
6.3. Formación de nanopartículas.....	55
6.4. Síntesis de líquido iónico.....	57
Referencias.....	60
Anexo Experimental.....	63

1. Introducción

Los catalizadores son sustancias que aumentan la velocidad con la que una reacción química alcanza el equilibrio sin consumirse, por lo que el empleo de catalizadores es necesario en la mayoría de las rutas sintéticas llevadas a cabo a nivel industrial, tales como la producción de fármacos, fragancias y combustibles.¹

Los catalizadores se clasifican en homogéneos si se encuentran en la misma fase que los reactivos y productos, y en heterogéneos, si se encuentran en una fase distinta a los reactivos. Los catalizadores homogéneos pueden, incluso, llevar a cabo una reacción con altas actividades y selectividades trabajando en condiciones de reacción suaves; mientras que los catalizadores heterogéneos trabajan en condiciones severas mostrando bajas actividades y selectividades, pero permitiendo una fácil de separación de los productos al finalizar la reacción.²

Una estrategia en la que convergen las ventajas de ambos tipos de catálisis es en el empleo de nanopartículas metálicas como catalizadores, ya que éstas han mostrado un comportamiento dual, homogéneo-heterogéneo.³ Éstas poseen una gran cantidad de átomos en superficie que son los que participan en las transformaciones químicas, concediéndoles gran actividad y permitiendo trabajar en condiciones suaves de reacción.⁴ Además, las nanopartículas metálicas se pueden separar del medio de reacción permitiendo su reciclaje.

Una manera de controlar la actividad y selectividad de las nanopartículas, es mediante el tamaño, forma y dispersión de éstas. Este control se realiza vía los estabilizantes, los cuales pueden ser ligantes orgánicos, tensoactivos, sales, polímeros o líquidos iónicos.⁵

Dentro de los ligantes orgánicos, los tiolatos le brindan a las nanopartículas alta estabilización, control de forma y dispersión en disolventes orgánicos, así como la capacidad de formar arreglos periódicos.⁶ Se han probado exitosamente en nanopartículas de oro,⁷ paladio,⁸ iridio,⁹ cobre,¹⁰ rutenio,¹¹ níquel¹² y plata,¹³ aunque su aplicación como estabilizante de nanocatalizadores es escasa debido, probablemente, a que se ha reportado que los ligantes azufrados

desactivan la superficie de las nanopartículas. Sin embargo, Grzybowski y colaboradores, han sintetizado NPsAu estabilizadas por mSAM de alquiltiol funcionalizado y dodecilamina, presentando actividad como catalizadores de reacciones de hidrosililación de cetonas.¹⁴ También, en nuestro grupo de trabajo se han obtenido altas actividades empleando NPsAu estabilizadas con dodecanotiol en reacciones de hidrosililación de cetonas.¹⁵

El rodio es un metal cuya aplicación es principalmente catalítica, por lo que probablemente por esto no existan reportes en la literatura de nanopartículas de este metal estabilizadas por tiolatos. Considerando esto, este trabajo se enfocó en el estudio de diversas estrategias para la síntesis de nanopartículas de rodio estabilizadas con grupos tiolato en distintos medios de reacción para su potencial aplicación en catálisis.

La investigación realizada se presenta en los siguientes cinco capítulos. En el capítulo nombrado Antecedentes se muestran las generalidades de las nanopartículas metálicas, particularmente sus métodos de síntesis y estabilización haciendo un especial énfasis en las nanopartículas de rodio. En el capítulo de Planteamiento y objetivos, se aborda el problema a resolver así como los objetivos de la investigación realizada. En el capítulo Resultados y discusión se muestran los logros obtenidos en la formación de nanopartículas de rodio y se discuten los efectos observados. A continuación, en el capítulo Conclusiones se resumen las principales conclusiones y se presentan las perspectivas que se derivan de este trabajo. Por último, en el capítulo de Desarrollo Experimental, se describen detalladamente los procedimientos experimentales llevados a cabo, considerando la instrumentación y equipo empleado. Al final se muestran las referencias empleadas en el trabajo. Además, se cuenta con un anexo experimental donde se presentan todos los resultados de los análisis realizados.

2. Antecedentes

A continuación se mencionarán generalidades de las nanopartículas metálicas como son los métodos de preparación y modos de estabilización. Se presentarán también las nanopartículas de rodio abordando su preparación y estabilización, así como sus aplicaciones catalíticas en los últimos años.

2.1 Nanopartículas Metálicas

Las nanopartículas metálicas (NPsM) son cúmulos formados por metales de transición, los cuales tienen dimensiones de orden nanométrico. El tamaño de estos cúmulos varía dependiendo del número de átomos que posea, cubriendo un intervalo de diámetro entre 1 y 100 nm.¹⁶ El área superficial de las NPsM aumenta al disminuir su tamaño, encontrando por ejemplo en una NP formada por 13 átomos, el 92.3% de átomos en superficie; en una con 55 átomos el 76.4% son de superficie, y en una con 1415 átomos solamente el 34% de éstos son de superficie.¹⁸ Las nanopartículas metálicas al presentar propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas distintas a las que presenta el bulto metálico, se convierten en objeto de investigación en distintas áreas. Dentro de la óptica se han estudiado las propiedades que presentan nanopartículas de plata y oro para la polarización de la luz;¹⁹ dentro del campo de la electrónica se han estudiado propiedades de transporte eléctrico de nanopartículas de oro para la miniaturización de dispositivos;²⁰ en el área de la medicina, nanopartículas de plata se han empleado en bactericidas y antibióticos incrementando su actividad antibacteriana.²¹

La demanda para realizar procesos químicos eficientes con poco impacto ambiental ha fomentado el estudio de nanopartículas metálicas en el campo de la catálisis.²² Su empleo como catalizadores ha cobrado importancia debido a que frecuentemente combina las ventajas de la catálisis homogénea y de la catálisis heterogénea, realizando transformaciones químicas en condiciones suaves y contando con la posibilidad de separación que permite el reciclaje y reúso de estos sistemas catalíticos.²³

2.2 Estabilización de NPsM

Debido a que el enlace metálico está termodinámicamente favorecido, las nanopartículas tienden a aglomerarse, por lo tanto es necesario utilizar estabilizantes que funcionen como capas protectoras alrededor de la nanopartícula evitando la formación del bulto metálico.²⁴

Es importante evitar la aglomeración de las nanopartículas ya que al aglomerarse, disminuye el área superficial de éstas conduciendo a la pérdida de sus propiedades particulares. Existen cuatro formas generales de estabilización de las nanopartículas: electrostática, estérica, electroestérica o por coordinación.

La estabilización electrostática (figura 2.1) se presenta cuando se adsorben iones en la superficie de la nanopartícula, debido a que ésta presenta carácter electrofílico.²⁵ La adsorción de iones crea una capa doble eléctrica que por repulsiones coulombicas evita la aglomeración causada por la estabilidad del enlace metálico.²⁶

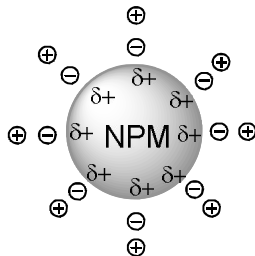


Figura 2.1. Estabilización electrostática

La estabilización estérica (figura 2.2) se presenta cuando se utilizan moléculas orgánicas voluminosas que actúan como capas protectoras en la superficie de la nanopartícula, restringiendo su movimiento e interacción con otras. Se utilizan polímeros y copolímeros debido a que además de ser voluminosos, pueden enlazarse débilmente por heteroátomos a la superficie de la nanopartícula. El polímero más utilizado es la PVP, poli(N-vinil-2-pirrolidona), debido a que cumple con las características estéricas protegiendo a la NP y se puede enlazar a ésta como un ligante.²⁷

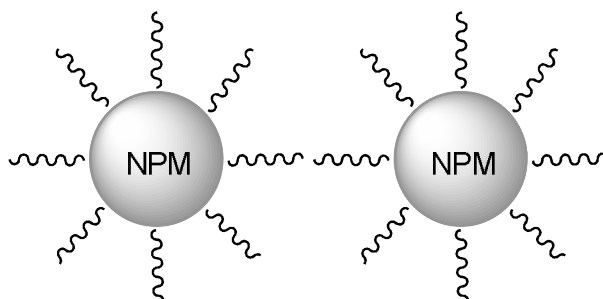


Figura 2.2. Estabilización estérica.

La estabilización electroestérica combina tanto estabilización estérica como la electrostática, siendo posible con el empleo de tensoactivos. El grupo polar genera la doble capa eléctrica y la cadena polifílica lateral se encarga de generar la parte estérica.²⁸ Este tipo de estabilización también se puede lograr empleando líquidos iónicos como se discutirá en la sección 2.5.

La estabilización por coordinación de ligantes ocurre cuando éstos se coordinan a la superficie de la nanopartícula a través de algún heteroátomo de la molécula. Los estabilizantes más utilizados son aquellos ligantes comunes en la química de coordinación como lo son aminas,²⁹ fosfinas,³⁰ fosfitos³¹ y tioles.³² Sin embargo, para aplicaciones en catálisis se evita emplear ligantes que saturen la superficie de la nanopartícula, ya que es donde el sustrato y reactivos interaccionan para que ocurra la reacción. Un ejemplo de la modulación de la actividad catalítica llevada a cabo por medio de los ligantes es reportado por Rocoux y colaboradores, donde se utilizan bipyridinas como estabilizantes de NPsRh en la reacción de hidrogenación del estireno, observando una disminución de actividad cuando se emplea 2,2'-bipyridina respecto a la 3,3'-bipyridina y 4,4'-bipyridina. Esto se debe a que el ligante 2,2'-bipyridina se coordina a la NP por ambos nitrógenos a la superficie, saturándola y volviéndola menos activa (figura 2.3).³³

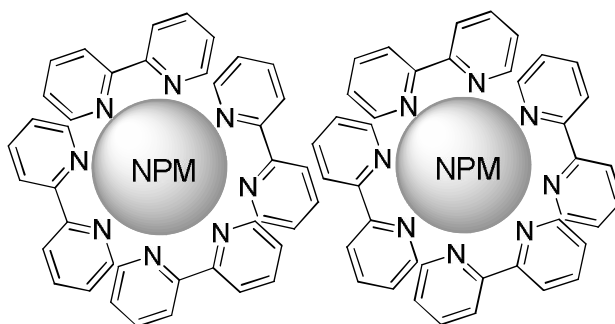


Figura 2.3. Estabilización por el ligante 2,2'-bipiridina.

2.3 Formación de nanopartículas metálicas

Existen distintos métodos de formación de nanopartículas metálicas. La metodología a seguir depende de qué características de forma, tamaño y dispersión se deseen obtener. En general existen dos grupos de métodos, los físicos que consisten en dividir la masa metálica aplicando energía física (figura 2.4) y los químicos que se basan en la nucleación de átomos metálicos. Dentro de los métodos físicos se pueden mencionar las siguientes estrategias:

- Mecanosíntesis

Consiste en la división de la masa metálica mediante el empleo de molinos de alta eficiencia, clasificando posteriormente por tamaños a las partículas resultantes con el empleo de distintos filtros. Esta estrategia tiene como ventaja la poca complejidad que presenta y como desventaja un pobre control sobre la forma y distribución de diámetros de las NPsM.³⁴

- Abrasión láser

Emplea un láser de alta potencia para producir vapores atómicos metálicos que son acarreados por un gas inerte y posteriormente depositados en un óxido monocristalino u algún otro sustrato, trabajando bajo condiciones de ultra alto-vacío. Como ventaja este procedimiento tiene la formación de NPsM de alta pureza, teniendo como desventaja la complejidad del equipo necesario para realizar esta estrategia.³⁵

- Abrasión iónica

Consiste en bombardear dentro de una cámara de alto vacío una muestra metálica con un haz de iones. Regularmente la fuente de iones empleada es el argón, ya que así no reaccionará con el metal manteniendo a las NPsM libres de contaminantes. Al igual que en el caso anterior se tiene como ventaja la pureza con la que se obtienen las NPsM y como desventaja el gran gasto energético realizado, así como el alto costo de la instrumentación empleada.³⁶

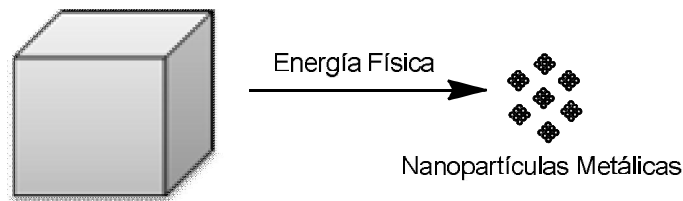


Figura 2.4. Método Físico.

En general, los métodos físicos permiten la obtención de NPs de alta pureza con gran control sobre el tamaño y la forma. Emplean instrumentación compleja y condiciones de trabajo especiales, por lo que resultan ser procesos muy costosos.²⁶

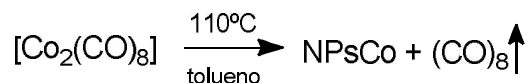
Dentro de los métodos químicos de preparación de NPsM se encuentran las siguientes estrategias:

- Descomposición sonoquímica.

El paso de ultrasonido de alta intensidad a través de medios líquidos produce la cavitación acústica; que es la formación, crecimiento y colapso violento de pequeñas burbujas de gas en la solución sonicada. La compresión adiabática de las microburbujas dentro de la solución produce un aumento dramático en la temperatura. En el caso de agua y alcoholes el vapor que se produce dentro de las burbujas se disocia formando radicales, que al estar en contacto con iones metálicos llevan a cabo su reducción.³⁷ Pocos agentes estabilizantes resisten las condiciones reacción, por lo que no se tiene control sobre el tamaño de las nanopartículas.

- Descomposición térmica.

Consiste en la descomposición de compuestos metálicos carbonílicos, que al incrementar su temperatura dan lugar a la formación de nanopartículas metálicas.³⁸ Debido a que la energía de disociación de los enlaces M-CO es baja, en disolventes orgánicos comunes es posible inducir la disociación de éstos enlaces, trabajando a condiciones suaves de temperatura y bajo presencia de distintos agentes estabilizantes para controlar el tamaño final de las nanopartículas. Este método se ha utilizado en el proceso Mond para la purificación de níquel obtenido de minerales;³⁹ Hess y colaboradores han obtenido NPsCo a partir de la descomposición de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ en tolueno a 110°C (esquema 2.2);⁴⁰ además, esta estrategia se emplea en el proceso poliol para la formación de nanoaleaciones de CoPt_3 y FePt .^{41,42} Este método no permite tener control en la forma de las NPsM.



Esquema 2.2. Descomposición térmica.

- Descomposición fotoquímica

La mayoría de los enlaces metal-ligante en compuestos organometálicos son fotolábiles, permitiendo la reducción del metal al hacer incidir una determinada longitud de onda. Hoon y colaboradores obtuvieron NPsNi de 5 nm al incidir radiación UV a una disolución de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ en tolueno.⁴² Soulantica y su grupo de trabajo sintetizaron NPsSn a partir del complejo bis[trimetilsililamidoestaño] en tolueno.⁴³

Sin embargo, la falta de detalles en los estudios fotofísicos de compuestos organometálicos y las pocas fuentes de radiación con longitud de onda adaptable, han frenado el desarrollo de este método de síntesis. Se necesita gran trabajo antes de encontrar la longitud de onda de irradiación ideal para un compuesto en específico.^{44,45}

- Síntesis electroquímica

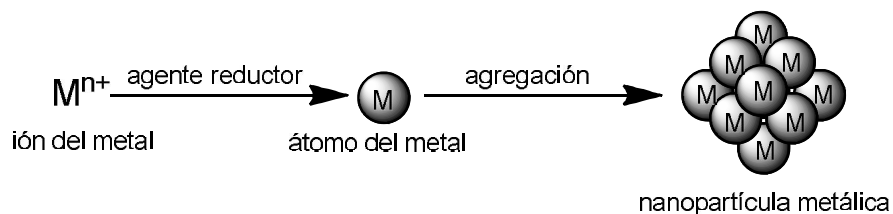
Esta técnica fue desarrollada por Reetz y consiste en seis pasos elementales:

- 1.- Disolución del metal del ánodo en el medio a través de su oxidación.
- 2.- Migración de los iones metálicos M^{n+} hacia el cátodo.
- 3.- Reducción y formación de átomos metálicos en el cátodo.
- 4.- Formación de partículas metálicas por nucleación y crecimiento.
- 5.- Proceso de crecimiento y estabilización de las nanopartículas formadas.
- 6.- Dispersión de nanopartículas formadas.

Este proceso tiene la ventaja de que no hay subproductos de la reacción que contaminen a la superficie de la nanopartícula. Además, se tiene control de tamaño de la nanopartícula variando parámetros como intensidad de corriente, tiempo de reacción, distancia de electrodos y el disolvente utilizado.⁴⁶

- Reducción química de una sal

La reducción química es sin duda la ruta química de síntesis que más ha sido investigada (esquema 2.4), utilizando distintos agentes reductores comunes como alcoholes, hidrazinas y borohidruros.^{47,48} Éste método permite tener control de tamaño de las nanopartículas y lograr reproducibilidad cuando se emplean como catalizadores. Sin embargo, en este proceso, subproductos como sales y agua tienen contacto con la superficie de las NPsM, conduciendo a la formación de óxidos e hidróxidos que modifican su reactividad en la catálisis.⁴⁹



Esquema 2.4. Reducción química de una sal.

- Descomposición de precursores organometálicos

Un método que resulta más limpio y no contamina la superficie de la NP es el método organometálico desarrollado por Chaudret.⁵⁰ Consiste en la remoción de ligantes en las condiciones más suaves posibles y con el mínimo de posibles agentes contaminantes. Éste método es uno de los más exitosos, logrando resultados específicos y reproducibles en control de tamaño, dispersión y forma de las nanopartículas.²⁴ Se emplea como agente reductor hidrógeno molecular, teniendo la ventaja que remueve ligantes orgánicos que, generalmente, no afectan a la superficie de la nanopartícula. Este método se empleó por primera vez en la formación de NPsRu. A continuación se muestra en la figura 2.5 la formación de nanopartículas realizada por Chaudret y colaboradores.

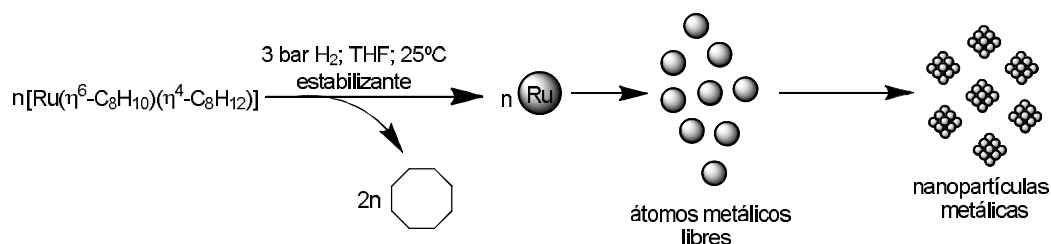


Figura 2.5. Formación de NPsM a partir de precursores organometálicos.

Se comparó en la síntesis el uso de distintos agentes estabilizantes. Polímeros orgánicos como nitrocelulosa, acetato de celulosa y PVP, conducen a la formación de NPsRu dispersas con diámetros de hasta 1.1 nm.¹¹

El empleo de aminas de cadena larga como estabilizantes le brinda poca estabilización a las NPsRu, favoreciendo la aglomeración a mayor concentración de ligante y a mayor longitud de la cadena hidrocarbonada. Los ligantes empleados fueron octilamina, dodecilamina y hexadecilamina.¹¹

La síntesis de NPsRu empleando alquiltiolatos de distintas longitudes de la cadena hidrocarbonada como estabilizantes, permiten obtener NPs dispersas que van desde 1 hasta 2.3 nm. El aumento tanto en la proporción de ligante respecto al metal, como en la longitud de la cadena hidrocarbonada conducen a la formación de NPsRu de menor diámetro. Se emplearon los ligantes octiltiol, dodecanotiol y hexadeciltiol.¹¹

El uso de fosfinas permite una muy buena estabilización, formando nanopartículas bien definidas con una morfología esférica y un diámetro pequeño. El cambio de sustituyentes permite tener una variación sobre las propiedades catalíticas. El primer intento se realizó utilizando trifenilfosfina como estabilizante de NPsPt y NPsPd, disminuyendo el diámetro a mayor proporción de estabilizante. Se obtienen NPs de hasta 1.2 nm.¹¹

En el caso de las NPsRu, se emplearon las difosfinas 1,4-bis(difenilfosfino)butano y 1,10-bis(difenilfosfino)decano como estabilizantes, formando nanopartículas de 1.5 y 1.9 nm respectivamente. Las fosfinas permiten modular la actividad catalítica de las NPs.¹¹

2.4 Nanopartículas metálicas en líquidos iónicos.

Con el fin de encontrar nuevos estabilizantes para evitar la aglomeración de las NPsM se han investigado gran cantidad de agentes que puedan lograr ese propósito. Las sales cuaternarias de amonio han sido uno de los estabilizantes de NPsM estudiados,⁵¹ proporcionando una estabilización electrostérica.⁵² Sin embargo, existe un tipo de sales cuaternarias de amonio ha tenido gran importancia en los últimos años debido a sus propiedades excepcionales dentro de la catálisis, estas sales son los líquidos iónicos (LIs).

Los líquidos iónicos son sales orgánicas que usualmente funden por debajo de los 100°C.⁵³ El interés en el estudio de los LI radica en su aplicación como “disolventes verdes” debido a su presión de vapor despreciable (debajo de temperaturas de hasta los 400°C), a su no flamabilidad y su alta termoestabilidad.⁵⁴ Dentro de la catálisis constituyen una alternativa interesante a los disolventes comunes,⁵⁵ por la fácil separación de los productos orgánicos y la recuperación del catalizador que puede quedar inmovilizado en el líquido iónico para su reutilización. Los productos orgánicos tienen una solubilidad variable en los líquidos iónicos, permitiendo la fácil separación a través de extracción con disolventes orgánicos o por la formación de una fase distinta al concluir la reacción.⁵⁶ (figura 2.6)

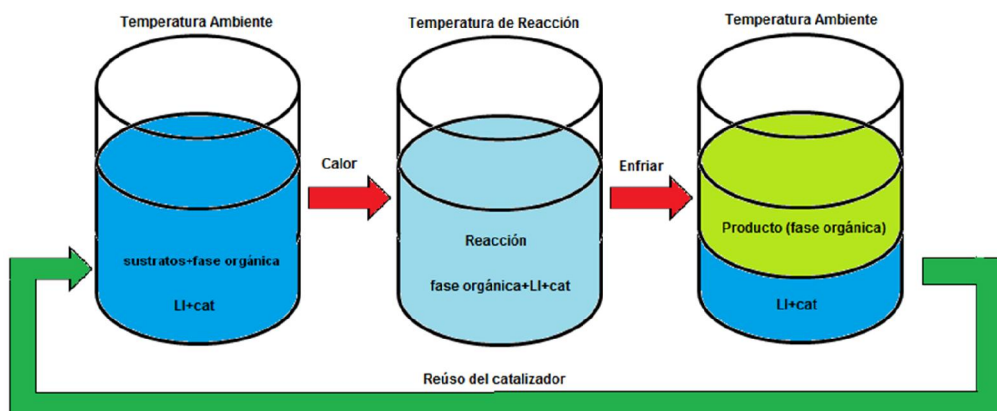


Figura 2.6. Reciclaje en líquidos iónicos.

2.5 Estabilización de NPsM en líquidos iónicos.

Los LIs basados en imidazolio (figura 2.7) han sido más investigados como estabilizantes de NPsM, cumpliendo con la doble función de estabilizante y medio de reacción en procesos catalíticos.⁵⁷

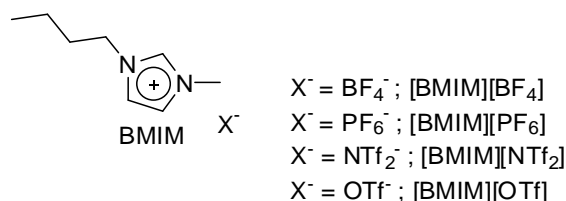


Figura 2.7. Ejemplo de algunos LIs base imidazolio

La alta carga que poseen los LIs base imidazolio le proporcionan a las NPsM una estabilización tipo electroestérica⁵⁸ similar a la que proporcionan las sales cuaternarias de amonio.⁵⁹ Los LIs poseen estructuras preorganizadas que le dan una direccionalidad, a diferencia de las sales de amonio comunes.⁶⁰ Es de resaltar que aún en fase gas, los líquidos iónicos base imidazolio forman aglomerados del tipo $[(BMIM)_x(X)_{x-n}]^{n+} [(BMIM)_{x-n}(X)_x]^{n-}$, donde BMIM es 1-butil-3-metilimidazolio y X^- es el anión, proporcionando estabilización a las NPsM como se muestra en la figura 2.8.⁶¹

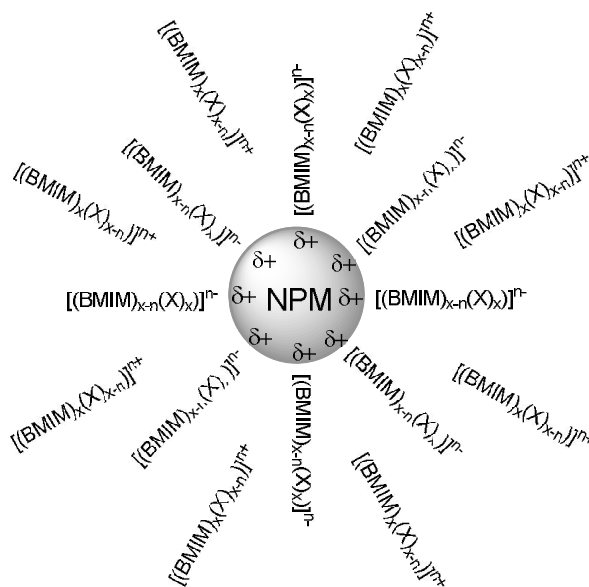


Figura 2.8. Representación esquemática de la estabilización de NPs por LIs.

2.6 Formación de NPsM en líquidos iónicos.

Nanopartículas metálicas de metales de transición dispersadas en LIs, pueden ser formadas por los siguientes métodos: a) reducción, b) descomposición de un complejo organometálico, c) bombardeo de un metal con deposición en LI y d) transferencia de fase de nanopartículas preformadas en agua o medio orgánico al LI.⁶²

- Reducción de precursores metálicos

La reducción simple de complejos metálicos o sales metálicas en LIs por un agente químico, es el método más investigado y utilizado en la formación de NPsM dispersadas. El control de tamaño y dispersión de las NPsM está relacionado con el tipo de precursor, el agente reductor, el líquido iónico y las condiciones de reacción, ya que la generación de subproductos pueden afectar directamente la superficie de la nanopartícula.⁶³⁻⁶⁵

- Descomposición de complejos metálicos en LIs

Otro método es la descomposición de precursores organometálicos. Esta descomposición puede ser térmica, fotoquímica o con H_2 . El tamaño de las nanopartículas empleando este método cambia al variar la temperatura, obteniendo NPs de menor diámetro a menores temperaturas.⁶⁶

- Bombardeo de un metal

El bombardeo de un metal por irradiación láser o por un gas energético de iones, puede causar la ruptura y generar partículas más pequeñas.⁶⁷ La irradiación de partículas metálicas promueve la fotoexpulsión de electrones, que induce a una subsecuente fragmentación,⁶⁸ constituyendo un método alternativo para la formación de nanopartículas. La irradiación de cúmulos metálicos da lugar a pequeñas NPs con una distribución estrecha de tamaño.^{69,70}

- Transferencia de fase

La transferencia de NPsM de una fase acuosa a una orgánica es mejor en la presencia de ligantes clásicos como aminas o tioles,⁷¹ ya que aumentan la solubilidad de las NPsM en el medio orgánico. La hidrofobicidad de los líquidos iónicos puede ser modulada, por lo que es posible transferir NPsM de agua o disolvente orgánico al LI.⁷²⁻⁷⁴

2.7 Nanopartículas estabilizadas con tioles

En el año de 1994, Brust y colaboradores reportaron una novedosa ruta de síntesis de nanopartículas que consiste en la formación de nanopartículas de oro por reducción de $HAuCl_4$ con $NaBH_4$, estabilizándolas con alquiltioles. Estas nanopartículas permanecieron estables indefinidamente en disolventes no polares, además de tener la capacidad de redispersarse una vez que fueron aisladas como un polvo seco. Este método fue llamado de Brust-Schiffin y permite obtener nanopartículas de oro con tamaños en un intervalo de 1 a 5 nm empleando dodecanotiol como agente estabilizante. Se observó que la proporción dodecanotiol: $AuCl_4^-$ determinaba el tamaño de las nanopartículas resultantes, disminuyendo entre más estabilizante se empleara.⁷⁵ Otra

propiedad interesante que observaron Whetten y colaboradores es que al evaporar el disolvente orgánico donde se encuentran dispersas las nanopartículas, éstas forman una súper red altamente ordenada, es decir forman arreglos periódicos a largo alcance.⁷⁵

Los resultados obtenidos por Brust incentivaron la investigación de nanopartículas estabilizadas con tiolatos, extendiéndose a otros metales además del oro. El ligante tiolato más utilizado es el dodecanotiol, debido a que brinda a las NPs protección estérica, aumenta la solubilidad en disolventes orgánicos e incrementa la capacidad de formar arreglos periódicos, permitiendo tener control sobre el tamaño de las nanopartículas.⁷⁶

Se han empleado los tiolatos exitosamente en la estabilización de nanopartículas de distintos metales. Se han obtenido NPsNi con aplicaciones ópticas empleando dodecanotiol como estabilizante, con diámetros promedio de 5 nm. NPsRu con aplicaciones catalíticas en reacciones de hidrogenación se han obtenido empleando octanotiol, dodecanotiol y hexadeciltiol, con diámetros que van de 1-2.3 nm.¹¹ NPsPt estabilizadas con octanotiol poseen diámetros promedio de 1.2 nm.⁷⁷ Existen pocos reportes sobre la estabilización de NPsCo y NPsIr con alquiltiolatos (dodecanotiol y octiltiol), empleándose para aplicaciones en el área de la óptica y la electrónica.^{9,12,78}

Las nanopartículas de Au y Ag, son sin duda alguna las que han sido más estudiadas por estabilización con tiolatos. Su principal aplicación es dentro de las áreas de la óptica y la electrónica, empleando una gran variedad de tiolatos.^{11, 76, 79, 80}

Dentro del campo de la catálisis se han empleado nanopartículas de oro estabilizadas con tiolatos en reacciones como la dihidroxilación asimétrica,⁷ rompimiento de ésteres carboxílicos,⁹ polimerización de metátesis de apertura de anillos,⁸¹ así como en la hidrosililación de cetonas aromáticas.^{14,15}

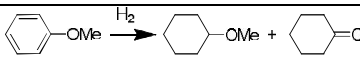
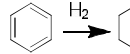
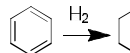
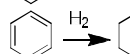
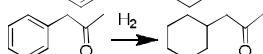
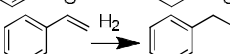
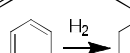
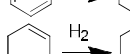
2.8 Nanopartículas de rodio

El interés en el estudio del rodio, tanto en forma metálica como en complejos, surgió a partir de que se descubrieron sus propiedades catalíticas.⁸²⁻⁸⁶ Este metal de transición presenta propiedades que frecuentemente son únicas

dentro del campo de la catálisis. Sus complejos han sido principalmente utilizados en reacciones de hidroformilación, carbonilación, hidrogenación y oxidación. En el año 2009 se produjeron 22 toneladas de rodio,⁸⁷ utilizándose alrededor del 80% en la fabricación de convertidores catalíticos para automóviles, catalizando reacciones de reducción y oxidación.⁸⁸

En ciertas reacciones, aparentemente homogéneas, empleando complejos de rodio como catalizadores, se ha encontrado que la especie activa son nanopartículas de rodio. El RhCl_3 en combinación con sales cuaternarias de amonio (Aliquat 336) es ampliamente utilizado para hidrogenación de varios arenos como benceno⁸⁹ y naftalenos.⁹⁰ Se consideraba que la especie catalíticamente activa era el par iónico $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NMe}]^+[\text{RhCl}_4]^-$,^{91,92} pero un estudio más detallado demostró que se trataba de NPsRh.⁹³ Este descubrimiento impulsó la investigación de las NPsRh en el campo de la catálisis. Se han realizado numerosas pruebas de formación de NPsRh partiendo de sales metálicas y precursores organometálicos, llevándose a cabo tanto en medios orgánicos, medios acuosos y líquidos iónicos. A diferencia de las NPs ancladas a un soporte, las NPs dispersadas en medios líquidos han sido de especial interés debido a que presentan mayor actividad en reacciones catalíticas, minimizando los problemas de transferencia de masa. A continuación se en la tabla 2.3 se resumen de los resultados más importantes obtenidos en catálisis en los últimos años, empleando NPsRh dispersadas en medios líquidos.

Tabla 2.3. Reacciones catalizadas por NPsRh.

No.	Disolvente	Estabilizante	Tamaño (nm)	Precursor	Reacción	Conv. %	Sel.* %	TOF (h ⁻¹)	Ref.
1	agua	THEA16Cl	2.5-3.5	RhCl_3		100	78	120	94
2	agua	HEA16BF ₄	2-6	RhCl_3		100	100	3600	95
3	agua	HEA16HCO ₃	2.5-3.5	RhCl_3		100	100	2571	95
4	agua	P[C ₆ H ₄ -p-(OCH ₂ CH ₂) _n OH] ₃	1.8±0.4	RhCl_3		100	-	3333	96
5	agua	PVP/DiCyp-MPPMS	3.4±0.5	RhCl_3		66	92	15	97
6	[BMIM][PF ₆]	[HEA12][NTf ₂]	2.8	RhCl_3		100	-	100	98
7	[BMIM][BF ₄]	poli(NVPco-VBIM ⁺ Cl ⁻)	2.9±0.6	RhCl_3		100	100	250	99
8	[BMIM][BF ₄]	[BMIM][BF ₄]	4	RhCl_3		100	-	1000	100

9	[BMIM][BF ₄]	poli(NVP-co-VBIM ⁺ Cl ⁻)	3.0±0.8	RhCl ₃		37	62	62	101
10	[BMIM][PF ₆]	TPTZ	3.5-4.5	RhCl ₃		100	96	7	33
11	[BMIM][PF ₆]	TPPZ	-	RhCl ₃		100	30	7	33
12	[BMIM][PF ₆]	2,2'-bipy	2	RhCl ₃		100	60	7	33
13	[BMIM][PF ₆]	3,3'-bipy	2.0-2.5	RhCl ₃		100	100	7	33
14	[BMIM][PF ₆]			RhCl ₃		85	-	17	102
15	[BMIM][PF ₆]	4,4'-bipy	2.0-2.5	RhCl ₃		100	100	7	33
16	[EtOHMIM][BF ₄]	PVP	2.7	RhCl ₃		100	99.8	2000	103
17	[BMIM][BF ₄]		1.7±0.3	Rh ₆ (CO) ₁₆		90	-	695	104
18	[BMIM][Ntf ₂]		2-3	RhCl ₃		98	84	74	105
19	[BMIM][Ntf ₂]	[BIHB][NTf ₂] ₂	1-2	RhCl ₃		96	100	16	106
20	[EtOHMIM][BF ₄]	[CO ₂ Na-PVP][OMIM]		RhCl ₃		97	100	243	107
21	[Bu ₄ N]Br		3.3±1.5	Rh(acac)(CO) ₂		-	-	8800	108
22	N(C ₆ H ₁₃) ₄ Br		2.8±0.7	Rh(acac) ₃		40	42	39	109
23	[BMIM][PF ₆]		5-10	Rh(OAc) ₃		98	44	13	109
24	[BMIM][PF ₆]			RhCl ₃		84	47	7	110
25		[PPh ₂ dMIM][NTf ₂]	2.4±0.6	Rh(allyl) ₃		100	-	33	111
26	Metanol	PAMAM G4-OH	1.8±0.4	RhCl ₃		-	-	22	112
27	Etanol	C4-PVP	3.2±0.5	RhCl ₃		-	-	566	113
28	1-pentanol/agua	PH ₂ P(CH ₂ CH ₂ O) ₂₂ CH ₃	2.2±0.2	RhCl ₃		99	100	1000	114
29	Tolueno	hexanoato de dimetilamonio	2.3±0.8	[(C ₅ H ₁₁ CO ₂) ₂ Rh]	2NHMe ₂ BH ₃ → [NMe ₂ BH ₂] ₂ + 2H ₂	100	-	630	115

Conv.= conversión, Sel.* = selectividad para el primer producto, Ref.= referencia.

Con excepción de los casos 21, 22, 25 y 29 el método empleado para la formación de las NPsRh fue la reducción química de una sal. El diámetro de las NPsRh obtenidas va de los 2 a 3 nm, siendo el caso 23 una excepción ya que se obtienen nanopartículas con tamaños entre 5 y 10 nm. Las NPsRh generalmente presentan una estructura cúbica centrada en las caras e hipotéticamente una buena representación de su superficie es un cubooctaedro (figura 2.9).¹¹⁶



Figura 2.9. Representación de cubooctaedro.

Las NPsRh son empleadas como catalizadores en reacciones de hidrogenación. En los casos del 1 al 5 se realiza hidrogenación de arenos, con las NPsRh dispersadas en agua. En los casos del 6 al 26 las NPsRh se encuentran dispersadas en LI base imidazolio, catalizando la hidrogenación de arenos y la hidrogenación de olefinas. Además, en 22 y 23 se favorece la hidrogenación de fenilcetonas conduciendo a mezclas de productos.

Se han utilizado sales de amonio como THEA16Cl, HEA16BF₄ y HEA16HCO₂ (figura 2.10),^{94,95} fosfinas⁹⁶ y polímeros⁹⁷ como agentes estabilizantes NPsRh en medios acuosos, lográndose conversiones totales en reacciones de hidrogenación de benceno. La reacción principal empleada en LI es la hidrogenación de estireno, observando conversiones del 100. En LIs el mismo medio funciona como estabilizante de las NPs, aunque en algunos casos se emplean ligantes como bipyridinas y TPPZ, modificando el tamaño y selectividad. Para que los polímeros puedan funcionar como estabilizantes en LI, es necesario funcionalizar al medio con grupos OH que permitan la solubilidad de las nanopartículas formadas.¹⁰⁷ El polímero más empleado como estabilizante es la PVP, brindando en el caso 16 una selectividad cercana a 100% y un TOF de 2000, pero como ya se ha mencionado su uso está restringido a disolventes polares como agua, alcoholes y líquidos iónicos funcionalizados con grupos OH.

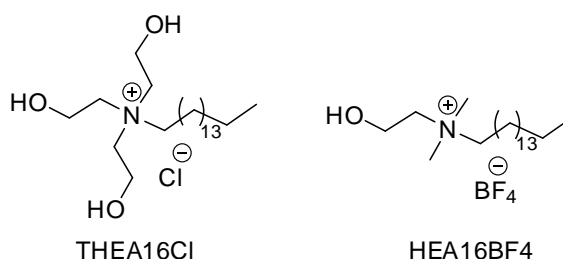


Figura 2.10. Sales cuaternarias de amonio empleadas como estabilizantes

La síntesis de NPsRh estabilizadas con tiolatos es un tema del que no se encuentra información en la literatura, probablemente debido a que la aplicación del rodio es principalmente catalítica y a que existen estudios del uso de ligantes azufrados como tiolatos para estabilizar nanopartículas de oro, donde se ha visto que al coordinarse fuertemente a la superficie de las nanopartículas, eliminan los sitios activos de ésta e impiden que se lleven a cabo reacciones catalíticas.¹¹⁶ Sin embargo, en nuestro grupo de investigación se ha trabajado con NPsAu estabilizadas con DDT, resultando activas en reacciones de hidrosililación de cetonas. Además Grzybowski y colaboradores han estabilizado NPsAu con mSAM, que son activas de igual manera en hidrosililación.^{14,15}

3. Planteamiento y Objetivos

La búsqueda de nuevos sistemas catalíticos tiene como principal reto obtener catalizadores más eficientes y que además puedan ser fácilmente reutilizados. En esta búsqueda, el uso de nanopartículas metálicas como catalizadores se ha convertido en una atractiva estrategia, ya que pueden combinar la alta actividad de los catalizadores homogéneos en condiciones suaves de reacción y la fácil separación que presentan los catalizadores heterogéneos.

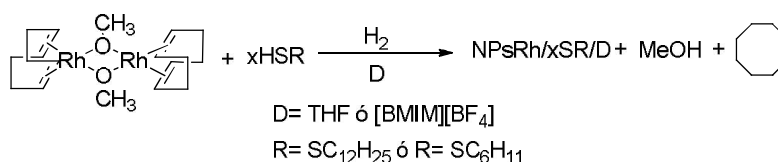
Uno de los metales por los que existe especial interés en el estudio de su actividad catalítica en forma de nanopartículas es el rodio, debido a que exhibe propiedades catalíticas únicas tanto en complejos, como en forma metálica en reacciones de hidrogenación, carbonilación, hidroformilación y oxidación.

Se ha reportado el uso de NPsRh como catalizadores en reacciones de hidrogenación y se ha modulado su actividad catalítica evitando su aglomeración al emplear sales de amonio, polímeros, aminas, fosfinas y líquidos iónicos como estabilizantes. El uso de tiolatos como estabilizantes de NPsRh es un tema del que no se encuentra información en la literatura hasta ahora. Este hecho tal vez se deba a la posible desactivación de la superficie de la NP al emplear ligantes azufrados como estabilizantes, atribuida a la fuerte coordinación que presentan éstos eliminando los sitios activos. Sin embargo, en nuestro grupo de trabajo se ha estudiado la síntesis de nanopartículas de oro estabilizadas con ligantes tiolato, obteniendo NPs activas en reacciones de hidrosililación de cetonas.

Una estrategia para la formación de nanopartículas metálicas que ha sido efectiva es la descomposición de precursores organometálicos, ya que se tiene control sobre el tamaño de NP y se remueven ligantes orgánicos que no afectan a la superficie de la misma.

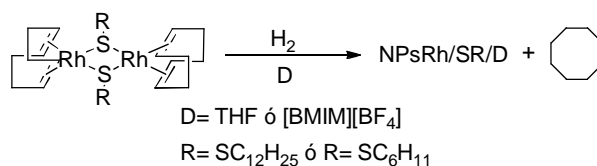
Por lo mencionado anteriormente, se propone el estudio de diferentes estrategias sintéticas de nanopartículas de rodio estabilizadas por ligantes tiolato a partir de precursores organometálicos. En este trabajo se realizó la síntesis de NPsRh a partir de $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ bajo atmósfera de hidrógeno, removiendo los ligantes COD y OMe, hidrogenando al primero y

formando metanol en el segundo. El empleo de ligantes alquiltiolato de cadena larga como estabilizantes ha sido frecuentemente reportado en la literatura, debido a la protección estérica que le proporcionan a las nanopartículas; además de brindarles la capacidad de formar arreglos periódicos y la posibilidad de funcionalización, siendo el dodecanotiol el tiolato más empleado. Por lo anterior, se decidió utilizar dentro de la metodología dodecanotiol o ciclohexiltiol como estabilizantes de nanopartículas, para correlacionar los efectos de grupos alquílicos de cadena larga contra cíclicos relativamente voluminosos. Con el fin de lograr un control sobre el tamaño de las NPsRh, se podrá estudiar el efecto que tiene sobre éste la variación de la proporción de estabilizante respecto al metal, así como la influencia del estabilizante empleado (esquema 3.1).



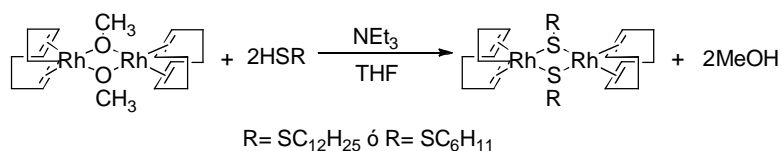
Esquema 3.1. Formación de NPsRh a partir de [Rh(μ-OMe)(COD)]₂

Como una novedosa estrategia se propone la formación de NPsRh a partir de precursores organometálicos diméricos de rodio que posean dentro de su estructura al que será el estabilizante de la nanopartícula, en este caso funcionando como puentes el dodecanotiolato y el ciclohexiltiolato. La formación de nanopartículas a partir de estos precursores se pretende comparar con las NPsRh formadas utilizando el estabilizante adicional (esquema 3.2).



Esquema 3.2. Formación de NPsRh a partir de [Rh(μ-SR)(COD)]₂

Los complejos organometálicos con puente tiolato serán sintetizados (esquema 3.1) y completamente caracterizados por las técnicas de espectroscopía de masas, espectroscopía de infrarrojo y resonancia magnética nuclear en una y dos dimensiones.



Esquema 3.1. Síntesis de precursores con puentes tiolato.

Las reacciones de formación de NPsRh a partir de los complejos $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ (esquema 3.1) y $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{COD})]_2$ (esquema 3.2) se plantea realizarlas en THF por la alta solubilidad que presenta el H₂ en este disolvente orgánico y en líquido iónico [BMIM][BF₄], debido a la capacidad de estabilizar NPs que presentan los LIs base imidazolio. Las NPsRh se propone caracterizarlas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) con el fin de obtener el tamaño, distribución y dispersión de éstas. Además se pretende utilizar la técnica EDX para identificar la presencia de los elementos presentes en la nanopartícula.

Tomando en cuenta lo anterior se plantean los siguientes objetivos:

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de rodio formadas a partir de precursores organometálicos diméricos de rodio y estabilizarlas con tiolatos, tanto en THF como en líquido iónico [BMIM][BF₄].

Objetivos particulares

1. Sintetizar y caracterizar los precursores organometálicos diméricos con puentes tiolato. (Esquema 3.3)
2. Preparar y caracterizar las NPsRh a partir de los precursores con puentes tiolato, determinando las condiciones para realizar la reacción tanto en THF como en [BMIM][BF₄]. (Esquema 3.2)
3. Preparar y caracterizar NPsRh a partir de $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ utilizando dodecanotiol y ciclohexiltiol como estabilizantes en distintas relaciones

respecto al metal, determinando las condiciones para realizar la reacción tanto en THF como en [BMIM][BF₄]. (Esquema 3.1)

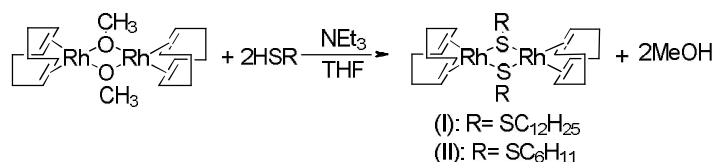
4. Correlacionar el medio, el estabilizante y la relación estabilizante-metal empleados con el tamaño, forma y dispersión de las nanopartículas formadas.

4. Resultados y discusión

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de los complejos organometálicos diméricos de rodio con puentes tiolato, así como la formación de nanopartículas a partir de los mismos. Además, se presentan los resultados correspondientes a la síntesis de nanopartículas a partir de $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ con diferentes cantidades de estabilizante (HSR) adicional.

4.1 Síntesis de complejos $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{COD})]_2$

Para sintetizar los compuestos (I) y (II), se siguió un procedimiento modificado de la literatura.¹¹⁷



Esquema 4.1. Síntesis de los complejos $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_{12}\text{H}_{25})(\text{COD})]_2$ (I) y $[\text{Rh}(\mu\text{-C}_6\text{H}_{11})(\text{COD})]_2$ (II)

La reacción se llevó a cabo en medio THF, que es un disolvente polar que favorece la completa disolución de los reactivos. Se utilizan dos equivalentes del tiol seleccionado respecto al complejo y dos equivalentes de NEt_3 para evitar la polimerización del producto. En este caso la reacción tiene como fuerza directriz la formación de MeOH , que se puede eliminar fácilmente. Los productos se obtuvieron cuantitativamente (rendimientos de 85% para I y 88% para II), obteniendo en ambos casos sólidos de color naranja.

4.1.1 Espectros de Infrarrojo

Dentro de la caracterización se realizó el análisis por espectroscopía de infrarrojo. Para el complejo (I) (anexo I), se observa una banda de ν C-H sp^2 a 3006 cm^{-1} correspondiente al doble enlace del COD. Además se observan bandas a 2920 cm^{-1} , 2844 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1320 cm^{-1} , 845 cm^{-1} y 717 cm^{-1} correspondientes a $\nu_{\text{as}}\text{C-H}$, $\nu_{\text{s}}\text{C-H}$, $\delta\text{C-H}$, $\delta\text{C-H}$, $\nu\text{S-C}$ y $\delta(\text{CH}_2)_{n \geq 4}$, respectivamente. Estas bandas confirman la presencia de un tiolato con una cadena alifática, indicando la banda a 717 cm^{-1} que posee una cadena mayor a

4 carbonos y la banda de 1320 cm^{-1} la presencia de metilos. Para el complejo (II) (anexo II), de igual manera se observa una banda correspondiente a la doble ligadura del COD con $\nu\text{C-H sp}^2$ a 3021 cm^{-1} . Se observan bandas a 2922 cm^{-1} , 2849 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} , 1444 cm^{-1} y 847 cm^{-1} correspondientes a $\nu_{\text{as}}\text{C-H}$, $\nu_{\text{s}}\text{C-H}$, $\delta\text{C-H}$, $\delta(-\text{CH}_2^-)_{\text{ciclo}}$, $\nu\text{S-C}$, respectivamente. Se confirma la presencia del ciclohexilo con la banda característica de los ciclos a 1444 cm^{-1} y la ausencia de la banda característica de los metilos a 1320 cm^{-1} . En ambos casos se observa la desaparición de la banda característica del OMe entre $1050\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, indicando la formación del producto. A continuación en la tabla 4.1 se indica la asignación realizada.

Tabla 4.1 Asignación de IR de los complejos (I) y (II).

Asignación	Frecuencia (cm^{-1}) para cada complejo	
	$[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_{12}\text{H}_{25})(\text{COD})]_2$ (I)	$[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_{11})(\text{COD})]_2$ (II)
$\nu\text{ C-H sp}^2$	3006	3021
$\nu_{\text{as}}\text{ C-H sp}^3$	2920	2922
$\nu_{\text{s}}\text{ C-H sp}^3$	2844	2849
$\delta\text{ C-H}$	1460	1475
$\delta_{\text{s}}\text{-CH}_3$	1320	-
$\delta(-\text{CH}_2^-)_{\text{ciclo}}$	-	1444
$\nu\text{ S-C}$	845	847
$\delta(\text{CH}_2)_{n \geq 4}$	717	-

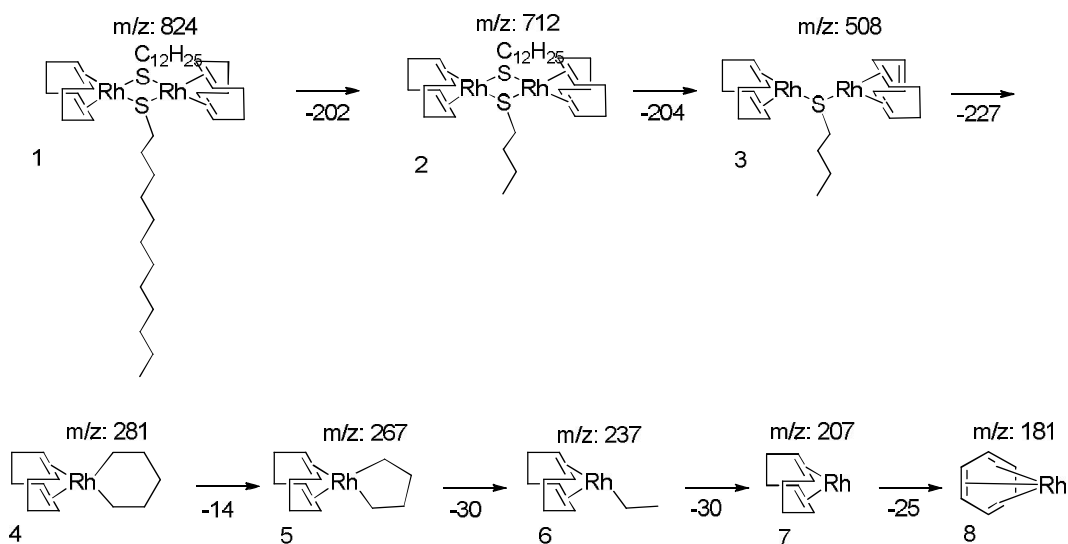
4.1.2 Espectroscopía de masas

El análisis de espectroscopía de masas de baja resolución se llevó a cabo con la técnica FAB⁺ logrando observar en ambos casos el ión molecular $[\text{M}]^+$ y la especie protonada $[\text{M}+1]^+$ en una relación aproximada de 2:1 para (I) y 3:1 para (II) (anexos III y IV respectivamente). El complejo (II) presenta una fragmentación más compleja. En la tabla 4.2 se enumera la fragmentación de cada uno de los complejos.

Tabla 4.2. Fragmentaciones observadas en EM FAB⁺ de baja resolución.

[Rh(μ-SC ₁₂ H ₂₅)(COD)] ₂ (I)		[Rh(μ-SC ₆ H ₁₁)(COD)] ₂ (II)	
fragmento	m/z	fragmento	m/z
1. Rh ₂ S ₂ C ₄₀ H ₇₄ [M] ⁺	824	1. Rh ₂ S ₂ C ₂₆ H ₄₆ [M] ⁺	652
2. Rh ₂ S ₂ C ₃₂ H ₅₈	712	2. Rh ₂ SC ₂₄ H ₃₆	561
3. Rh ₂ SC ₂₀ H ₃₀	508	3. Rh ₂ SC ₂₂ H ₃₃	535
4. RhSC ₁₃ H ₂₂	281	4. Rh ₂ SC ₁₆ H ₂₈	458
5. RhSC ₁₂ H ₂₀	267	5. Rh ₂ SC ₁₆ H ₃₀	460
6. RhSC ₁₀ H ₁₄	237	6. Rh ₂ SC ₈ H ₁₆	350
7. RhSC ₈ H ₈	207	7. Rh ₂ SH ₄	242
8. Rh ₂ SC ₆ H ₆	181	8. RhSH	136

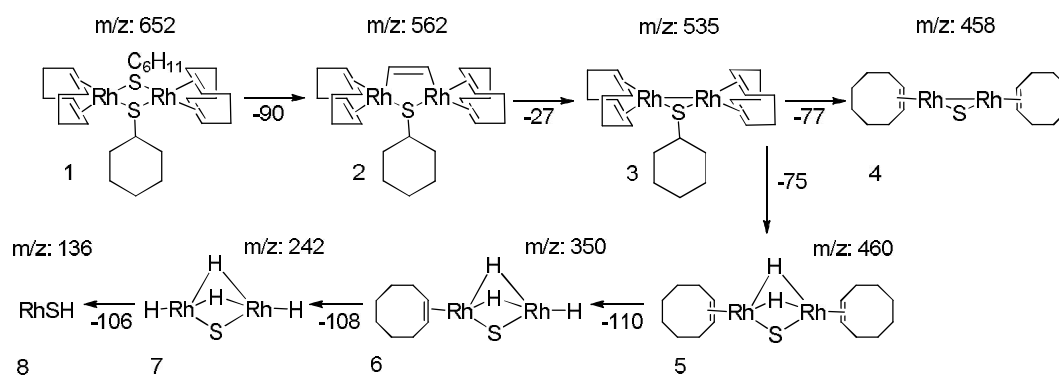
Se propuso una posible fragmentación para ambos complejos. Se puede apreciar que la primera fragmentación se lleva a cabo en la cadena del tiolato. A continuación en el esquema 4.2 se muestra la fragmentación del complejo (I).



Esquema 4.2. Fragmentación complejo [Rh(μ-SC₁₂H₂₅)(COD)]₂

A pesar de la labilidad de los ligantes COD, se observa que la fragmentación comienza por la cadena hidrocarbonada del tiolato, dando lugar a la remoción de los ligantes azufrados como ciclos estables.

El siguiente esquema es el que corresponde a la fragmentación del complejo (II).



Esquema 4.3. Fragmentación complejo $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_{11})(\text{COD})]_2$

Al igual que en el complejo (I), observamos que la fragmentación del compuesto comienza por el ligante tiolato, siendo el rodio el que permanece hasta las últimas fragmentaciones. Es interesante la hidrogenación que se lleva a cabo en uno de los dobles enlaces del COD, formando cicloocteno. El cicloocteno coordinado al rodio presenta estabilidad, separándose en las últimas fragmentaciones.

Mediante el uso de espectroscopía de masas de alta resolución se obtuvo la masa exacta del ión molecular y se corroboró que correspondía al compuesto buscado. Se muestran los resultados a continuación en la tabla 4.3.

Complejo	m/z determinado	m/z calculado	error (ppm)	composición
$[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_{12}\text{H}_{25})(\text{COD})]_2$ (I)	824,3305	824,3337	-3,8300	$\text{Rh}_2\text{S}_2\text{C}_{40}\text{H}_{74}$
$[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_{11})(\text{COD})]_2$ (II)	652,1145	652,1148	0,3030	$\text{Rh}_2\text{S}_2\text{C}_{28}\text{H}_{46}$

Tabla 4.3. Espectroscopía de masas de alta resolución.

Se comparó el patrón isotópico obtenido del espectro de masas de cada complejo con un patrón simulado con la formulación $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{COD})]_2$. En ambos casos corresponde adecuadamente, por lo que se corrobora la presencia de los complejos de la formulación indicada. (figura 4.1)

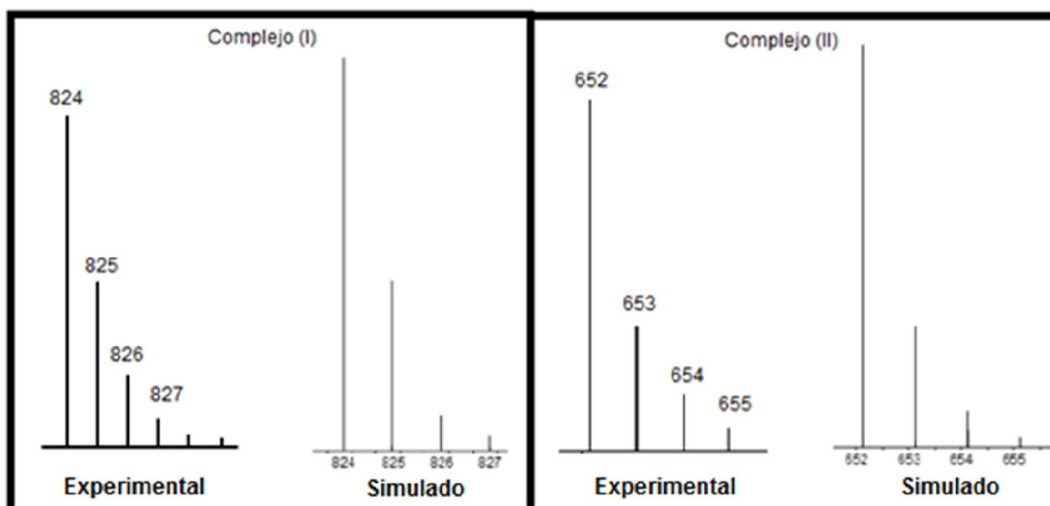


Figura 4.1. Patrones isotópicos del ión molecular, experimental y simulado de los complejos (I) y (II)

4.1.3 Resonancia magnética nuclear

Para la caracterización en disolución se obtuvieron los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C , y los espectros en dos dimensiones COSY y HSQC. Para el complejo (I) además se realizó el espectro de dos dimensiones HMBC. A continuación se muestra un análisis de los resultados obtenidos.

4.1.3.1 Resonancia magnética nuclear de hidrógeno

Para poder realizar la asignación de los hidrógenos de cada complejo fue necesario apoyarse en los espectros de dos dimensiones COSY y HSQC, debido a que los hidrógenos metilénicos del ligante COD, poseen disposición axial y ecuatorial, presentando distintos desplazamientos químicos. A continuación se muestra el espectro de RMN ^1H para el complejo (I) (anexo VI).

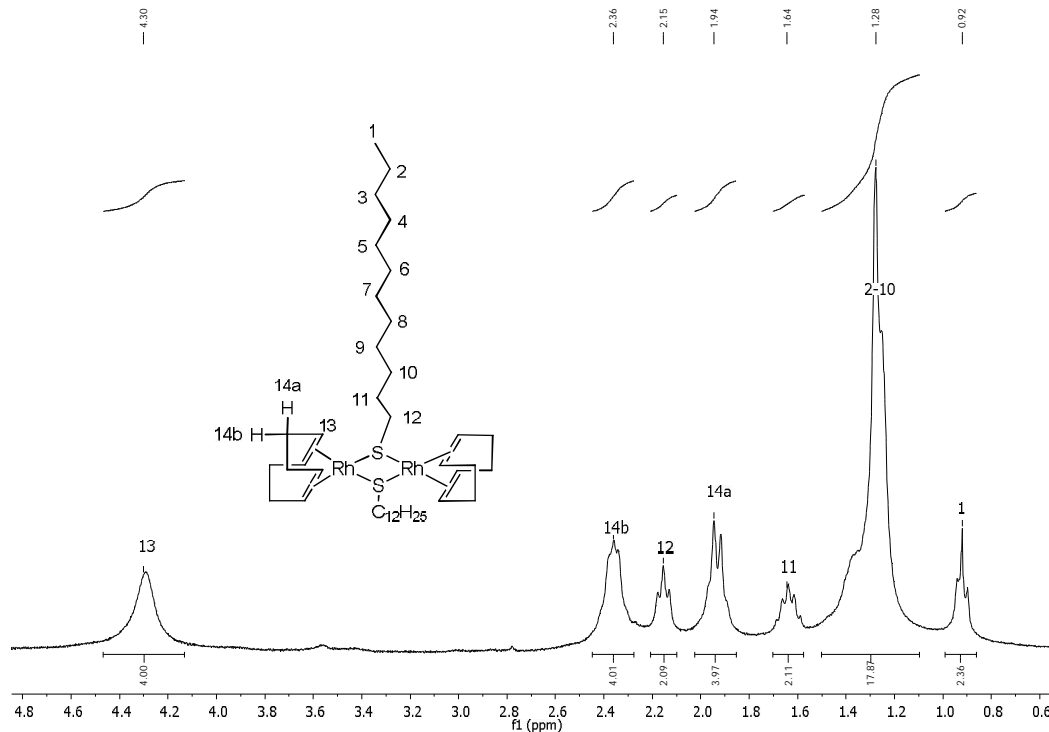
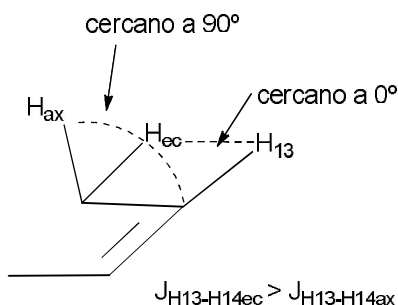


Figura 4.2. Espectro de RMN ^1H de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_{12}\text{H}_{25})(\text{COD})]_2$

La señal que aparece a un desplazamiento químico mayor (4.3 ppm) se encuentra en la región de correspondiente a los protones olefínicos, por lo que se asignó como 13, correspondiente a la doble ligadura del ligante COD. En el espectro COSY (anexo VII) se observó la correlación del protón 13 con las señales a desplazamiento químico de 2.36 y 1.94 ppm, correspondientes a los hidrógenos asignados como 14; mediante la ayuda del espectro HSQC (anexo VIII) se observó que los hidrógenos 14 correlacionan al mismo átomo de carbono. Los hidrógenos 14 se encuentran en disposición axial y ecuatorial respecto al hidrógeno vecino 13, con quien se acoplan. Como se observa en esquema 4.4, los hidrógenos ecuatoriales deben presentar mayor interacción con H13 (ángulo diedro cercano a 0°), mientras que el hidrógeno axial, con ángulo diedro cercano a 90° , debe presentar el menor acoplamiento con H13.¹¹⁸



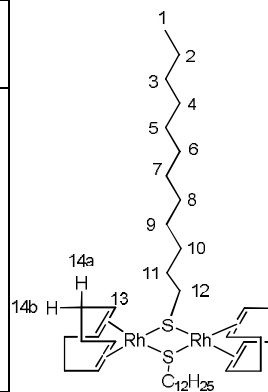
Esquema 4.4. Acoplamiento de los hidrógenos axiales y ecuatoriales respecto al ángulo diedro

Como la señal desplazada a 2.34 ppm presenta la mayor interacción con H13 (COSY, anexo VII), se asignó ésta a los hidrógenos 14b. Así la señal en 1.94 con menor interacción con H13, se asignó como 14a.

La asignación de los protones de la cadena alifática se comenzó con la señal a 0.92 ppm, la de menor desplazamiento químico correspondiente al metilo 1, que integra para tres hidrógenos. Observando la correlación con el espectro COSY y dado que presenta la mayor interacción, se asigna el siguiente grupo de señales a 1.28 ppm que integran para dieciocho, a los hidrógenos numerados del 2 al 10. Continuando con la correlación observada en el espectro COSY, la multiplicidad de quintuplete y triplete de las señales de 1.64 y 2.15 ppm respectivamente y su integración para dos hidrógenos cada uno, se asignaron los hidrógenos 11 y 12. A continuación en la tabla 4.4 se resume la asignación realizada.

Tabla 4.4. Asignación de RMN ^1H de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_{12}\text{H}_{25})(\text{COD})]_2$

desplazamiento (ppm)	asignación	integración	multiplicidad	J (Hz)
4.30	13	4	s	-
2.35	14b	4	m	-
2.15	12	2	t	6.9
1.94	14a	4	m	-
1.64	11	2	q	6.9
1.28	2-10	18	m	-
0.92	1	2	t	6.9



(II) $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_{11})(\text{COD})]_2$

A continuación se discutirá sobre la interpretación del espectro RMN ^1H del complejo (II). En la figura 4.3 se muestra el espectro obtenido (anexo IX).

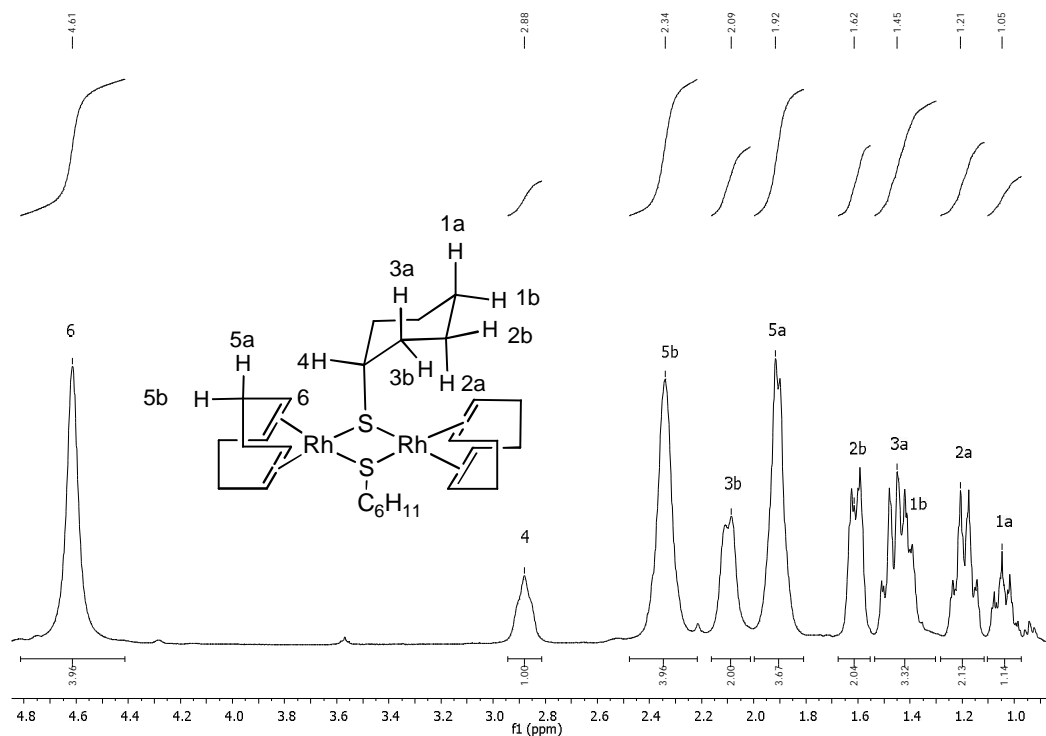


Figura 4.3. Espectro de RMN ^1H de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_{11})(\text{COD})]_2$

Al igual que en el caso anterior, la asignación se comienza con la señal a mayor desplazamiento químico, correspondiente a los protones olefínicos del COD. Observando la correlación con el espectro COSY (anexo X), y de acuerdo a lo discutido en el complejo (I), se asignaron los protones 5b y 5a, correspondientes a los protones ecuatoriales y axiales respectivos del COD. Respecto a los hidrógenos del grupo tiolato puente, la primera asignación se realizó con el hidrógeno más cercano al azufre, ya que al estar a dos enlaces de distancia de éste átomo, es el que se encuentra más desprotegido desplazándose más su señal. Además, la señal de 4H integra para un hidrógeno. Los hidrógenos metilénicos se encuentran en posiciones axial y ecuatorial. Los hidrógenos en posición axial presentan un menor desplazamiento respecto a los que se encuentran en posición ecuatorial debido a que el acoplamiento $\text{H}_{\text{ax}}\text{-H}_{\text{ec}}$ es menor que el acoplamiento $\text{H}_{\text{ec}}\text{-H}_{\text{ec}}$ debida a un menor ángulo diedro.¹¹⁸ Considerando que el hidrógeno 4 se encuentra en

posición ecuatorial para minimizar el efecto estérico, se asigna con ayuda del espectro COSY. La interacción observada en el espectro COSY (anexo IX) entre el hidrógeno 4 con sus vecinos permitió la asignación de 3a y 3b, ya que se observa mayor interacción con 3b debido a un ángulo diedro menor, asignando el mayor desplazamiento con este hidrógeno. Con la asignación anterior y apoyándose nuevamente la mayor interacción observada en el espectro COSY, se asignó el hidrógeno 2b, y de igual manera el 1b. Con el espectro de HSQC (anexo XI) se corroboró que hidrógenos correlacionaban con el mismo átomo de carbono, permitiendo la asignación completa. En todos los casos la integración correspondió con la estructura buscada.

desplazamiento (ppm)	asignación	integración	multiplicidad	J (Hz)
4.61	6	4	m	-
2.80	4	1	m	-
2.34	5b	4	m	-
2.09	3b	2	m	-
1.92	5a	4	m	-
1.62	2b	2	m	-
1.44	3a	2	m	-
1.39	1b	1	m	-
1.20	2a	2	c	9.3
1.05	1a	1	t	9.3

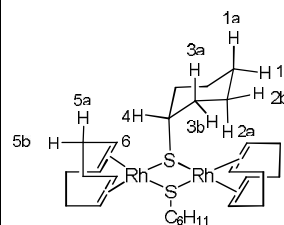


Tabla 4.5. Asignación RMN ¹H de [Rh(μ-SC₆H₁₁)(COD)]₂

3.1.3.2 Resonancia magnética nuclear de carbono.

Con apoyo del espectro de RMN de hidrógeno y los espectros en dos dimensiones HSQC y HMBC se realizaron las siguientes asignaciones para RMN ¹³C. En la siguiente figura se muestra el espectro de RMN ¹³C obtenido (anexo XII).

(I) $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_{12}\text{H}_{25})(\text{COD})]_2$

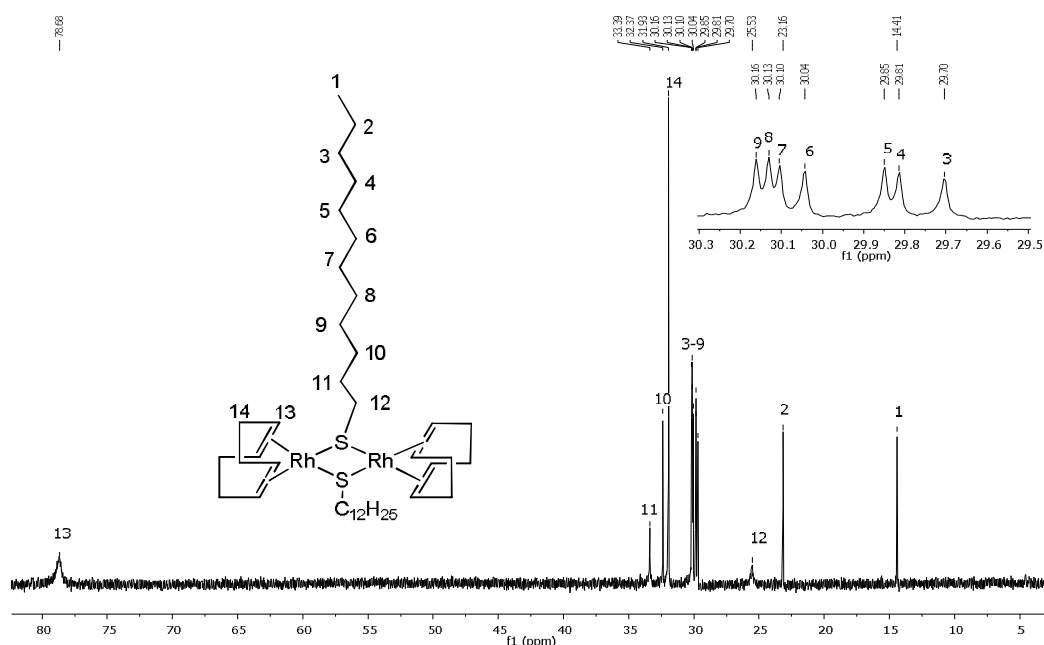


Figura 4.4. Espectro de RMN ^{13}C de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_{12}\text{H}_{25})(\text{COD})]_2$

La primera asignación se le dio a C13, que al tratarse de un carbono sp^2 , es la señal más desplazada. Dentro de la cadena alifática, la asignación con menor desplazamiento dentro del espectro se le dio a 1, corroborándolo con el espectro de HSQC (anexo VIII). Las asignaciones dentro de la cadena se realizaron considerando que el desplazamiento químico aumentaba conforme el átomo de carbono se encontraba más cercano al átomo de azufre, corroborando la interacción con sus hidrógenos correspondientes con el espectro de HSQC y la interacción con los hidrógenos vecinos con el espectro HMBC (anexo XIII). Continuando con la correlación de los hidrógenos con sus respectivos átomos de carbono con el espectro HSQC, se observa que el C3 aparece a un desplazamiento químico menor al esperado (31.93 ppm), corroborándose con el espectro HMBC. La señal correspondiente al carbono 13 es ancha por estar anclada al metal teniendo un mayor tiempo de relajación y no se observa el acoplamiento con el rodio. En la tabla 4.6 se resume la asignación realizada.

Desplazamiento (ppm)	Asignación	Desplazamiento (ppm)	Asignación
78.68	13	30.04	6
33.39	11	29.85	5
32.37	10	29.81	4
31.93	14	29.70	3
30.16	9	25.53	12
30.13	8	23.16	2
30.10	7	14.41	1

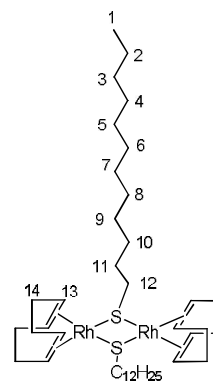


Tabla 4.6. Asignación de RMN ^{13}C de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_{12}\text{H}_{25})(\text{COD})]_2$.

(II) $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_{11})(\text{COD})]_2$

A continuación en la figura 4.5 se muestra el espectro de RMN ^{13}C del complejo (II). Posteriormente se discute la asignación realizada para cada átomo de carbono.

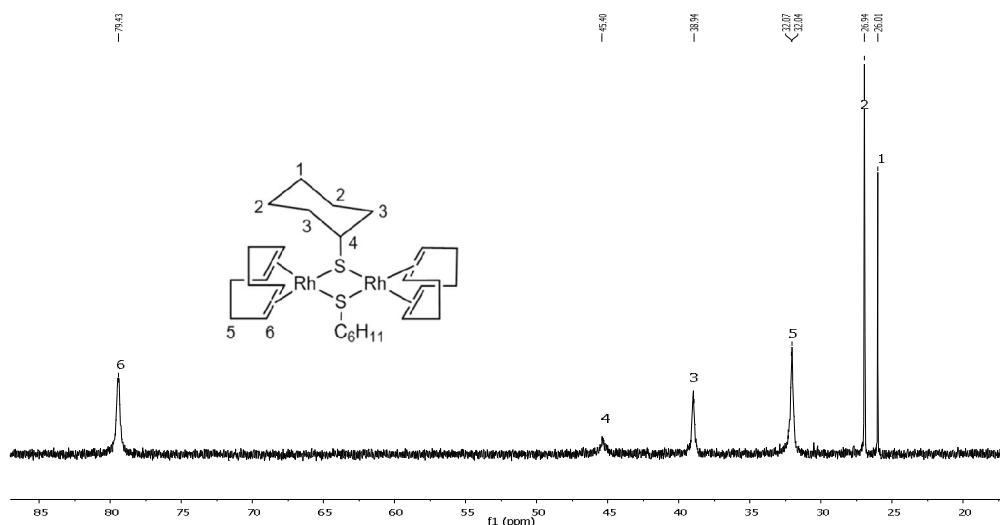


Figura 4.5. Espectro de RMN ^{13}C de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_{11})(\text{COD})]_2$

La asignación realizada para este complejo es muy sencilla con ayuda del espectro en dos dimensiones HSQC (anexo XIV) debido a que solo se tienen seis átomos de carbono distintos. De igual manera que en el caso anterior la asignación se realiza con los átomos olefínicos del COD, que son los que presentan un desplazamiento químico mayor (C6). Correlacionando con el espectro HSQC a los hidrógenos axiales y ecuatoriales del COD con su respectivo átomo de carbono, se observa la señal del C5 a un desplazamiento

químico de 32.07 ppm. La asignación del ciclohexiltiolato, se inicia desde al átomo carbono más cercano al átomo de azufre, siendo la que aparece a mayor desplazamiento de las señales restantes. Al aumentar el número de enlaces de distancia respecto al átomo de azufre, disminuye el desplazamiento químico, asignando así los átomos de carbono 3, 2 y 1 con desplazamientos de 38.94, 26.94 y 26.01 ppm respectivamente. Se corroboró que correlacionaran con sus respectivos átomos de hidrógeno con el espectro HSQC (anexo XI). Se observan señales anchas para los carbonos del 3 al 6 debido a movimientos de la molécula; como es la conversión de silla a bote del ciclohexilo. En la tabla 4.6 se resume la asignación realizada.

desplazamiento (ppm)	Asignación
79.43	6
45.4	4
38.94	3
32.07	5
26.94	2
26.01	1

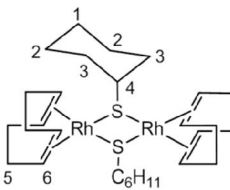


Tabla 4.7. Asignación RMN ^{13}C de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_{11})(\text{COD})]_2$.

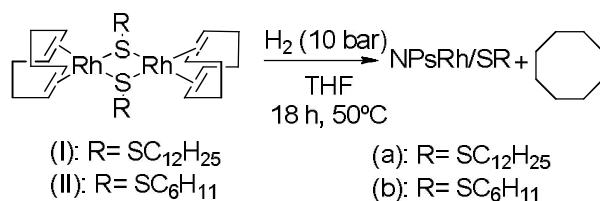
Apoyándose de las técnicas de caracterización de RMN que son llevadas a cabo en disolución, fue posible realizar una caracterización de los complejos sintetizados. Al tratarse de complejos que presentan cierta disposición espacial sus átomos de hidrógeno presentes, fue necesario el empleo de espectros de dos dimensiones, permitiéndonos mediante la interacción y correlación de sus átomos, realizar una elucidación de la estructura del compuesto sintetizado.

4.2 Síntesis y caracterización de nanopartículas de rodio a partir de los complejos $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{COD})]_2$.

A continuación se describe la síntesis llevada a cabo para la formación de NPsRh a partir de los complejos diméricos, así como los métodos que se utilizaron para su caracterización como la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX).

La descomposición de compuestos organometálicos permite obtener átomos metálicos y en este estado el metal tiende a formar aglomerados. Para controlar el tamaño de las partículas y obtenerlas en el orden de nanómetros, es necesario el empleo de estabilizantes, como se mencionó en el capítulo de antecedentes, ya que éstos se unen a la superficie de la partícula evitando su aglomeración.

En este caso se propone emplear una novedosa aproximación sintética para la formación de nanopartículas, donde el estabilizante mismo está presente dentro del compuesto organometálico que se descompone. A continuación en el esquema 4.3 se muestra la síntesis llevada a cabo.



Esquema 4.3. NPsRh a partir de complejos (I) y (II)

En un primer intento de síntesis, las condiciones empleadas fueron de 3 bar de presión de hidrógeno y 25°C de temperatura, no ocurriendo reacción alguna. Esto puede deberse a la estabilización que le otorgan los puentes tiolato al complejo. Se modificó a 10 bar de presión de hidrógeno y 50°C de temperatura, logrando la síntesis de nanopartículas.

El tiolato mediante interacción sigma (σ) se une a la superficie la nanopartícula, otorgándole estabilización y solubilidad en disolventes orgánicos. Se utiliza como medio THF para llevar a cabo la reacción debido a que solubiliza fácilmente al complejo de partida y al hidrógeno que es el agente reductor.

En la figura 4.7 se muestran las micrografías de HRTEM de las NPsRh/SC₁₂H₂₅. Éstas NPsRh tienen una relación de estabilizante respecto al metal 1:1, por lo que la superficie se encuentra completamente saturada. Éste hecho le otorga gran estabilización a las nanopartículas, permitiendo observar a través de distintas ampliaciones resolución atómica. Las distancias interplanares medidas son de 0.215 a 0.221nm. El uso de la ley de Bragg

permitió corroborar que se trata de rodio metálico, identificando en la imagen la cara correspondiente a los planos 111 característicos de este metal.¹¹⁹

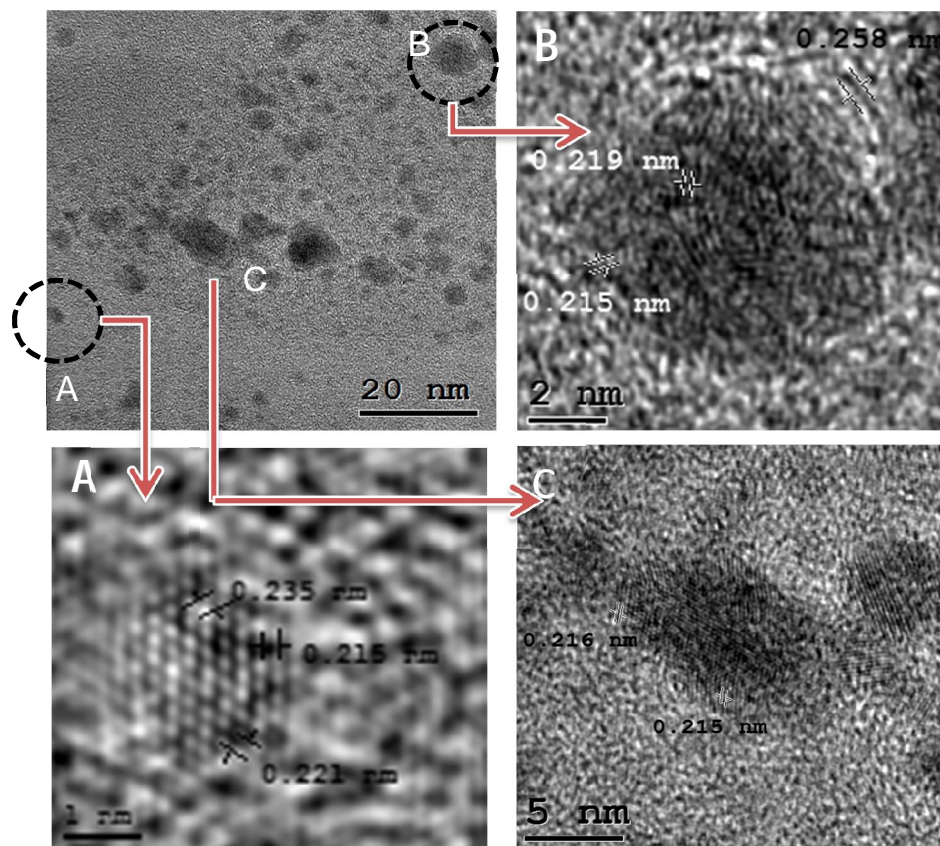


Figura 4.7. Micrografía de HRTEM con NPsRh/SC₁₂H₂₅. A, B y C son regiones ampliadas de la imagen. En A se observan las distancias interplanares características de los planos 111 del Rh que van de los 0.215 a 0.221 nm.

En una medición realizada para cien partículas, estas NPsRh mostraron un diámetro promedio $d = 1.77 \pm 0.41$ nm con una distribución monomodal (figura 4.8). El exceso de estabilizante permite un buen control en la distribución de tamaño y obtener nanopartículas de hasta 1 nm.

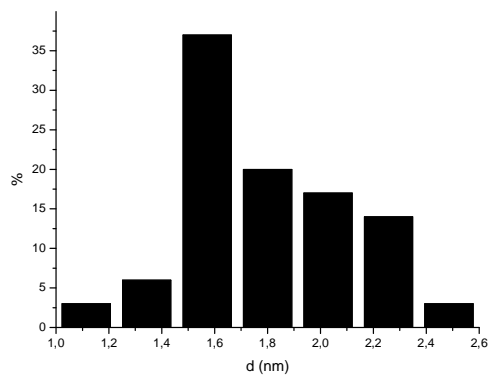


Figura 4.8. Distribución de tamaños de NPsRh/SC₁₂H₂₅ con $d = 1.77 \pm 0.41$ nm.

En la figura 4.9 se muestran las NPsRh/SC₆H₁₁. Al igual que en el caso anterior se tiene un exceso de estabilizante, que se ve reflejado en la obtención de NPs individuales sin aglomerar con una estrecha distribución monomodal (figura 4.10). En una medición de cien partículas se determinó un diámetro promedio de $d = 1.88 \pm 0.31$ nm.

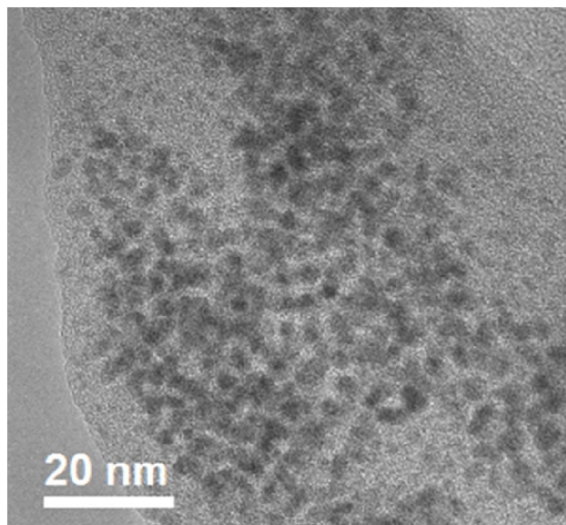


Figura 4.9. Micrografía TEM de NPsRh/SC₆H₁₁ con morfología esférica.

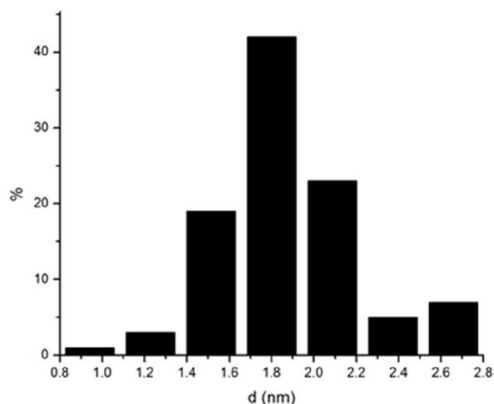


Figura 4.10. Distribución de tamaños de NPsRh/SC₆H₁₁ con $d=1.88\pm 0.31$ nm.

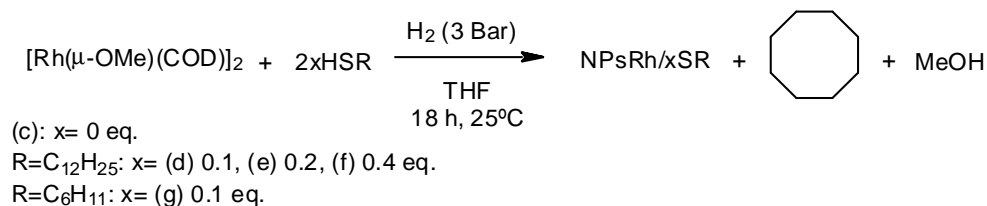
En las NPsRh/SC₆H₁₁ no se logra observar resolución atómica pero se tiene una distribución más homogénea de diámetros por lo que se podría decir que con el ciclohexiltiol se tiene un mejor control de tamaño y con dodecanotiol un mejor control de forma.

En el caso del análisis por EDX en ambas síntesis se observa la presencia de azufre, rodio y carbono, así como el material del que está compuesto la rejilla que es de oro o cobre recubierta de carbono (anexo XV y XVI).

4.3 Síntesis y caracterización de nanopartículas de rodio a partir del complejo [Rh(μ-OMe)(COD)]₂ en medio THF

Para comparar la formación de nanopartículas a partir de los complejos con puentes tiolato (I) y (II), se llevó a cabo la síntesis utilizando el complejo [Rh(μ-OMe)(COD)]₂ con distintas relaciones de estabilizante:metal.

Se sigue el procedimiento de descomposición de precursores organometálicos, empleando en este caso las condiciones de 3 bar de H₂ y temperatura ambiente, añadiendo en distintas concentraciones los estabilizantes DDT y ciclohexiltiol. La ruta se describe en el esquema 4.4.



Esquema 4.4. Formación de NPsRh con estabilizante adicional

En las nanopartículas formadas se observa un decremento en el tamaño a medida que se aumenta la proporción de estabilizante respecto al metal. Además se tiene una mejor distribución de diámetros al aumentar la cantidad de estabilizante utilizado, por lo que éste controla tanto el tamaño como la distribución, tal como sucede con las nanopartículas de oro.⁸⁵ En todas las muestras fue posible identificar mediante EDX la presencia de Rh y se identificó azufre en las que se añadió estabilizante (anexos XVII al XX).

En la micrografía de NPsRh sin estabilizante de la figura 4.11, se observa un aglomerado con nanopartículas individuales. No se tiene control sobre la formación de las NPsRh, ya que a pesar de tener una distribución monomodal (figura 4.11), hay nanopartículas desde 1 nm hasta los 5 nm. En un conteo para cien partículas se obtuvo un diámetro promedio de $d= 3.1\pm 0.6$ nm.

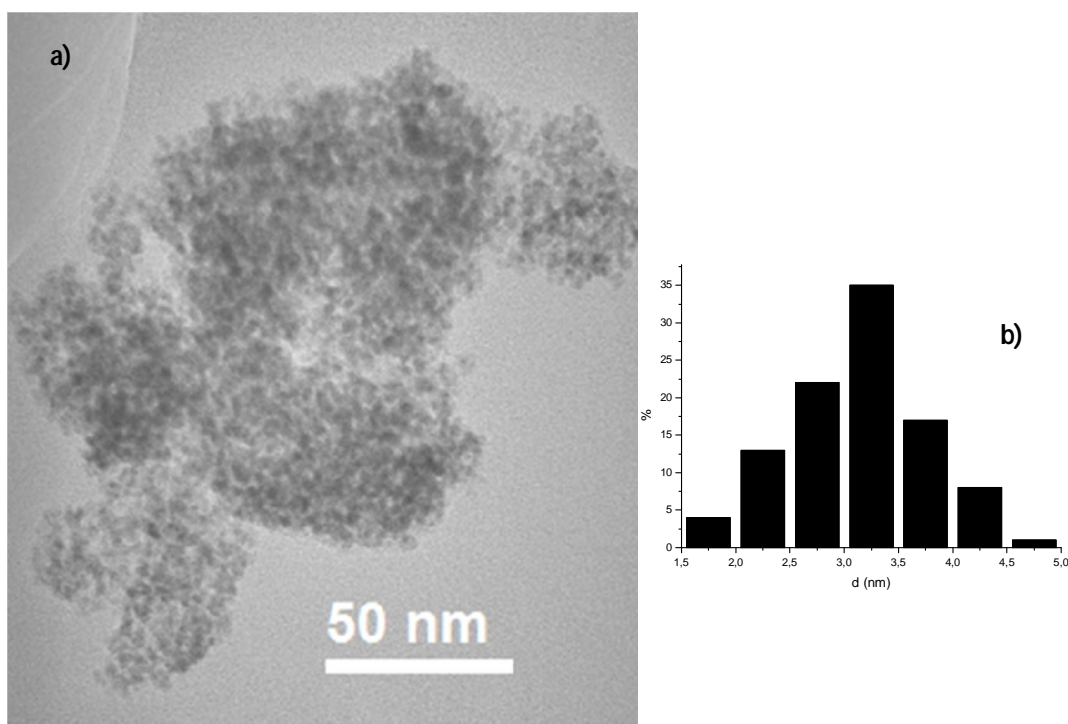


Figura 4.11.- a) Micrografía TEM de NPsRh sin estabilizante. b) tamaño de partícula $d= 3.1\pm 0.6$ nm.

En el caso de las NPsRh con 0.1 eq. de DDT como estabilizante (figura 4.12) se observa un aglomerado con nanopartículas individuales mejor definidas que en el caso anterior. Continuando con la comparación, se observa un efecto considerable del uso de estabilizante, con la disminución del diámetro promedio

en medio nanómetro y una distribución monomodal mejor definida, con nanopartículas que van de los 1.5 a los 3 nm. En una medición de cien partículas se obtuvo un diámetro promedio de $d=2.55\pm 0.59$ nm.

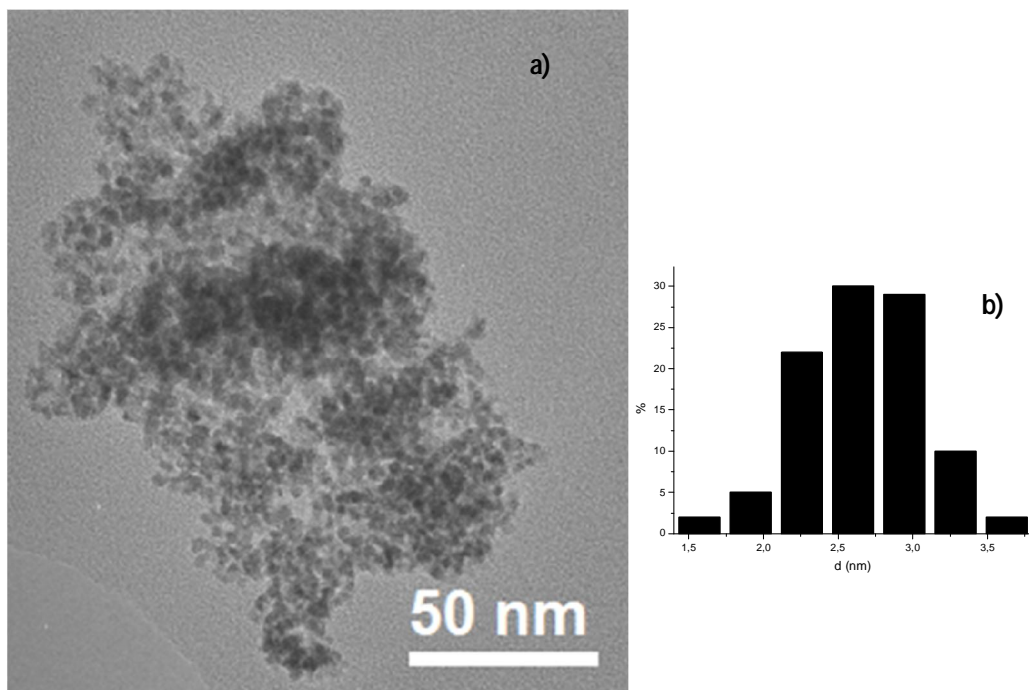


Figura 4.12.- a) Micrografía TEM de NPsRh/0.1 SC₁₂H₂₅. b) tamaño de partícula $d=2.55\pm 0.59$ nm.

En la figura 4.13 a se observan NPsRh con 0.2 eq. de DDT. Estas nanopartículas se encuentran dispersas y poseen forma esférica. No se observa un cambio tan marcado comparándolas con el caso anterior, pero si disminuye el diámetro promedio y se estrecha la distribución monomodal. Se observa un salto en la distribución con un porcentaje considerable de NPsRh a 3.5 nm de diámetro. En una medición para cien partículas se obtiene un diámetro promedio $d=2.35\pm 0.47$ nm.

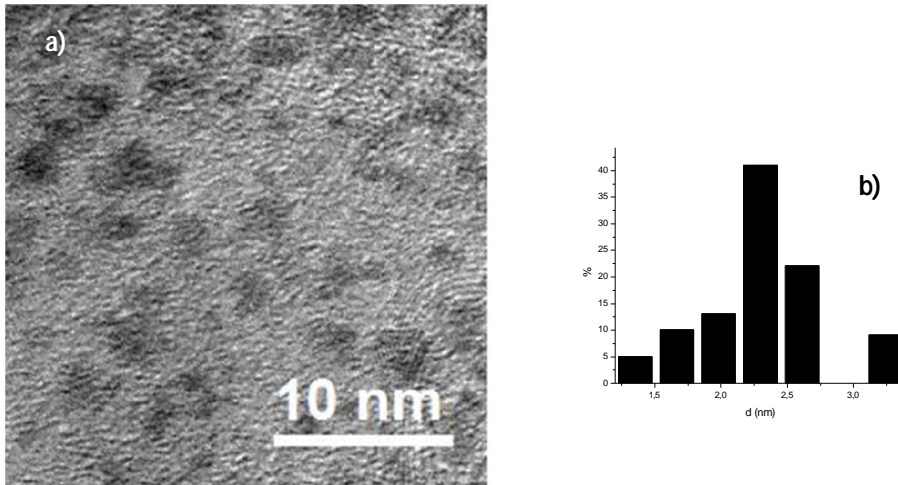


Figura 4.13.- a) Micrografía TEM de NPsRh/0.2 SC₁₂H₂₅ b) tamaño de partícula $d=2.35\pm 0.47$ nm.

Quando se aumenta la cantidad de estabilizante a 0.4 eq. de DDT, nuevamente se observa una disminución de diámetro promedio conservando la distribución monomodal (figura 4.14) $d=1.94\pm 0.35$ nm. Las NPsRh se encuentran dispersadas con una forma esférica.

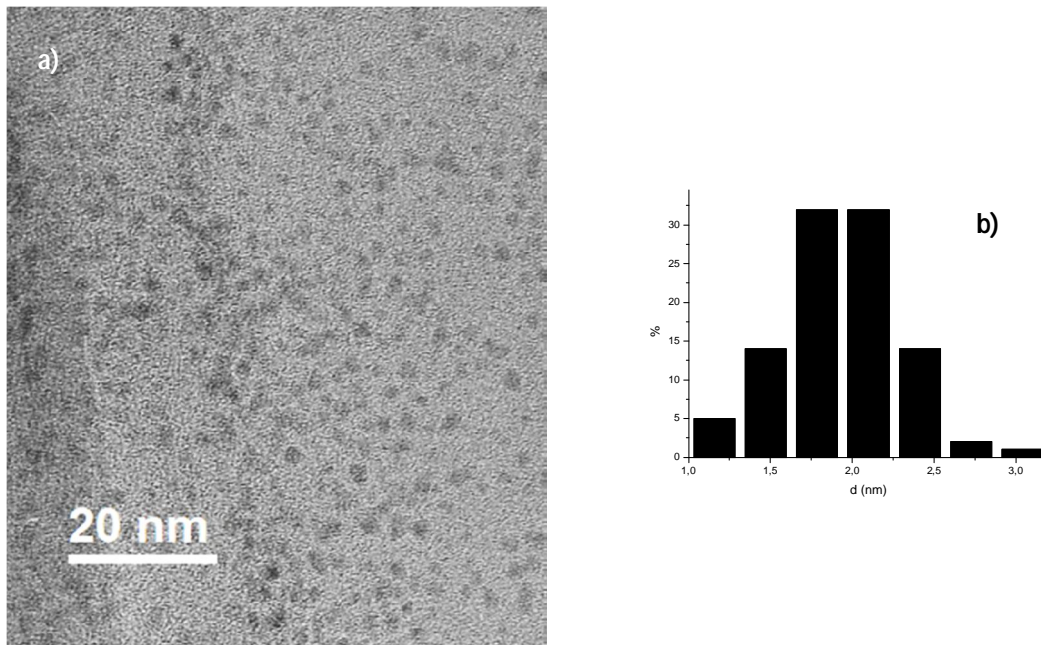


Figura 4.14.- a) Micrografía TEM de NPsRh/0.4 SC₁₂H₂₅. b) tamaño de partícula $d=1.94\pm 0.35$ nm.

Cambiando el estabilizante tiolato, se empleó ciclohexiltiol en una relación de 0.1 eq. respecto al metal. Se obtuvieron NPsRh esféricas dispersadas (figura

4.15) con un diámetro promedio de $d=2.46\pm 0.47$ nm y una distribución monomodal en un conteo para cien partículas.

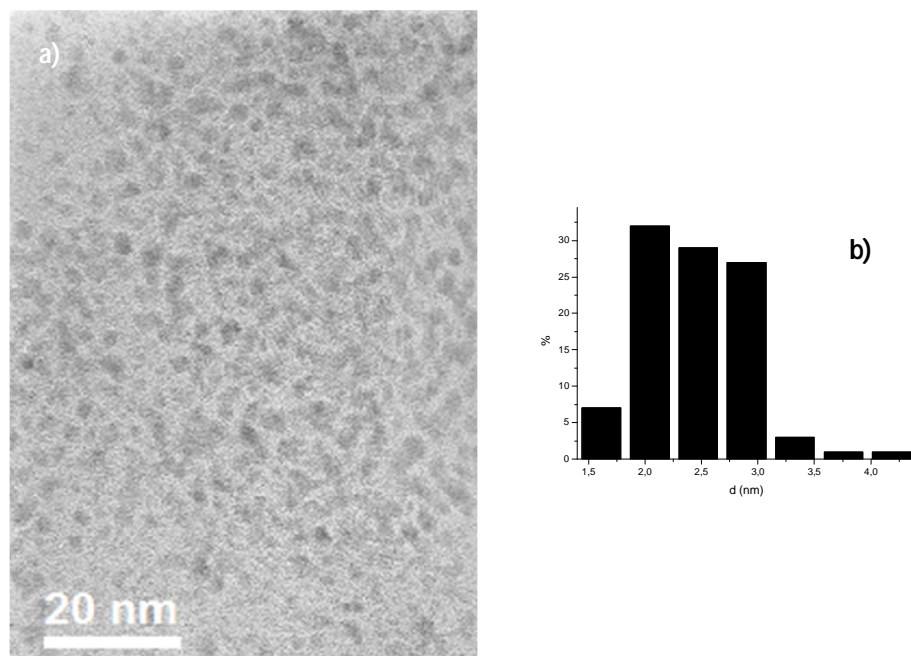


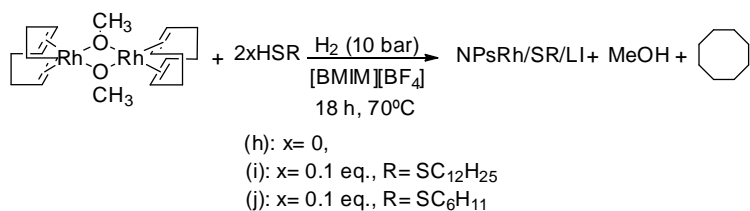
Figura 4.15.- a) Micrografía TEM de NPsRh/0.1 SC₆H₁₁. b) tamaño de partícula $d=2.46\pm 0.47$ nm.

En lo referente al cambio de tiolato estabilizante (figuras 4.12 y 4.15), no se observa una diferencia en el diámetro promedio, obteniendo NPsRh con diámetros y distribución similares.

4.4 Síntesis y caracterización de nanopartículas de rodio a partir del complejo $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ en $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$.

Como ya se ha mencionado los líquidos iónicos tienen especial interés en el área de catálisis debido a que pueden ser empleados como disolventes verdes. Además tienen la capacidad de poder estabilizar NPsM por interacción electrostática, funcionando además como un soporte y permitiendo su reutilización.⁶³ Es por esto que se sintetizó NPsRh en este medio.

Se utilizó un LI base imidazolio debido a que se ha reportado frecuentemente su capacidad como estabilizante en la síntesis de NPsM.⁶³ En las siguientes síntesis de NPsRh se muestra la estabilización que brinda el LI y que sucede cuando se combina con la proporcionada por ligantes tiolato. A continuación en el esquema 4.5 se muestra la ruta de síntesis empleada.



Esquema 4.5. Formación de NPsRh en LI

El líquido iónico empleado es el [BMIM][BF₄]. Las condiciones de reacción se elevaron respecto a las análogas empleadas en THF. Esto se debe a la alta viscosidad del LI que limita la transferencia de masa y la baja solubilidad del H₂ en el mismo.

En la figura 4.16 se muestran dos micrografías de NPsRh en LI (anexo XXII). Se observan aglomerados de NPsRh individuales esféricas, observando en la ampliación e) que se encuentran recubiertas con LI. En la misma ampliación aparecen líneas que corresponden al LI con distancias interplanares de 1.09 nm. Las NPsRh tienen un diámetro promedio de $d=2.42\pm 0.48$ nm con una distribución monomodal.

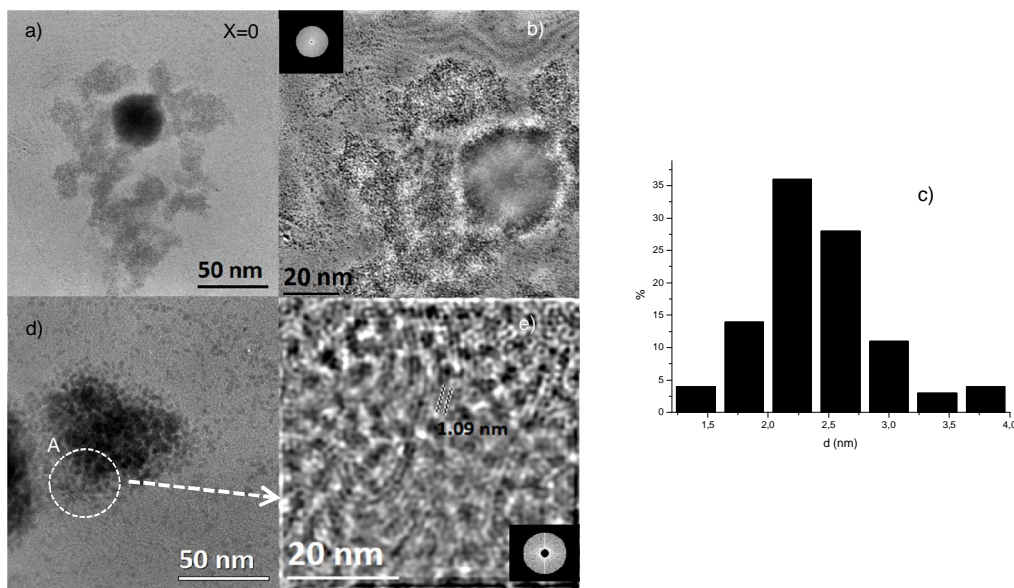


Figura 4.16.- a) Micrografía TEM de NPsRh/LI; b) es una región ampliada y digitalmente filtrada por FFT de a); c) la distribución de tamaño $d=2.42\pm 0.48$ nm; d) micrografía TEM de un aglomerado de NPsRh/LI; e) imagen ampliada y digitalmente filtrada por FFT de d).

Al emplear DDT como estabilizante, los aglomerados de NPsRh adquieren una morfología circular (figura 4.17) (anexo XXIII). De igual manera que en el caso

anterior se aprecian dentro de los aglomerados NPsRh individuales. Al realizar una ampliación sobre alguna región se observan las líneas del LI, con distancias interplanares de 1.05 y 1.05 nm.

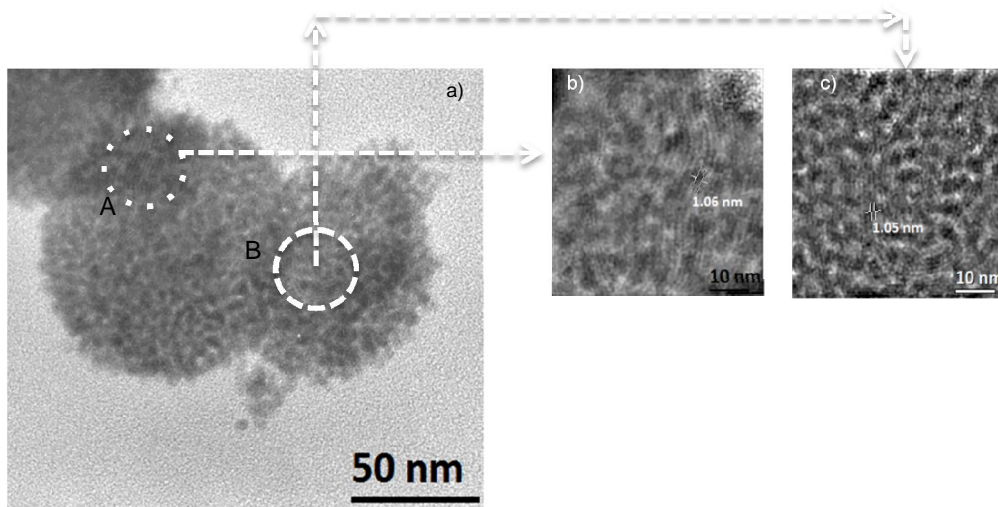


Figura 4.17. a) Micrografía TEM de NPsRh/LI/0.1 SC₁₂H₂₅; regiones A y B muestran regiones donde se aprecia el LI; b) y c) son ampliaciones digitales de la figura a.

En este caso el empleo de estabilizante tiolato tuvo un efecto negativo en el diámetro promedio de las NPsRh, aumentando a $d=2.97\pm 0.4$ nm, pero se tiene mejor control en la dispersión de diámetros mostrando una distribución monomodal más estrecha (figura 4.18).

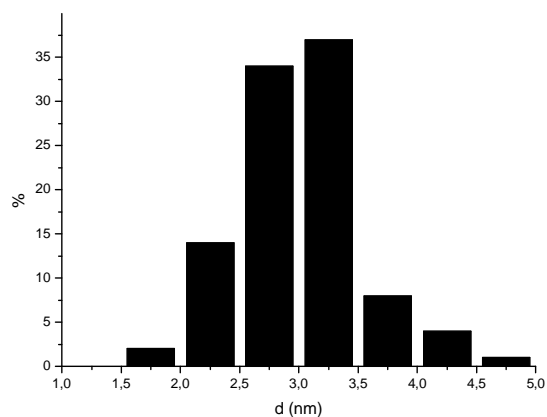


Figura 4.18. Distribución de tamaño NPsRh (i) $d=2.97\pm 0.4$ nm.

El aumento de diámetro puede deberse a que al emplear ligantes tiolato en el medio, la estabilización electrostérica que brinda el LI disminuye provocando el aumento del tamaño de las NPsRh. La fuerte coordinación del tiolato a la

superficie de las NPsRh permite controlar la distribución volviéndola más uniforme.

Cambiando el estabilizante tiolato en la formación de NPsRh en LI por ciclohexiltiol (figura 4.19), no se observa un efecto importante en el tamaño respecto a las NPsRh/LI/0.1 SC₁₂H₂₅. Las NPsRh de igual manera que en el caso anterior son mayores en diámetro promedio, comparándolas con las que no poseen estabilizante tiolato. Además poseen un diámetro promedio $d = 2.82 \pm 0.5$ nm (figura 4.19), con una distribución monomodal bien definida, que es similar a cuando se emplea DDT como estabilizante.

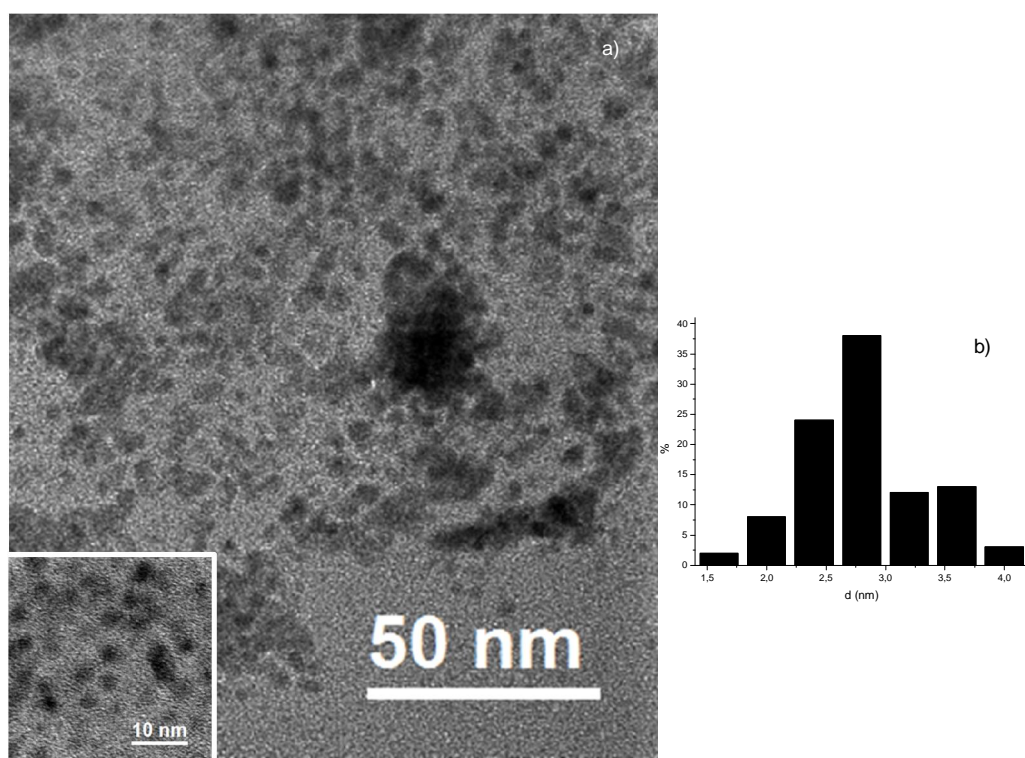
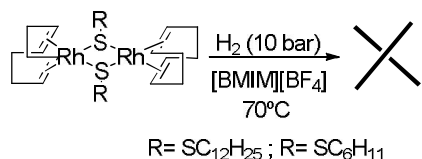


Figura 4.19. a) Micrografía TEM de NPsRh/LI/0.1 SC₆H₁₁; con una ampliación de una región de la imagen. b) distribución de tamaño de nanopartículas $d = 2.82 \pm 0.5$ nm.

4.5 Reacción entre $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{COD})]_2$ e hidrógeno molecular en $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$.

Como se observó en la síntesis llevada a cabo en THF, la síntesis de NPsRh a partir de estos complejos requiere condiciones de reacción más severas (10 bar, 50°C) debido a la estabilidad que le proporcionan los grupos tiolato al complejo. De igual manera se observó que la síntesis de NPsRh en líquido

iónico requiere elevar las condiciones de reacción debido a la baja solubilidad del H₂ en éste (10 bar, 70°C). La síntesis de NPsRh a partir de los complejos [Rh(μ-SR)(COD)]₂ se intentó llevar a cabo bajo las mismas condiciones que se emplearon en la síntesis con el dímero [Rh(μ-OMe)(COD)]₂ en LI (esquema 4.6). Una vez concluidas las 18 horas de reacción se observó una disolución color naranja oscuro, que indicaba que la reacción no se había llevado a cabo en su totalidad, ya que el color indica la presencia de complejo. Se presurizó de nuevo a 10 bar con H₂ y se colocó en agitación durante 24 horas más, obteniendo el mismo resultado. Las condiciones empleadas no fueron las requeridas para llevar a cabo la reacción. Se requieren condiciones más elevadas de presión y temperatura, las cuales no fueron analizadas en este proyecto.



Esquema 4.6. Formación de NPsRh partiendo de (I) y (II).

4.6 Análisis de resultados.

En la exploración de rutas sintéticas de formación de NPsRh estabilizadas con tiolatos en medio orgánico y medio LI se observaron varios efectos importantes que se mencionan a continuación:

a) Efecto de los precursores. [Rh(μ-OMe)(COD)]₂ contra [Rh(μ-SR)(COD)]₂

El uso de los precursores [Rh(μ-SR)(COD)]₂ es una novedosa ruta sintética para formación de NPsRh estabilizadas con tiolatos, ya que el estabilizante se encuentra dentro del mismo precursor. A pesar de requerir condiciones más severas de reacción, es una ruta sintética viable ya que se obtienen NPsRh con alto control de distribución, forma y diámetros promedio por debajo de los 2 nm (NPsRh/SC₁₂H₂₅ d= 1.77±0.41 nm; NPsRh/SC₆H₁₁ d= 1.88±0.31 nm). El uso de estabilizante adicional nos permite controlar la cantidad de estabilizante que deseamos en la superficie de las NPsRh.

b) Efecto relación Rh/SR

Se observa una disminución de diámetro promedio de partícula al aumentar la proporción de ligante respecto al metal. Este mismo comportamiento ha sido reportado anteriormente en nanopartículas de oro,⁷ siguiendo la misma tendencia con NPsRh. También se observó una distribución de diámetros más homogénea al aumentar la relación de estabilizante empleado. Mediante la variación de la relación estabilizante/metal es posible regular el tamaño y la saturación de la superficie de las NPsRh, controlando el equilibrio entre actividad y capacidad de reuso en sistemas catalíticos.

c) Efecto estérico: SC₁₂H₂₅ contra SC₆H₁₁

Empleando los ligantes DDT y CyT se observa una estabilización positiva de las NPsRh, sin presentar un cambio aparente en el uso de uno u otro cuando se emplean en la misma proporción y en el mismo medio de reacción. Se observan tamaños y distribuciones similares.

Donde es posible observar una diferencia es que el uso de [Rh(μ -SC₁₂H₂₅)(COD)]₂ como precursor, permite un mejor control en la forma de las nanopartículas. Lo anterior se debe a que los alquiltiolatos de cadena larga tienen la capacidad de autoensamblarse, formando estructuras en tres dimensiones; lo cual no es observado en el uso de ligantes cíclicos. Las micrografías con resolución atómica dan ejemplo de ello.

d) Efecto del medio: THF contra LI

El medio juega un papel muy importante en la formación de NPsRh. Ambos medios de reacción ejercen interacción sobre la nanopartícula, siendo bastante mayor el caso del LI. El LI por si solo le otorga estabilización a las NPsRh, disminuyendo más de medio nanómetro el diámetro promedio respecto a la síntesis en THF. A pesar de que la formación en LI resulta más complicada por la alta viscosidad del medio y la baja solubilidad del H₂ en el [BMIM][BF₄], esta estrategia le otorga a las NPsRh mayor facilidad para su reutilización. El LI además de ser el medio de reacción, funciona como soporte de NPs ya que están quedadas protegidas por el mismo.

e) Presencia de estabilizante

En las NPsRh sintetizadas en THF, no se tiene control alguno en el tamaño y dispersión en la ausencia de estabilizante. En el LI en cambio, el mismo medio funciona como estabilizante. Al combinar la estabilización electrostática del LI con la que ejercen los ligantes tiolato, existe una competencia de ambos tipos de estabilización llevando a la formación de NPsRh con diámetros de 2.97 ± 0.4 y 2.82 ± 0.5 nm, empleando DDT y CyT respectivamente. Éstos son mayores a los diámetros que se obtuvieron en la formación en THF con la misma relación metal/estabilizante, 2.55 ± 0.59 nm con DDT y 2.46 ± 0.47 nm con CyT.

5. Conclusiones

- Se sintetizaron nuevos compuestos organometálicos diméricos con puentes tiolato ($[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_{12}\text{H}_{25})(\text{COD})]_2$ y $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_{11})(\text{COD})]_2$), que fueron completamente caracterizados por espectroscopía de IR, espectroscopía de masas y RMN.
- Se establecieron las condiciones sintéticas para realizar exitosamente la formación de NPsRh estabilizadas con tiolatos. Cuando la reacción se lleva a cabo en THF se emplearon 3 bar de H_2 y 25°C en el caso del complejo $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ es precursor, las condiciones se elevan a 10 bar de H_2 y 50°C cuando se utilizan los complejos $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{COD})]_2$. En LI fue necesario elevar las condiciones por la alta viscosidad que posee y la baja solubilidad del H_2 en el mismo; con el precursor $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ las condiciones son de 10 bar de H_2 y 70°C , pero fueron insuficientes para la formación de NPsRh a partir de los complejos $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{COD})]_2$ en el mismo medio.
- El uso de tiolatos es útil para estabilizar NPsRh ya que permite controlar tamaño, dispersión y distribución regulando la cantidad de estabilizante que se utilice; logrando el efecto de disminución de tamaño de partícula a mayor proporción de estabilizante respecto al metal.
- La formación de NPsRh en THF a partir de los precursores $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{COD})]_2$, es una novedosa ruta sintética ya que el estabilizante se encuentra presente dentro de la misma molécula. Se obtienen NPsRh con diámetros promedio de 1.77 ± 0.41 y 1.88 ± 0.31 nm, empleando como precursores $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_{12}\text{H}_{25})(\text{COD})]_2$ y $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_{11})(\text{COD})]_2$ respectivamente.
- Los estabilizantes tiolato de cadena larga le proporcionan mejor control de la forma de las NPsRh. No hay un cambio aparente en el tamaño y distribución al cambiar de tiolatos de cadena larga a tiolatos cíclicos.

Perspectivas

Con los resultados obtenidos en este trabajo se han establecido las rutas sintéticas para la formación de NPsRh que serán utilizadas como catalizadores, abriendo en el campo de la investigación las siguientes perspectivas:

- Evaluación de las NPsRh formadas en este proyecto en reacciones catalíticas de interés comercial.
- Determinar la cantidad correcta de estabilizante para tener un control sobre la actividad del catalizador y su reuso.
- Funcionalización de los tiolatos que estabilizan a las NPsRh para probar nuevos métodos de separación.

6. Desarrollo Experimental

A continuación se describe detalladamente los procedimientos experimentales utilizados para la síntesis de los complejos $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_{12}\text{H}_{25})(\text{COD})]_2$ (I) y $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_{11})(\text{COD})]_2$ (II), la preparación de nanopartículas de rodio en THF y en $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$, así como la síntesis de éste líquido iónico.

Las síntesis de complejos y la formación de NPs fueron llevadas a cabo bajo atmósfera de nitrógeno e hidrógeno respectivamente, utilizando técnicas estándar de Schlenck, línea de vacío/gas y caja seca de guantes. Los disolventes orgánicos utilizados fueron purificados previo a su uso con procedimientos estándar¹²⁰ y destilados bajo atmósfera de nitrógeno. Para la formación de NPs Rh los disolventes fueron además degasados. Los reactivos 1-dodecanotiol (98%), ciclohexiltiol (97%), trietilamina (99%), tetrafluoroborato de sodio (98%), cloruro de metansufonilo (99.7%), 1-metilimidazol (99%) son comerciales y se compraron a “Sigma-Aldrich”. Para la preparación del compuesto $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ se siguieron los métodos reportados en la literatura,¹²¹ verificando la estructura y la pureza por medio de RMN ^1H y ^{13}C .

6.1 Instrumentación y equipo

6.1.1 Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se adquirieron en un espectrómetro Perkin-Elmer FT-IR 1605, usando pastilla de KBr para los complejos. Se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

6.1.2 Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN ^1H y COSY fueron obtenidos utilizando un equipo Varian Unity Nova 300 operando a 299.7 MHz para ^1H . Los espectros de RMN ^{13}C , HSQC y HMBC fueron obtenidos en un equipo Varian Modelo VNMRS 400 operando a 100.5 MHz para ^{13}C . Como disolvente se utilizó C_6D_6 . Los experimentos de RMN se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

6.1.3 Espectroscopía de Masas

La espectroscopía de masas de baja resolución para los complejos (I) y (II) y la espectroscopía de masas de alta resolución del complejo (I) se realizó con la técnica de bombardeo de átomos rápidos (FAB) en un equipo Thermo, modelo DFS (doble sector) con entrada para sonda directa en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

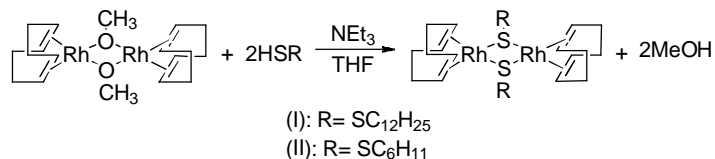
La espectroscopía de masas de alta resolución para el complejo (II) se llevó a cabo utilizando un equipo LC/MSD-TOF marca Agilent Technologies con la técnica de ionización de electrospray (ESI), utilizando como método de introducción de muestra un equipo HPLC Agilent Technologies modelo 1100. El equipo se encuentra en el Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados en Zacatenco (CINVESTAV).

6.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las micrografías de las NPsRh formadas se obtuvieron en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares utilizando un microscopio electrónico de transmisión JEM 2010 HT con una resolución puntual de 0.19 nm que tiene acoplada una microsonda EDS Thermoscientific.

6.2 Síntesis de precursores

6.2.1 Síntesis de complejos $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{COD})]_2$



Esquema 6.1. Síntesis de los complejos $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_{12}\text{H}_{25})(\text{COD})]_2$ (I) y $[\text{Rh}(\mu\text{-C}_6\text{H}_{11})(\text{COD})]_2$ (II)

En un matraz Schlenck de 50 mL se disuelven 100 mg (0.2 mmol) del complejo $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ en 12 mL de THF. Se añade al matraz 28 μL de NEt_3 (0.4 mmol) para evitar polimerización del complejo producido y se añade gota a gota con embudo de adición 0.4mmol del tiol seleccionado (9.5 μl de 1-dodecanotiol ó 4.9 μl de ciclohexiltiol) disuelto en 3 mL de THF. Durante la adición se observa un cambio de color de la disolución, de amarillo a naranja. Se agita durante una hora, se evapora el disolvente mediante el uso de línea de vacío y se seca bajo vacío por 2 horas. Para el complejo (I) se obtiene un sólido color amarillo del cual se obtuvieron cristales al enfriar a 5°C una disolución saturada de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_{12}\text{H}_{25})(\text{COD})]_2$ en n-hexano durante 96 horas; se realizó difracción de rayos X de monocristal llevando a cabo la colección de datos a temperatura de 173 K.

$[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_{12}\text{H}_{25})(\text{COD})]_2$ (I). Rendimiento 85%. Pf: 58°C

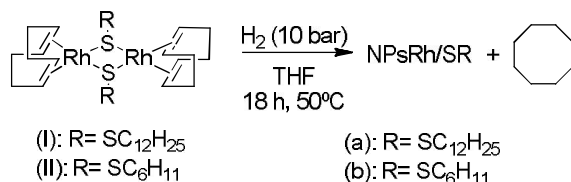
IR (KBr, cm^{-1}): 3006(ν CH), 2920(ν_{as} CH₂), 2844(ν_{s} CH₂), 1460(δ CH₂), 1320(δ_{s} CH₃), 845(ν SC, m), 717(δ (CH₂)_n; n \geq 4). RMN ¹H (C₆D₆, 298 K) δ : 4.3 (s, 4H, 13), 2.35 (m, 4H, 14b), 2.15 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 12), 1.94 (m, 4H, 14a), 1.64 (q, 2H, J = 6.9 Hz, 11), 1.28 (m, 18H, 2-10), 0.92 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 1). RMN ¹³C (C₆D₆, 298 K) δ : 78.68 (13), 33.39 (11), 32.37 (10), 31.93 (14), 30.16 (9), 30.13 (8), 30.1 (7), 30.04 (6), 29.85 (5), 29.81 (4), 29.7 (3), 25.57 (12), 23.16 (2), 14.41 (1). FAB⁺-AR EM: m/z: 824.3305 (calc. 824.3337 para C₄₀H₇₄Rh₂S₂⁺), error (ppm) = -3.83.

[Rh(μ -SC₆H₁₁)(COD)]₂ (II). Rendimiento 88%. Pf: 85°C

IR (KBr, cm⁻¹): 3021(ν CH), 2922(ν_{as} CH₂), 2849(ν_s CH₂), 1475(δ CH₂), 1444(δ (CH₂)_{ciclo}), 1327(δ_s CH₂, m), 847(ν SC). RMN ¹H (C₆D₆, 298 K) δ : 4.61(s, 4H, 6), 2.80 (m, 1H, 4), 2.34 (s, 4H, 5b), 2.09 (m, 2H, 3b), 1.92 (m, 4H, 5a), 1.62 (m, 2H, 2b), 1.44 (m, 2H, 3a), 1.39(m, 1H, 1b), 1.2 (c, 2H, J = 9.3 Hz, 2a), 1.05 (t, 1H, J = 9.3 Hz, 1a). RMN ¹³C (C₆D₆ 298 K) δ : 79.43 (6), 45.40 (4), 38.94 (3), 32.07 (5), 26.94 (2), 26.01 (1). ESI⁺-AR EM: m/z: 652.1145 (calc. 652.1148 para C₂₈H₄₆S₂Rh₂⁺), error (ppm) = 0.3038.

6.3 Síntesis de nanopartículas

6.3.1 Síntesis de nanopartículas de rodio a partir de los complejos [Rh(μ -SR)(COD)]₂ en THF



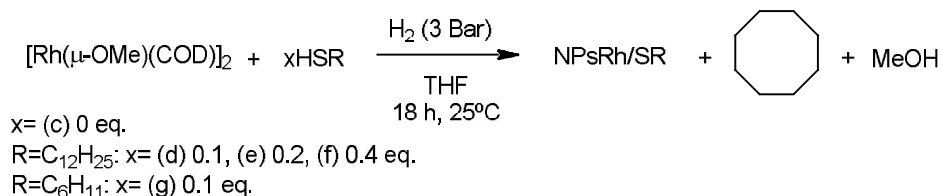
Esquema 6.2. Síntesis de NPsRh (a) y (b)

Se coloca en un multirreactor Parr 0.02 mmol del complejo seleccionado (16.37 mg de I y 13 mg de II), se purga con bomba de vacío y después se añaden 10 mL de THF anhidro y degasado, mediante cánula. El reactor se presuriza con H₂ a 10 bar, se calienta a 50°C y se mantiene en agitación durante 18 horas. Posteriormente se despresuriza y manteniendo la atmósfera de hidrógeno, se transfiere a un matraz Schlenck que está bajo atmósfera de nitrógeno (el color negro de la disolución es indicativo de que se llevó a cabo la reducción), se evapora el THF obteniendo un sólido color negro que se lava con pentano seco y degasado (2x5mL). El sólido se seca bajo vacío utilizando la línea doble de vacío/gas durante 18 horas. Se almacenan las NPsRh bajo atmósfera inerte. Los sistemas se caracterizaron por HRTEM, TEM y EDX. Las NPsRh/SC₁₂H₂₅ tienen un diámetro promedio de 1.77±0.41 nm y las NPsRh/SC₆H₁₁ tienen 1.88±0.31 nm.

EDX: En ambos casos se observan señales características que indican la presencia de S y Rh. Azufre K(α) 2.3 KeV; Rodio L(α) 2.69 KeV, K(α) 20.21 KeV.

6.3.2 Formación de nanopartículas de rodio a partir de $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$

6.3.2.1 Formación de NPsRh en THF



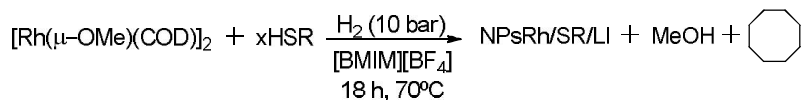
Esquema 6.3. Formación de NPsRh en THF

La reacción de formación de NPsRh se realiza en THF en un reactor de vidrio Fischer-Porter que permite trabajar a presiones hasta de 5 bar. Se colocan 77.69 mg (0.16 mmol) del precursor organometálico $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ en el reactor Fischer-Porter. Para tener un punto de comparación se realizan los siguientes procedimientos: la síntesis sin estabilizante (c); la síntesis con estabilizante añadiendo la cantidad de 1-dodecanotiol requerida: (d) 7.69 μL (0.032 mmol), (e) 15.38 μL (0.064 mmol), (f) 30.76 μL (0.128 mmol) y de ciclohexanotiol: (g) 1.95 μL (0.032 mmol). Se agregan 80 mL de disolvente (THF) anhidro y degasado para eliminar cualquier traza de oxígeno que podría oxidar la superficie de las NPsRh. Posteriormente la reacción se presuriza con H_2 a 3 bar y se mantiene en agitación durante 18 horas. La disolución inicial de color amarillo se torna en una suspensión color negro, siendo indicativo de que se lleva a cabo la reducción. Se evapora el THF y el sólido se lava con pentano seco y degasado (2x10mL) para remover los compuestos orgánicos derivados de la hidrogenación de los ligantes del precursor organometálico. El sólido se seca bajo vacío utilizando la línea doble de vacío/gas durante 18 horas. Se conservan bajo atmósfera inerte. Rendimiento aproximado de 30% en todos los casos. Los sistemas se caracterizaron obteniendo tamaño de nanopartícula mediante TEM: a) $3.1 \pm 0.6 \text{ nm}$, b) $2.55 \pm 0.59 \text{ nm}$, c) $2.35 \pm 0.47 \text{ nm}$, d) $1.94 \pm 0.35 \text{ nm}$, e) $2.46 \pm 0.47 \text{ nm}$.

EDX (c): Rh: L(α) 2.69 KeV, K(α) 20.21 KeV.

EDX (d), (e), (f), (g): S: K(α) 2.3 KeV. Rh: L(α) 2.69 KeV, K(α) 20.21 KeV.

6.3.3 Formación de NPsRh en líquido iónico



X= (h) 0, 0.1 eq.

R= (i) $\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ ó (j) SC_6H_{11}

Esquema 6.4. Formación de NPsRh en LI

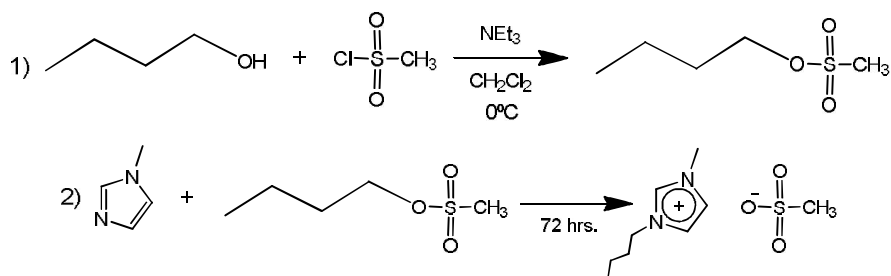
La formación de NPsRh en LI se lleva a cabo en un multirreactor Parr. Se colocan 24.2 mg (0.05 mmol) del precursor organometálico $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$, la cantidad deseada de estabilizante (2.4 μL , 0.1 mmol de 1-dodecanotiol y 0.6 μL , 0.1 mmol de ciclohexiltiol) y 5 mL de LI $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ previamente secado durante 18 horas al vacío a 60°C. Se agita hasta formación de una disolución amarilla. Se presuriza con H_2 a 10 bar y se mantiene en agitación durante 18 horas a 70°C. Pasado este tiempo se deja enfriar a temperatura ambiente, se despresuriza, se transfiere a un matraz y se lava con pentano anhidro y degasado (2x5 mL) para eliminar los compuestos orgánicos derivados de la hidrogenación. Se obtiene una suspensión color negro. Por TEM se obtienen los siguientes diámetros promedio para las NPsRh: (h) $d = 2.42 \pm 0.48$ nm, (i) $d = 2.97 \pm 0.40$ nm, (j) $d = 2.82 \pm 0.50$ nm.

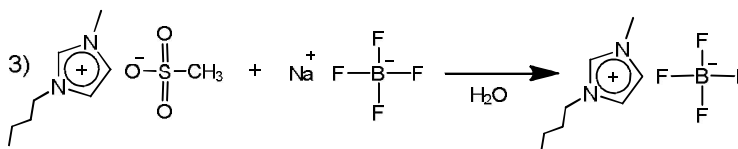
EDX_(h): Rh: L(α) 2.69 KeV, K(α) 20.21 KeV.

EDX_{(i), (j)}: S: K(α) 2.3 KeV. Rh: L(α) 2.69 KeV, K(α) 20.21 KeV.

6.4 Síntesis de líquido iónico $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$

Se sintetizó el líquido iónico siguiendo la ruta libre de halogenuros reportada en la literatura¹²³. Consta de tres pasos:





Esquema 6.5. Síntesis de LI

- 1) En un matraz de tres bocas de 500 mL se disuelven 23 mL de 1-butanol (0.25 mol) y 37 mL de NEt₃ (0.28 mol) en 200 mL de CH₂Cl₂. Se adiciona gota a gota 20 mL de cloruro de metansulfonilo (0.25 mol) mediante el uso de un embudo de adición, manteniendo 0° C durante la adición. Se deja que el baño llegue a temperatura ambiente. Se observa la precipitación de la sal [NHEt₃]Cl, la cual se extrae con agua destilada (2x100 mL). La fase orgánica se seca con sulfato de sodio y se evapora el disolvente obteniendo un líquido ligeramente amarillo como producto. El producto se purifica destilando a 160°C a una presión de 20 mbar. Se obtienen 33 gramos (0.213 mol) de metansulfonato de butilo como líquido incoloro con un rendimiento del 88%. Se comprobó la formación con RMN ¹H (anexo XXV).
- 2) A un matraz Schlenck de 50 mL que contiene 24.3 g (0.16 mol) de metansulfonato de butilo, se agregan 12.7 mL de 1-metilimidazol (0.16 mol) gota a gota a 0°C mediante el uso de un embudo de adición. Se agita durante 72 horas. Pasado este tiempo se monitorea el progreso de la reacción por RMN ¹H. Cuando la conversión es del 80%, se añade un cristal puro de metansulfonato de 1-butil-3-metilimidazol y se enfría para inducir la cristalización del producto. Se observa la formación de un sólido. Se lava con acetona enfriada con un baño de acetonitrilo/N₂ líquido (-42°C) hasta eliminar el color amarillo. Se elimina la acetona utilizando cánula con filtro y se seca al vacío con la línea doble de vacío/N₂. Se obtuvieron 34.43 g con rendimiento del 92%. Se verifica el producto obtenido por RMN ¹H (anexo XXVI) y se almacena bajo N₂.
- 3) Una mezcla de 34.4 g (0.15 mol) de metansulfonato de 1-butil-3-metilimidazol, 18.21 g (0.165 mol) de tetrafluoroborato de sodio y 32 mL de agua destilada se agita vigorosamente durante 30 minutos. Pasado este tiempo la fase acuosa se separa, se descarta y se agrega al líquido restante 1.285 g (0.011 mol) de tetrafluoroborato de sodio y 3 mL de

agua destilada. Se agita 15 minutos más y se agregan 85 mL de CH₂Cl₂. La fase orgánica se separa, se seca con sulfato de sodio y se filtra. Se evapora el disolvente obteniendo 25.06 g de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol como un líquido transparente, con un rendimiento del 77%. Se comprueba la estructura y pureza del producto con RMN ¹H (anexo XXVII).

Referencias:

1. P.W.N.M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis. Understanding the Art*, Eds., Kluwer Academic Publishers, 2004, pp. 1
2. D. Astruc, *Nanoparticles and Catalysis*, Ed Wiley-VCH, Weinheim, 2008, 1.
3. D. Astruc, F. L. J. Ruiz Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 7399.
4. A. Bader, E. Linder, *Coord. Chem. Rev.*, 1991, 108.
5. J.D. Aiken III, Y. Lin, R.G. Finke, *J. Mol Catal A: Chem.* 1996, 114, 29.
6. R.L. Whetten, J.T. Houry, M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z.L. Wang, P.W. Stephens, C.L. Cleveland, W.D. Luedtke, U. Landman, *Adv. Mater.*, 1996, 8, 428.
7. a) A. I. Frenkel, *J. Chem. Phys.*, 2005, 123, 184701. b) L. Dykman, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 2256.
8. I. Favier, E. Teuma, M. Gómez, *C. R. Chimie*, 2009, 12, 533.
9. C. Yee, R. Jordan, A. Ulman, *Langmuir*, 1999, 15, 3486.
10. M. Niranjana, S. Chakraborty, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2012, 407, 58.
11. N. Chakroune, G. Viau, *Langmuir*, 2005, 21, 6788. b) K. Philippot, B. Chaudret, *ChemCatChem*, 2013, 5, 28. Y referencias ahí citadas
12. I. Chen, *Materials Science and Engineering A*, 2007, 452, 262.
13. M. Brust, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engin. Asps.*, 2002, 202, 175.
14. Wei, S. Han, J. Kim, S. Soh, B. A. Grzybowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 11018.
15. E. Martin, M. E. Espinosa-Pesqueira, resultados sin publicar.
16. C. P. Poole, F. J. Owens, *Introduction to nanotechnology*, Ed John Wiley & Sons, New Jersey, 2003, pp 14.
17. A. Bader, E. Linder, *Coord. Chem. Rev.*, 1991, 108.
18. C. Battocchio, C. Meneghini, I. Fratoddi, I. Venditti, M. Vittoria Russo, G. Aquilanti, G. Polzonetti, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 19571.
19. G. Schmid, U. Simon, *Chem. Commun.*, 2005, 6, 697.
20. Y. Ju-Nam, J. R. Lead, *Sci. Total Environ.*, 2008, 400, 396.
21. D. Astruc, *Nanoparticles and Catalysis*, Ed Wiley-VCH, Weinheim, 2008, 1.
22. D. Astruc, F. L. J. Ruiz Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 7399.
23. J.D. Aiken III, Y. Lin, R.G. Finke, *J. Mol Catal A: Chem.* 1996, 114, 29.
24. R.J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Oxford Univ. Press, New York, 1987, 1.
25. A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* 2002, 102, 3757.
26. N. Toshima, *Fine Particles Sciences and Technology—From Micro-to New Particle*, E. Pellizzetti, Kluwer: Dordrecht, 1996, 371.
27. J.D. Aiken III, R.G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 145, 1.
28. I. Favier, S. Massou, E. Teuma, K. Philippot, B. Chaudret, M. Gómez, *Chem. Commun.*, 2008, 3298.
29. K. Sawai, R. Tatum, T. Nakahodo, H. Fujihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 6917
30. A. Gual, C. Gogard, K. Philippot, B. Chaudret, A. Denicourt-Nowicki, A. Rocoux, S. Castellón, C. Claver, *ChemSusChem*, 2009, 2, 769.
31. D. Astruc, *Nanoparticles and Catalysis*, Ed Wiley-VCH, Weinheim, 2008, 1.
32. B. Leger, A. Denicourt-Nowicki, H. Olivier-Bourbogu, A. Rocoux, *Inorg. Chem.*, 2008, 47, 9090.
33. K. Imamura, *Journal of Materials Science*, 1984, 19, 1397.
34. C. Rao, A. Müller, A. Cheetham, *The Chemistry of Nanomaterials*, Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
35. A. Torres, M. Yacamán, *Ingenierías*, 2008, 40, 34.
36. R. Caruso, M. Ashokkumar, F. Grieser, *Langmuir*, 2002, 18, 7831.
37. C. H. Yu, N. Caiulo, C. C. H. Lo, K. Tam, S. Tsang, *Adv. Mater.*, 2006, 18, 2312.
38. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984.
39. P. H. Hess, J. P. H. Parker, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1966, 10, 1915.
40. E. V. Shevchenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 11480.
41. S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science*, 2000, 287, 1989.
42. S. H. Hoon, M. Kilner, G. J. Russell, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1983, 39, 107.
43. K. Soulantica, A. Maisonnat, M. C. Fromen, M. J. Casanove, B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 1945.
44. C. Amiens, B. Chaudret, *Modern Physics Letters B*, 2007, 21, 1133.

45. S. Warren, A. Jackson, Z. Cater-Cyker, F. DiSalvo, U. Wiesner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 10072.
46. M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 7401.
47. A. Roucoux, K. Philippot, Hydrogenation with noble metal nanoparticles, in *Handbook of Homogenous Hydrogenation*, G. de Vries (Ed.), Wiley - VCH, Weinheim, 2007.
48. M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, *Acc. Chem. Res.*, 2003, 36, 638.
49. B. Chaudret, en *Synthesis and Surface Reactivity of Organometallic Nanoparticles In Topics In Organometallic Chemistry*, C. Copéret, B. Chaudret (Eds.), Springer - Verlag, 2006, 16, 233.
50. K. Philippot, B. Chaudret, *Oil & Gas Science and Technology*, 2007, 62, 799.
51. H. Bonnemann, *Fuel Cells*, 2004, 4, 289.
52. S. Ozkar, R.G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 5796.
53. K.R. Seddon, *Nat. Mater.*, 2003, 2, 365.
54. J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, *Green Chem.*, 2011, 3, 156.
55. M.J. Earle, J.M.S.S. Esperança, M.A. Gilea, J.N. Canongia-Lopes, L.N.M. Rebelo, J.W. Magee, K.R. Seddon, J.A. Widegren, *Nature*, 2006, 439, 831.
56. T. Welton, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, 248, 2459.
57. M.R. Axet, S. Castillon, C. Claver, K. Philippot, P. Lecante, B. Chaudret, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 3460.
58. E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Dover, New York, 1999.
59. H. Modrow, S. Bucher, J. Hormes, R. Brinkmann, H. Bonnemann, *J. Phys. Chem. B.*, 2003, 107, 3684.
60. J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2004, 15, 341.
61. J. Dupont, J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 1780.
62. J. Dupont, G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 4228.
63. G. S. Fonseca, G. Machado, S. R. Teixeira, G. H. Fecher, J. Morais, M. C. M. Alves, J. Dupont, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, 301, 193.
64. G. S. Fonseca, J. B. Domingos, F. Nome, J. Dupont, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, 248, 10.
65. K. Pelzer, O. Vidoni, K. Philippot, B. Chaudret, V. Colliere, *Adv. Funct. Mater.*, 2003, 13, 118.
66. R. C. Jin, Y. C. Cao, E. C. Hao, G. S. Metraux, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, *Nature*, 2003, 425, 487.
67. W. C. Bell, M. L. Myrick, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, 242, 300.
68. P. V. Kamat, M. Flumiani, G. V. Hartland, *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 3123.
69. C. B. Hwang, Y. S. Fu, Y. L. Lu, S. W. Jang, P. T. Chou, C. R. C. Wang, S. J. Yu, *J. Catal.*, 2000, 195, 336.
70. W. Wang, S. Efrima, O. Regev, *Langmuir*, 1998, 14, 602.
71. H. Itoh, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 3026.
72. G. T. Wei, Z. S. Yang, C. Y. Lee, H. Y. Yang, C. R. C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 5036.
73. D. B. Zhao, Z. F. Fei, W. H. Ang, P. J. Dyson, *Small*, 2006, 2, 879.
74. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 801.
75. R.L. Whetten, J.T. Houry, M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z.L. Wang, P.W. Stephens, C.L. Cleveland, W.D. Luedtke, U. Landman, *Adv. Mater.*, 1996, 8, 428.
76. K.V. Sarathy, G. Raina, R.T. Yadav, G.U. Kulkarni, C.N.R. Rao, *J. Phys. Chem.* 1997, 101, 9876.
77. F. Dassenoy, K. Philippot, T. O. Ely, C. Amiens, P. Lecante, E. Snoeck, A. Mosset, M-J. Casanove, B. Chaudret, *New J. Chem.* 1998, 22, 703– 711.
78. J. K. Lee, S. M. Choi, *Korean Chem. Soc.* 2003, 24.
79. G. Carotenuto, L. Pasquini, E. Milella, M. Pentimalli, R. Lamanna, L. Nicolais, *Eur. Phys. J. B*, 2003, 31, 545.
80. N. Sandhyarani, M.P. Anthony, G.P. Selvam, T. Pradeep, *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 9794.
81. M. Niranjana, S. Chakraborty, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2012, 407, 58.

82. N. Chakroune, G. Viau, *Langmuir*, 2005, 21, 6788.
83. I. Chen, *Materials Science and Engineering A*, 2007, 452, 262.
84. Y. Wei, S. Han, J. Kim, S. Soh, B. A. Grzybowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 11018.
85. M. Brust, *Colloids and Surfaces, A: Physicochem. and Engin. Asps.*, 2002, 202, 175.
86. H. Li, Y.-Y. Luk, M. Mrksich, *Langmuir*, 1999, 15, 4957.
87. L. Pasquato, F. Rancan, P. Scrimin, F. Mancin, Cesare Frigeri, *Chem. Commun.*, 2000, 2253.
88. M. Bartz, Jörg Küther, Ram Seshadri, W. Tremel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1998, 37, 2466.
89. J. Kaspar, P. Pornasiero, M. Graziani, *Catal. Today*, 1999, 50, 285.
90. J. Kaspar, P. Pornasiero, N. Hickey, *Catal. Today*, 2003, 77, 419
91. S. Matsumoro, *Catal. Today*, 2004, 90, 183.
92. K. Rossen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, 40, 4611.
93. F. Ungvry, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, 228, 61.
94. P. Loferski, ed., 2009 *Minerals Yearbook: Platinum-Group Metals*, U.S. department of the interior, U.S. Geological Survey, Wahington, DC, 2011.
95. *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*, R. Heck, R. Farrauto, eds. Van Nostrand Reinhold: New York, 1995.
96. J. Blum, I. Amer, A. Zoran, Y. Sasson, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 4139.
97. I. Amer, H. Amer, J. Blum, *J. Mol. Catal.* 1986, 34, 221.
98. Y. Sasson, A. zoran, J. Blum, *J. Mol. Catal.*, 1981, 11, 293.
99. J. Blum, I. Amer, G. Hohne, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 2804.
100. K. S. Weddle, J. D. Aiken, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 5653.
101. C. Hubert, A. Denicourt-Nowicki, F. Launay, A. Rocoux, *Dalton Trans.*, 2009, 7356.
102. B. E. Guyonnet, R. Sassine, A. Denicourt-Nowicki, F. Launay, A. Rocoux, *Dalton trans.*, 2011, 40, 6524.
103. D. Y. Lu, Y. H. Wang, Z. L. Jin, *Chin. Chem. Lett.*, 2010, 21, 1067
104. D. J. M. Snelders, N. Yan, W. Gan, G. Laurencyzy, P.J. Dyson, *ACS Catal.*, 2012, 2, 201.
105. V. Mevellec, B. Leger, M. Mauduit, A. Rocoux, *A. Chem. Commun.* 2005, 127, 9694.
106. X. D. Mu, J. Q. Meng, Z. C. Li, Y. Kou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 9694.
107. M. A. Gelesky, S. S. X. Chiaro, F. A. Pavan, J. H. Z. Pavan dos Santos, J. Dupont, *Dalton. Trans.*, 2007, 250, 33.
108. C. Zhao, H. Z. Wang, N. Yan, C. X. Xiao, X. D. Mu, P. J. Dyson, *Y. Kon. J. Catal.*, 2007, 250, 33.
109. B. Leger, A. Denicourt-Nowicki, H. Olivier-Bourbogou, A. Rocoux, *Tetrahedron Lett.*, 2009, 50, 6531
110. X. Yang, N. Yan, Z. Fei, R. M. Crespo-Quesada, G. Laurencyzy, L. Kiwi-Minsker, Y. Kou, Y. Li, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.*, 2008, 47, 7444.
111. C. Vollmer, E. Redel, K. Abu-Shandi, R. Thomann, H. Manyar, C. Hardacre, C. Janiak. *Chem.-Eur. J.*, 2010, 16, 3849.
112. N. Yan, Y. Ynan, R. Dykerman, Y. Kou, P.J. Dyson, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, 49, 5549.
113. R. R. Dykerman, N. Yan, R. Scopelleti, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 717.
114. N. Yan, Y. Yuan, P.J. Dyson, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 2529.
115. V. Cimpeanu, M. Kocevar, V. I. Parvuescu, W. Leitner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, 48, 1085.
116. F. Juiz, J. M. Andanson, A. Baiker, *J. Catal.*, 2009, 268, 356.
117. T. Wark, D.W. Stephan, *Can. J. Chem.*, 1990, 68, 565.
118. M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 2870.
119. J. A. Ibers, R. G. Synder. *Acta Crystallogr.* 1962, 15, 923.
120. D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3° Ed, ergamon Press, 1988.
121. R. Uson, L. A. Oro, J. A. Cabeza, *Inorg. Synth.* 1985, 23, 126.
122. C. Cassol, G. Ebeling, B. Ferrera, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.* 2006, 348, 243.

Anexo Experimental

Caracterización de complejos $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_{12}\text{H}_{25})(\text{COD})]_2$ (I) y $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_{11})(\text{COD})]_2$ (II)

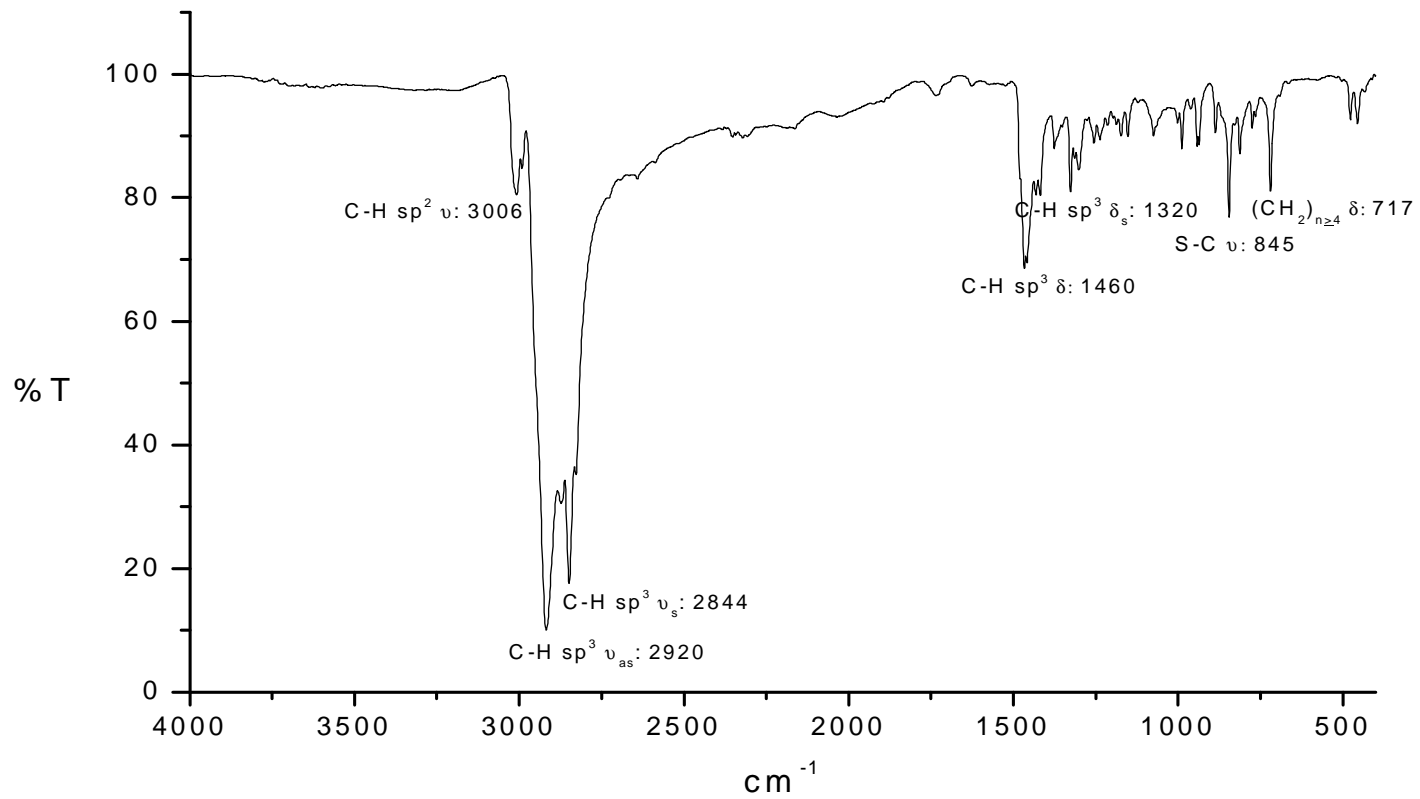
- Espectro de IR de (I).....I
- Espectro de IR de (II).....II
- Espectro Masas de (I).....III
- Espectro Masas de (II).....IV
- Espectro Masas de (II) de alta resolución.....V
- Espectro RMN ^1H de (I).....VI
- Espectro RMN COSY de (I).....VII
- Espectro RMN HSQC de (I).....VIII
- Espectro RMN ^1H de (II).....IX
- Espectro RMN COSY de (II).....X
- Espectro RMN HSQC de (II).....XI
- Espectro RMN ^{13}C de (I).....XII
- Espectro RMN HMBC de (I).....XIII
- Espectro RMN ^{13}C de (II).....XIV

Nanopartículas metálicas: micrografías, distribuciones y EDX

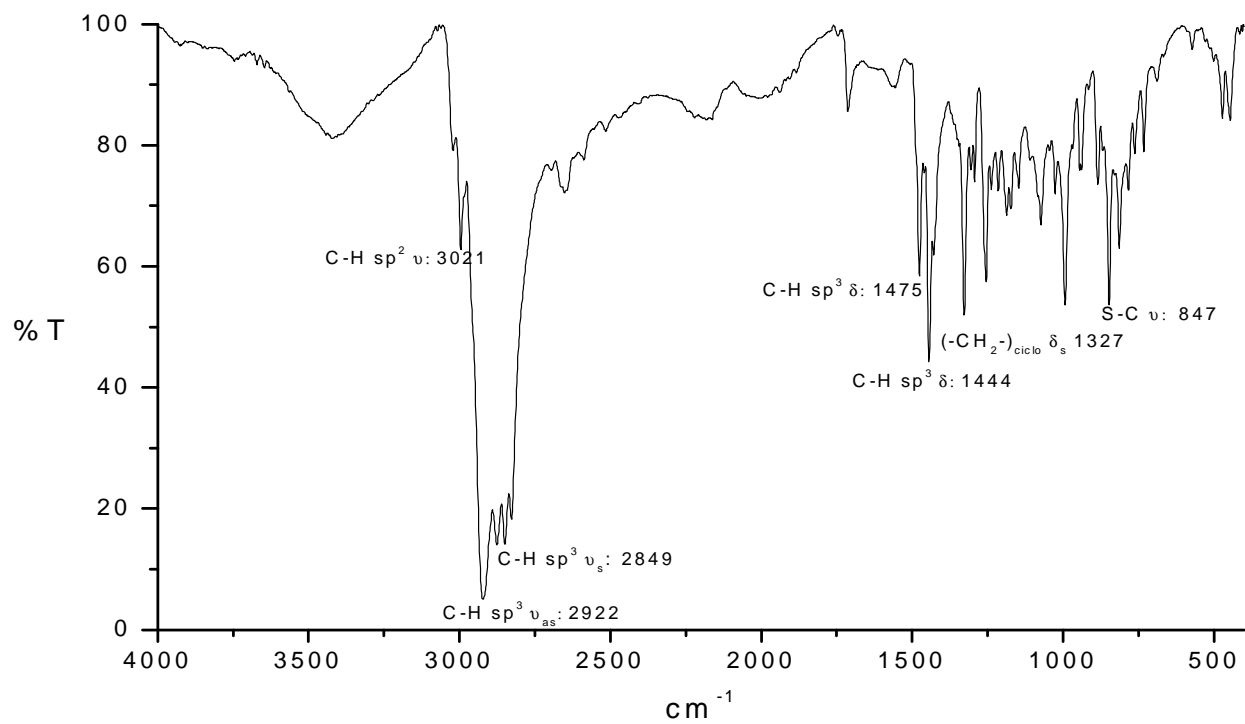
- NPsRh/SC₁₂H₂₅.....XV
- NPsRh/SC₆H₁₁.....XVI
- NPsRh/sin tiol.....XVII
- NPsRh/0.1 SC₁₂H₂₅.....XVIII
- NPsRh/0.2 SC₁₂H₂₅.....XIX
- NPsRh/0.4 SC₁₂H₂₅.....XX
- NPsRh/0.1 SC₆H₁₁.....XXI
- NPsRh/LI.....XXII
- NPsRh/LI/0.1 SC₁₂H₂₅.....XXIII
- NPsRh/LI/0.1 SC₆H₁₁.....XXIV

Síntesis de LI.....XXV-XXVII

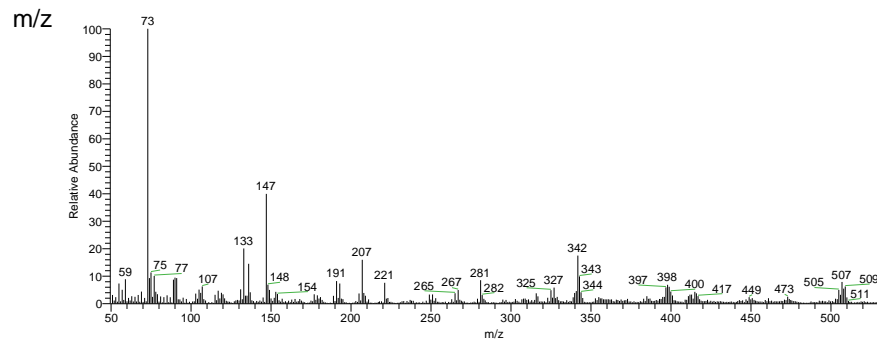
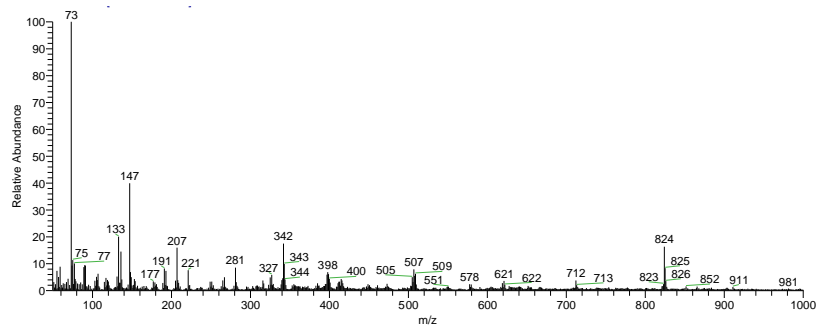
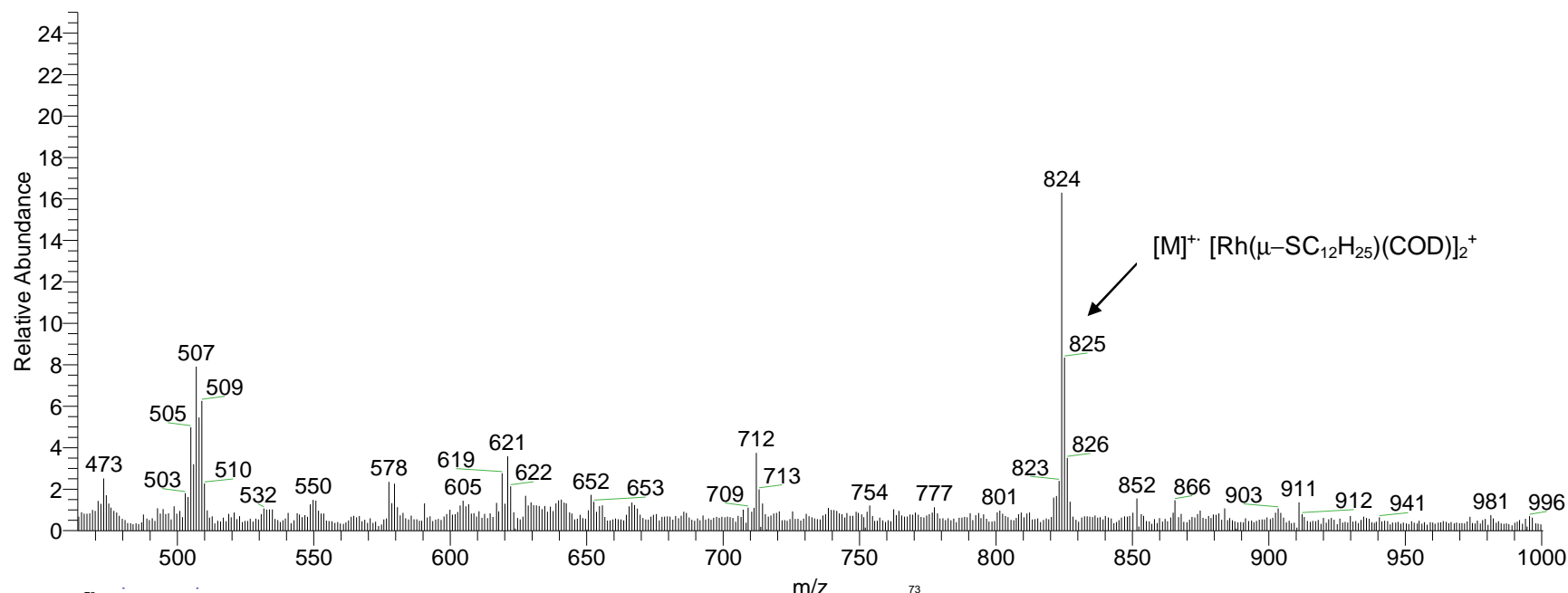
Espectro de Infrarrojo de (I)



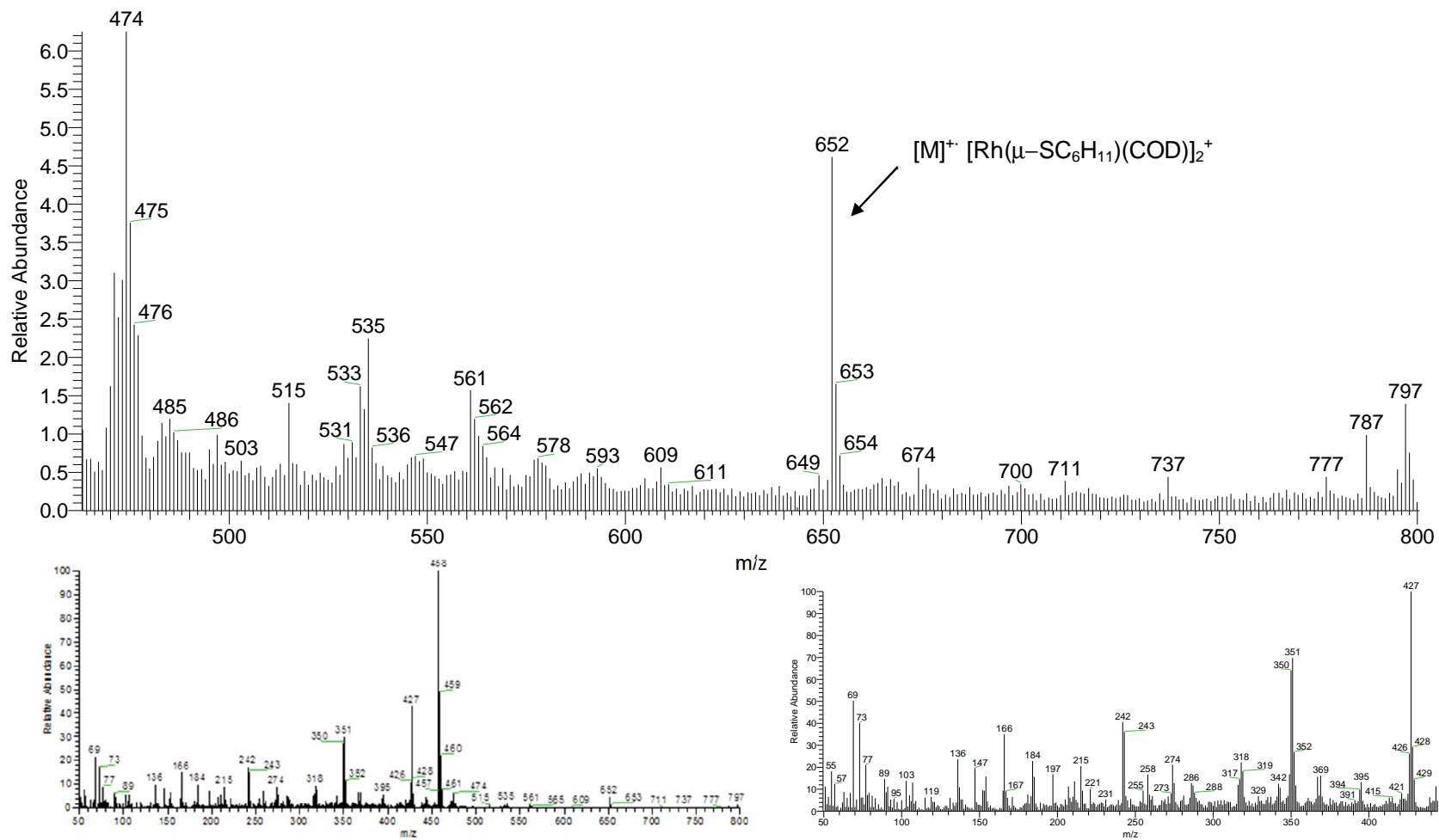
Espectro de Infrarrojo de (II)



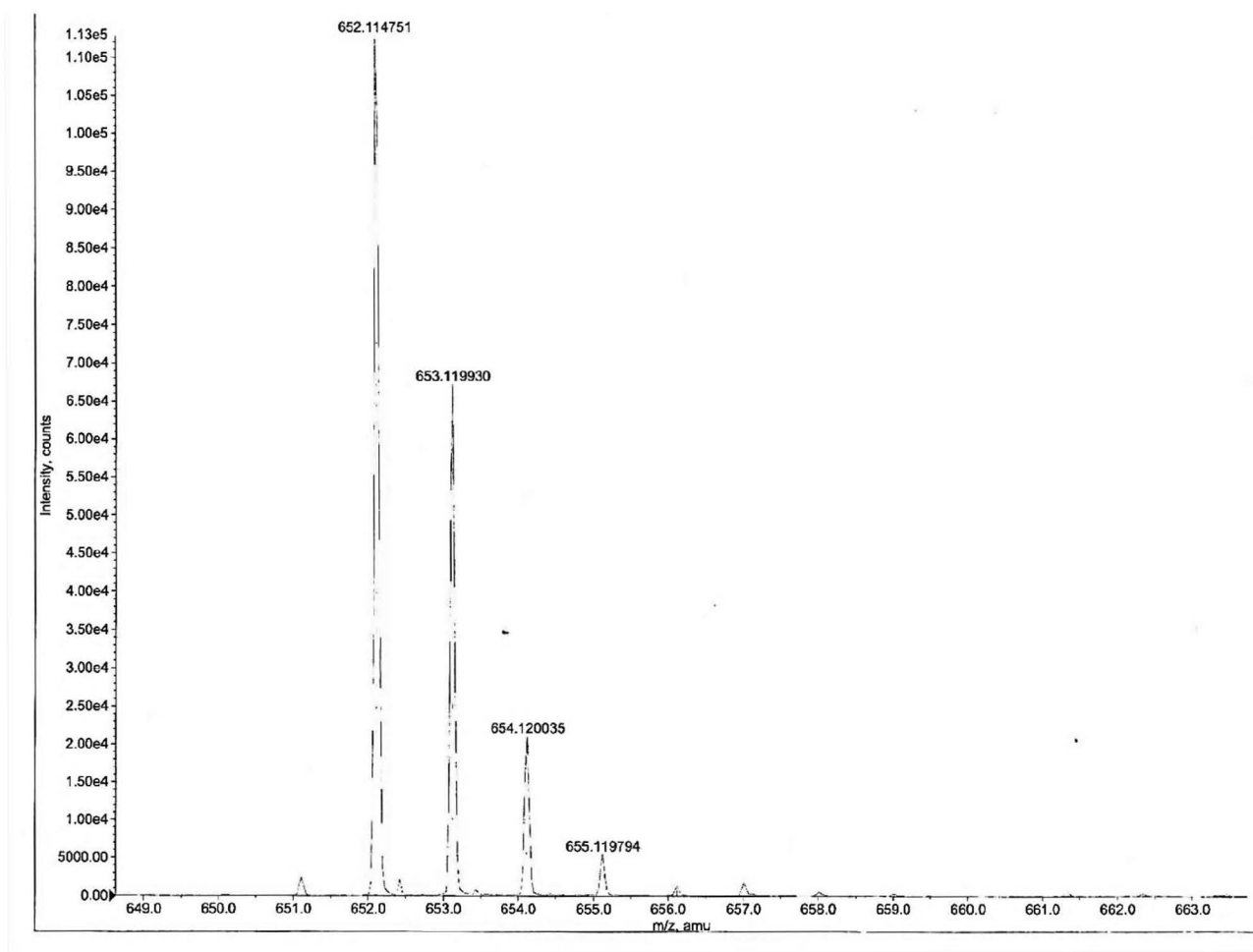
Espectroscopía de masas FAB⁺ de baja resolución de (I)



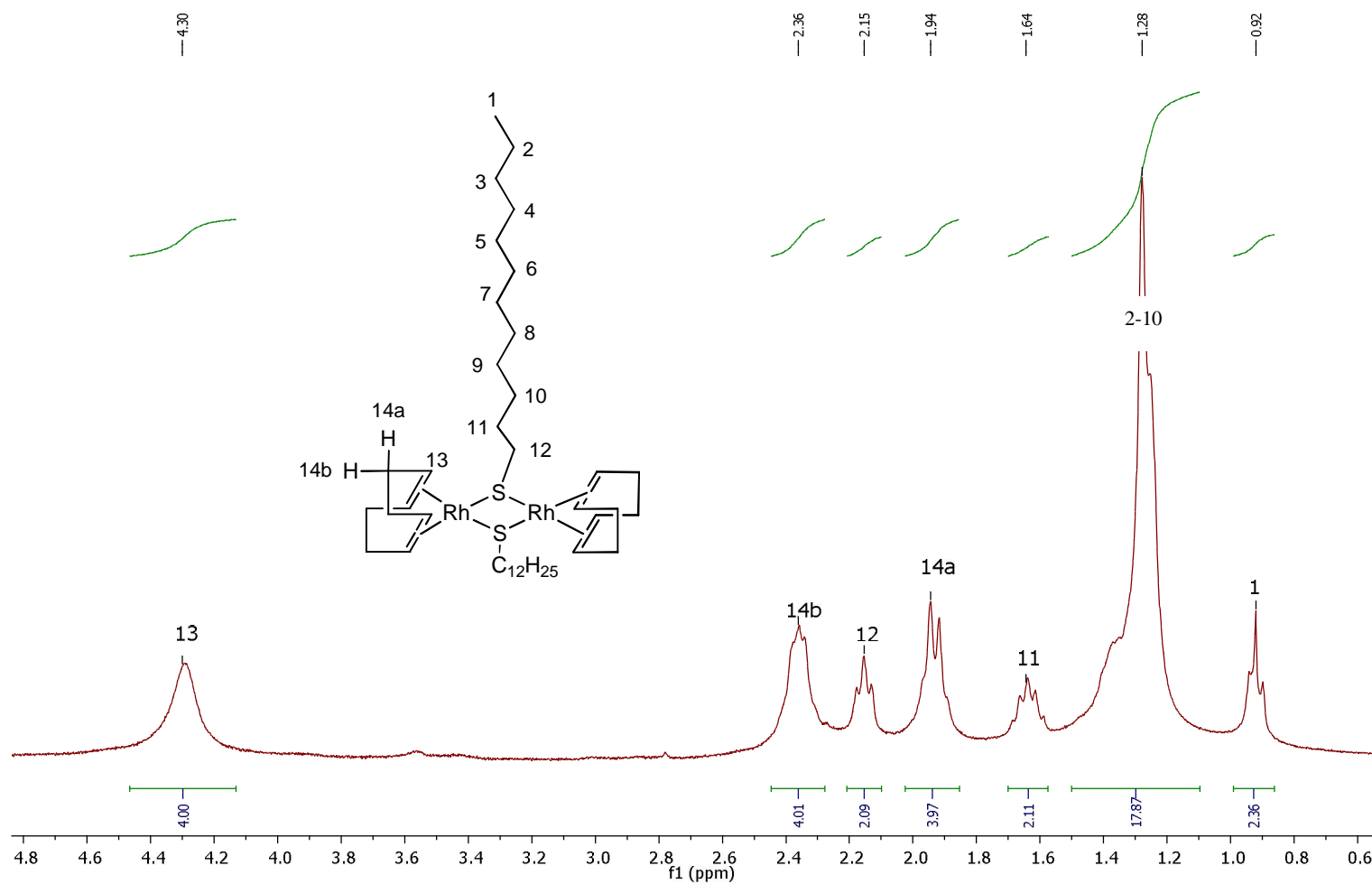
Espectroscopía de masas FAB⁺ de baja resolución de (II).



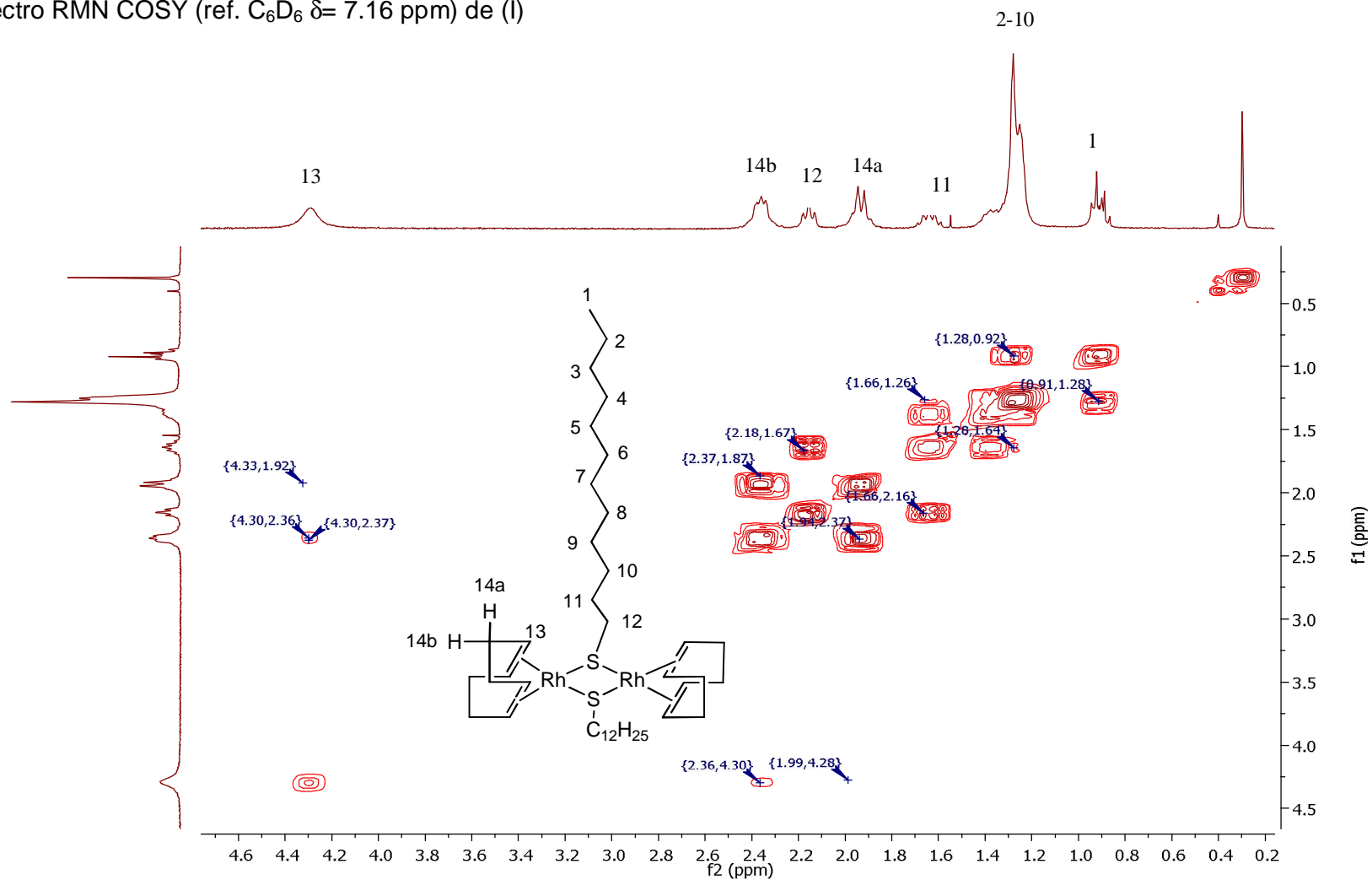
Espectroscopía de masas ESI⁺ de alta resolución de (II)



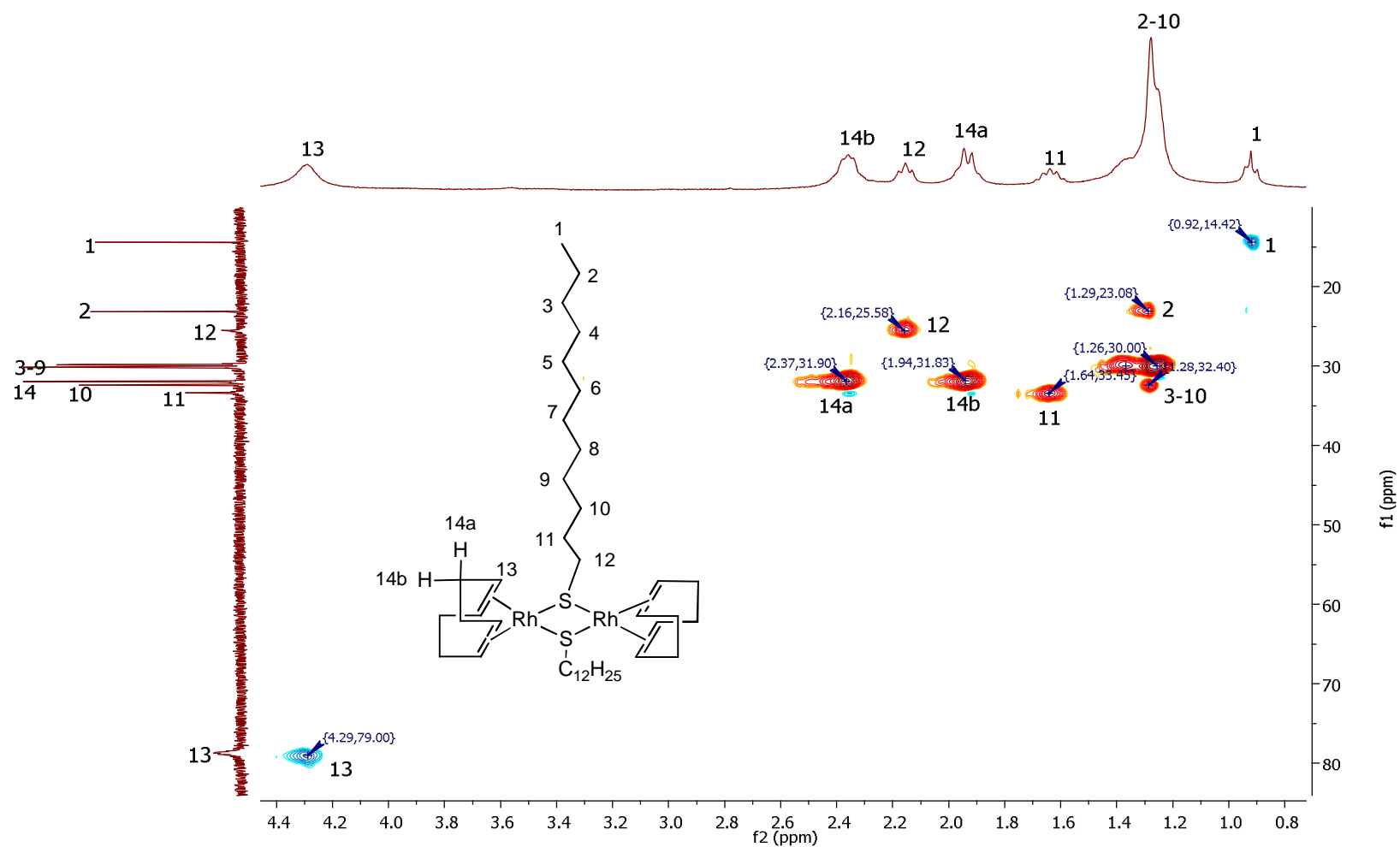
Espectro de RMN ^1H 299.7 MHz (ref. C_6D_6 $\delta = 7.16$ ppm) de (I)



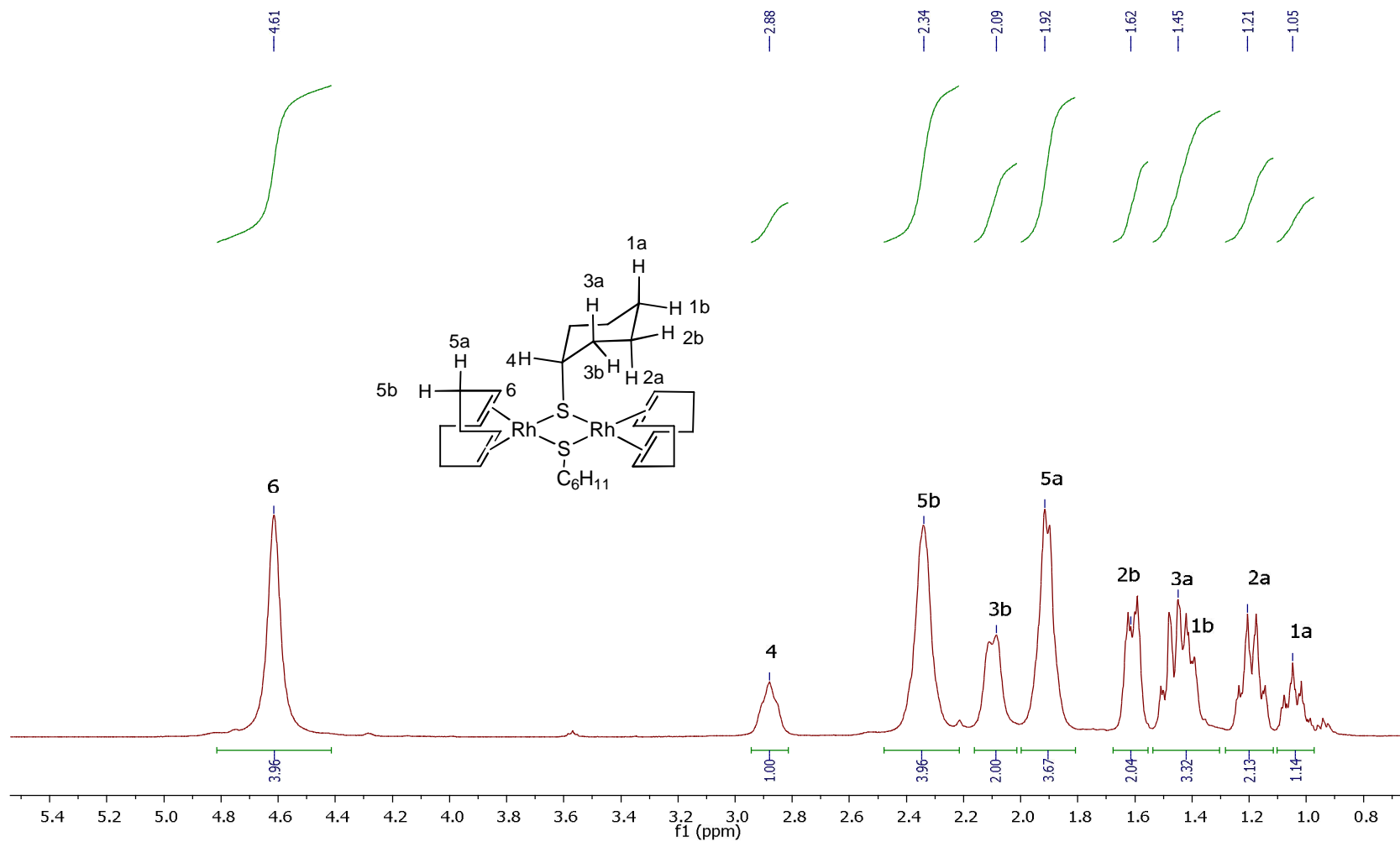
Espectro RMN COSY (ref. C₆D₆ δ= 7.16 ppm) de (I)



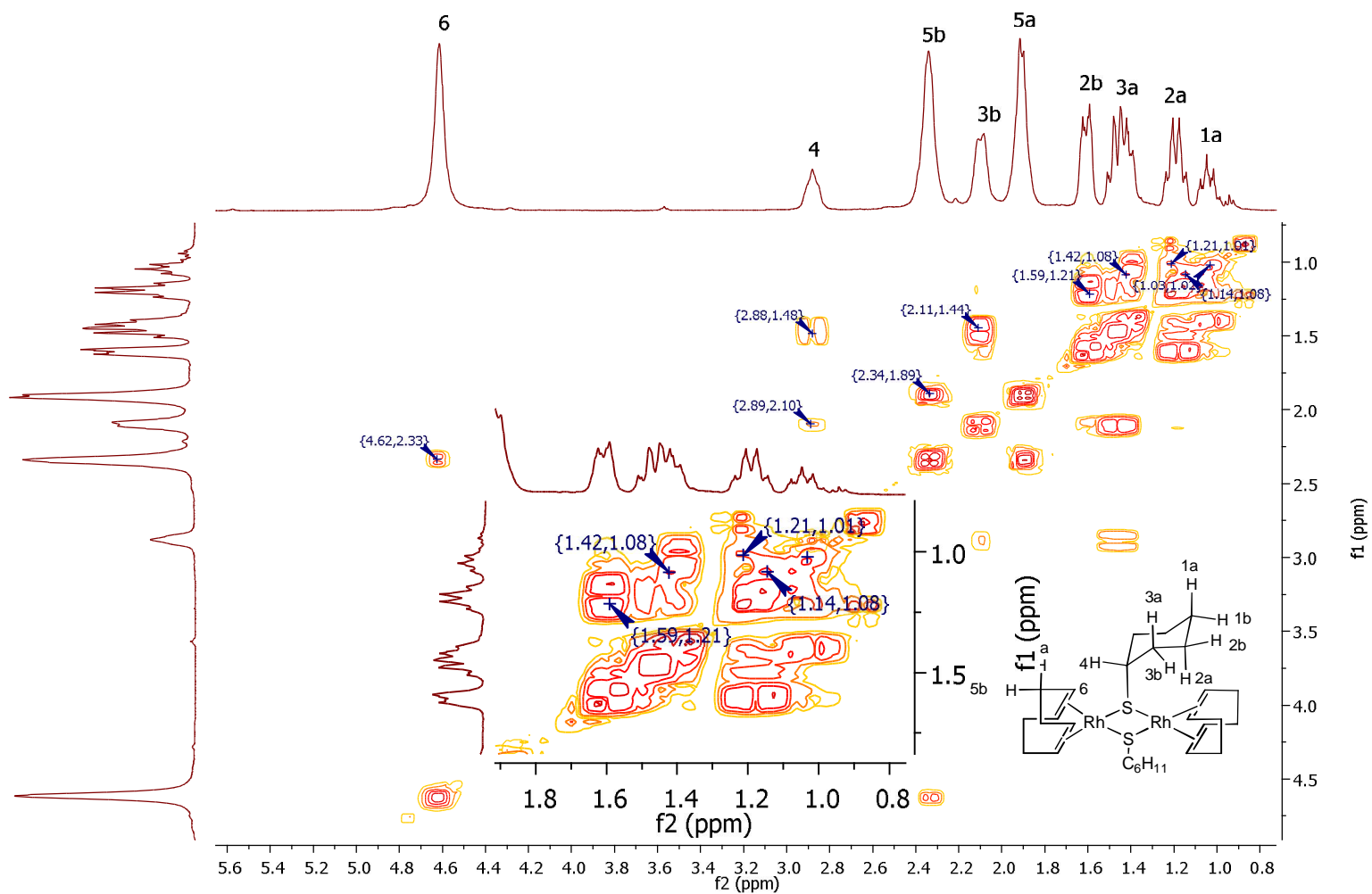
Espectro RMN HSQC (ref. ^{13}C C_6D_6 $\delta = 128.06$ ppm y ^1H C_6D_6 $\delta = 7.16$ ppm) de (I)



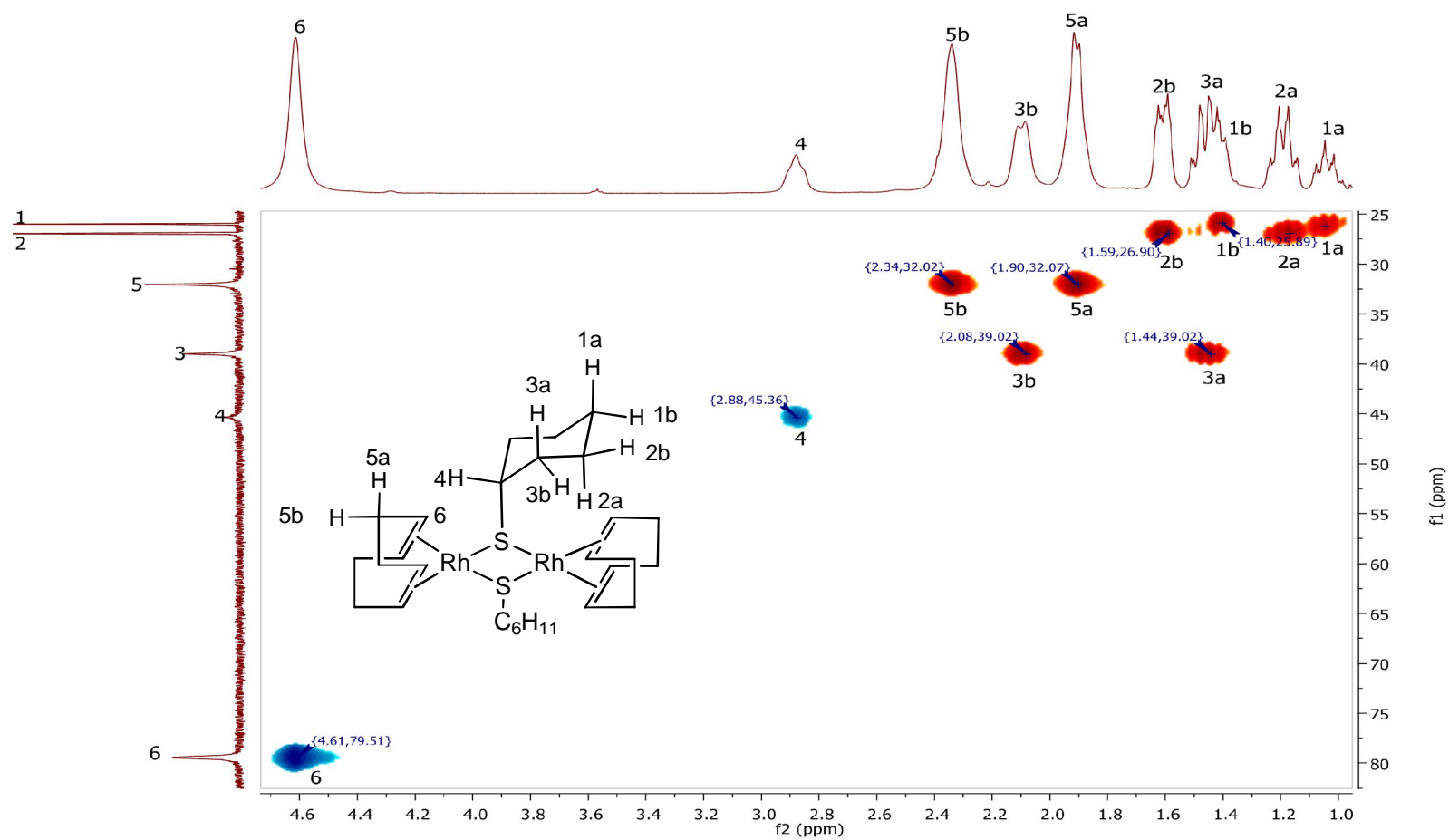
Espectro de RMN ^1H 299.7 MHz (ref. C_6D_6 $\delta = 7.16$ ppm) de (II)



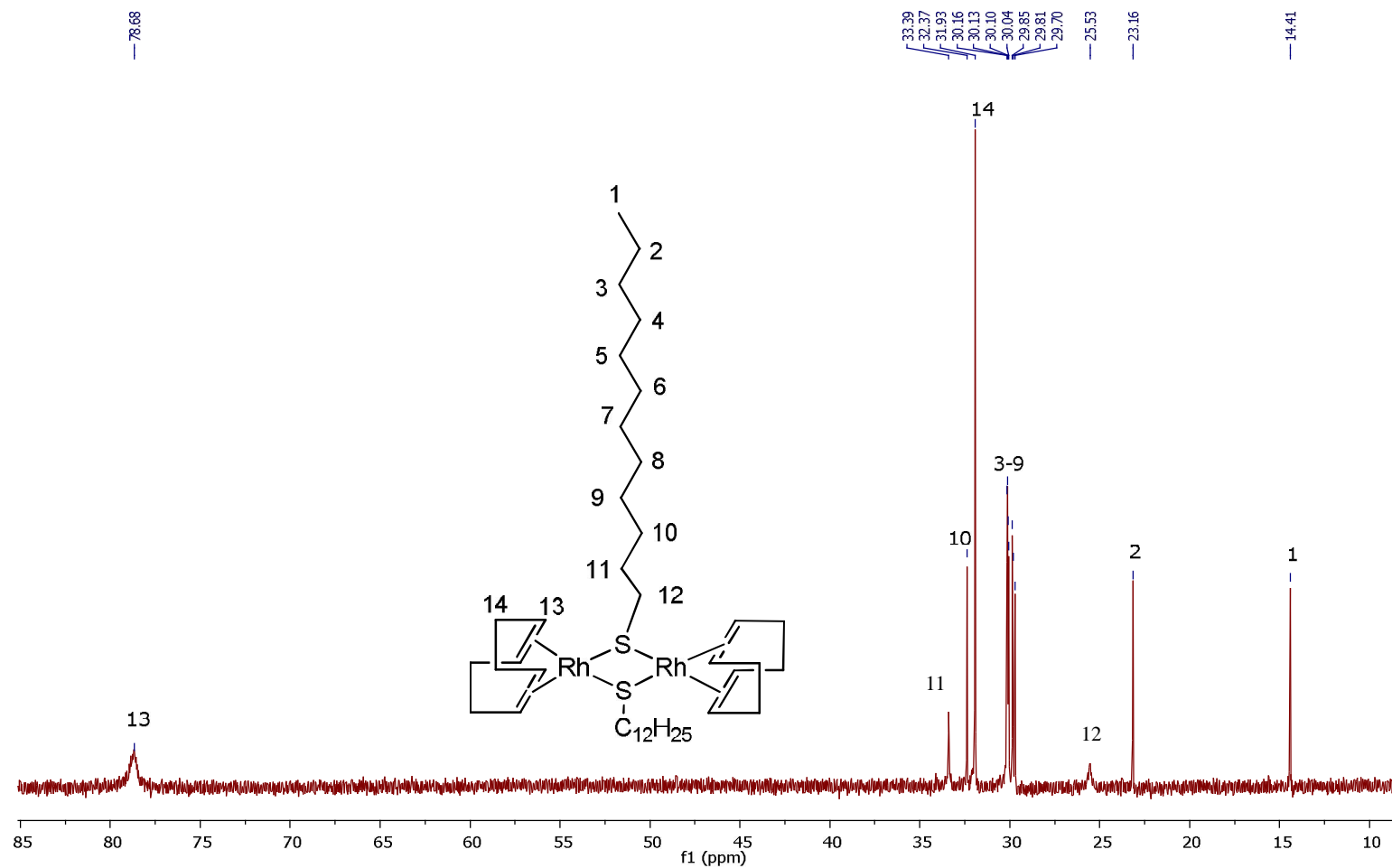
Espectro RMN COSY (ref. C₆D₆ δ= 7.16 ppm) de (II)



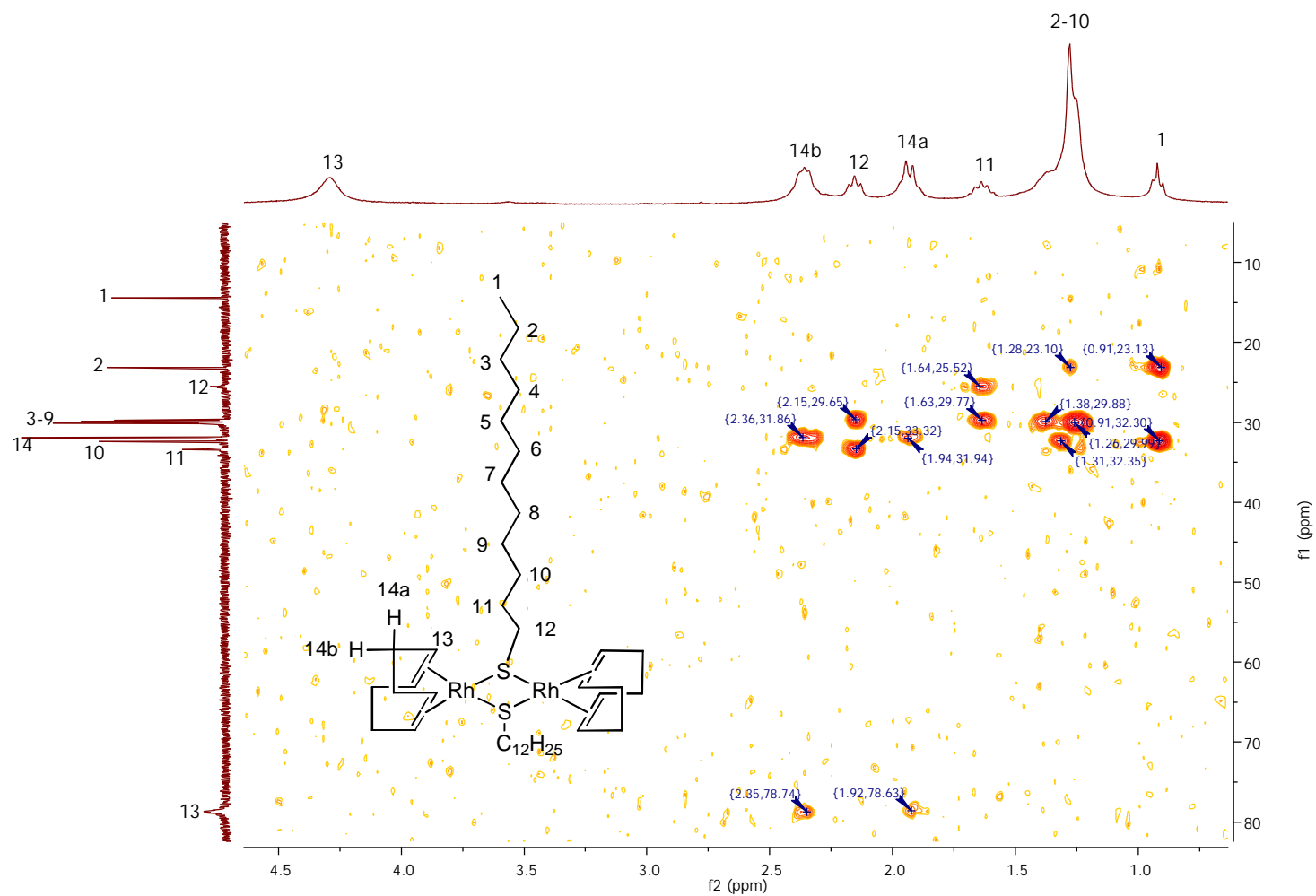
Espectro RMN HSQC (ref. ^{13}C C_6D_6 $\delta = 128.06$ ppm y ^1H C_6D_6 $\delta = 7.16$ ppm) de (II)



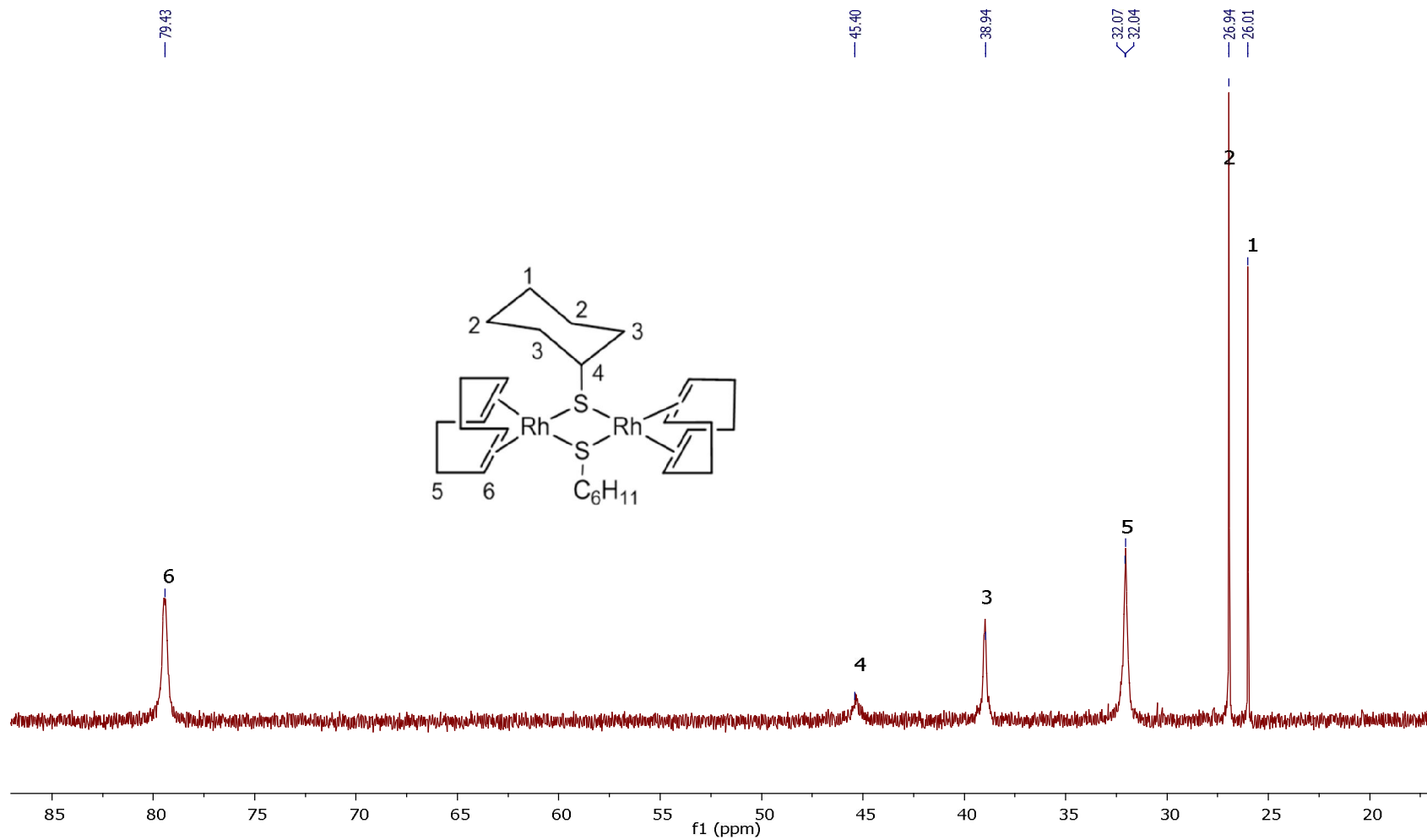
Espectro de RMN ^{13}C 100.5 MHz (ref. C_6D_6 $\delta = 128.06$ ppm) de (I)



Espectro RMN HMBC (ref. ^{13}C C_6D_6 $\delta = 128.06$ ppm y ^1H C_6D_6 $\delta = 7.16$ ppm) de (I)

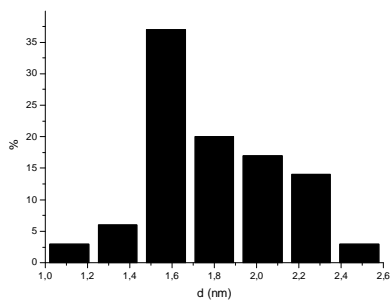
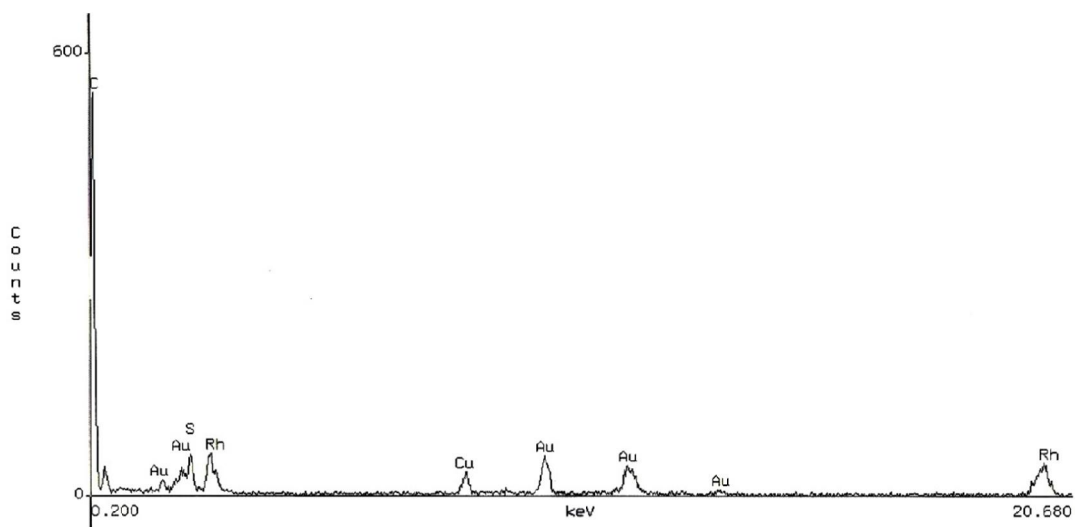
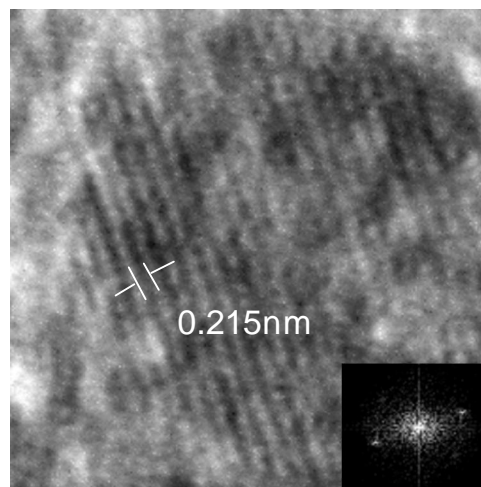
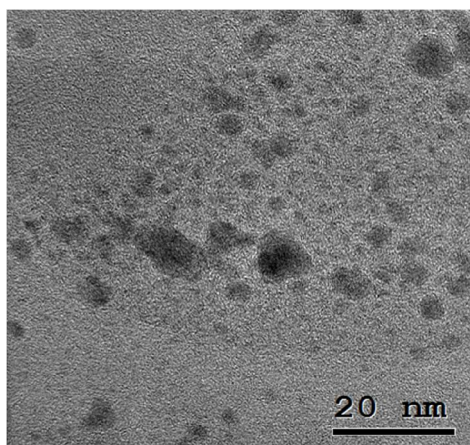


Espectro de RMN ^{13}C 100.5 MHz (ref. C_6D_6 $\delta = 128.06$ ppm) de (II)

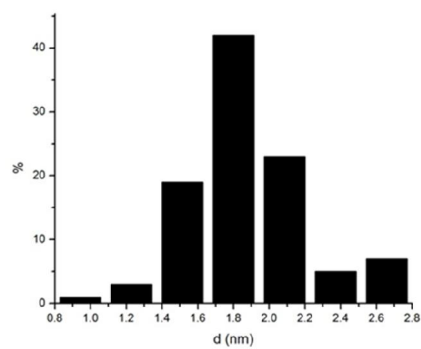
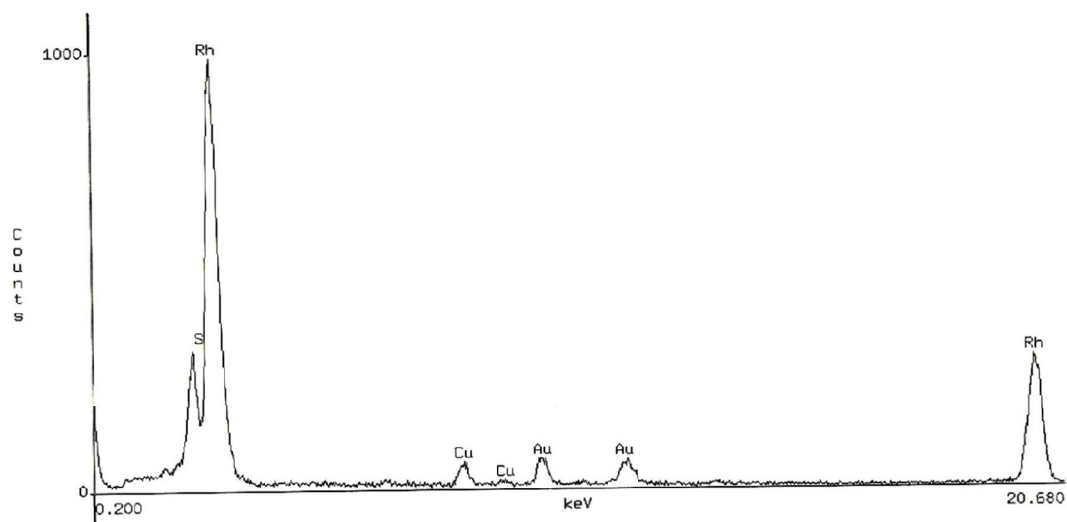
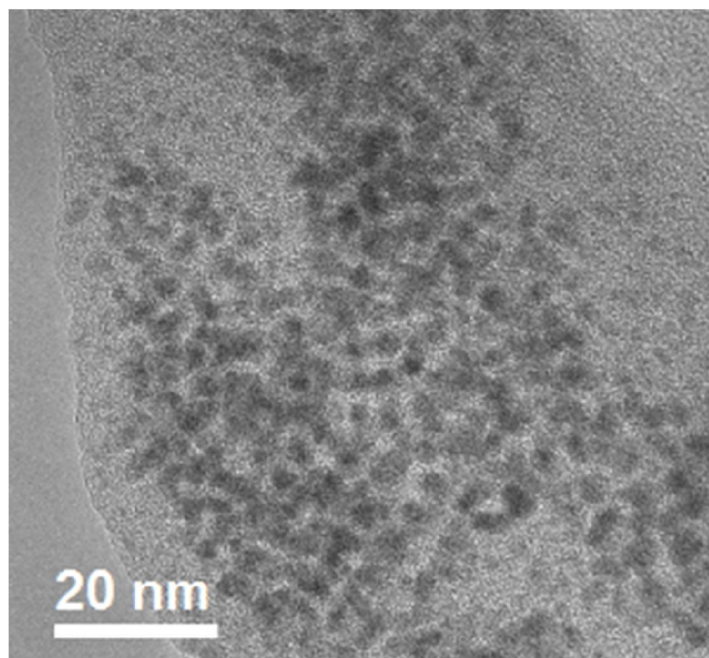


NPsRh. Micrografías, EDX y distribución

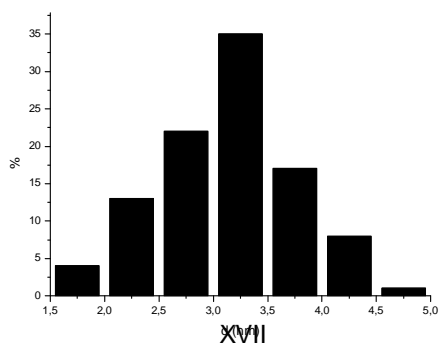
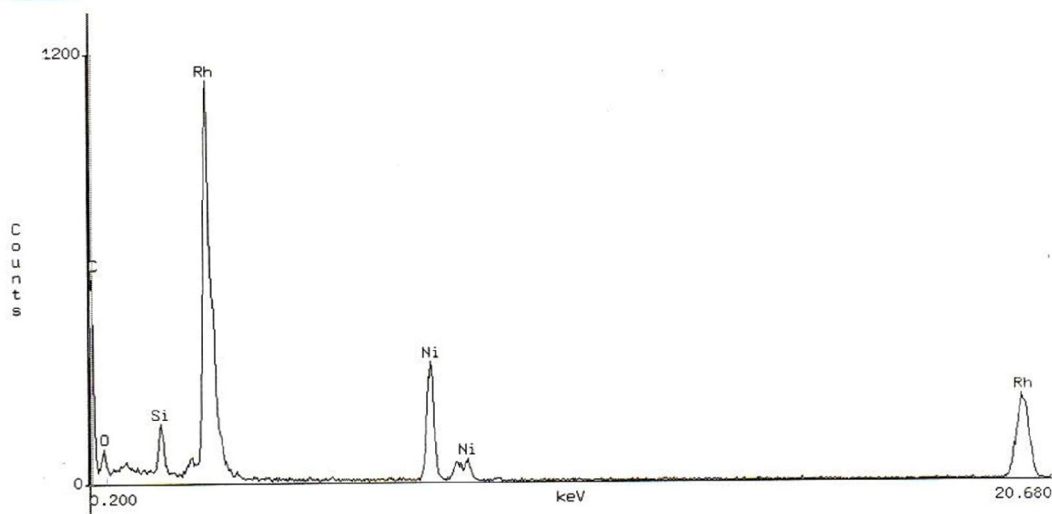
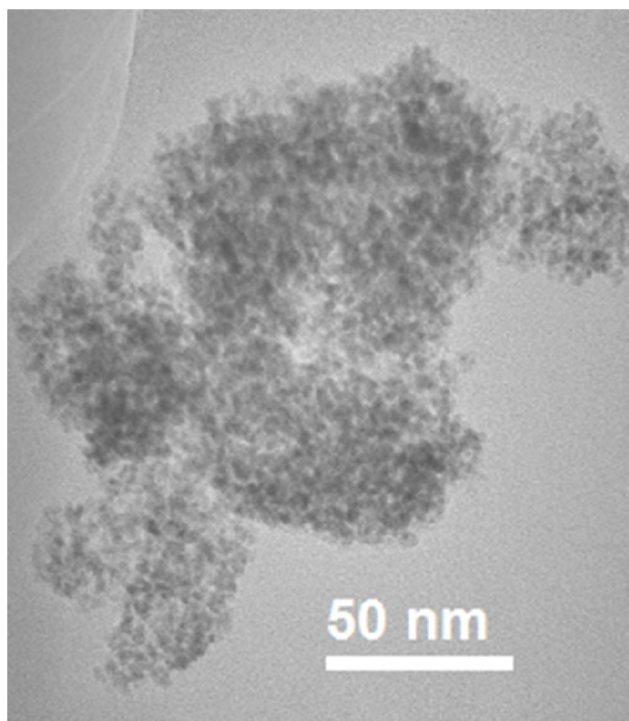
NPsRh/SC₁₂H₂₅
d= 1.77±0.41 nm



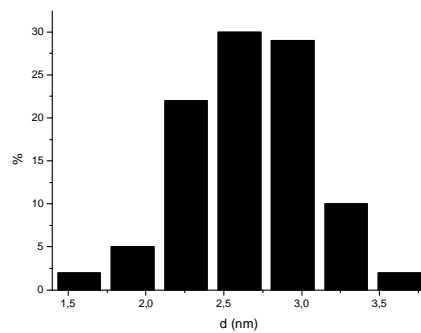
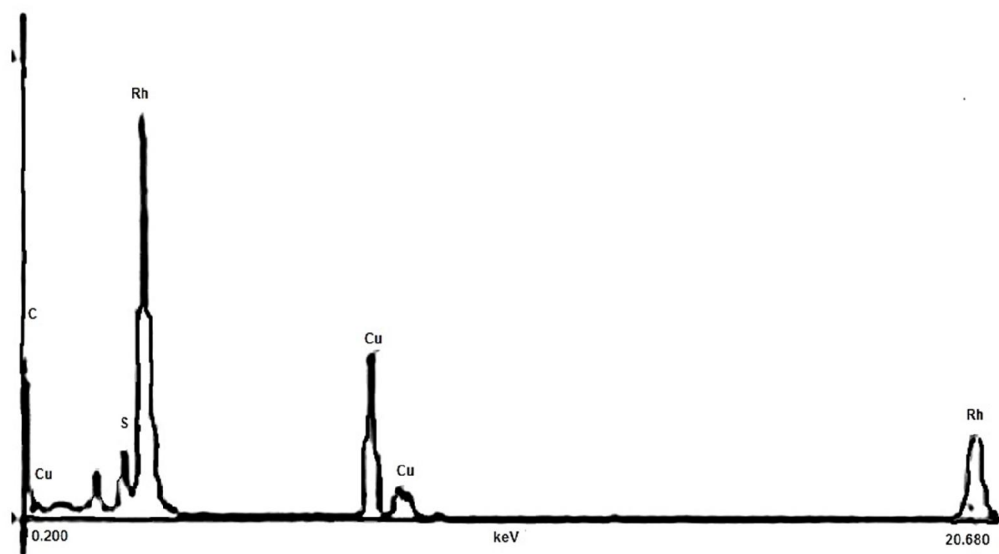
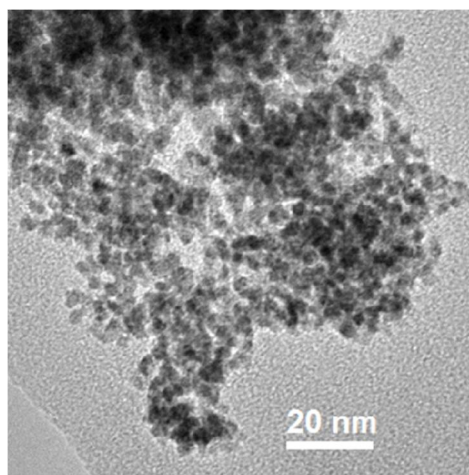
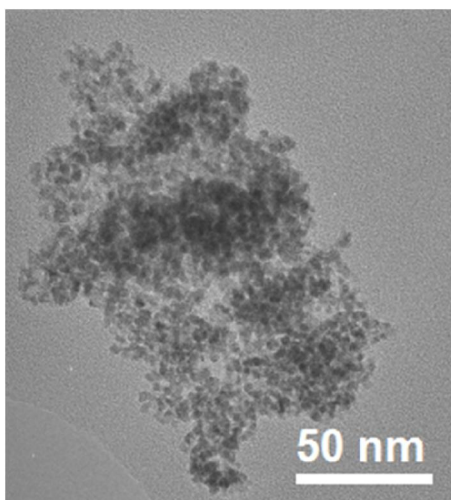
NPsRh/SC₆H₁₁
d = 1.88 ± 0.31 nm



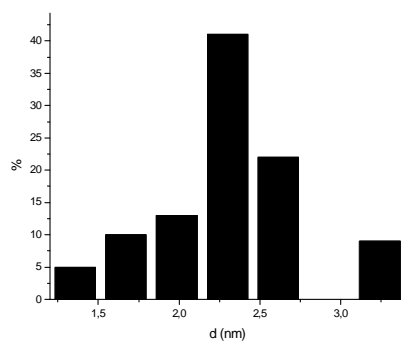
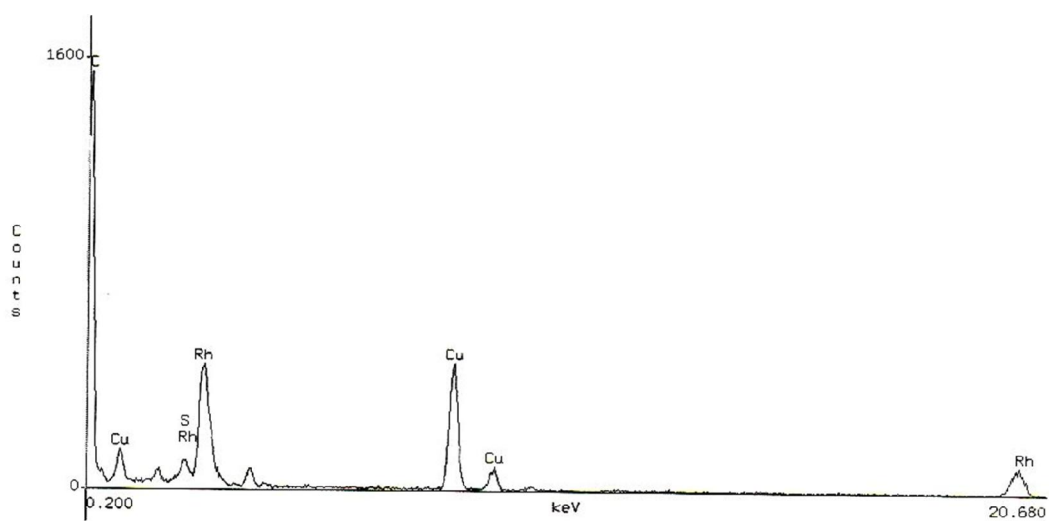
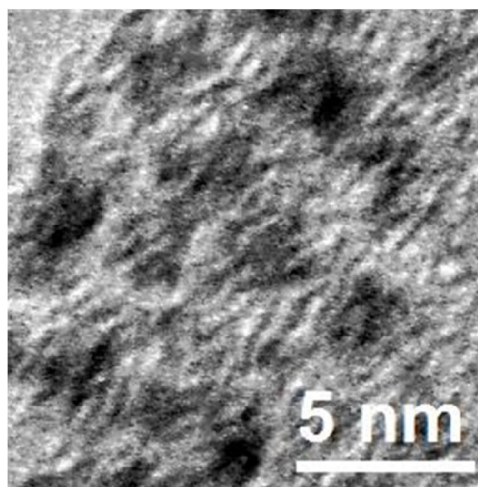
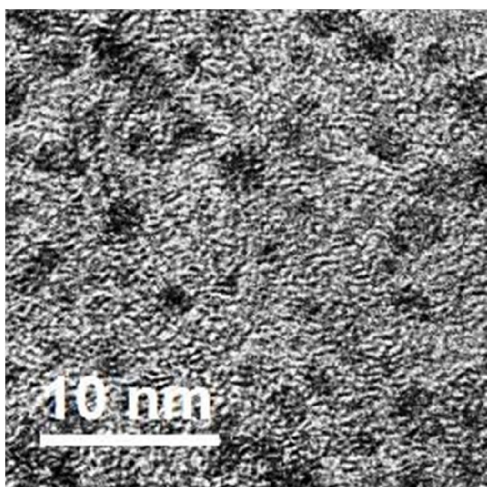
NPsRh/sin tiol
 $d = 3.1 \pm 0.6$ nm



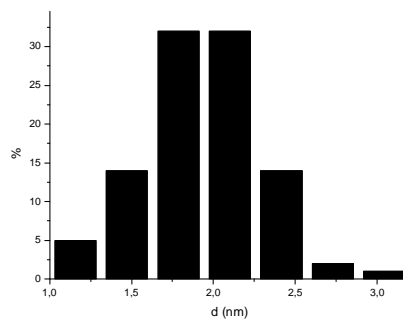
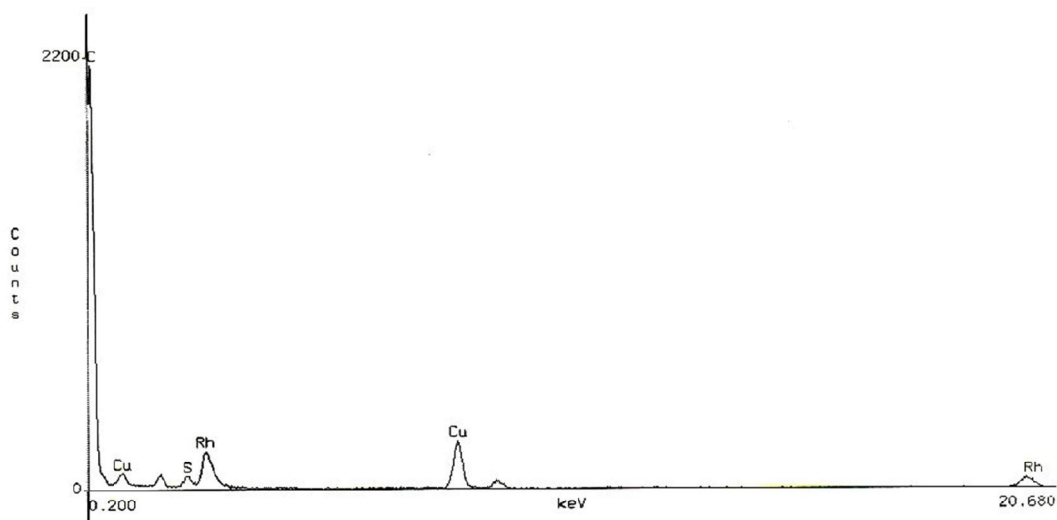
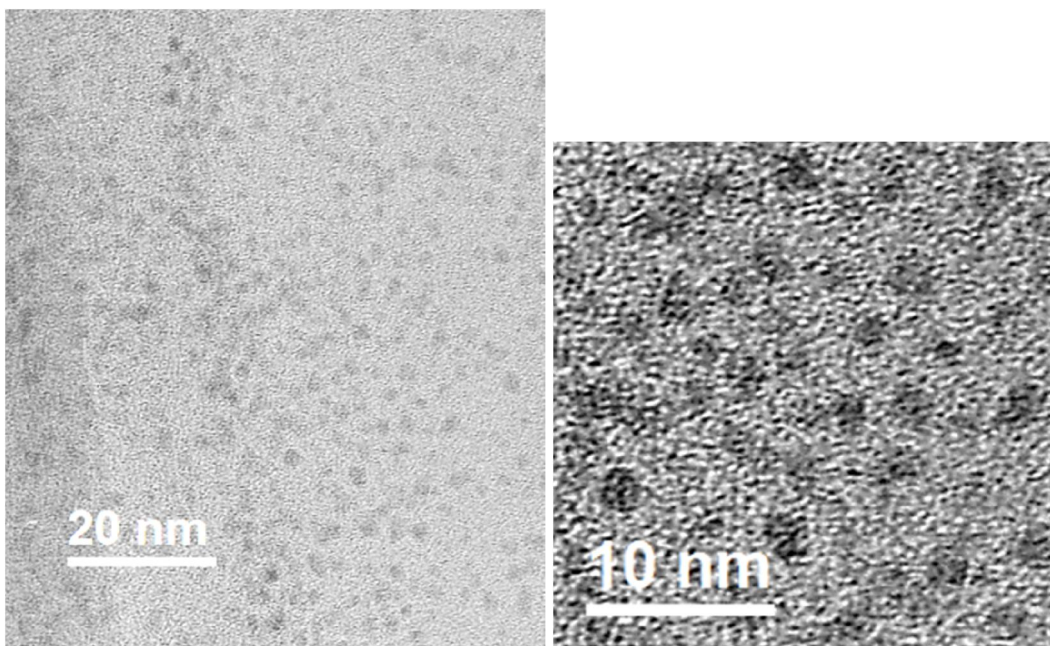
NPsRh/0.1 SC₁₂H₂₅
d = 2.55 ± 0.59 nm



NPsRh/0.2 SC₁₂H₂₅
d = 2.35 ± 0.37 nm

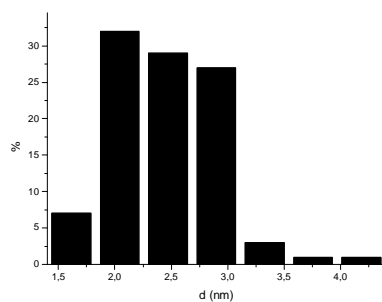
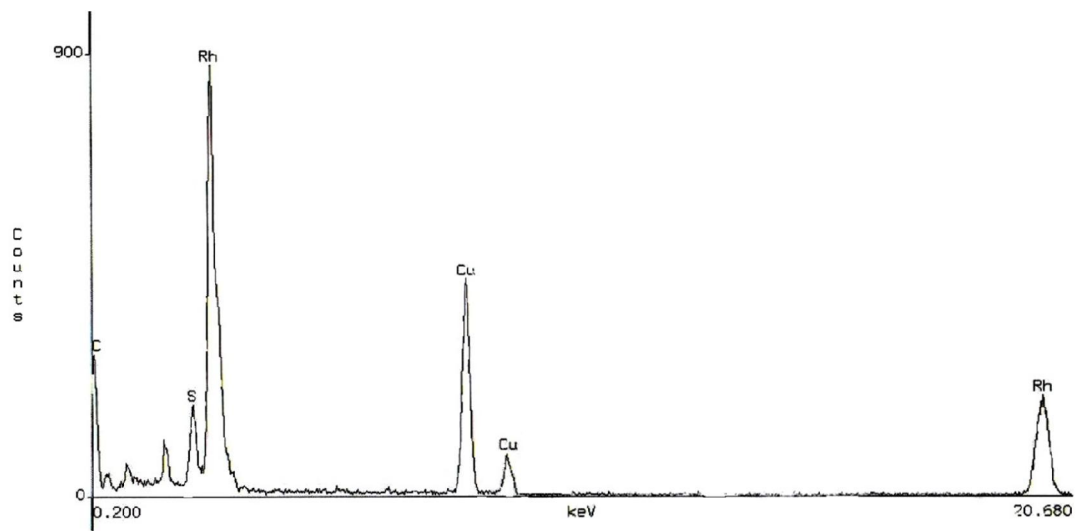
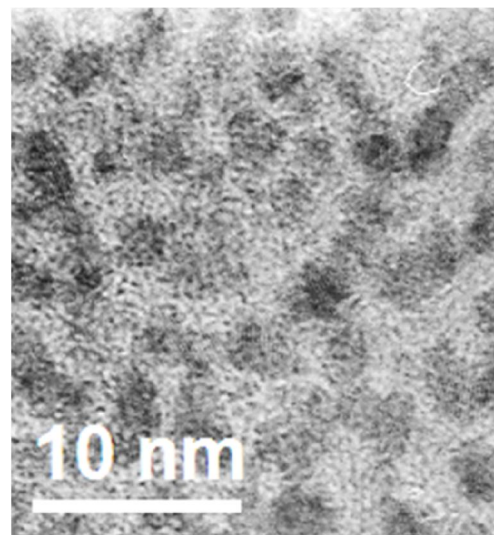
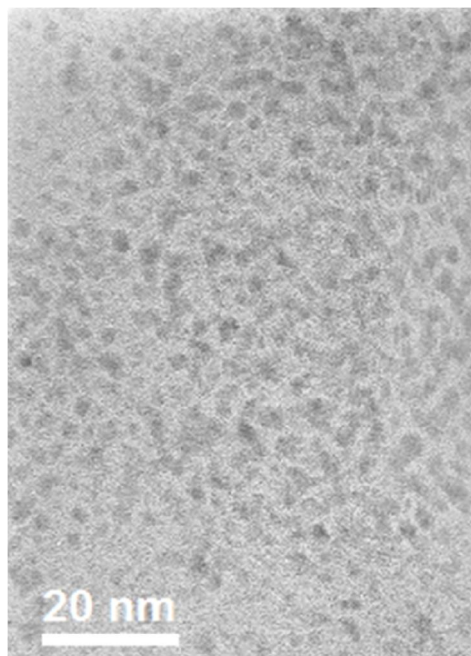


NPsRh/0.4 SC₁₂H₂₅
d= 1.94±0.35 nm

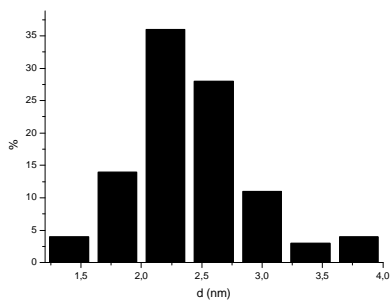
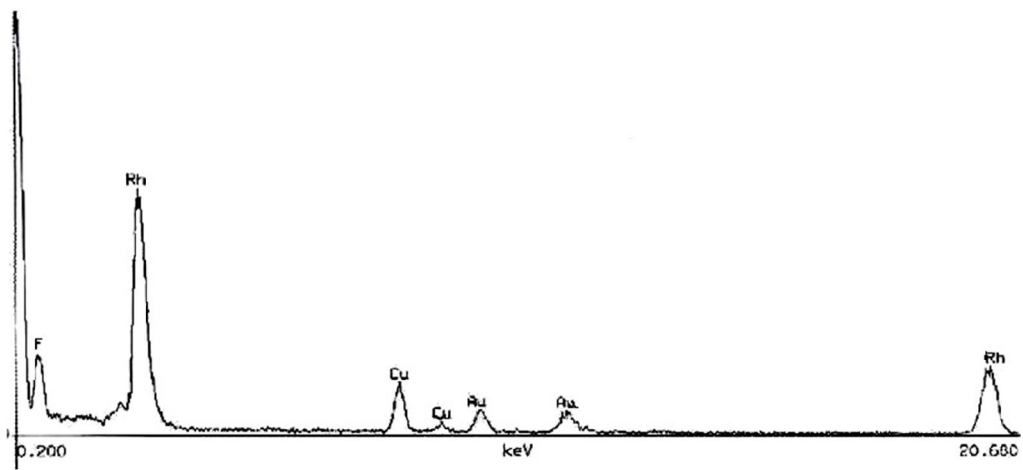
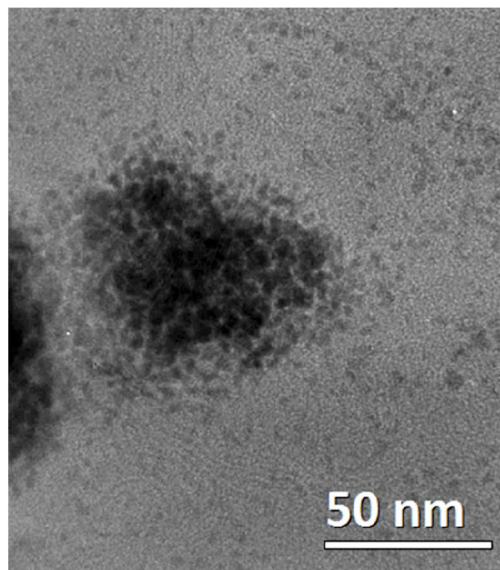
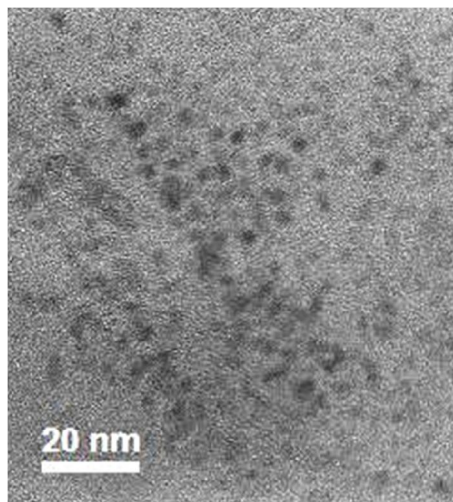


XX

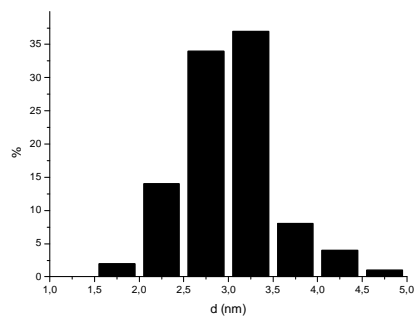
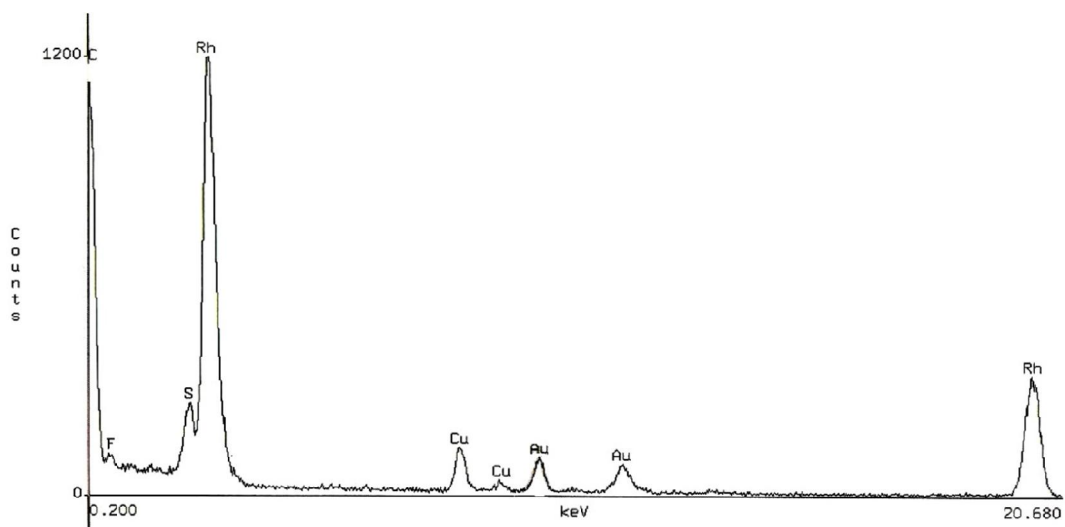
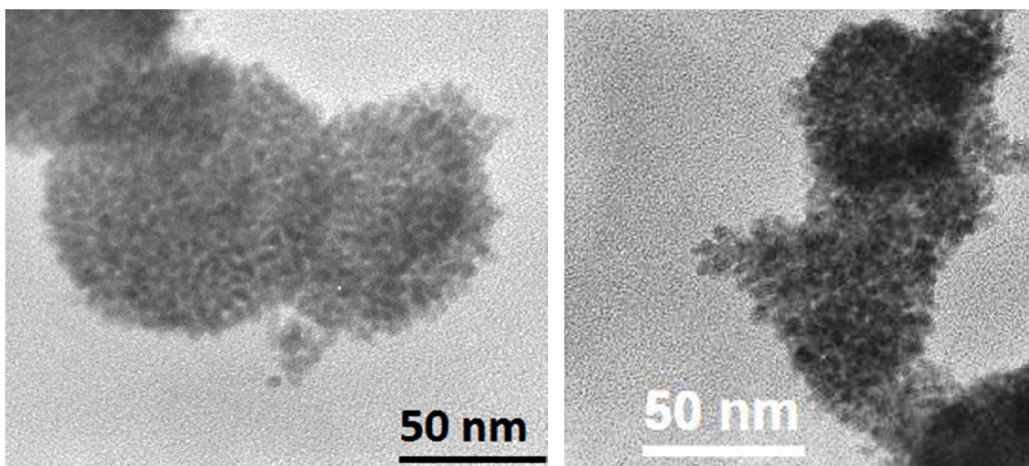
NPsRh/0.1 SC₆H₁₁.
d = 2.46 ± 0.47 nm



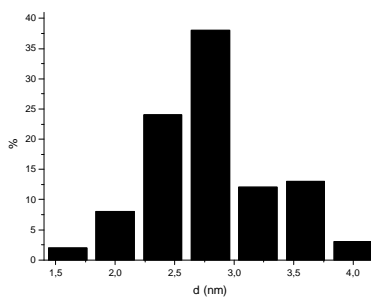
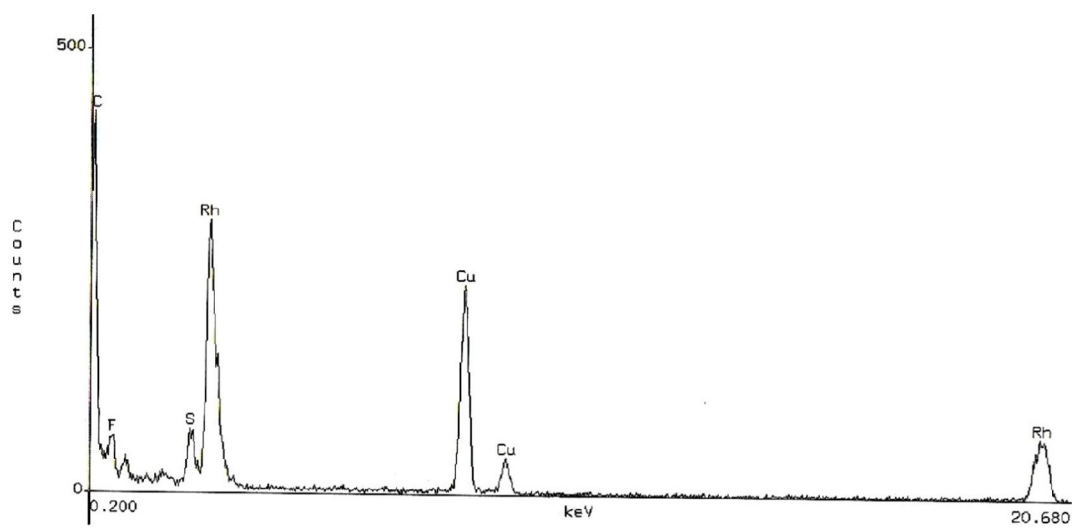
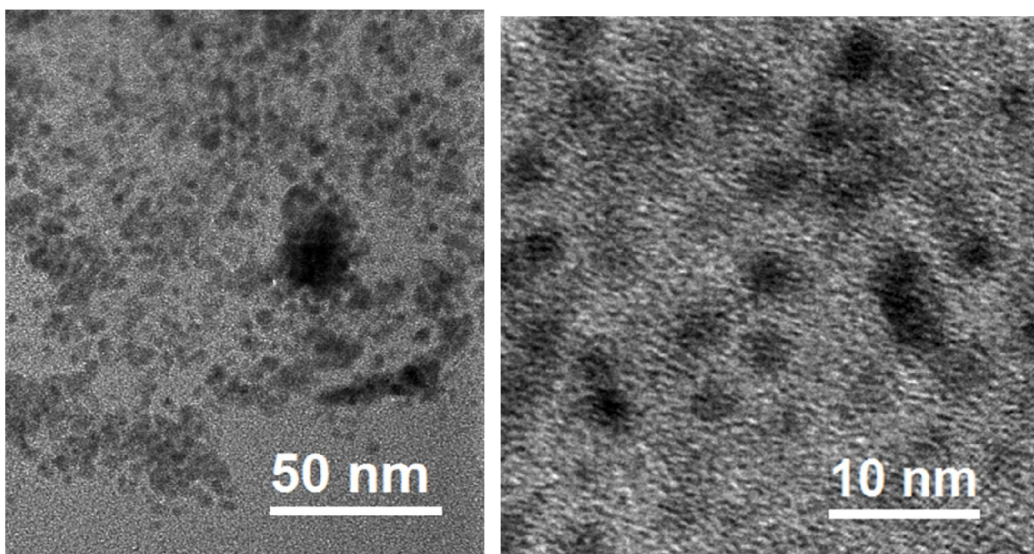
NPsRh/L
 $d = 2.42 \pm 0.48$ nm



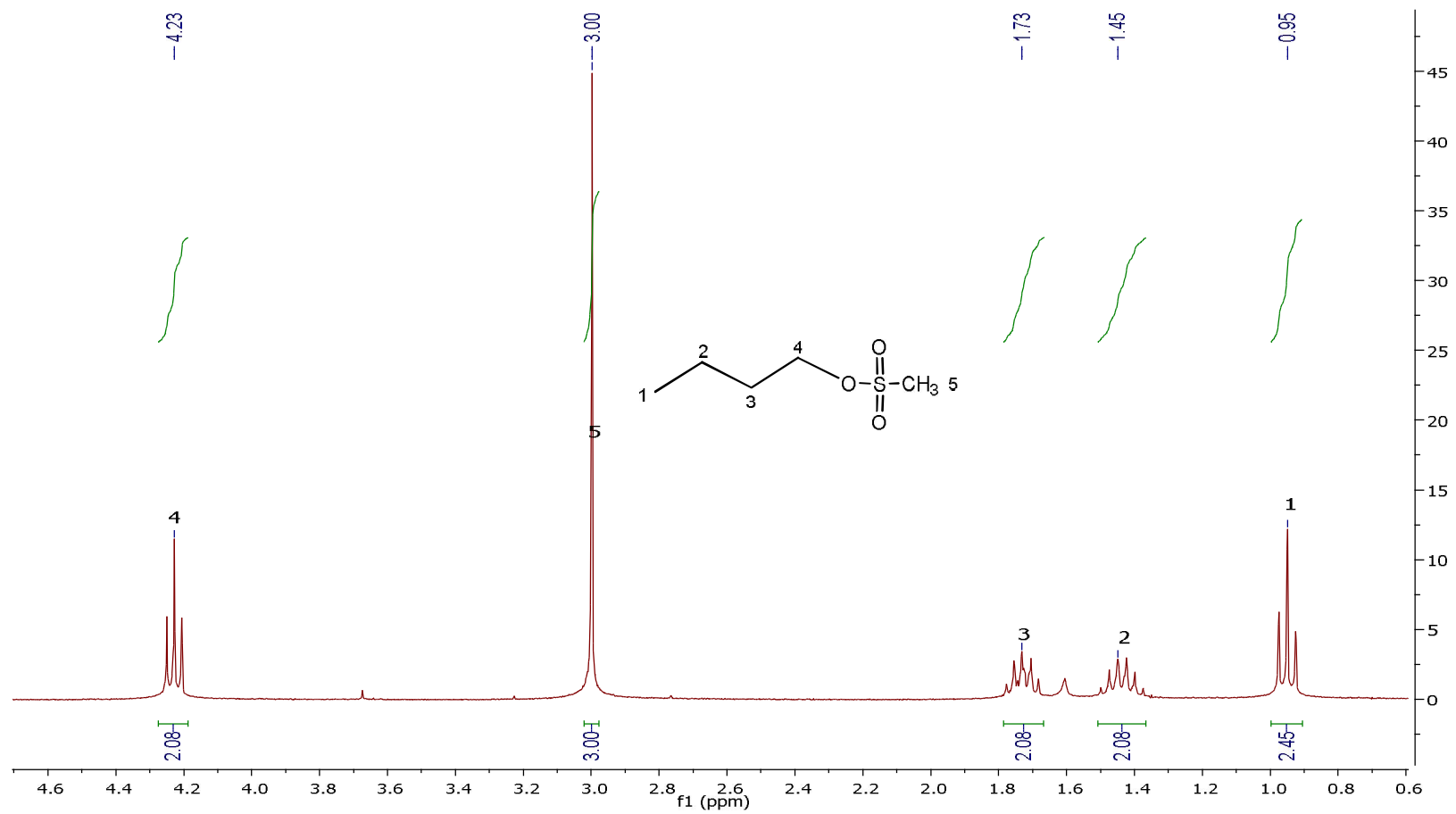
NPsRh/LI/0.1 SC₁₂H₂₅
d = 2.97 ± 0.4 nm



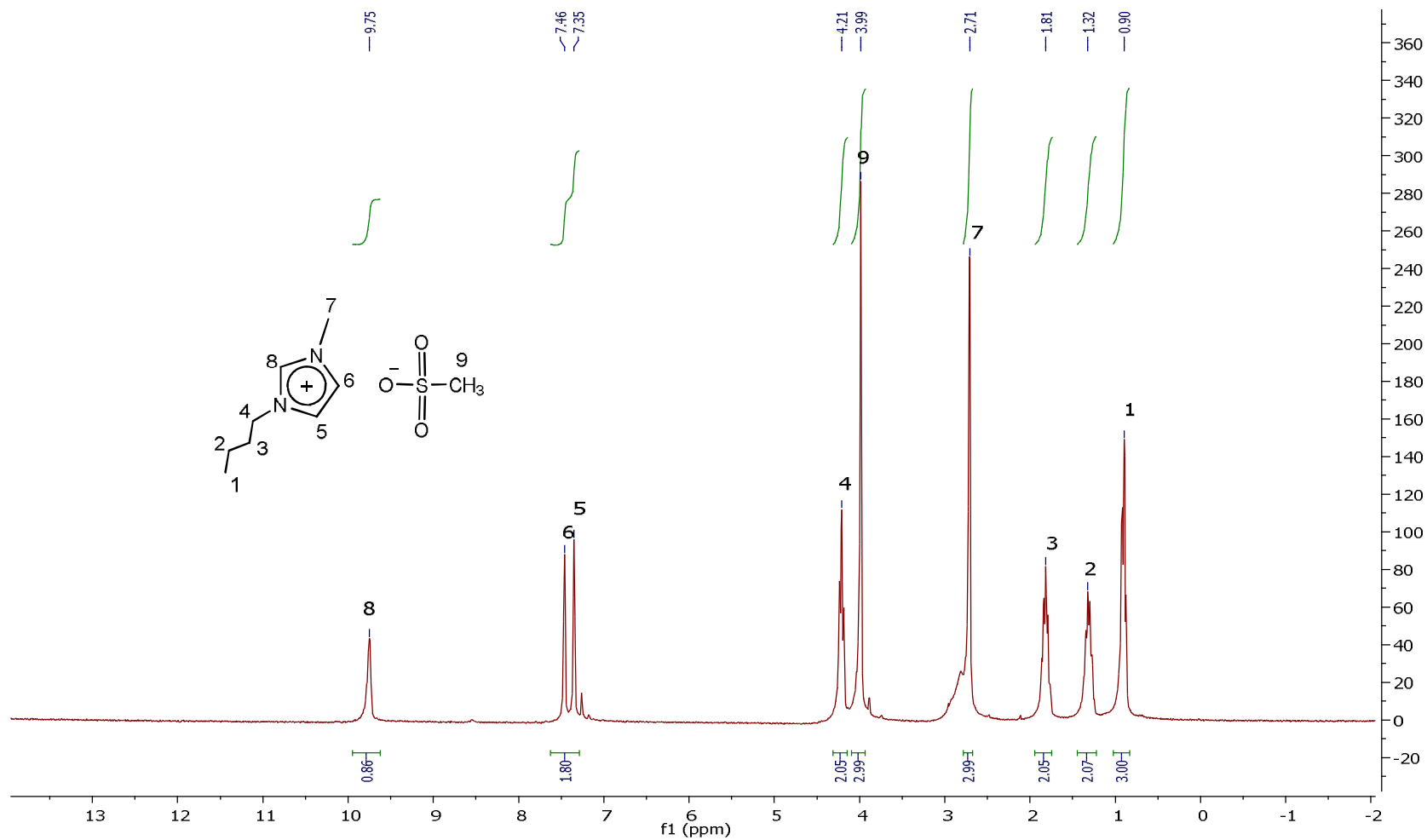
NPsRh/LI/0.1 SC₆H₁₁
d = 2.82 ± 0.5 nm



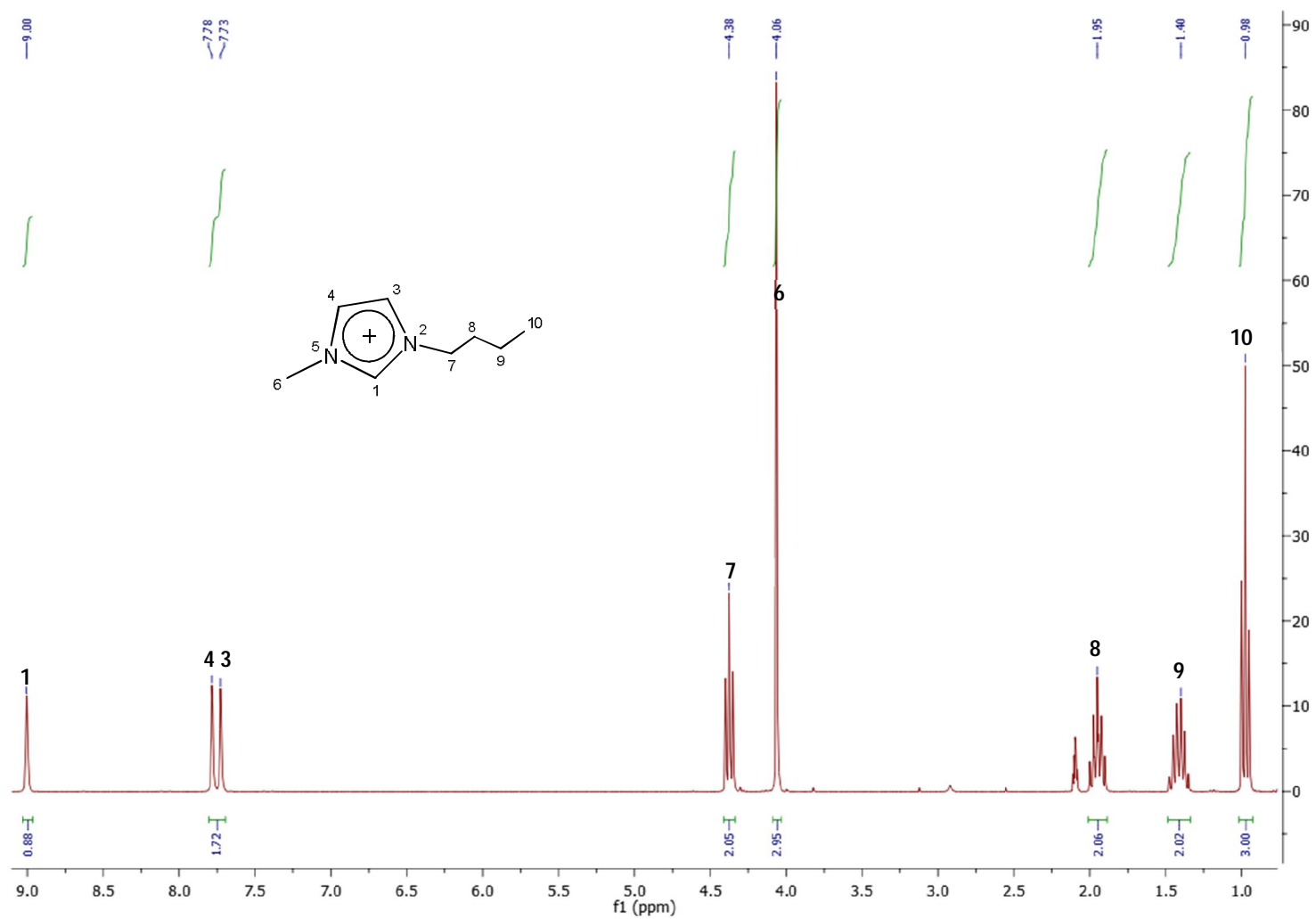
RMN ^1H de metansulfonato de butilo intermediario 1. (referencia CDCl_3 $\delta = 7.26$ ppm)



RMN ^1H de metansulfonato de 1-butil-3-metilimidazol. Intermediario 2. (referencia CDCl_3 $\delta = 7.26$ ppm)



RMN ^1H de LI [BMIM][BF $_4$] (referencia $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ $\delta = 2.05$ ppm)



XXVII