



Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química

Nanopartículas de paladio como catalizadores de la
reacción de Heck en diferentes condiciones de
reducción

Tesis

Que para obtener el título de
Química

Presenta
Tania González García



México, D.F.

2015



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.



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: Dr. Juventino José García Alejandre

Vocal: Dr. Jorge Morgado Moreno

Secretario: Dra. María del Rocío Redón de la Fuente

1er. Suplente: Dr. David Morales Morales

2° Suplente: Dra. Itzel Guerrero Ríos

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Materiales y Nanotecnología, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), UNAM.

Dra. María del Rocío Redón de la Fuente

Asesor del tema.

Tania González García

Sustentante.

Índice

Abreviaturas y simbología	4
Capítulo 1	6
Introducción	6
Capítulo 2	9
Antecedentes	9
2.1. Nanopartículas metálicas.....	9
2.1.1 Síntesis de nanopartículas	10
2.2. Catálisis	11
2.2.1 Catálisis con nanopartículas.....	13
2.3. Reacciones de acoplamiento C-C	14
2.4. Reacción de Heck.....	16
Capítulo 3	20
Objetivos	20
3.1. Objetivo General.....	20
3.2. Objetivos Particulares	20
Capítulo 4	21
Hipótesis	21
Capítulo 5	22
Parte Experimental.....	22
5.1. Reactivos	22
5.2. Instrumentos	22
5.3. Síntesis del precursor metálico $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{73}$	24
5.4. Síntesis de nanopartículas de paladio(0).....	24
5.5. Procedimiento general para las reacciones catalíticas	25
Capítulo 6	26
Resultados y análisis	26
6.1. Dimetilsulfóxido (DMSO).....	29
6.1.1. DMSO-ultrasonido	30
6.1.2. DMSO-ultravioleta	31

6.1.3. DMSO-NaBH ₄	31
6.1.4. DMSO- Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇	32
6.1.5. DMSO sin reductor adicional.....	32
6.2. Dimetilformamida (DMF).....	33
6.2.1. DMF-ultrasonido.....	34
6.2.2. DMF-ultravioleta.....	35
6.2.3. DMF-NaBH ₄	35
6.2.4. DMF- Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇	36
6.2.5. DMF sin reductor adicional.....	36
6.3. Etilenglicol.....	37
6.3.1. Etilenglicol-ultrasonido.....	39
6.3.2. Etilenglicol-ultravioleta.....	40
6.3.3. Etilenglicol-NaBH ₄	40
6.3.4. Etilenglicol- Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇	41
6.3.5. Etilenglicol sin reductor adicional.....	41
6.4. Etanol.....	42
6.4.1. Etanol-Ultrasonido.....	44
6.4.2. Etanol-Ultravioleta.....	44
6.4.3. Etanol-NaBH ₄	44
6.4.4. Etanol- Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇	45
6.4.5. Etanol sin reductor adicional.....	45
6.5. Agua.....	46
6.5.1. H ₂ O-Ultrasonido.....	48
6.5.2. H ₂ O-Ultravioleta.....	49
6.5.3. H ₂ O-NaBH ₄	49
6.5.4. H ₂ O- Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇	49
6.5.5. H ₂ O sin reductor adicional.....	50
6.6. Análisis global de resultados.....	51
6.7. Análisis de nanopartículas de Pd(0) por HRTEM.....	56
6.7.1. Paladio en EtOH antes de la catálisis.....	56
6.7.2. Paladio en EtOH después de la catálisis.....	59

6.7.3. Paladio en agua antes de la catálisis	61
6.7.4. Paladio en H ₂ O después de la catálisis	64
Capítulo 7	68
Conclusiones	68
Referencias	70
Anexo	78

Abreviaturas y simbología

C-C	Enlace sigma entre dos carbonos
C-X	Enlace sigma entre carbono y un halógeno
Pd-C _{Ar}	Enlace sigma entre Pd(0) y el carbono de un arilo
Ar	Arilo
L	Ligante
σ -	Enlace sigma
Pd(OAc) ₂	Acetato de paladio
TBAB	Bromuro de tetra-n-butilamonio
Cit	Citrato de sodio
°C	Grados Celsius
μ L	Microlitro
μ m	Micrómetro
Å	Amstrong
Cat	Catalizador
GC	Cromatografía de gases
FID	Detector de ionización de flama
UV-vis	Ultravioleta – visible
US	Ultrasonido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
dm	Diámetro promedio
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
Et	Etilo

EtOH	Etanol
g	gramo
h	Horas
Hz	Hertz
L	Litro
M	Molar (mol/L)
mg	Miligramo
min	Minutos
psi	Libra por pulgada cuadrada
kPa	Kilo pascales
N	Número de partículas contadas
nm	Nanómetro
NPs	Nanopartículas
kV	kilo voltios

Capítulo 1

Introducción

Durante las últimas décadas, las reacciones de acoplamiento catalizadas por compuestos metálicos han atraído el interés de la comunidad científica y de la industria, ya que el uso de estos catalizadores metálicos ha permitido ampliar el panorama de la síntesis orgánica mediante el uso de intermediarios organometálicos, siendo el paladio uno de los metales más versátiles que se ha utilizado en catálisis ya que reacciones que difícilmente son catalizadas con otros metales de transición, como la hidrogenación de hidrocarburos poliinsaturados¹ y reacciones de acoplamiento C-C emplean Pd(0) como catalizador²⁻⁵.

La reacción de Misoroki-Heck ha sido una de las reacciones de acoplamiento cruzado más estudiadas, consiste en la formación de un enlace C-C entre un haloareno y una olefina, esta reacción usualmente procede a altas temperaturas (120-200 °C). Se ha propuesto que bajo estas condiciones, el precursor de Pd(II) utilizado se reduce a Pd(0) formando nanopartículas de Pd(0), subsecuentemente ocurre la adición oxidativa del halogenuro de arilo sobre la superficie de las nanopartículas². Existen otras reacciones de acoplamiento que también pueden ser catalizadas por nanopartículas de paladio, como las reacciones de Suzuki, Sonogashira, Stille. Negishi, Hiyama, Corriu-Kumada, Ullman, y Tsuji-Trost.²

En la reacción de Misoroki-Heck, los ioduros de arilo son más activos cinéticamente que los bromuros y éstos últimos a su vez son más reactivos que los cloruros, lo cual se encuentra en concordancia con las energías de enlace C-X. Actualmente se buscan sistemas catalíticos capaces de activar enlaces C-Cl, o

bien, encontrar grupos salientes de bajo costo como los cationes diazonio⁶, también es de suma importancia el diseño de catalizadores que puedan ser reciclados sin perder actividad catalítica; y libres de ligantes tóxicos como fosfinas⁷.

Las reacciones de formación de enlaces C-C catalizadas con nanopartículas de paladio han sido ampliamente estudiadas⁷, donde las nanopartículas son generadas a partir de un precursor de Pd como Pd(OAc)₂ ó PdCl₂. Las nanopartículas presentan propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y catalíticas únicas, las cuales dependen del tamaño, forma y estructura cristalina de la nanopartícula. Estas propiedades que son sumamente diferentes a las del bulto, se deben al efecto del tamaño, al campo eléctrico generado y a la gran superficie de las nanopartículas en conjunto⁸.

El principal problema del uso de nanopartículas como catalizadores es la aglomeración y consecuente formación de cúmulos metálicos de gran tamaño, que pierden actividad catalítica e incluso llegan a precipitar. Por lo que es necesaria la presencia de agentes protectores que estabilicen las nanopartículas, el volumen ocupado por estas moléculas protectoras, evita la aproximación entre las nanopartículas a distancias de enlace, evitando así su aglomeración⁷.

Se han empleado agentes protectores de gran volumen como polímeros o dendrímeros, así mismo moléculas con grupos funcionales afines al metal como tioles, sulfuros, aminas y fosfinas, no obstante la principal desventaja de estos agentes protectores o ligantes es su costo y toxicidad⁷. Por esto, es de suma importancia la creación de sistemas catalíticos libres de ligantes en los que no se pierda actividad catalítica por la aglomeración de nanopartículas y contaminen menos el medio con el uso de ligantes tóxicos como fosfinas.

En trabajos previos realizados por nuestro grupo de trabajo⁹, se realizaron pruebas catalíticas para la reacción de Heck a una temperatura de 200 °C durante 18 horas, empleando como catalizador, nanopartículas de paladio sintetizadas en diferentes disolventes (DMSO, DMF, EtOH, Et(OH)₂ y H₂O) con diferentes agentes reductores (NaBH₄, Na₂C₆H₅O₇, US, UV) y sin el uso de un agente reductor. Sin

embargo no fue posible apreciar una diferencia significativa del rendimiento obtenido entre los diferentes agentes de reducción y disolventes empleados para la síntesis de nanopartículas, a causa de la generación *in situ* de nanopartículas bajo estas condiciones de reacción (200 °C, 18 h).

En el presente trabajo se presenta el estudio de la actividad catalítica de nanopartículas de paladio obtenidas a partir de distintos métodos de reducción en diferentes disolventes, utilizando condiciones mínimas de temperatura y tiempo de reacción, con el objetivo de evitar la generación *in situ* de nanopartículas, además, sin el uso de agentes estabilizantes; aprovechando las características del disolvente para evitar la formación de cúmulos metálicos.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas son cúmulos de átomos de metales de transición cuya dimensión es menor a 100 nanómetros. Las nanopartículas de menor tamaño poseen una relación superficie-volumen mayor (figura 1), por ejemplo, en una nanopartícula con un diámetro de 10 nm, el 10 % de los átomos se encuentran en la superficie, mientras que en una con diámetro de 1 nm el 100 % de los átomos están en la superficie¹⁰. Por esto, el uso de nanopartículas metálicas de menor diámetro en catálisis permite aumentar el número de sitios activos del catalizador¹¹.



Figura 1. Disminución de la relación superficie/volumen en nanopartículas, disminuye de izquierda a derecha. Imagen tomada de *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 19270-19284.

Las nanopartículas han atraído el interés de científicos de diversas áreas además de catálisis, como en óptica y electrónica¹², debido a que éstas exhiben propiedades físicas distintas de las que se observan en el sólido de tamaño macroscópico con la misma composición química.

Las propiedades termodinámicas, ópticas y electrónicas que presentan las nanopartículas metálicas, se deben al cambio en la estructura de bandas de los estados energéticos¹⁰, al confinamiento de electrones¹³ y a la resonancia de plasmones por la interacción de la superficie de la nanopartícula con la luz¹⁴. Estos fenómenos están relacionados directamente con la forma y el tamaño de las nanopartículas. Por lo que es importante el diseño de métodos de obtención de nanopartículas en los que se pueda controlar la forma y tamaño de éstas.

2.1.1 Síntesis de nanopartículas

Existen múltiples maneras de generar nanopartículas metálicas, se pueden obtener a partir de un sólido macroscópico (Top-down) o a partir de una especie molecular (Botton-up). Usualmente en los métodos donde se parte de especies moleculares, se tiene mayor control sobre la forma y tamaño de las nanopartículas obtenidas que en los métodos donde se utiliza un precursor metálico macroscópico¹².

Algunos ejemplos de la síntesis de nanopartículas a partir de sólidos macroscópicos son la ablación laser¹⁵ o condensación de vapor al vacío¹⁶, la cual consiste en evaporar un metal sólido y condensarlo para formar cúmulos nanométricos que se depositan en un soporte sólido.

El método de obtención de nanopartículas a partir de especies moleculares más utilizado es la reducción química de una sal del metal de transición¹⁷⁻²⁰, existe una gran cantidad de métodos de reducción químicos y físicos reportados en la literatura, por ejemplo, se han empleado sales reductoras como NaBH₄ o compuestos con uno o más grupos carboxilato²¹, la reducción por descomposición termoquímica^{22,23}, fotoquímica²⁴⁻²⁷, sonoquímica^{28,29} o radioquímica^{30,26}; también la reducción con H₂²⁶, reducción asistida con microondas³¹ y reducción

electroquímica de una especie metálica de mayor estado de oxidación³². Sin embargo, el principal problema de la obtención de nanopartículas en dispersión es que éstas tienden a aglomerarse.

Por lo que es muy importante tener control en el proceso de síntesis de nanopartículas, para obtenerlas con las características de forma y tamaño deseadas, así como para evitar su aglomeración. Esto se logra eligiendo métodos de reducción lenta o bien con el uso de un agente estabilizador.

Se han utilizado una gran cantidad de estabilizadores de nanopartículas, los cuales pueden clasificarse en dos categorías: los que proporcionan estabilización electrostática y los que estabilizan por efecto estérico. Algunos comúnmente utilizados son polímeros como poli(vinilpirrolidona)³³⁻³⁶; dendrímeros³⁷⁻⁴¹; líquidos iónicos⁴²⁻⁴⁵; moléculas de gran tamaño con grupos funcionales afines por el metal como son tioles⁴⁶⁻⁴⁸, aminas^{8,49,50} y fosfinas^{51,52}; compuestos fluorados^{53,54} y surfactantes iónicos como dodecil sulfato de sodio, cloruro de lauril trimetilamonio, monosterato de polyetilenglicol y TBAB⁵⁵⁻⁵⁷. Los surfactantes iónicos protegen a las nanopartículas por ambos mecanismos, estérico y electrostático.

2.2. Catálisis

Catálisis es el fenómeno en el que una sustancia aumenta la velocidad de una determinada reacción química sin consumirse en ella. Para el caso en el que se incrementa la velocidad de reacción esta sustancia se llama catalizador, cuando la velocidad disminuye se habla de un inhibidor de la reacción. La catálisis es fundamental en el desarrollo de la química ya que permite que se lleven a cabo reacciones de cinética lenta con altos rendimientos, además, el catalizador no se consume, con lo cual dicho catalizador genera ciclos catalíticos; esto se refiere a que una misma partícula de catalizador es capaz de intervenir en la síntesis de más de una molécula del mismo producto, también es posible recuperar y reutilizar el catalizador, lo cual es sumamente benéfico tanto económica como ambientalmente⁵⁸.

En cualquier reacción química termodinámicamente favorecida, existe al menos una barrera de potencial que de ser muy grande, la conversión de los reactivos a productos ocurre en un periodo de tiempo muy largo, a veces imperceptible a la vista del ser humano. Un catalizador sirve para conducir la reacción por una trayectoria de potencial cuyas barreras energéticas son más pequeñas que las propias de la reacción sin catalizador, dicha trayectoria energética involucra normalmente múltiples estados de transición e intermediarios reactivos con el catalizador (figura 2)⁵⁹.

En la figura 2, se muestran las coordenadas de reacción para una reacción catalizada (2b) y sin catalizar (2a). Es importante hacer notar que los niveles de energía de los reactivos y de los productos son los mismos con y sin catalizador. La diferencia de energía entre el estado de transición y los sustratos se conoce como energía de activación, los sustratos deberán adquirir esta energía para que se pueda llevar a cabo la reacción⁵⁸.

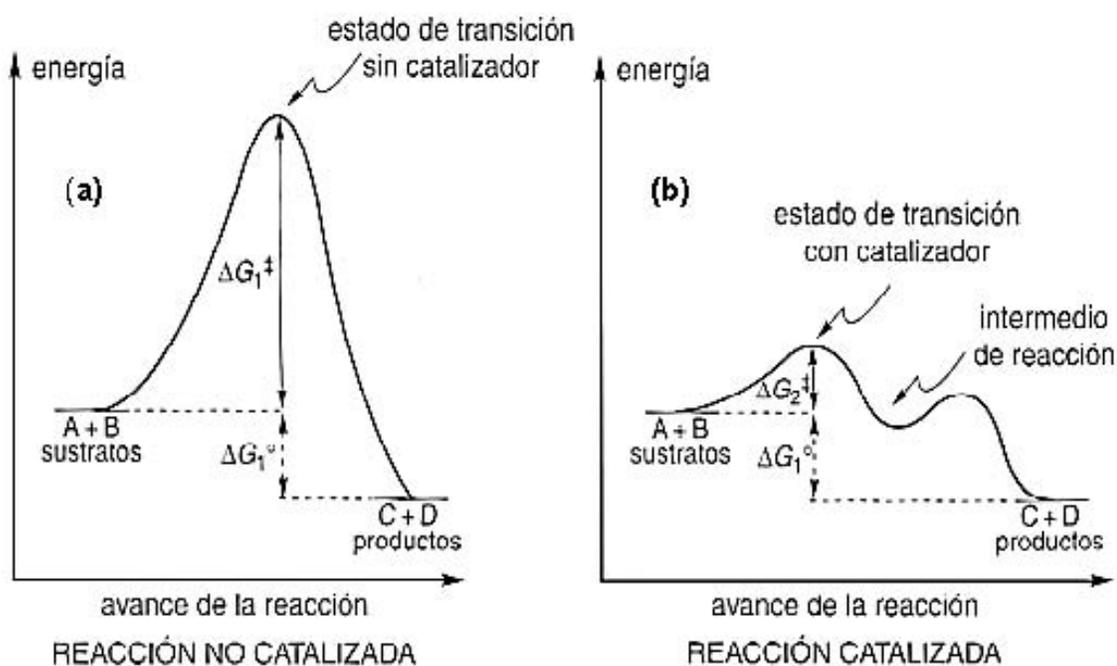


Figura 2. Esquema de energía para una reacción sin catalizador (a), y con catalizador (b).

Los diversos tipos de catálisis se pueden clasificar en catálisis homogénea y heterogénea. En el siguiente cuadro se ilustran las ventajas y desventajas de cada una de ellas.

Catálisis	Ventajas	Desventajas
Homogénea	<ul style="list-style-type: none"> • Más sitios activos • Mejores rendimientos • Alta selectividad • Mejor transferencia de calor • Condiciones de reacción suaves 	<ul style="list-style-type: none"> • Menor duración del catalizador • Difícil separación del catalizador
Heterogénea	<ul style="list-style-type: none"> • Mayor duración del catalizador • Fácil separación del catalizador 	<ul style="list-style-type: none"> • Menos sitios activos • Baja selectividad • Bajos rendimientos • Condiciones de reacción altas

Tabla 1. Ventajas y desventajas de la catálisis homogénea y heterogénea^{58,59}.

2.2.1 Catálisis con nanopartículas

La nanocatálisis ha llamado la atención de investigadores por su eficiencia en muchas reacciones orgánicas, como la hidrogenación de olefinas y reacciones de acoplamiento C-C⁶⁰, en ésta el catalizador se encuentra disperso en forma de pequeños cúmulos metálicos o nanopartículas, lo cual facilita la interacción con los sustratos. Particularmente las nanopartículas son altamente reactivas y como se mencionó antes, poseen propiedades distintas al metal a nivel macro, muchos metales que no son catalíticamente activos a nivel macroscópico resultan serlo en forma de nanopartículas. Sin embargo, las nanopartículas son altamente inestables, por lo que es necesario el uso de agentes estabilizantes que eviten su aglomeración.

2.3. Reacciones de acoplamiento C-C

Desde los años de 1970s, varios investigadores descubrieron las reacciones de acoplamiento entre haluros de arilo o vinilos con varios nucleófilos como alquenos, alquinos y compuestos organometálicos, catalizadas por compuestos de paladio⁶¹. Reacciones como las de Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura, Sonogashira, Stille, Negishi, Hiyama, Corriu-Kumada, Ullman, Buchwald-Hartwig y Tsuji-Trost^{2,3}. De las cuales, las principales se ilustran en la figura 3.

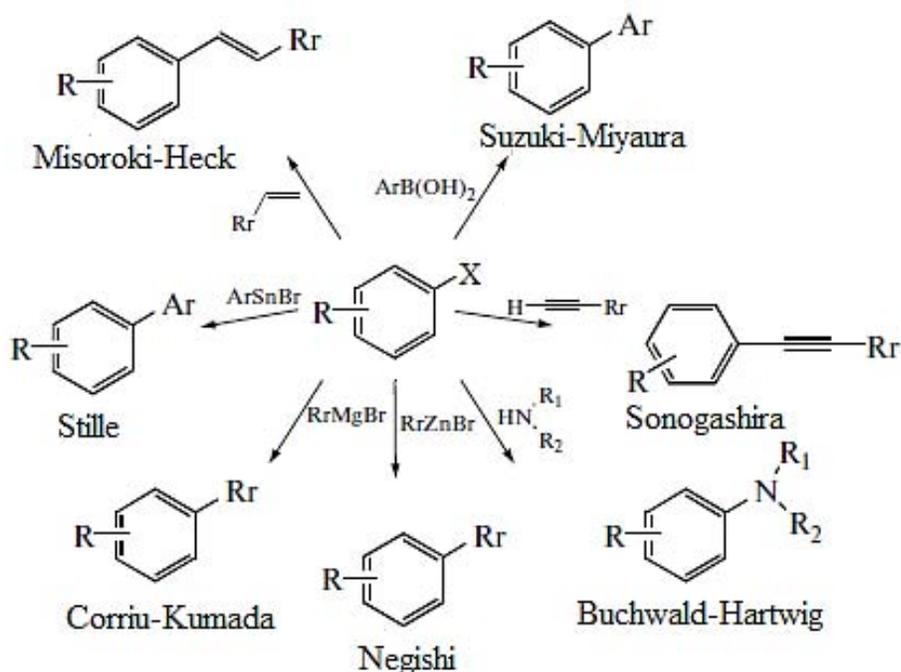


Figura 3. Reacciones de acoplamiento C-C catalizadas con compuestos de paladio. Imagen tomada de *Kinetics and Catalysis* 2012, 53, 714–730⁶¹.

Posteriormente se encontró que este tipo de reacciones se podían aplicar no sólo a haluros de arilo sino también a anhídridos, haluros de acilo y a ésteres de compuestos aromáticos ácidos⁶¹. Sin embargo, en los últimos años las reacciones de Mizoroki-Heck y Suzuki-Miyaura han sido las más estudiadas con cientos de publicaciones al año.

No obstante, a pesar de la gran investigación que se ha desarrollado sobre este tipo de reacciones, no se han podido esclarecer sus mecanismos. La controversia radica en si la especie catalítica se encuentra en la misma fase que los sustratos mediante un proceso catalítico homogéneo o si se lleva a cabo en una interface líquido/sólido, como en la superficie de nanopartículas de catalizador, a través de un mecanismo heterogéneo.

En la figura 4 se ilustran los diferentes mecanismos propuestos para la nanocatálisis de reacciones de acoplamiento C-C, donde la catálisis se pudiera estar llevando a cabo en la superficie de la nanopartícula mediante un proceso catalítico heterogéneo o bien una pequeña cantidad de paladio pudiera solubilizarse y entrar a la fase homogénea mediante la lixiviación de la superficie de la nanopartícula, también se ha propuesto que se lleva a cabo la adición oxidativa del halogenuro de arilo o vinilo sobre la superficie de la nanopartícula y posteriormente la especie oxidada de paladio Pd(ArX) se solubiliza^{61,62}.

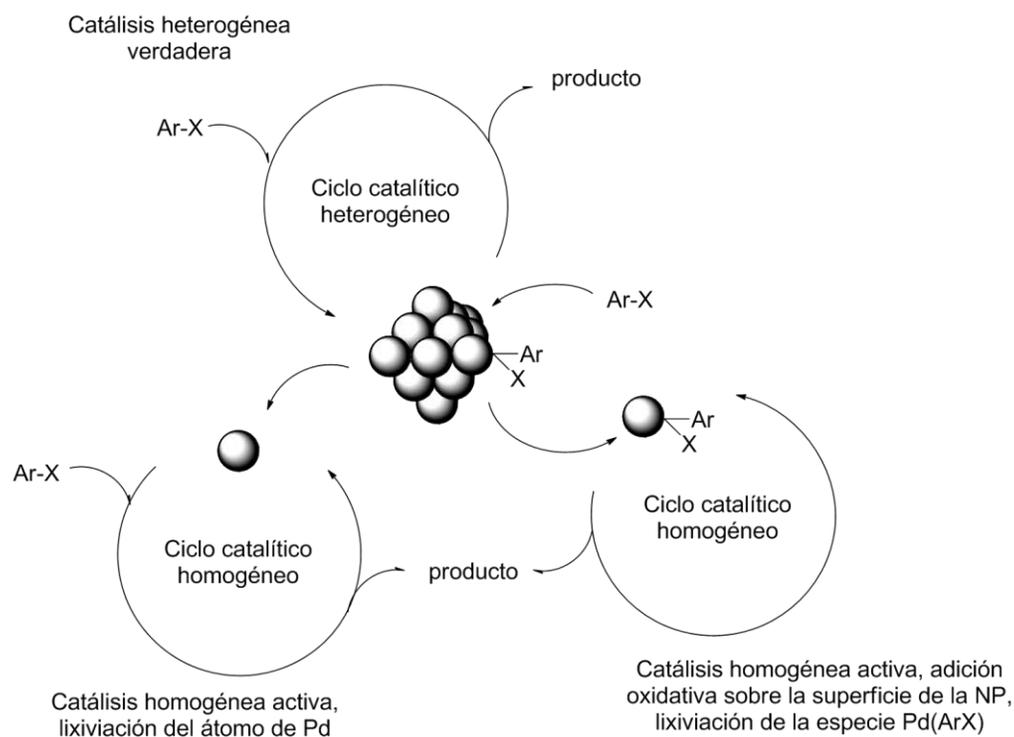


Figura 4. Mecanismos propuestos para las reacciones de acoplamiento C-C por NPs de paladio, imagen tomada de *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4973–4985.⁶².

2.4. Reacción de Heck

La reacción desarrollada a finales de los años 1970s de manera independiente por Richard. F. Heck⁶³ y posteriormente por Tsutomu Mizoroki y colaboradores⁶⁴, consiste en el acoplamiento entre una olefina (nucleófilo) y un electrófilo (generalmente un halogenuro de arilo poco reactivo en reacciones de sustitución nucleófila)⁶⁵ como se ilustra en la figura 5.

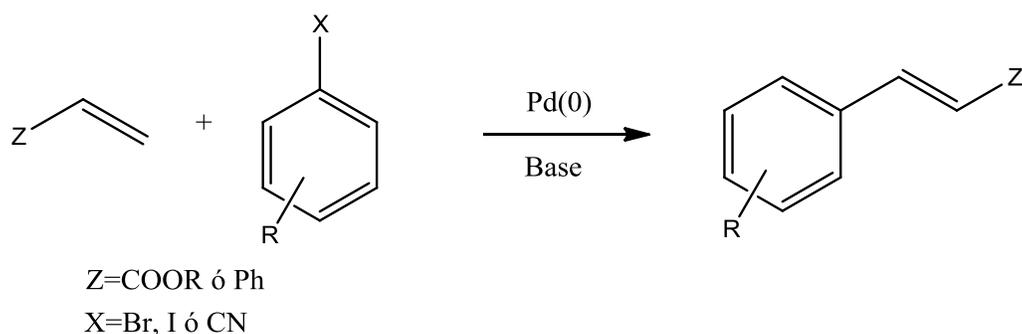


Figura 5. Esquema general de la reacción de Heck, donde Z es un grupo electroattractor y X un halogenuro o un grupo saliente.

La reacción de Misoroki-Heck ha sido de gran interés debido a que tiene innumerables aplicaciones en la industria, como la producción superior a una tonelada por año del herbicida Prosulforon, el bloqueador solar UV-B (2-etilhexil-p-metoxicinamato), el Naproxen, el antiasmático de Merk, Singulair y algunos monómeros para recubrimientos de componentes electrónicos⁶⁶.

En la reacción de Heck, el complejo catalíticamente activo se puede generar a partir de una sal de paladio(II) reducida *in situ*, de complejos de paladio(0) o bien a partir de nanopartículas de paladio(0) estabilizadas. Sin embargo su estructura molecular y la fase en la que se encuentra no se ha esclarecido. Se han propuesto diversos mecanismos donde la especie catalítica puede ser un complejo de paladio neutro $[PdL_n]$, donde el ligante “L” suele ser una fosfina monodentada y “n” depende de la concentración de fosfina en el medio⁶⁷, no obstante se han reportado como especies catalíticamente activas, complejos aniónicos tricoordinados, de fórmula general, $[PdL_2]Cl^-$ ⁶⁸.

Se ha propuesto un mecanismo para la reacción de Heck libre de ligantes por De Vries en el 2006⁶⁹, donde se muestra la participación de las nanopartículas como precursores de la especie catalítica (figura 6).

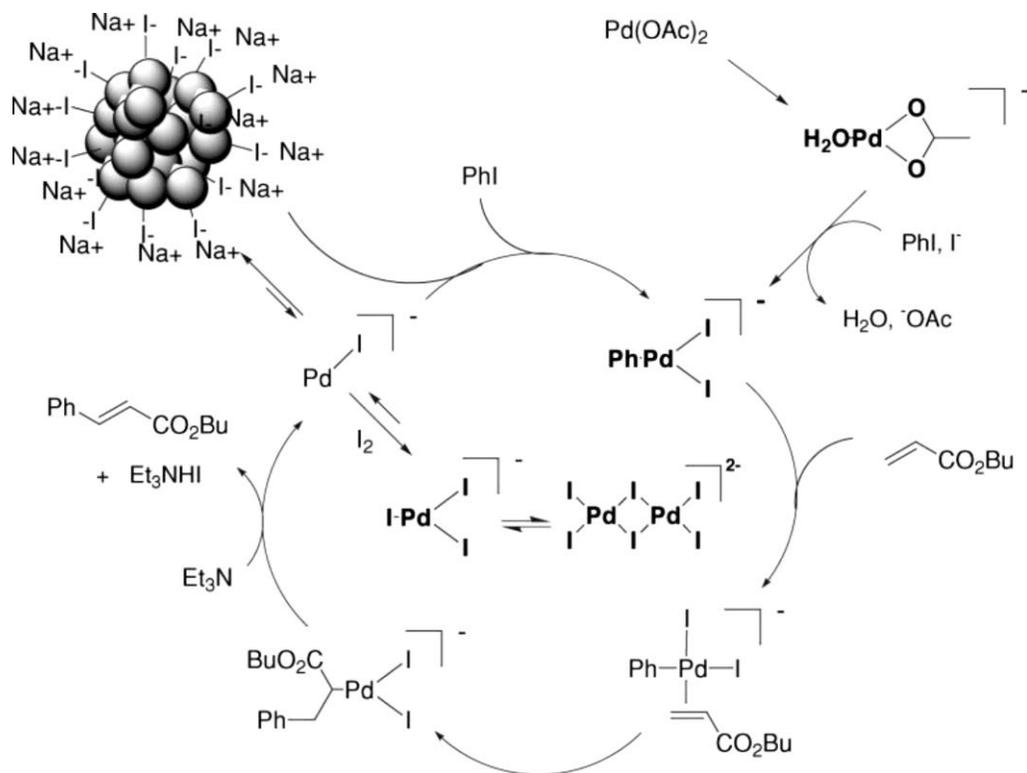


Figura 6. Mecanismo propuesto para la reacción de Heck libre de ligantes⁶⁹. Imagen tomada de *Dalton Trans.* 2006, 421–429.

En un primer paso se lleva a cabo la reducción de Pd(II) a Pd(0), seguido de la adición oxidativa de un ioduro de arilo a la complejo de Pd(0), con lo que se obtiene un complejo el complejo PhPdI_2^- . Posteriormente se coordina la olefina al paladio. Si la olefina coordinada al paladio y el arilo unido al paladio mediante un enlace sigma σ , se encuentran en posición *cis* la olefina puede insertarse en el enlace sigma Pd-C_{Ph} , a través de un mecanismo concertado pasando por un estado de transición de cuatro centros. Finalmente, se lleva a cabo la β -eliminación de un hidruro para recuperar la insaturación y con la ayuda de la base se lleva a cabo la eliminación de HX , lo que deja a la especie aniónica PdI^- , la cual puede seguir tres rutas: reaccionar con I_2 y formar una especie dimérica de PdI_3^- más estable, agregarse y formar nanopartículas o bien iniciar otro ciclo catalítico con la adición oxidativa de otro ioduro de arilo⁶⁹.

Sin embargo, cuando se utilizan bromuros de arilo, la adición oxidativa es más lenta que con el uso de ioduros de arilo, con lo que la adición oxidativa se vuelve el paso determinante de la velocidad de reacción. Lo que conlleva a que exista una mayor cantidad de paladio coloidal y si las nanopartículas alcanzan determinado tamaño, precipitan deteniendo la reacción (figura 7)⁶⁹.

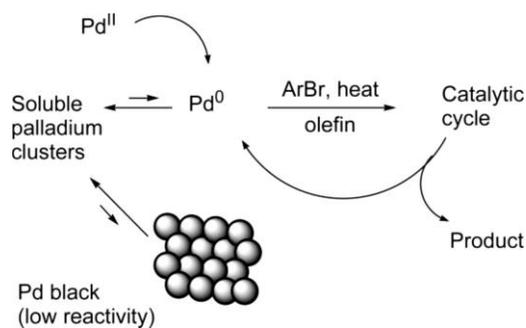


Figura 7. Mecanismo propuesto para la reacción de Heck con bromuros de arilo, libre de ligantes⁶⁹. Imagen tomada de *Dalton Trans.* 2006, 421–429.

Adicionalmente se ha propuesto un mecanismo alternativo para la reacción de Heck que involucra al par redox Pd(II)/Pd(IV) (en lugar de Pd(0)/Pd(II)) que se muestra en la figura 8.

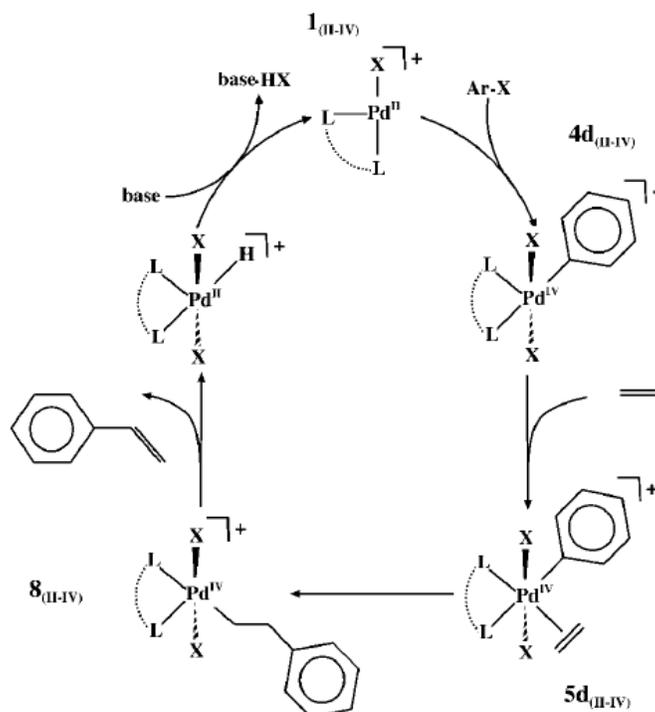


Figura 8. Mecanismo propuesto para la reacción de Heck en dispersión con el par redox Pd(IV)/Pd(II). Imagen tomada de *Chem. Eur. J.*, 7, 1703-1711, 2001.

En este ciclo catalítico se propone un catalizador trisubstituido de Pd(II) “[Pd^{II}L₂]Cl⁺”. Se lleva a cabo la adición oxidativa del halogenuro de arilo y posteriormente la coordinación de la olefina con lo que se obtiene un complejo de paladio(IV) de geometría octaédrica con una configuración d⁶, si el arilo y la olefina se encuentran en posición *cis*, se lleva a cabo la inserción de la olefina en el enlace sigma Pd-C_{Ar} como en el mecanismo clásico. Posteriormente, se lleva a cabo la β-eliminación de un hidruro con lo que se obtiene el producto; finalmente con la ayuda de la base se elimina el ácido HX y, el catalizador es regenerado⁷⁰.

El mecanismo propuesto por nuestro grupo de trabajo⁷¹ de la reacción de Heck en fase heterogénea se muestra en la figura 9. Donde se parte del complejo de paladio [PdCl₂(CH₃CN)₂].

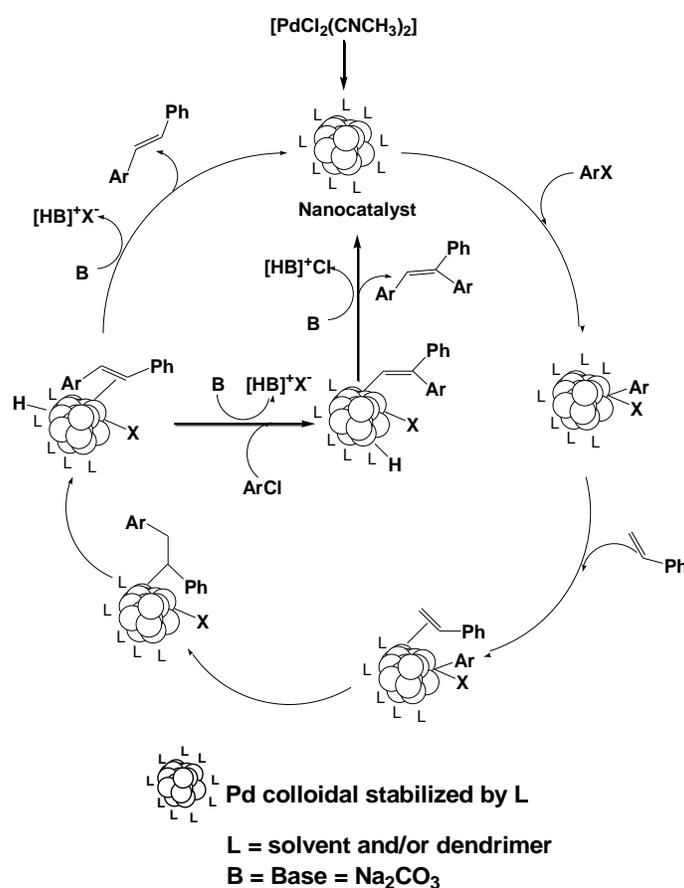


Figura 9. Mecanismo propuesto para la reacción de Heck en fase heterogénea. Imagen tomada de *J. Mol. Catal*, **2009**, 300, 132-141.

Capítulo 3

Objetivos

3.1. Objetivo General

Determinar si existe actividad catalítica, en la reacción de acoplamiento C-C tipo Heck, de las nanopartículas de Pd(0) obtenidas a partir de distintos métodos de reducción en distintos disolventes bajo condiciones de temperatura y tiempo de reacción mínimas.

3.2. Objetivos Particulares

- Encontrar el tiempo mínimo de reacción en la que se aprecie conversión a productos.
- Estudiar el efecto del tamaño y morfología de los cúmulos metálicos, obtenidos con los sistemas de reducción empleados, en la actividad catalítica.

Capítulo 4

Hipótesis

Se sabe que las nanopartículas de Pd(0) de menor tamaño presentan mayor actividad catalítica en la reacción de Heck debido a que con éstas se tiene mayor superficie de catalizador disponible que con nanopartículas de mayor tamaño.

Con base en estudios anteriores realizados por nuestro grupo de trabajo⁷², donde se caracterizó a las nanopartículas sintetizadas con diferentes métodos de reducción en diferentes disolventes, se espera obtener una mayor conversión de productos utilizando los siguientes sistemas de reducción, ya que éstos presentaron un menor tamaño promedio de nanopartículas dispersas.

- Etilenglicol-Ultravioleta – $d_m=2$ nm
- DMF- $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – $d_m=2$ nm
- H_2O - $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – $d_m=2.72$ nm

Capítulo 5

Parte Experimental

5.1. Reactivos

Para el desarrollo experimental de este proyecto se emplearon los siguientes reactivos: borohidruro de sodio (99 %); citrato de sodio (90 %); etilen glicol (99.8 %), etanol anhidro (99.5 %); dimetilsulfóxido (99 %); N,N-dimetilformamida (98 %); acetonitrilo (99 %) y PdCl₂ (99 %). Éstos fueron adquiridos del proveedor Sigma-Aldrich® y se emplearon sin purificación previa. El agua tridestilada (99.9 %), se adquirió con Hycel. El complejo [PdCl₂(CNCH₃)₂] fue sintetizado de acuerdo al procedimiento informado en la literatura⁷³.

5.2. Instrumentos

Los espectros de absorción electrónica en la región UV-visible se obtuvieron en dispersión coloidal en el equipo *Ocean Optics USB200 miniature fibreglass optic spectrometer*.

Las muestras catalíticas fueron analizadas por cromatografía de gases (GC/FID) en un cromatógrafo de gases *Hewlett Packard 5890 serie II* con detector de ionización de flama (FID). Este análisis cromatográfico se llevó a cabo en el laboratorio 217 del departamento de química inorgánica y nuclear de la división de estudios de posgrado de la Facultad de Química de la UNAM, con el apoyo del Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar.

Condiciones del cromatógrafo de gases con las que se realizó el análisis cromatográfico.

- Temperatura del horno: 100 °C
- Temperatura inicial: 100 °C
- Tiempo inicial: 0 min
- Temperatura final: 270 °C
- Tiempo final: 12 min
- Velocidad de calentamiento: 35 °C/min
- Temperatura del inyector: 200 °C
- Temperatura del detector: 200 °C
- Presión del aire: 13 psi
- Presión de nitrógeno: 110 psi
- Presión de hidrógeno: 20 psi
- Presión total de entrada: 110 KPa

Tiempos de retención para cada compuesto analizado

- DMF. 4.77 min
- Estireno. 5.27 min
- Bromobenceno. 5.49 min
- Estándar. 5.86 min
- *Cis*-estilbeno. 8.63 min
- *Trans*-estilbeno. 9.88 min

El análisis por microscopia de electrónica de transmisión de alta resolución HRTEM, se realizó en el microscopio electrónico de transmisión electrónica TEM, marca JEOL, modelo JEM2010 FEG operado a 60 kV, en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM. El análisis de las micrografías se realizó utilizando el software *Digital Micrograph*.

5.3. Síntesis del precursor metálico $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ⁷³

En un matraz de bola se colocó 1 g (5.64 mmol) de PdCl_2 y se agregaron 100 mL de CH_3CN , la mezcla de reacción se mantuvo en reflujo durante 48 h. Transcurridas 48 h se concentró la disolución en el rotavapor, antes de que se terminara de evaporar el disolvente, el sólido se filtró al vacío haciendo lavados con hexano frío.

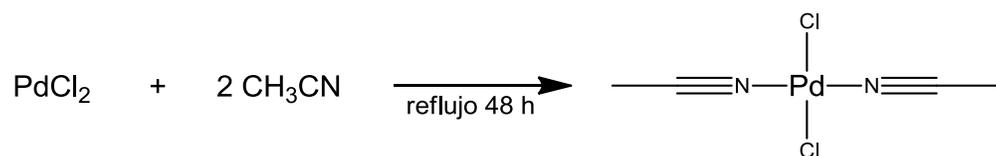


Figura 10. Síntesis de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$.

5.4. Síntesis de nanopartículas de paladio(0)

Se prepararon 200 mL de una disolución 1×10^{-4} M de $[\text{PdCl}_2(\text{CNCH}_3)_2]$ en el correspondiente disolvente. Se tomaron 5 muestras de 25 mL de esta disolución a las cuales se aplicó un método de reducción (NaBH_4 ó $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.17 mmol; fotorreducción con una lámpara de UV de 256 nm o radiación ultrasónica en 20 kHz) y se tomó una muestra sin ningún método de reducción, éstas se dejaron en agitación durante 40 minutos mientras se monitoreaba la formación de nanopartículas de paladio mediante espectrofotometría de absorción en la región UV-vis.

5.5. Procedimiento general para las reacciones catalíticas

Se preparó una solución de DMF (3mL) con 6 mmol de bromobenceno (636 μ L), 6 mmol de estireno (703 μ L) y 1.16×10^{-5} mmol de catalizador (348 μ L de NPs de Pd en el disolvente correspondiente) en un tubo Schlenk en condiciones aerobias, se agregó una barra de agitación y 6 mmol de carbonato de sodio seco (636 mg), el tubo se cerró e introdujo en un baño de aceite de silicón a 120 °C durante 7 horas. La mezcla de reacción se purificó haciéndola pasar por una columna pequeña de celita y posteriormente por una de sílica.

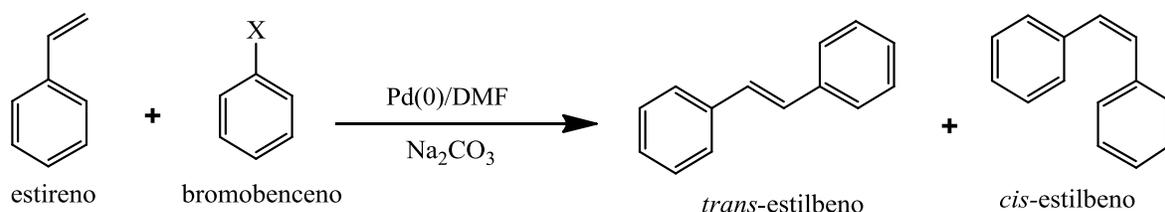
La disolución obtenida se analizó por cromatografía de gases empleando diclorometano como disolvente y alcohol bencílico como estándar interno.

Capítulo 6

Resultados y análisis

En un estudio previo realizado por nuestro grupo de trabajo⁹, se realizaron las mismas pruebas catalíticas que en este trabajo pero a una temperatura de 200 °C durante 18 h, sin embargo no se observó una diferencia apreciable entre los diferentes sistemas de reducción, esto a causa de que las nanopartículas de paladio se generan en el disolvente a altas temperaturas² en ausencia de un reductor adicional.

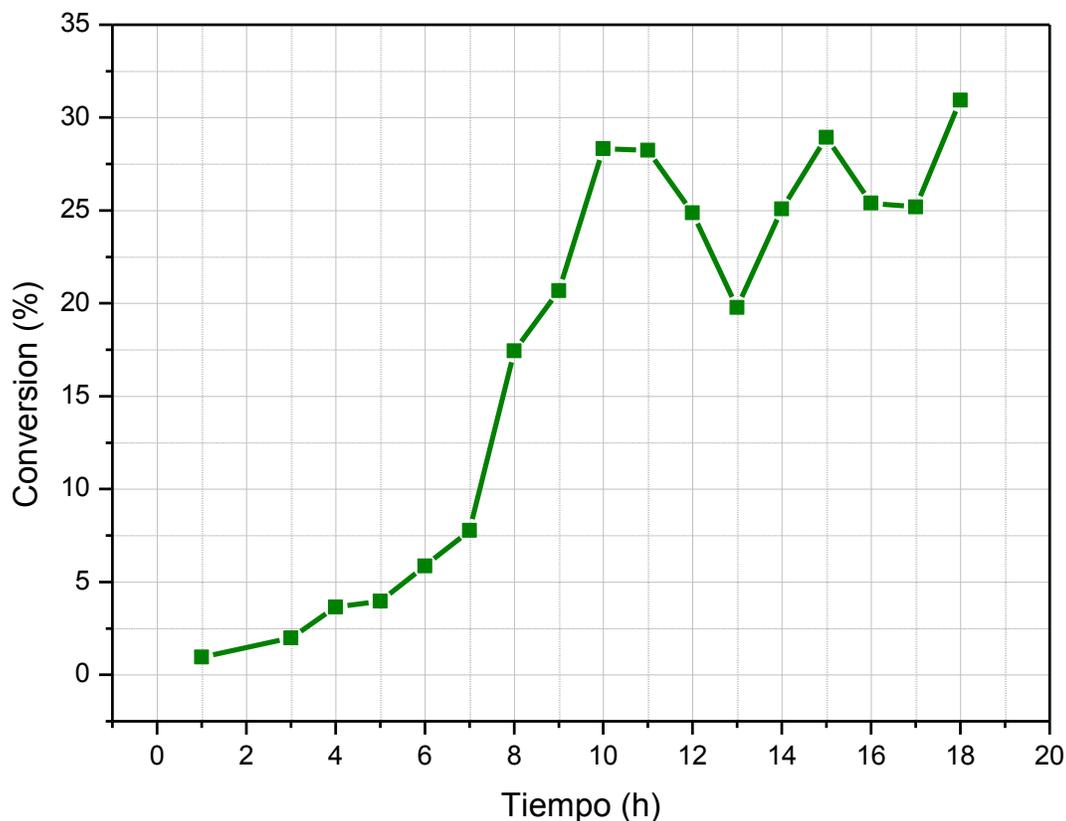
Por esto se realizaron pruebas catalíticas en condiciones mínimas de temperatura y tiempo de reacción. Para ello, previo a las pruebas catalíticas, se realizó un estudio de la dependencia del rendimiento de la reacción de Heck con el tiempo de reacción a una temperatura de 120 °C, se utilizó citrato de sodio en DMF para la síntesis del catalizador ya que en trabajos previos realizados por nuestro equipo de trabajo⁹ este sistema fue el que aportó mejores resultados, también se determinó previamente como temperatura mínima 120 °C. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla y gráfica 1.



<i>Tiempo</i>	<i>Rendimiento (%)</i>	<i>Trans-estilbeno (%)</i>	<i>Cis-estilbeno (%)</i>
1.0	0.9	0.9	0.0
3.0	2.0	2.0	0.0
4.0	3.7	3.5	0.1
5.0	4.0	3.7	0.3
6.0	5.8	5.2	0.7
7.0	7.8	7.1	0.6
8.0	17.4	16.0	1.4
9.0	20.7	19.0	1.7
10.0	28.3	26.1	2.2
11.0	28.3	26.1	2.1
12.0	24.9	23.0	1.9
13.0	19.8	18.3	1.5
14.0	25.1	23.2	1.8
15.0	28.9	26.5	2.4
16.0	25.4	23.5	1.9
17.0	25.2	23.0	2.2
18.0	30.9	28.6	2.3

Condiciones de reacción: 6mmol de bromobenceno, 6 mmol de estireno, 6 mmol de base (Na_2CO_3), 1.16×10^{-5} mmol de catalizador en 3 mL de DMF a 120 °C.

Tabla1. Porcentaje de conversión y selectividad obtenidos en el estudio de la actividad catalítica de nanopartículas de paladio(0) en la reacción de Heck como función del tiempo. *E*(%) es la selectividad del isómero *E*-estilbeno y *Z*(%) corresponde a la selectividad del isómero *Z*-estilbeno.



Gráfica 1. Porcentaje de conversión a productos en función del tiempo. El catalizador empleado se sintetizó con citrato de sodio como reductor en DMF. T. 120 °C.

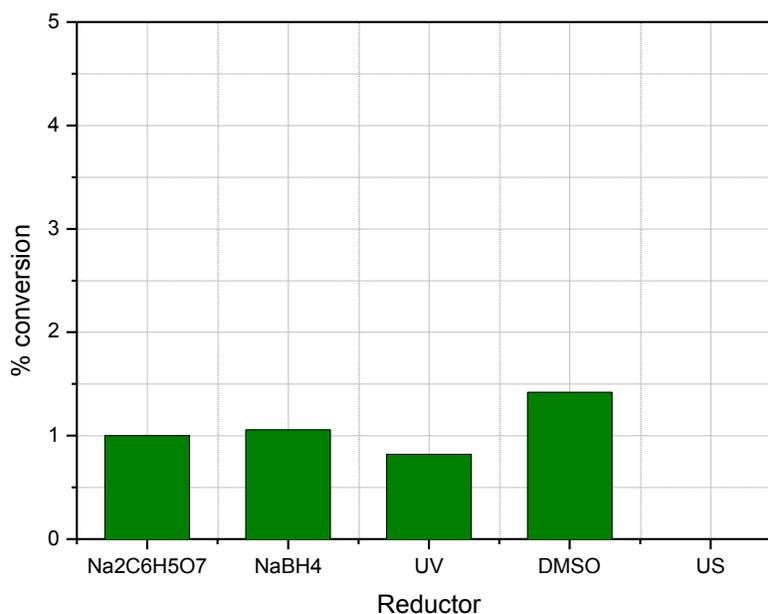
Se puede observar un tiempo de inducción de 1-7 h y un máximo de conversión a productos en 10 h, debido a la probable dispersión y lixiviación de las nanopartículas. No obstante, se determinó como tiempo mínimo de reacción 7 horas donde se presenta una conversión de 7.8 % (tabla 1) para poder apreciar la influencia de cada método de reducción y disolvente en los que se sintetizaron los catalizadores. Con estas condiciones de reacción (7 h y 120 °C) se realizó el estudio de la actividad catalítica de las nanopartículas de paladio. A continuación se realizará el análisis de resultados para cada sistema de reducción y disolvente empleados.

6.1. Dimetilsulfóxido (DMSO)

A continuación se muestran los resultados del estudio de la actividad catalítica de nanopartículas de paladio(0) sintetizadas con métodos físicos y químicos de reducción en DMSO.

Reductor	Conversión <i>trans</i> -estilbeno (%)
$\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	1.001
NaBH_4	1.057
UV	0.819
DMSO	1.419
US	0.000

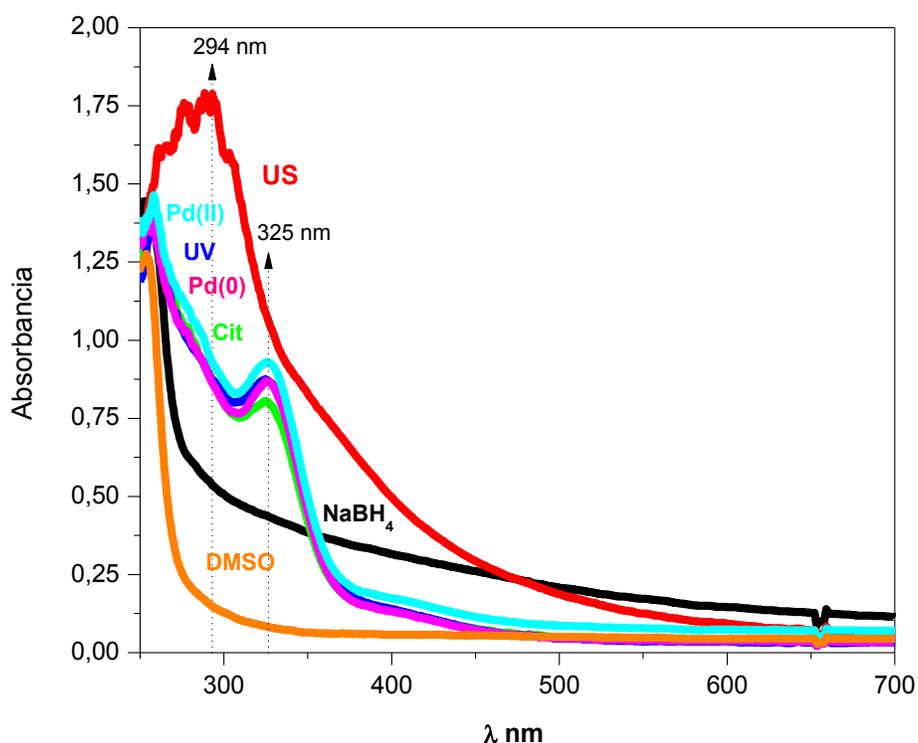
Tabla 2. Conversión a *trans*-estilbeno utilizando nanopartículas de paladio(0) sintetizadas en DMSO con citrato de sodio, borohidruro de sodio, ultrasonido, ultravioleta (254 nm), y el mismo disolvente como reductores.



Gráfica 2. Conversión a *trans*-estilbeno utilizando nanopartículas de paladio(0) sintetizadas en DMSO con diferentes reductores.

Con DMSO no se obtuvo *cis*-estilbeno. Para las nanopartículas obtenidas con ultrasonido no hubo conversión apreciable a productos.

Se monitoreó la reducción de paladio II mediante espectrofotometría de UV, como se observa en la gráfica tres, la señal asociada al sistema de reducción con NaBH_4 se ve disminuida con relación a la disolución de Pd(II) inicial, también se observa una banda ancha para el sistema donde se empleó radiación ultrasónica con absorbancia máxima alrededor de 290 nm, ésta corresponde a la señal de sulfuro de dimetilo en 294 nm⁷⁴. Para los demás sistemas de reducción se observa un ligera disminución en la absorbancia de la señal correspondiente a Pd(II) asignada en 325 nm.



Gráfica 3. Espectro de UV para la reducción de Pd(II) en Dimetilsulfóxido con diferentes métodos de reducción.

6.1.1. DMSO-ultrasonido

Con este sistema de reducción se obtienen nanopartículas con un tamaño promedio de 5 nm de acuerdo al análisis realizado por microscopía electrónica en trabajos anteriores⁷², sin embargo, no se pudo determinar la composición de dichas nanopartículas ya que no se pudieron obtener imágenes con buena resolución debido a que el DMSO disuelve las películas de colodión-carbón

utilizadas en el análisis de microscopía electrónica. En el análisis de absorción electrónica en la región de UV-vis tampoco fue posible apreciar la desaparición de la señal de Pd(II) ya que las altas temperaturas generadas por la radiación ultrasónica favorecen la producción de radicales libres y con ello la descomposición del DMSO en dimetilsulfona y sulfuro de dimetilo, éste último presenta una banda de absorción ancha en 294 nm⁷⁴, detectada en la disolución en la que se empleó el ultrasonido.

En las pruebas catalíticas bajo condiciones mínimas de reacción no se obtuvo una cantidad cuantificable de producto, con lo cual es posible concluir que las nanopartículas que se hayan obtenido por este método de reducción no presentan actividad catalítica, esto se debe probablemente que la concentración de Pd(0) en el seno de la reacción fue insuficiente a causa de la descomposición química de la materia prima por la radiación ultrasónica.

6.1.2. DMSO-ultravioleta

Para este sistema no fue posible realizar la caracterización de las nanopartículas obtenidas, debido a que el DMSO disolvió las películas de colodión-carbón para el análisis de microscopía electrónica, sin embargo es posible apreciar Pd(II) en disolución mediante el análisis de los espectros de absorción electrónica, UV-vis. Se obtuvo una conversión de 0.82 % en condiciones mínimas de reacción, la baja conversión se puede deber a que la fotorreducción en DMSO no es capaz de generar una concentración adecuada de nanopartículas de Pd(0) dispersas para catalizar la reacción.

6.1.3. DMSO-NaBH₄

Al igual que en el caso anterior, no se pudieron obtener datos de microscopía electrónica debido a que el DMSO disuelve las películas de colodión-carbón utilizadas en el análisis de microscopía electrónica, sin embargo es posible apreciar la aparición de precipitado color negro característico de Pd(0), por lo cual la reducción se lleva a cabo, sin embargo las partículas se aglomeran hasta

precipitar, ya que no se emplearon agentes estabilizantes y el propio disolvente no estabiliza las nanopartículas.

En el estudio catalítico en condiciones mínimas de reacción se obtuvo una conversión de 1.06 % para *trans-estilbeno* debido a la aglomeración de las NPs de Pd(0) y a que la baja temperatura no permite la dispersión de las mismas, por lo tanto se reduce notablemente la cantidad de catalizador disponible para la reacción.

6.1.4. DMSO- Na₂C₆H₅O₇

En este estudio no se realizó la caracterización de nanopartículas por microscopía electrónica por las razones discutidas anteriormente, sin embargo es posible apreciar la presencia de Pd(II) en disolución mediante espectrofotometría de UV-vis, lo cual indica que gran cantidad de materia prima no fue reducida a Pd(0), a causa de la poca solubilidad del citrato de sodio en DMSO y que éste es un reductor débil, no obstante existe una disminución en absorbancia para la señal de Pd(II) por lo que no se puede descartar la presencia de Pd(0).

Del estudio catalítico en condiciones mínimas de reacción se obtuvo una conversión únicamente para el producto *trans-estilbeno* de 1 %, por lo cual, el citrato de sodio en DMSO no es capaz de generar un catalizador suficientemente eficiente para obtener un buen rendimiento bajo estas condiciones de reacción.

6.1.5. DMSO sin reductor adicional

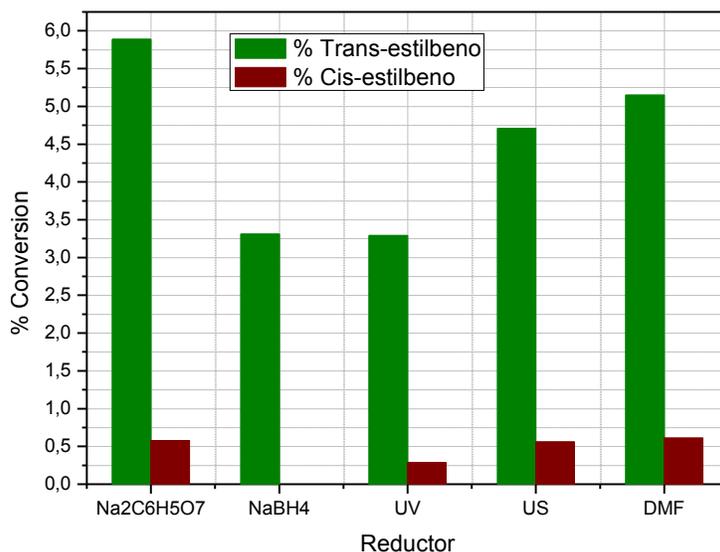
En el estudio de caracterización sólo se cuenta con el espectro de absorción de UV-vis con el que se comprueba la presencia Pd(II) en disolución. En el estudio de la actividad catalítica bajo condiciones mínimas de reacción se obtiene una conversión de 1.42 %, la obtención de producto sin la presencia de nanopartículas de Pd(0) se puede asociar a que la reacción sigue un mecanismo en el cual la especie catalítica es Pd(II) generando como intermediario la especie oxidada Pd(IV)^{2,70} o bien, aún bajo estas condiciones mínimas se pueden generar Pd(0) *in situ*.

6.2. Dimetilformamida (DMF)

Resultados del estudio de la actividad catalítica de nanopartículas de paladio sintetizadas con métodos físicos y químicos de reducción en DMF.

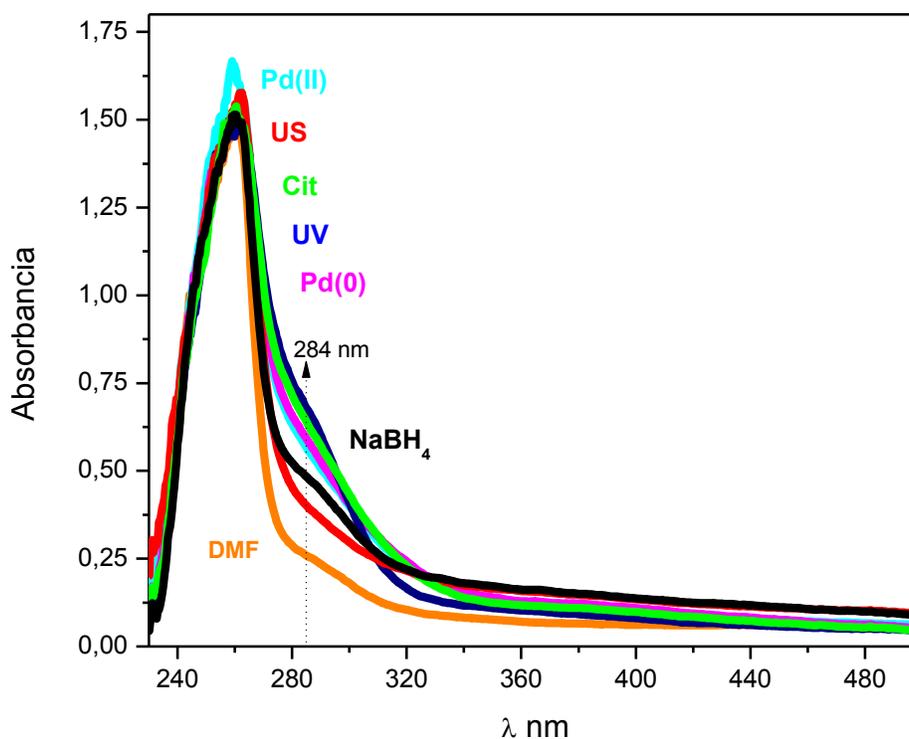
Reductor	% Conversión	% Trans-estilbena	% Cis-estilbena
$\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	6.465	5.888	0.577
NaBH_4	3.308	3.308	0.000
UV	3.576	3.290	0.286
US	5.272	4.711	0.561
DMF	5.760	5.150	0.610

Tabla 3. Conversión a *trans*-estilbena, *cis*-estilbena y total, utilizando nanopartículas de paladio(0) sintetizadas en DMF con citrato de sodio, borohidruro de sodio, ultrasonido, ultravioleta (254 nm), y el mismo disolvente como reductores.



Gráfica 5. Conversión a *trans*-estilbena y *cis*-estilbena, utilizando nanopartículas de paladio(0) sintetizadas en DMF con diferentes reductores.

Se monitoreó la reducción de Pd(II) mediante espectrofotometría de UV-vis, como se observa en la siguiente gráfica, se dificulta la interpretación del espectro por la señal de la DMF, sin embargo es apreciable la disminución de la señal de paladio II alrededor de 284 nm cuando se emplean ultrasonido y Borohidruro como reductores.



Gráfica 6. Espectro de absorción, UV-vis para la reducción de Pd(II) en Dimetilformamida con diferentes métodos de reducción.

6.2.1. DMF-ultrasonido

En trabajos previos se realizó la caracterización de nanopartículas obtenidas por este método de reducción del cual se obtuvo un tamaño promedio de nanopartícula de 2.7 nm empleando microscopía electrónica de alta resolución⁷², se obtiene un precipitado gris característico de Pd(0), sin embargo la reducción es parcial ya que se determinó la presencia de Pd(II) en disolución con espectrofotometría de absorción UV-vis (284 nm).

En el estudio catalítico en condiciones mínimas de reacción se obtuvo una conversión de 5.27 % con selectividad del 89.37 % hacia el isómero *trans*, la cual es aproximadamente cinco veces mayor que los valores obtenidos para los sistemas de reducción en DMSO, esto se puede explicar suponiendo que la DMF estabiliza las nanopartículas de Pd(0) manteniéndolas dispersas, lo cual permite que exista una mayor área superficial para que se lleve a cabo la catálisis.

6.2.2. DMF-ultravioleta

La dimetilformamida al igual que el DMSO disuelve la membrana de colodión-carbón utilizada en el análisis de microscopía electrónica, por lo que no se tienen microscopías para éste y la mayoría de los sistemas de reducción en DMF, del análisis con espectrofotometría de absorción UV-vis es posible determinar la presencia de Pd(II) sin embargo no se puede descartar la presencia de nanopartículas de Pd(0) ya que este análisis no es cuantitativo.

En el estudio de la actividad catalítica bajo condiciones mínimas de reacción se obtuvo una conversión de 3.58 % con una selectividad de 92.15 % para *trans-estilbeno*, en este caso se obtiene una conversión menor que la mayoría de los sistemas de reducción en el mismo disolvente, excepto en el caso del borohidruro de sodio, por lo cual la fotorreducción en DMF no es eficiente para generar nanopartículas catalíticamente activas.

6.2.3. DMF-NaBH₄

En este sistema tampoco se pudo realizar la caracterización de nanopartículas mediante microscopía electrónica, sin embargo es posible apreciar la aparición de un precipitado negro macroparticuloso característico de Pd(0) y la disminución de la señal para Pd(II) en 290 nm, por lo que se puede asumir que se lleva a cabo la reducción de la sal de paladio empleada generando nanopartículas, mismas que aglomeran y precipitan a causa de que el borohidruro de sodio es un reductor fuerte lo que aumenta la velocidad de la reducción y la DMF no es muy eficiente en la estabilización de las nanopartículas, para mantenerlas en dispersión.

Se obtuvo una conversión de 3.31 % únicamente para *trans-estilbeno* siendo ésta la menor conversión de los cinco métodos de reducción en DMF en condiciones mínimas de reacción, se puede concluir que debido a la aglomeración de Pd(0) y a la baja temperatura no se obtienen buenos porcentajes de conversión.

6.2.4. DMF- Na₂C₆H₅O₇

En este sistema se logró realizar el análisis por microscopia electrónica donde se obtuvieron nanopartículas esféricas pequeñas con un tamaño promedio de 2 nm las cuales se encontraban dispersas sin generar precipitado, sin embargo no se obtuvieron microscopias con la suficiente resolución para determinar la composición de éstas nanopartículas, no obstante, es posible observar la presencia de Pd(II) en disolución mediante espectrofotometría de absorción UV-vis por lo que se deduce que las nanopartículas generadas son principalmente del compuesto [PdCl₂(CNCH₃)₂].

En la catálisis bajo condiciones de reacción mínimas se obtuvo una conversión de 6.47 % con selectividad de 90.92 % para *trans-estilbeno*, siendo este el sistema de reducción más eficiente de todos los métodos y disolventes empleados en este trabajo. Esto se puede explicar mediante la capacidad reductora del citrato de sodio, ya que es un reductor débil y, la velocidad a la que se producen las NPs de Pd(II) es suficientemente lenta para que la DMF y el anión citrato, el cuál puede actuar como ligante estabilizador del catalizador, las mantenga en dispersión coloidal y no se generen aglomerados de Pd (0).

6.2.5. DMF sin reductor adicional

En el análisis de microscopia electrónica no se encontraron nanopartículas⁷², no obstante se observa Pd(II) mediante el análisis de absorción UV-vis, por lo que se concluye que es necesaria la adición de un agente reductor para obtener nanopartículas de Pd(0) en DMF.

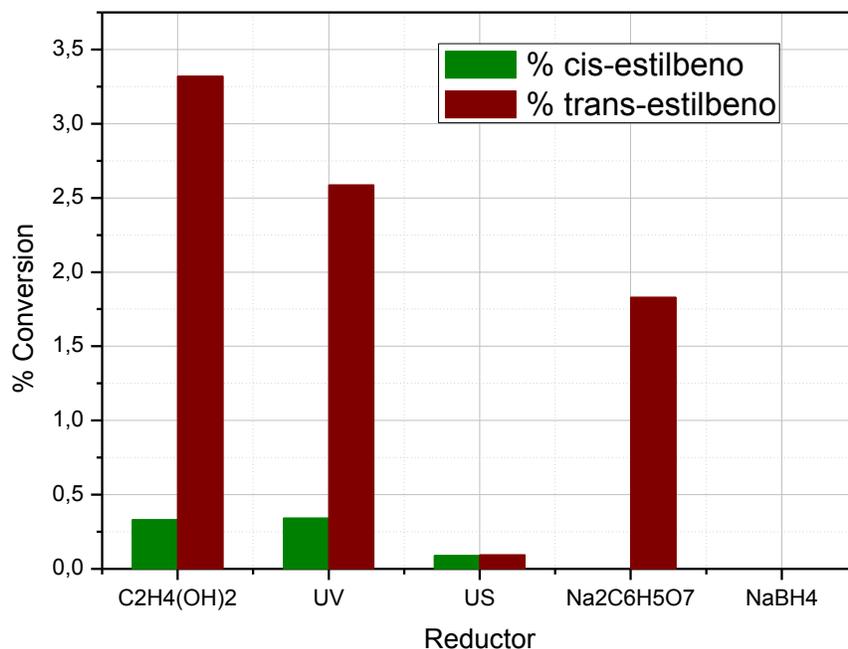
En el estudio catalítico en condiciones mínimas de temperatura y tiempo de reacción, se observa una conversión de 5.76 % con selectividad de 89.41 % a *trans-estilbeno*, éste es un buen porcentaje de conversión en comparación con los demás métodos, al no detectar Pd(0) en la reacción es posible que aún en estas condiciones de reacción exista reducción de Pd(II) a Pd(0) *in situ*, o bien, sugiere que el mecanismo por Pd(II)-Pd(IV)⁷⁰ también se está llevando a cabo.

6.3. Etilenglicol

Resultados del estudio de la actividad catalítica de nanopartículas de Pd(0) sintetizadas con métodos físicos y químicos de reducción en etilenglicol.

<i>Reductor</i>	<i>%cis-estilbeno</i>	<i>%trans-estilbeno</i>	<i>%conversión</i>
$C_2H_4(OH)_2$	0.331	3.320	3.651
<i>UV</i>	0.342	2.587	2.929
<i>US</i>	0.090	0.094	0.185
$Na_2C_6H_5O_7$	0.000	1.829	1.829
$NaBH_4$	0.000	0.000	0.000

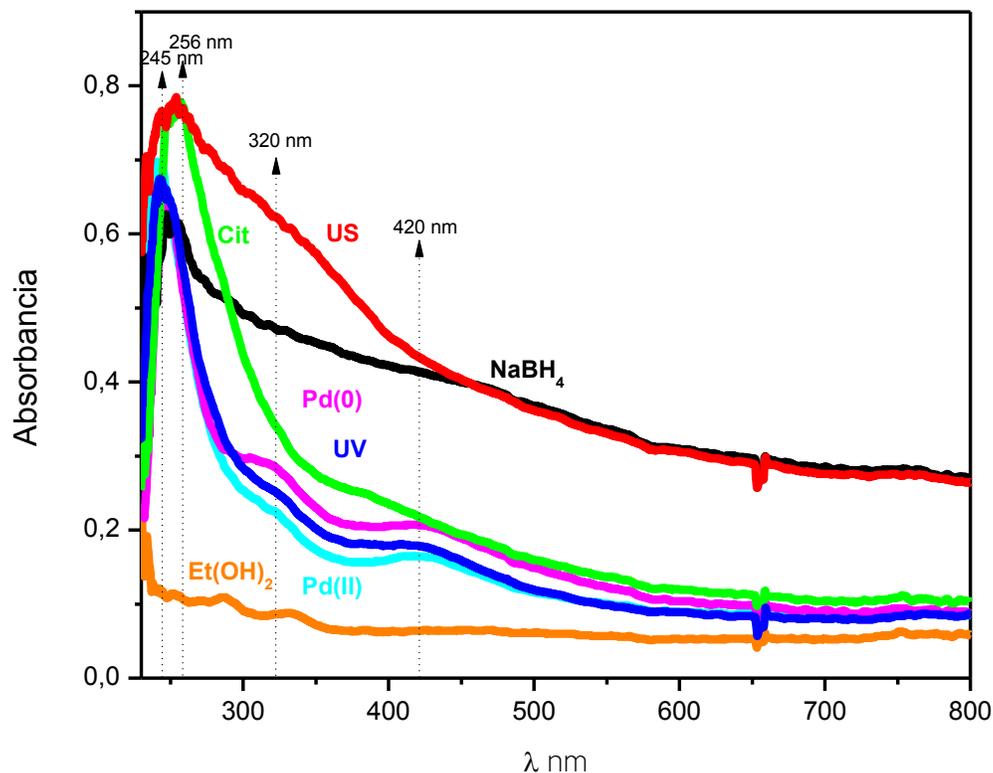
Tabla 4. Conversión a *trans-estilbeno*, *cis-estilbeno* y total, utilizando nanopartículas de paladio(0) sintetizadas en etilenglicol con citrato de sodio, borohidruro de sodio, ultrasonido, ultravioleta (254 nm), y el mismo disolvente como reductores.



Gráfica 7. Conversión a *trans*-estilbena y *cis*-estilbena, utilizando nanopartículas de paladio(0) sintetizadas en etilenglicol con diferentes reductores.

No se obtuvo conversión a productos utilizando borohidruro de sodio como reductor y tampoco se obtuvo *cis*-estilbena utilizando citrato de sodio como reductor.

Se monitoreó la reducción de paladio(II) (320 nm y 420 nm) mediante espectrofotometría de absorción electrónica UV-vis; se puede observar en la gráfica 8 una separación muy pronunciada de la línea base para los sistemas donde se empleó borohidruro de sodio y ultrasonido como métodos de reducción, lo cual indica la aglomeración y floculación de las nanopartículas de Pd(0). Esta separación de la línea base se observa para el resto de los sistemas aunque no tan pronunciado como para los dos primeros, sugiriendo que la cantidad de sólido generado es menor.



Gráfica 8. Espectro de absorción electrónica UV-vis de la reducción de Pd(II) en etilenglicol con diferentes métodos de reducción.

6.3.1. Etilenglicol-ultrasonido

En trabajos previos⁷⁰ se realizó la caracterización de las nanopartículas obtenidas por este método de reducción, de acuerdo al análisis por microscopía electrónica se obtuvieron nanopartículas esféricas con un tamaño promedio de 2.5 nm y se comprobó mediante difracción de rayos X de polvos, que las nanopartículas obtenidas correspondían a Pd(0).

En el estudio catalítico se obtuvo una conversión de 0.18 %, dicha conversión es mínima a causa de la poca disponibilidad de nanopartículas en disolución por su aglomeración, por lo tanto, la reducción de Pd(II) con ultrasonido en etilenglicol genera nanopartículas que se aglomeran y no se redispersan para su uso en catálisis bajo condiciones mínimas de reacción.

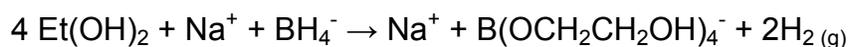
6.3.2. Etilenglicol-ultravioleta

Se obtuvieron nanopartículas de 2 nm de acuerdo al análisis por microscopía electrónica⁷², sin embargo es posible apreciar una señal en 420 nm en el espectro de UV-vis que indica la presencia de Pd(II) en disolución por lo que probablemente dichas nanopartículas son de $[\text{PdCl}_2(\text{CNCH}_3)_2]$ y no de Pd(0).

Se obtuvo una conversión de 2.93 % con una selectividad de 88.40 % a *trans*-estilbena, por lo que se puede decir que las nanopartículas de Pd(0) generadas con fotorreducción son capaces de catalizar la reacción gracias a su tamaño de 2 nm que aumenta el área superficial, sin embargo, no existe la disponibilidad adecuada para generar un buen rendimiento bajo estas condiciones de reacción.

6.3.3. Etilenglicol- NaBH_4

Se realizó la caracterización de nanopartículas sintetizadas por este método, mostrando un diámetro promedio de 2.5 nm de acuerdo al análisis de microscopía electrónica, así mismo se analizó el producto mediante difracción de rayos X de polvos⁷² confirmando que se trata de Pd(0), en este caso, se propone que la especie responsable de la reducción de la sal de paladio(II) es un complejo formado por el etilenglicol con el borohidruro $[\text{Na}^+\text{B}^-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4]^{75}$ de acuerdo a la siguiente reacción:



el cual es un reductor suficientemente fuerte para realizar la reducción, sin embargo esta reducción parece ser muy rápida propiciando la aglomeración de las nanopartículas de Pd(0).

Del estudio catalítico bajo condiciones mínimas de reacción para este sistema no se obtuvo una cantidad cuantificable de producto, lo que se explica mediante la generación de aglomerados que salen de la disolución por las condiciones altamente reductoras del disolvente, sin que las nanopartículas de Pd(0) se redispersen en las condiciones mínimas de temperatura y tiempo de reacción empleadas.

6.3.4. Etilenglicol- $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$

En trabajos previos para este sistema de reducción se obtuvieron nanopartículas esféricas de Pd(0) con un tamaño promedio de 6 nm de acuerdo con los análisis de microscopía electrónica de alta resolución y difracción de rayos X⁷², la reducción a Pd(0) no se lleva de manera completa ya que se observa Pd(II) en disolución mediante el análisis de absorción electrónica en la región de UV-vis.

En el estudio bajo condiciones mínimas de reacción se obtuvo una conversión de 1.83 % únicamente para *trans*-estilbena, sin embargo las nanopartículas son relativamente grandes y sólo una parte del precursor metálico fue reducido a Pd(0), por lo tanto existe muy poca cantidad de éstas en dispersión, lo que disminuye su eficiencia como catalizadores en la reacción de Heck bajo estas condiciones de temperatura y tiempo de reacción.

6.3.5. Etilenglicol sin reductor adicional

Ya que el etilenglicol funciona como reductor de Pd(II), fue posible la obtención de nanopartículas de Pd(0) con un tamaño promedio de 2.6 nm y un arreglo espacial reticular de acuerdo al análisis de microscopía electrónica⁷², sin embargo, la reducción no es completa dejando Pd(II) en disolución.

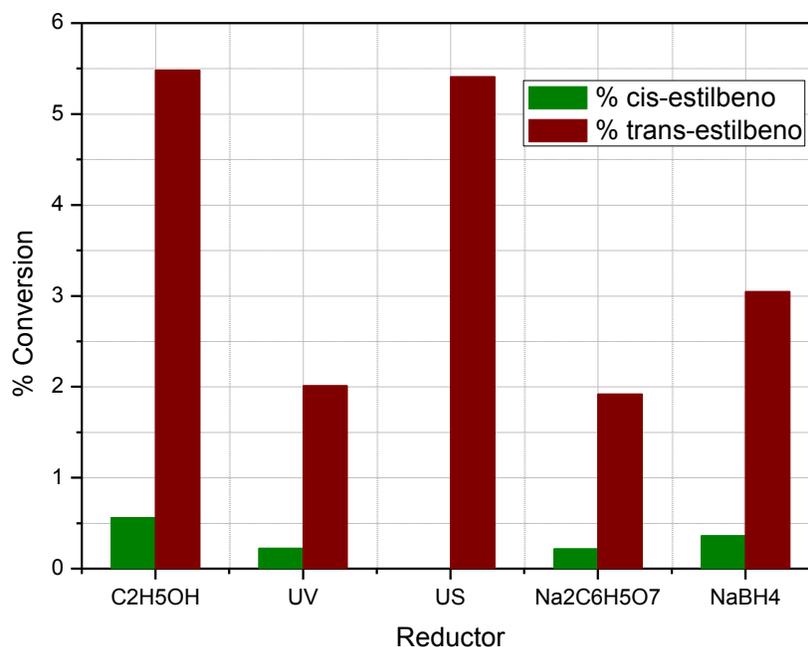
En el estudio de la actividad catalítica bajo condiciones mínimas de reacción, este sistema es el que presenta una mejor conversión, comparado con los demás métodos de reducción en etilenglicol, cuyo valor es de 3.32 % con una selectividad de 87.67 % a *trans*-estilbena, por lo tanto, el uso de etilenglicol sin un agente de reducción externo es el mejor método de reducción en este disolvente para generar nanopartículas de Pd(0) estables sin que precipiten y exista pérdida de actividad catalítica por aglomeración, sin embargo, no es lo suficientemente eficiente para obtener una buena conversión bajo estas condiciones de reacción.

6.4. Etanol

Resultados del estudio de la actividad catalítica de nanopartículas de paladio(0) sintetizadas con métodos físicos y químicos de reducción en etanol.

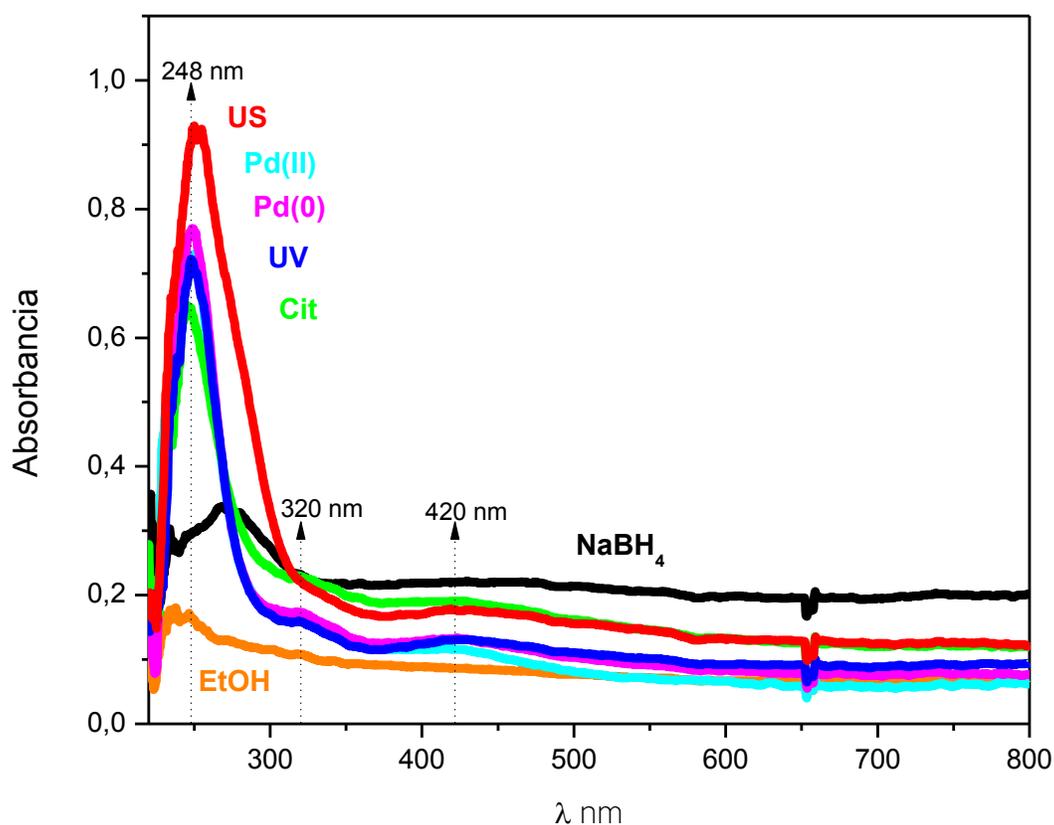
Reductor	%cis-estilbena	%trans-estilbena	%conversión
C_2H_5OH	0.562	5.485	6.048
UV	0.226	2.013	2.239
US	0.000	5.410	5.410
$Na_2C_6H_5O_7$	0.216	1.922	2.138
$NaBH_4$	0.362	3.049	3.412

Tabla 5. Conversión a *trans*-estilbena, *cis*-estilbena y total, utilizando nanopartículas de paladio(0) sintetizadas en etanol con citrato de sodio, borohidruro de sodio, ultrasonido, radiación ultravioleta (254 nm), y el mismo disolvente como reductores.



Gráfica 9. Conversión a *trans*-estilbena y *cis*-estilbena, utilizando nanopartículas de paladio(0) sintetizadas en etanol con diferentes reductores.

No se obtuvo *cis*-estilbeno utilizando radiación ultrasónica como reductor. Se monitoreó la reducción de paladio(II) mediante espectrofotometría de absorción UV-vis, como se observa en la gráfica 10. La señal de paladio(II) desaparece en el espectro correspondiente a la reducción con borohidruro, también se observa una separación de la línea base lo cual indica la presencia del precipitado óptico de las partículas de Pd(0). En el caso de citrato de sodio también existe una disminución en la señal del paladio, y la separación de la línea base aunque en menor magnitud que la correspondiente al sistema con borohidruro de sodio.



Gráfica 10. Espectro de absorción electrónica UV para la reducción de Pd(II) en etanol con diferentes métodos de reducción.

6.4.1. Etanol-Ultrasonido

Se obtuvieron nanopartículas esféricas de Pd(0) con un tamaño promedio de 5 nm de acuerdo al análisis por microscopía electrónica de alta resolución⁷², las cuales se mantienen en dispersión ya que no se aprecia precipitado del sólido.

En el estudio de actividad catalítica en condiciones mínimas de reacción se obtuvo una conversión de 5.41 % únicamente para *trans-estilbeno*. Este porcentaje es bueno comparado con los demás métodos de reducción, por lo cual las nanopartículas de Pd(0) generadas por este método son eficientes en la catálisis gracias a que el etanol es capaz de estabilizarlas sin que se formen aglomerados de gran tamaño, lo cual permite mantener una adecuada área superficial durante la reacción. El bajo rendimiento puede deberse a las interferencias de los iones presentes en la disolución.

6.4.2. Etanol-Ultravioleta

De acuerdo al estudio de caracterización por microscopía electrónica de alta resolución se lograron sintetizar nanopartículas de Pd(0) con un tamaño promedio de 4 nm⁷², sin embargo la reducción no es completa ya que se observó la presencia de Pd(II) mediante espectrofotometría de absorción electrónica, UV-vis. Del análisis en condiciones mínimas de reacción, se obtuvo una conversión de 2.24 % con una selectividad de 2.01 % a *trans-estilbeno*, esta conversión es baja comparada con los otros reductores en el mismo disolvente, por lo cual la fotorreducción no es eficiente para generar nanopartículas de Pd(0) con actividad catalítica; probablemente la cantidad de NPs de Pd(0) generadas no es suficiente.

6.4.3. Etanol-NaBH₄

Con este sistema se obtienen nanopartículas de Pd(0) dispersas cuyo tamaño promedio es de 2 nm⁷² lo cual se comprobó con el uso de microscopía electrónica de alta resolución, la reducción se llevó a cabo de manera completa de acuerdo al análisis por absorción electrónica en la región del UV-vis donde no se observa la banda característica de Pd(II) en 420 nm. A diferencia de los demás disolventes

con borohidruro de sodio en este sistema no se observa precipitado de Pd(0). Del estudio en condiciones mínimas de temperatura y tiempo se obtuvo una conversión de 3.41 % con una selectividad de 89.44 % a *trans-estilbeno*, por lo que se puede decir que las nanopartículas de Pd(0) generadas con este método presentan actividad catalítica sin embargo no son el mejor catalizador obtenido en este disolvente, probablemente los iones en disolución no permitan la disponibilidad de las nanopartículas de Pd(0) para llevar a cabo la catálisis.

6.4.4. Etanol- Na₂C₆H₅O₇

En este caso se obtuvieron nanopartículas de Pd(0), PdO₂ y PdO con un tamaño promedio de 5.58 ± 0.97 nm, de acuerdo al análisis realizado por microscopia electrónica de alta resolución, sin embargo, se observan las señales correspondientes a Pd(II) mediante espectrofotometría de absorción, UV-vis en 250 nm y 420 nm, aunque disminuidas, así como una separación de la línea base lo que indica la presencia de precipitado óptico correspondiente a nanopartículas de Pd(0).

Del estudio catalítico bajo condiciones mínimas se obtuvo una conversión de 2.14 % con selectividad de 89.72 % hacia *trans-estilbeno*. Siendo éste el sistema de reducción con menor conversión en etanol, esto puede deberse a que las nanopartículas de Pd(0) generadas tienden a oxidarse por las condiciones del medio y por la baja solubilidad del citrato de sodio en etanol, el cual pudiera actuar como ligante estabilizador, dado esto, la cantidad de nanopartículas de Pd(0) en disolución resultaría insuficiente para catalizar la reacción ya que la generación de óxido de paladio representa una pérdida de catalizador.

6.4.5. Etanol sin reductor adicional

En trabajos previos se determinó la presencia de nanopartículas de 15 nm, sin embargo estas son de Pd(II) ya que el etanol no reduce al Pd(II) sin la presencia de un agente reductor. Se obtuvo una conversión de 6.05 % con selectividad de 5.49 % hacia *trans-estilbeno*, éste fue el sistema con mayor conversión para

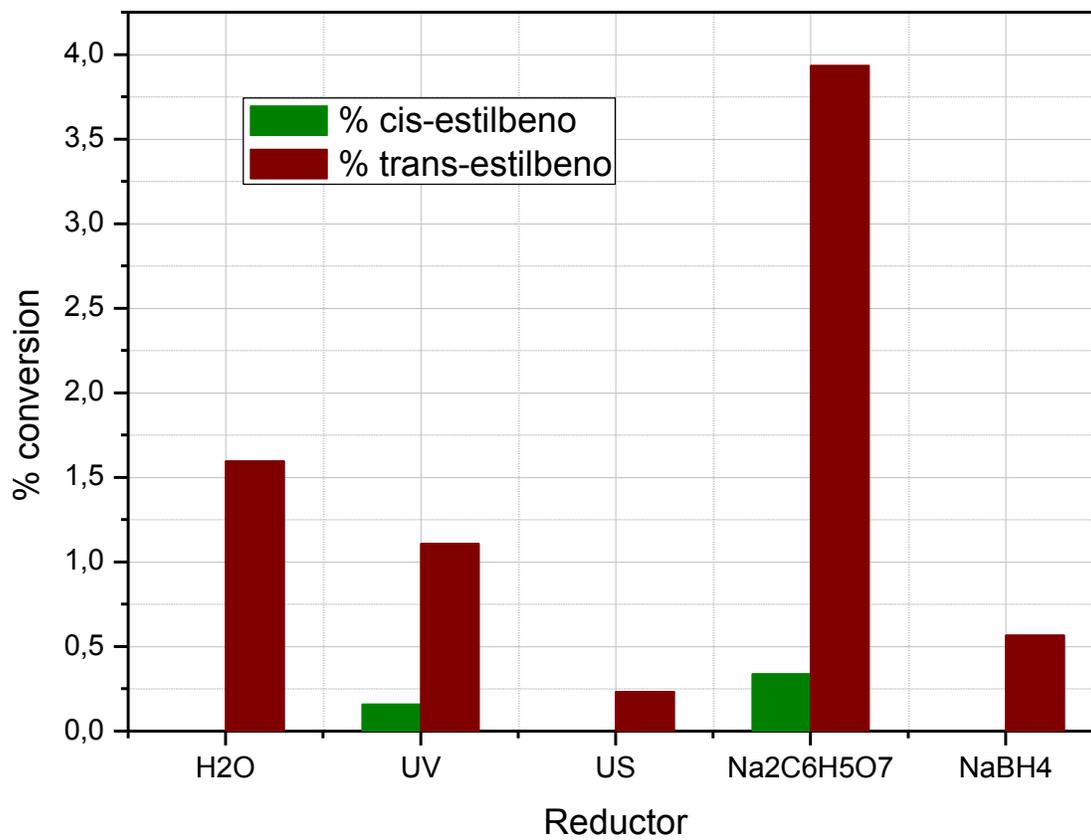
etanol, la explicación que se le puede dar a este resultado es que con el uso de reductores adicionales se pierde catalizador por la aglomeración de nanopartículas de Pd(0) y la generación de PdO ó PdO₂, adicionalmente en etanol se forman nanopartículas de materia prima las cuales pueden catalizar la reacción por un mecanismo de Pd(II)-Pd(IV)⁷⁰, o bien, por la posible generación *in situ* de nanopartículas de Pd(0) bajo estas condiciones.

6.5. Agua

Resultados del estudio de la actividad catalítica de nanopartículas de paladio sintetizadas con métodos físicos y químicos de reducción en agua.

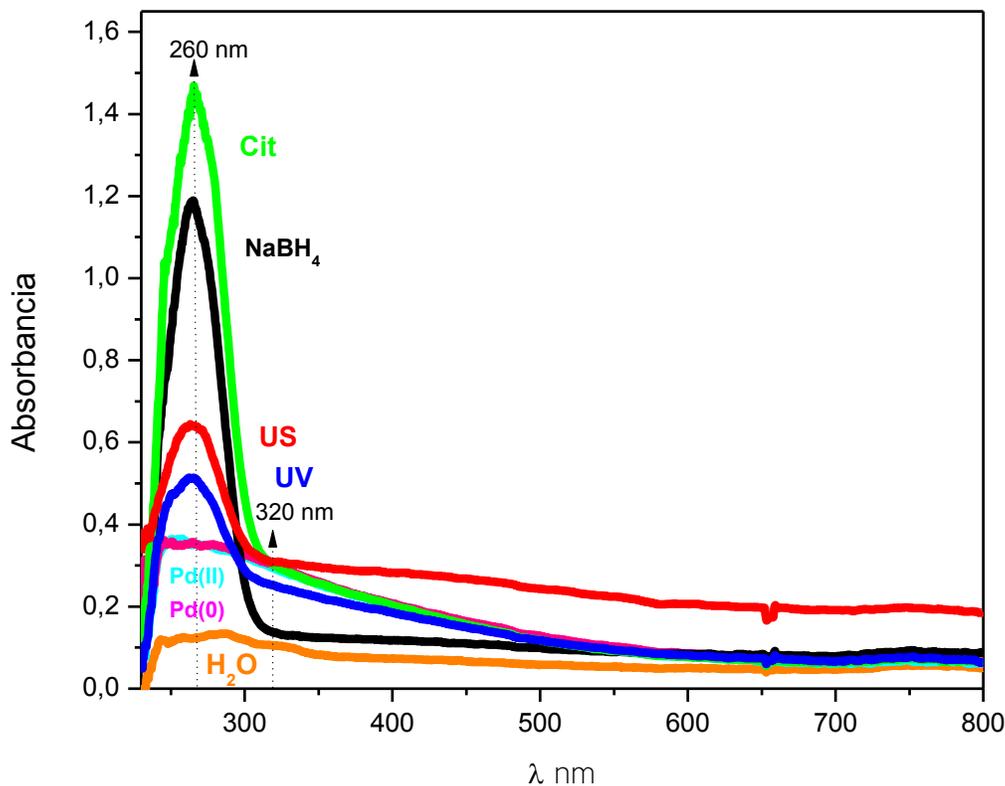
<i>Reductor</i>	<i>%cis-estilbeno</i>	<i>%trans-estilbeno</i>	<i>%conversión</i>
<i>H₂O</i>	0.000	1.596	1.596
<i>UV</i>	0.158	1.108	1.268
<i>US</i>	0.000	0.234	0.234
<i>Na₂C₆H₅O₇</i>	0.337	3.934	4.270
<i>NaBH₄</i>	0.000	0.568	0.568

Tabla 6. Conversión a *trans*-estilbeno, *cis*-estilbeno y total, utilizando nanopartículas de paladio(0) sintetizadas en agua con citrato de sodio, borohidruro de sodio, ultrasonido, radiación ultravioleta (254 nm), y el mismo disolvente como reductores.



Gráfica 11. Conversión a *trans*-estilbeno, *cis*-estilbeno y total, utilizando nanopartículas de paladio(0) sintetizadas en agua con diferentes reductores.

No se obtuvo *cis*-estilbeno con agua, borohidruro ni ultrasonido como reductores. Se monitoreó la reducción de paladio(II) con una señal alrededor de 320 nm mediante espectrofotometría de UV, los espectros se presentan en la gráfica 12.



Gráfica 12. Espectro de absorción electrónica, UV-vis para la reducción de Pd(II) en agua con diferentes métodos de reducción.

6.5.1. H₂O-Ultrasonido

Se obtuvieron nanopartículas de PdO con un tamaño promedio de 3.125 nm de acuerdo al análisis por microscopía y difracción de rayos X⁷², la reducción no se lleva a cabo de manera completa ya que se observa Pd(II) en el espectro de absorción, UV-vis en 260 nm (gráfica 12).

Del estudio catalítico bajo condiciones mínimas de reacción se obtuvo una conversión de 0.23 % únicamente para *trans-estilbeno*, la baja conversión se asocia a que el Pd(II) es oxidado por el agua para dar PdO el cual no sirve como catalizador en la reacción de Heck bajo estas condiciones, por lo que la formación de este producto se traduce en la pérdida de materia prima para la formación de Pd(0). La poca conversión que se obtiene, posiblemente se deba a la catálisis por un mecanismo Pd(II)-Pd(IV)⁷⁰ o a la generación de la especie catalítica *in-situ*.

6.5.2. H₂O-Ultravioleta

Se obtuvieron nanopartículas de PdO con un tamaño promedio de 2 nm organizadas en arreglos fibrilares de acuerdo al análisis de microscopía electrónica y difracción de rayos X⁷², sin embargo, se puede observar la presencia de Pd(II) en el espectro de absorción UV-vis (gráfica 12).

Del estudio de la actividad catalítica bajo condiciones de reacción mínimas se obtuvo una conversión de 1.27 % con selectividad de 87.40 % hacia *trans-estilbeno*, la baja conversión se debe a que el agua no es un disolvente en el que se puedan obtener nanopartículas de Pd(0) a causa de la oxidación de la materia prima en este medio. Y la poca conversión que se obtiene, tal vez se deba a la catálisis por un mecanismo Pd(II)-Pd(IV)⁷⁰ o a la generación de Pd(0) *in-situ*.

6.5.3. H₂O-NaBH₄

Para este método se llevó a cabo la reducción de Pd(II), se obtuvieron nanopartículas de Pd(0) con un tamaño promedio de 1.25 nm de acuerdo al análisis por microscopía electrónica y difracción de rayos X⁷², ya que el borohidruro de sodio es un reductor fuerte capaz de reducir la sal de Pd(II) a pesar de las condiciones oxidantes del medio, sin embargo, las nanopartículas se aglomeran hasta precipitar.

Se obtuvo una conversión de 0.57 % únicamente para *trans-estilbeno* en condiciones mínimas de temperatura y tiempo de reacción. La baja conversión se debe a la aglomeración de las nanopartículas generadas por este método y a la imposibilidad de que se dispersen en condiciones mínimas de temperatura.

6.5.4. H₂O- Na₂C₆H₅O₇

Se obtuvieron nanopartículas de Pd(II) con un tamaño promedio de 2.72 ± 0.39 nm sin la presencia de PdO de acuerdo al análisis realizado por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución; se propone que el citrato de sodio protege al Pd(II) formando un complejo, lo cual evita la formación de óxido de paladio.

Se obtuvo una conversión de 4.3 % con selectividad de 92.04 %, este fue el sistema con el que se obtuvo mejor conversión en agua como disolvente, ya que únicamente con este método de reducción no se obtiene óxido de paladio es posible concluir que bajo estas condiciones de reacción el óxido de paladio no favorece la catálisis, y al no haber esta especie en este sistema se obtuvo una mejor conversión. Con este sistema, en el que se obtiene únicamente Pd(II), se puede inferir que efectivamente, la conversión que se ha estado obteniendo en los sistemas acuosos, se pueda estar llevando a cabo a través de un mecanismo Pd(II)-Pd(IV)⁷⁰ o bien, a través de la reducción *in situ* del Pd(II)

6.5.5. H₂O sin reductor adicional

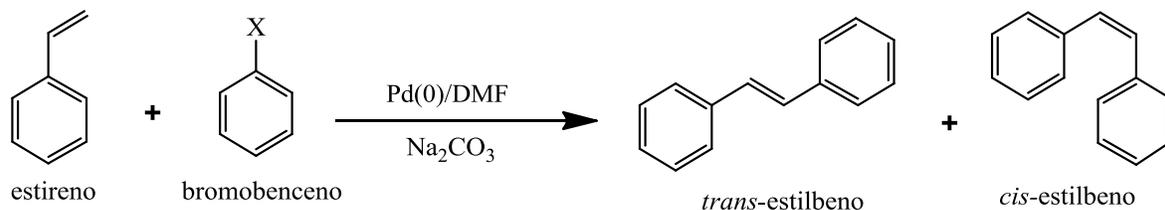
De acuerdo al estudio de caracterización de las nanopartículas obtenidas por este método, se formaron nanopartículas de PdO con un tamaño promedio de 2.5 nm en un arreglo reticular en forma de fibras⁷².

Se obtuvo una conversión de 1.60 % únicamente para *trans-estilbeno* en condiciones mínimas de temperatura y tiempo de reacción. En este caso la conversión se puede deber a la presencia de Pd(II) remanente en la disolución a través de un mecanismo Pd(II)-Pd(IV)⁷⁰ o por la generación de Pd(0) *in situ*, ya que se ha visto que el óxido de paladio no es capaz de catalizar la reacción bajo estas condiciones de reacción.

A continuación se presentan los resultados desglosados en la tabla 7 y en las gráficas 13 y 14 para un análisis general.

6.6. Análisis global de resultados

Rendimiento y selectividad de la reacción de Heck para todos los sistemas

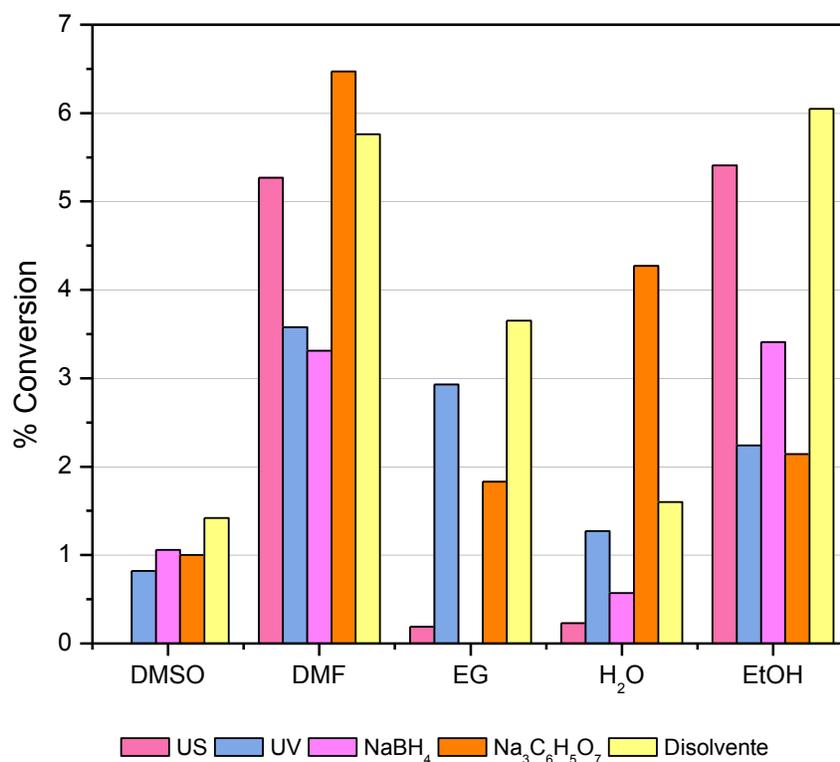


<i>Catalizador</i>	<i>Rendimiento (%)</i>	<i>Trans-estilbeno (%)</i>	<i>Cis-estilbeno (%)</i>
Pd-EtOH	6.048	90.691	9.292
Pd-EtOH-UV	2.239	89.906	10.094
Pd-EtOH-US	5.410	>99.90	--
Pd-EtOH-Cit	2.138	89.897	10.103
Pd-EtOH-NaBH ₄	3.412	89.361	10.610
Pd-EG	3.651	90.934	9.066
Pd-EG-UV	2.929	88.324	11.676
Pd-EG-US	0.185	50.811	48.649
Pd-EG-Cit	1.829	>99.90	--
Pd-EG-NaBH ₄	--	--	--
Pd-DMF	5.760	89.410	10.590
Pd-DMF-UV	3.576	92.002	7.998
Pd-DMF-US	5.272	89.359	10.641
Pd-DMF-Cit	6.465	91.075	8.925
Pd-DMF- NaBH ₄	3.308	>99.90	--
Pd-H ₂ O	1.596	>99.90	--
Pd-H ₂ O-UV	1.268	87.382	12.461
Pd-H ₂ O-US	0.234	>99.90	--

Pd-H ₂ O-Cit	4.270	92.131	7.892
Pd-H ₂ O-NaBH ₄	0.568	>99.90	--
Pd-DMSO	1.419	>99.90	--
Pd-DMSO-UV	0.819	>99.90	--
Pd-DMSO-US	--	--	--
Pd-DMSO-Cit	1.001	>99.90	--
Pd-DMSO-NaBH ₄	1.057	>99.90	--

Condiciones de reacción: 6mmol de bromobenceno, 6 mmol de estireno, 6 mmol de base (Na₂CO₃), 1.16x10⁻⁵ mmol de catalizador en 3 mL de DMF, 7 h a 120 °C. Las reacciones de catálisis se realizaron por triplicado.

Tabla 7. Porcentaje de conversión y selectividad obtenidos en el estudio de la actividad catalítica de nanopartículas de paladio(0) en condiciones normales de la reacción de Heck (120 °C, 7 h). *E*(%) es la selectividad del isómero *E*-estilbeno y *Z*(%) corresponde a la selectividad del isómero *Z*-estilbeno.



Gráfica 13. Porcentaje de conversión total en función del agente reductor empleado, condiciones de reacción: T=120 °C durante siete horas.

El disolvente con el que se obtuvieron mejores rendimientos fue dimetilformamida, la cual se utiliza usualmente en la reacción de Heck, especialmente en el sistema DMF/Cit donde se obtuvo el mayor rendimiento. Sin embargo, se encontró que etanol también es un buen disolvente para la síntesis del catalizador, incluso resultó ser mejor que la dimetilformamida en los sistemas donde se emplearon US y NaBH₄ como reductores y en la ausencia de un reductor adicional, por lo tanto el etanol puede ser empleado como disolvente en la reacción de Heck ya que puede estabilizar las nanopartículas de Pd(0) o la especie catalítica molecular. Se sabe que la reacción de Heck se favorece en disolventes polares⁷⁰ como se mencionó anteriormente, la dimetilformamida es un disolvente altamente polar con una constante dieléctrica de 38⁷⁷, mientras que el etanol es un disolvente protico, también polar con una constante dieléctrica de 24, 55⁷⁷, sin embargo, en la reacción de Heck se adiciona una base en exceso la cual puede retirar iones hidronio de las moléculas de etanol, haciendo de éste un mejor grupo electrodonador, lo cual explica que se comporte como un buen estabilizante del catalizador de Pd(0).

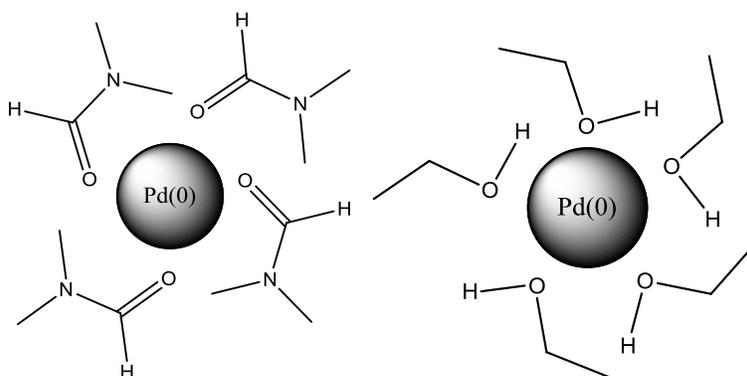


Figura 11. Capa de solvatación propuesta para las nanopartículas de paladio en DMF (izquierda) y en etanol (derecha).

Con DMSO en todos los reductores se obtuvieron muy bajos rendimientos. Esto se puede explicar mediante la polaridad de dicho disolvente, ya que el DMSO tiene una constante dieléctrica de 46.7⁷⁷, la cual es mayor que para DMF y etanol, posiblemente el dimetilsulfóxido es demasiado coordinante polar e impide el fácil acceso de los sustratos al catalizador.

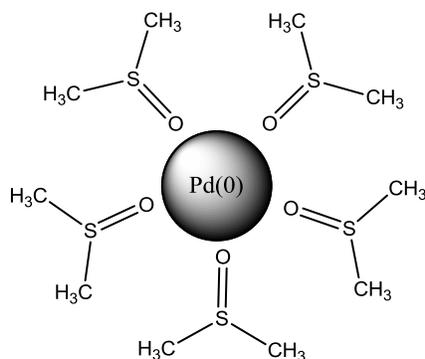
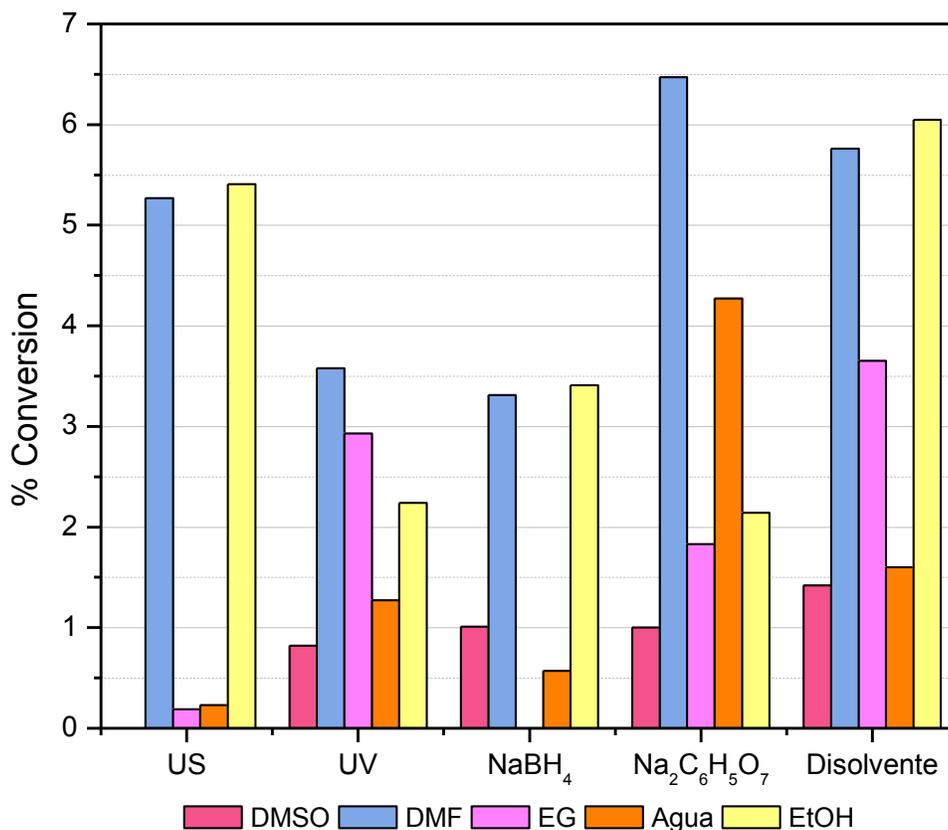


Figura 12. Capa de solvatación propuesta para las nanopartículas de paladio en DMSO.

Cabe destacar que en general el agua genera óxido de paladio por lo que no es un buen disolvente para la síntesis del catalizador, sin embargo, en el sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{Cit}$ se obtuvo un buen rendimiento gracias a que el citrato de sodio impide la formación de PdO , permitiendo que se lleve a cabo la reacción catalítica, este sistema además tiene la ventaja de no ser contaminante.



Gráfica 14. Porcentaje de conversión total en función del disolvente empleado, condiciones de reacción: $T=120\text{ }^\circ\text{C}$ durante siete horas.

El método de reducción con el que se obtienen mejores rendimientos fue con citrato de sodio, excepto en el caso del sistema EtOH/Cit donde se obtuvo la menor conversión a productos que con los otros reductores en etanol, esto se debe principalmente a la baja solubilidad del citrato en EtOH y a que las nanopartículas generadas tienden a oxidarse en este medio de acuerdo al análisis realizado de microscopia electrónica de alta resolución.

Sin embargo, como se puede observar en los análisis por espectrofotometría de absorción electrónica en la región de UV-vis no hay una reducción a Pd(0) significativa ya que se observa Pd(II) en disolución, por lo tanto los buenos rendimientos obtenidos en los sistemas con citrato de sodio probablemente se deben a que la reducción se lleva a cabo a una temperatura de 120 °C o bien a que el citrato actúa como ligante estabilizando las NPs de Pd(0) generadas *in situ* ya que posee grupos electrodonadores (figura 13).

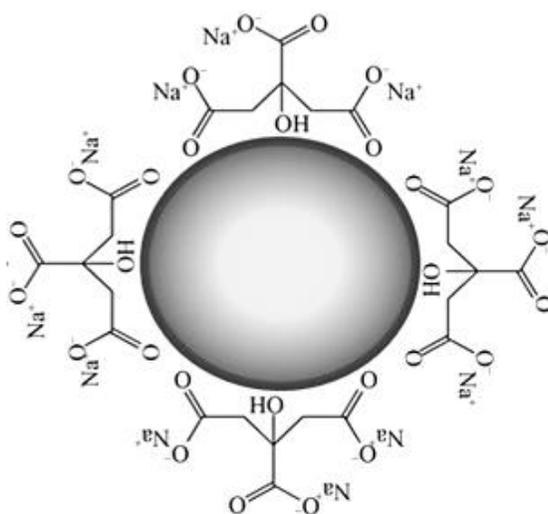


Figura 13. Estabilización de una nanopartícula de paladio por moléculas de citrato de sodio. Imagen tomada de *Optics and Photonics Journal* **2013**, 3, 18-26.

Así mismo se obtuvieron buenos rendimientos en los sistemas donde no se empleó un método de reducción adicional, lo cual sugiere que la reacción procede en ausencia de nanopartículas de Pd(0) y que la catálisis se esté llevando a cabo mediante el mecanismo que involucra las especies Pd(II)-Pd(IV)⁷⁰ o se lleve a cabo la reducción *in situ* de Pd(II).

Los rendimientos más bajos se obtuvieron empleando borohidruro de sodio y US como reductores, excepto cuando se utilizaron dimetilformamida y etanol como disolventes. En estos sistemas sí se lleva a cabo la reducción del precursor metálico, sin embargo, ya que no se emplearon agentes estabilizantes adicionales y los disolventes y/o las especies disueltas tampoco actúan como tales, las nanopartículas de Pd(0) se aglomeran formando cúmulos metálicos de gran tamaño, saliendo de la disolución sin ser redispersadas a la temperatura de reacción (120 °C). Al parecer, tanto en DMF como EtOH dichas nanopartículas de Pd(0) no precipitan porque estos disolventes las estabilizan, no obstante se obtuvieron mejores rendimientos con citrato de sodio, UV o en ausencia de un reductor adicional.

Se realizó un análisis por microscopía electrónica de alta resolución para los sistemas de H₂O/ Na₂C₆H₅O₇ y EtOH/ Na₂C₆H₅O₇, antes y después de la reacción catalítica con fines comparativos. En el caso de H₂O/ Na₂C₆H₅O₇ se obtuvo una conversión catalítica mucho mayor que los demás reductores en agua y en el caso de EtOH/ Na₂C₆H₅O₇ se obtuvo una conversión catalítica menor que con los demás reductores en etanol. Los resultados y el análisis para este estudio se muestran a continuación.

6.7. Análisis de nanopartículas de Pd(0) por HRTEM

6.7.1. Paladio en EtOH antes de la catálisis

Se tomó una muestra del sistema [PdCl₂(CH₃CN)₂] en EtOH con Na₂C₆H₅O₇ antes de las pruebas catalíticas para ser analizada por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). En la figura 14 se muestran las micrografías obtenidas, en las cuales se pueden observar nanopartículas de forma elíptica en un arreglo fibrilar.

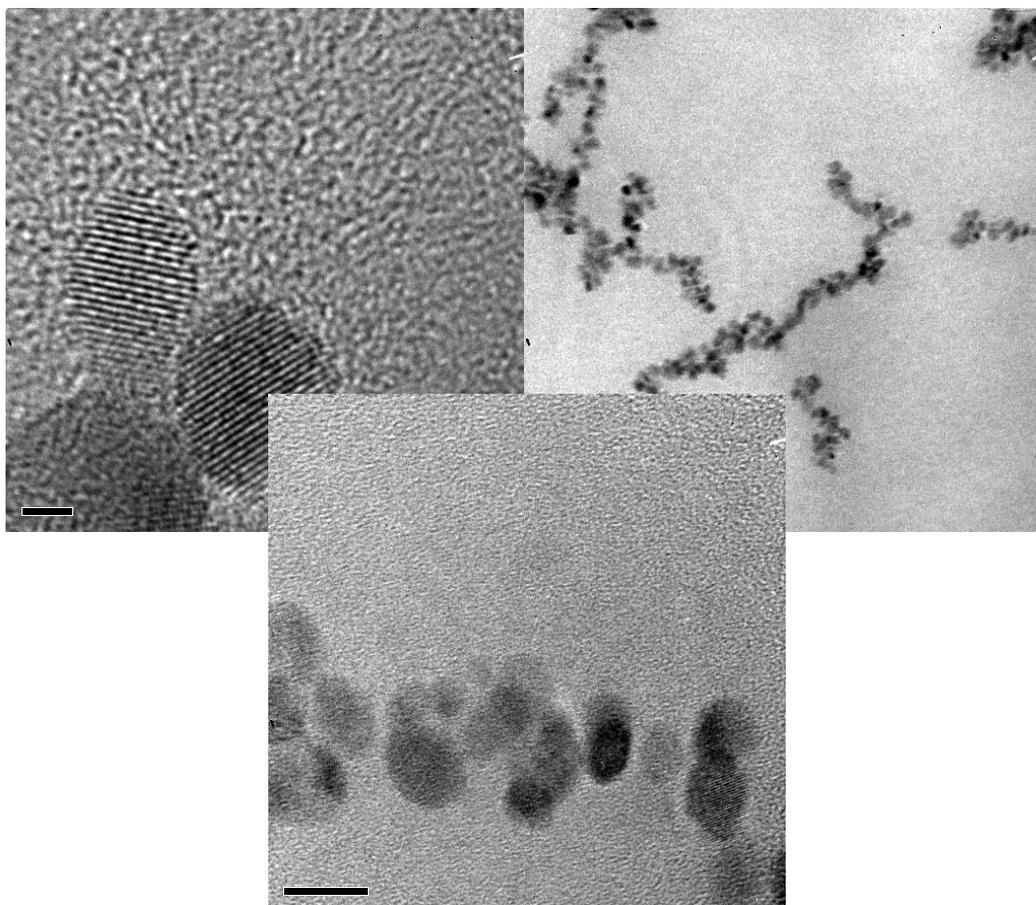


Figura 14. Micrografías de HRTEM de las NPs obtenidas a partir de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ en EtOH con $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ antes de las pruebas catalíticas.

Se realizó la transformada de Fourier de algunas micrografías donde se podían apreciar los planos, los patrones obtenidos se muestran en la figura 15.

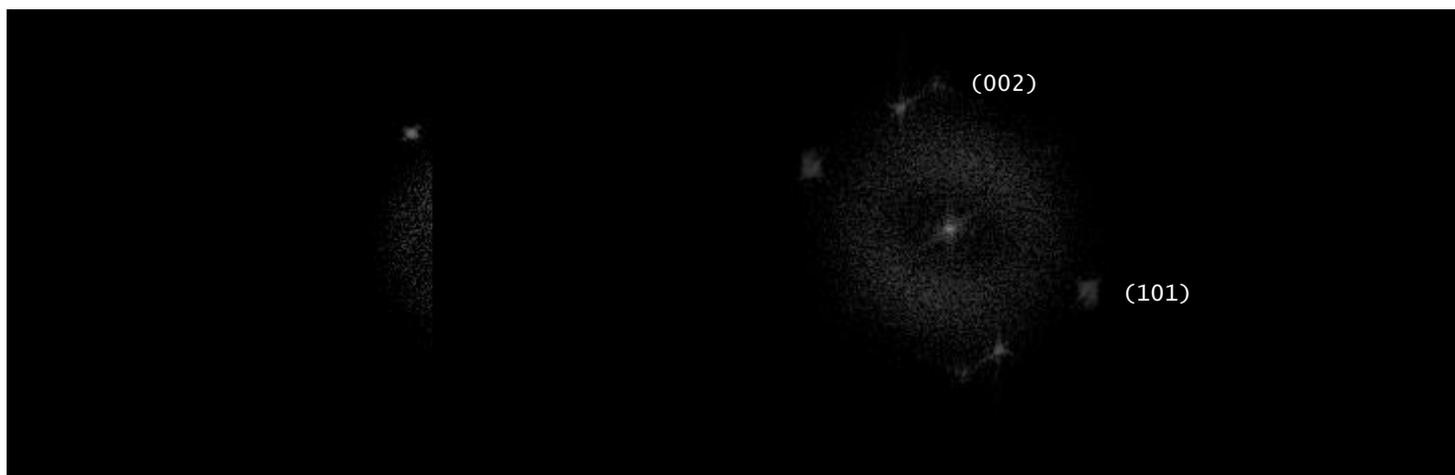
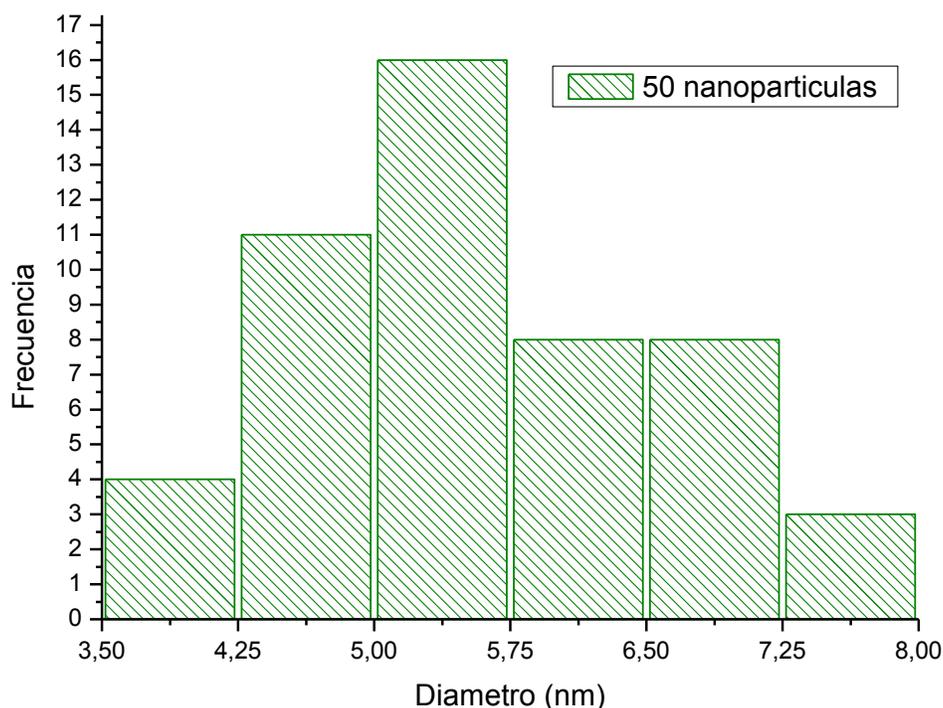


Figura 15. Transformada de Fourier de las micrografías de HRTEM, donde se observan los planos correspondientes a PdO_2 (izquierda) y a PdO (derecha).

De acuerdo a las transformadas de Fourier presentadas en la figura 15 se pudo determinar la presencia de PdO y PdO₂, ya que las distancias obtenidas corresponden a las reportadas en las fichas de patrón de difracción (ver anexo), para PdO con los planos (002) y (101) (No. De ficha 88-2431) y para PdO₂ con el plano (110) (No. De ficha 34-1101). Sin embargo no se puede descartar la presencia de Pd(0) ya que en trabajos previos realizados por nuestro equipo de trabajo se encontraron nanopartículas de Pd(0) para este sistema⁶⁰ y, el análisis por microscopia electrónica sólo abarca un pequeño campo de la disolución.

Se realizó la medición de 50 nanopartículas obteniendo un diámetro promedio de 5.58 ± 0.97 nm, de acuerdo al histograma que se muestra a continuación (gráfica 15), la mayoría de las nanopartículas obtenidas se encuentra en un intervalo de 5 a 5.75 nm.



Gráfica 15. Histograma del tamaño de las NP's obtenidas para en el sistema de Pd(II) en etanol y citrato como reductor, antes de la reacción.

6.7.2. Paladio en EtOH después de la catálisis

Al término de la reacción catalítica donde se utilizó el catalizador sintetizado en etanol con citrato de sodio, se tomó una muestra de la disolución obtenida para ser analizada por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). En la figura 16 se muestran las micrografías obtenidas, en las cuales se pueden observar nanopartículas dispersas de forma elíptica y circular.

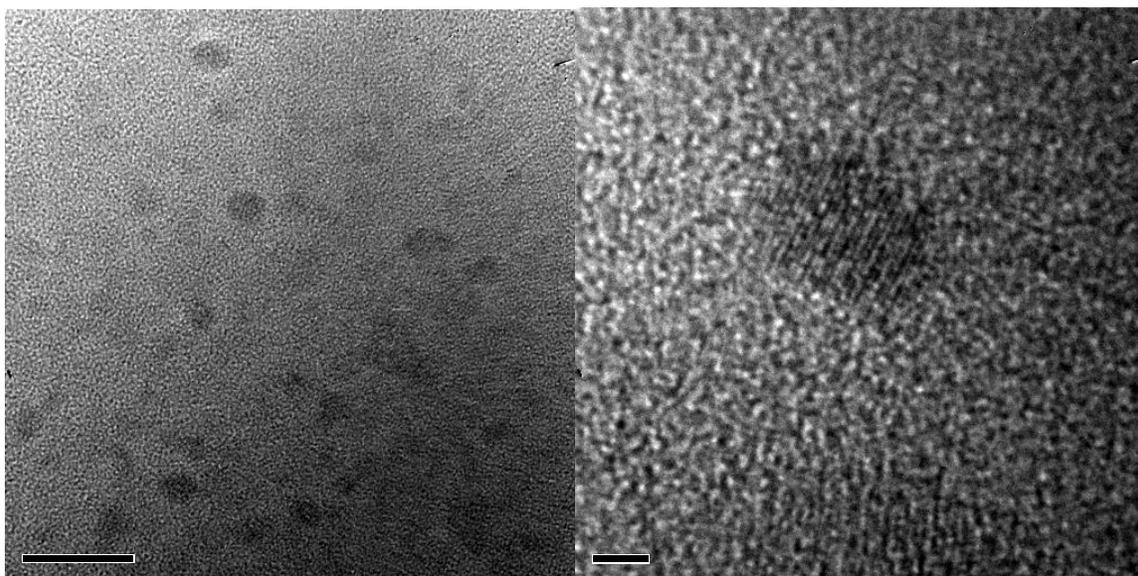


Figura 16. Micrografías de HRTEM de las NPs de Pd(0) obtenidas a partir de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ en EtOH con $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ después de las pruebas catalíticas.

Se realizó la transformada de Fourier de algunas micrografías donde se podían apreciar los planos, el patrón obtenido a partir de dichas micrografías se muestran en la figura 17.

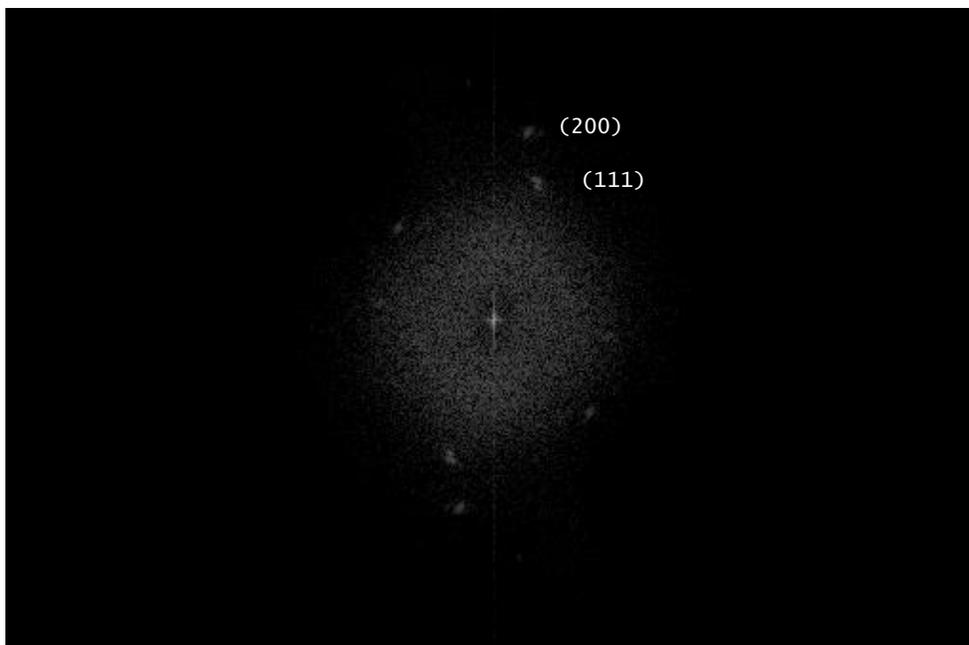
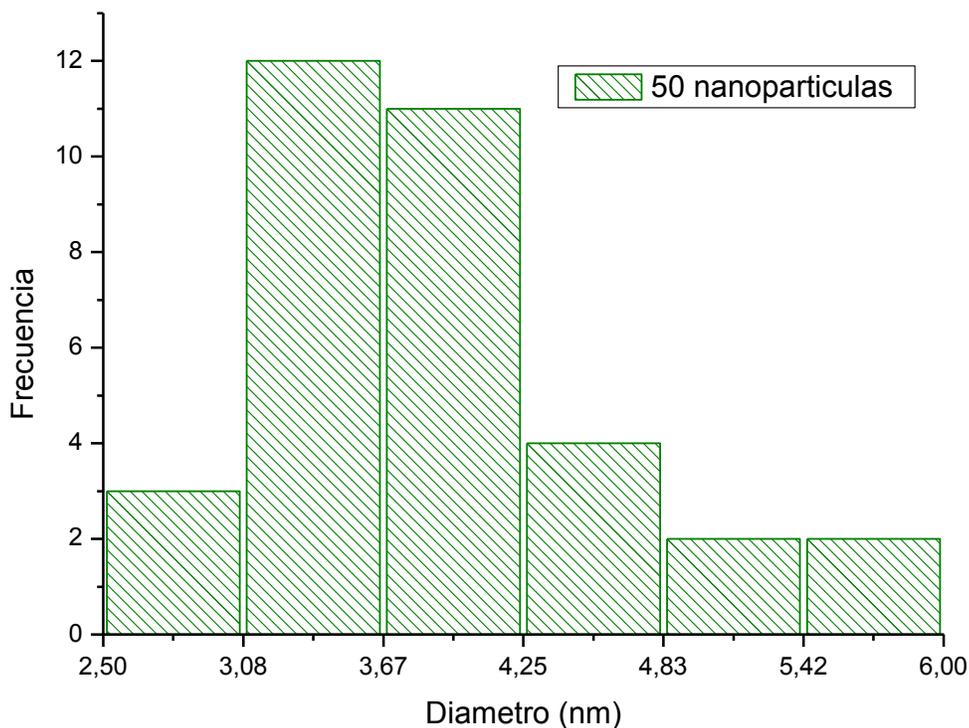


Figura 17. Transformada de Fourier de las micrográficas de HRTEM, donde se observan los planos correspondientes a Pd(0).

De acuerdo a las transformada de Fourier presentada en la figura 17 se pudo determinar la presencia de Pd(0), ya que las distancias obtenidas corresponden a las reportadas en las fichas de patrón de difracción (ver anexo) para Pd(0) con los planos (200) y (111) (No. De ficha 88-2335). Con estos datos se puede proponer primero que la reducción del paladio(II) se lleva a cabo en el seno de la reacción, antes de que se lleve a cabo la catálisis y, segundo que el catalizador de la Reacción de Heck cuando se emplea etanol y citrato de sodio, se lleva a cabo mediante un mecanismo que emplea especies Pd(0)/Pd(II).

Se realizó la medición de 50 nanopartículas obteniendo un diámetro promedio de 4.41 ± 1.06 nm, de acuerdo al histograma que se muestra a continuación (gráfica 16), la mayoría de las nanopartículas obtenidas se encuentra en un intervalo de 3.08 a 4.25 nm. Comparando con los resultados obtenidos para este sistema antes de la reacción catalítica, se observa que las nanopartículas obtenidas tienen un diámetro promedio menor después de la catálisis, además de que se encuentran más dispersas como se observa en la figura 12, esto se puede deber a que la DMF empleada para la reacción catalítica estabiliza mejor a las nanopartículas de Pd(0) que el etanol permitiendo que se redispersen.



Gráfica 16. Histograma del tamaño de las NPs de Pd(0) obtenidas por en el sistema de Pd(II) en etanol y citrato como reductor, después de la reacción.

6.7.3. Paladio en agua antes de la catálisis

Se tomó una muestra del sistema $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ en H_2O con $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ antes de las pruebas catalíticas para ser analizada por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). En la figura 18 se muestran las micrografías obtenidas, en las cuales se pueden observar nanopartículas de forma esférica aglomeradas.

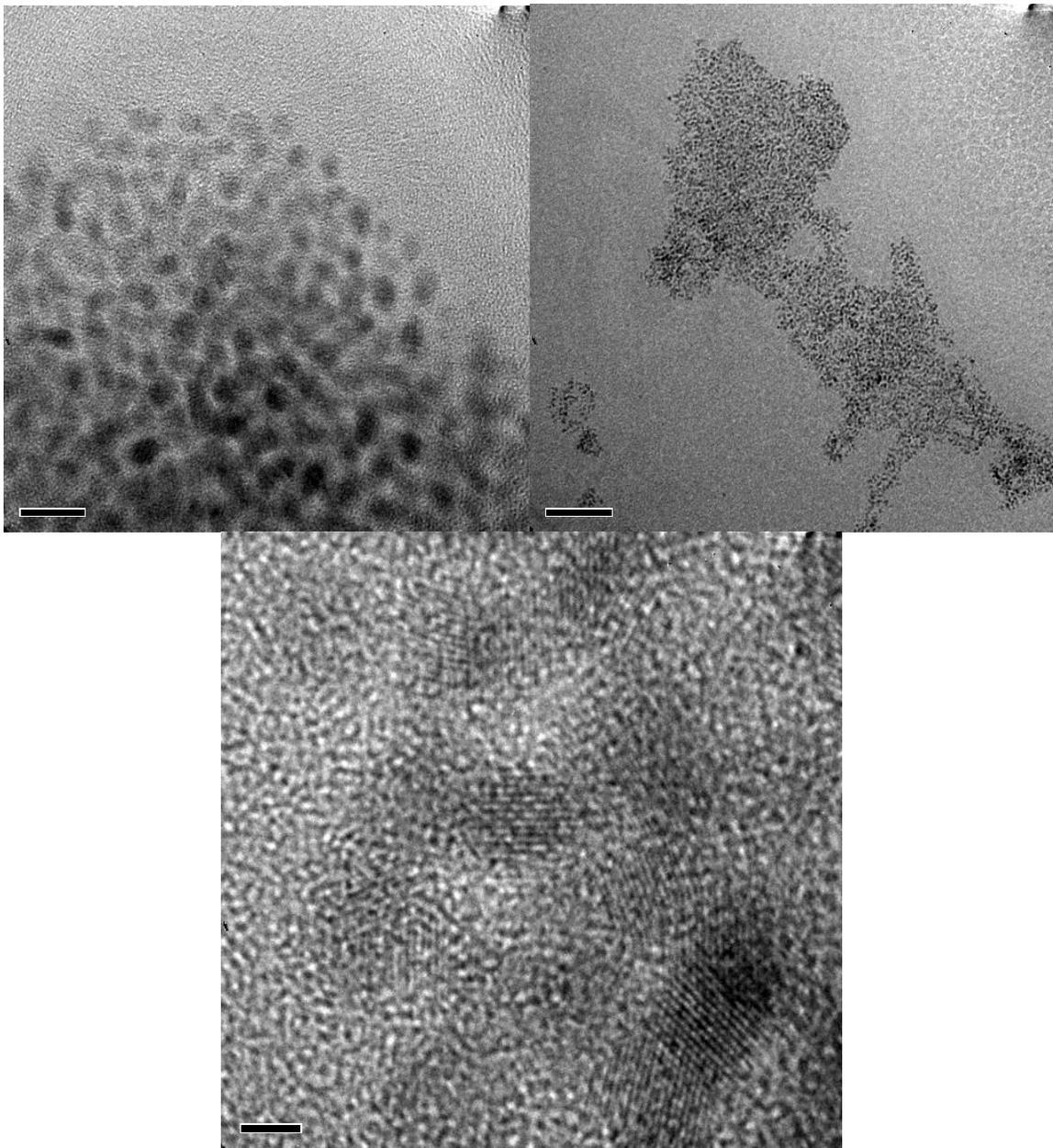


Figura 18. Micrografías de HRTEM de las NPs obtenidas a partir de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ en H_2O con $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ antes de las pruebas catalíticas.

Se realizó la transformada de Fourier de algunas micrografías donde se podían apreciar los planos, los patrones obtenidos se muestran en la figura 19.

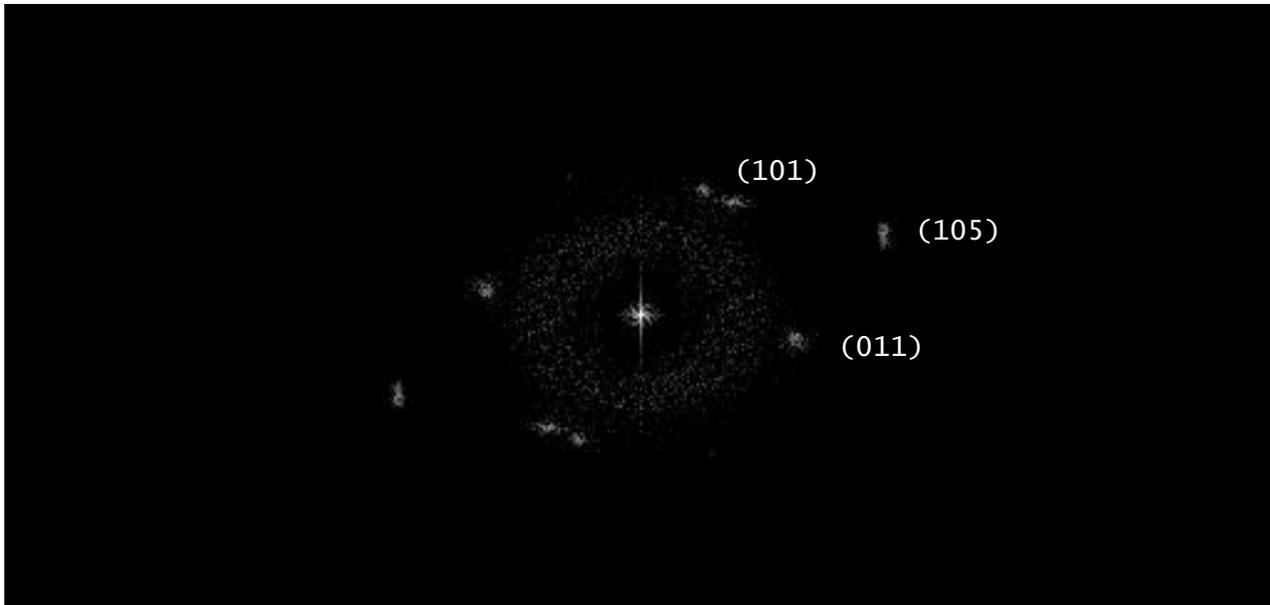
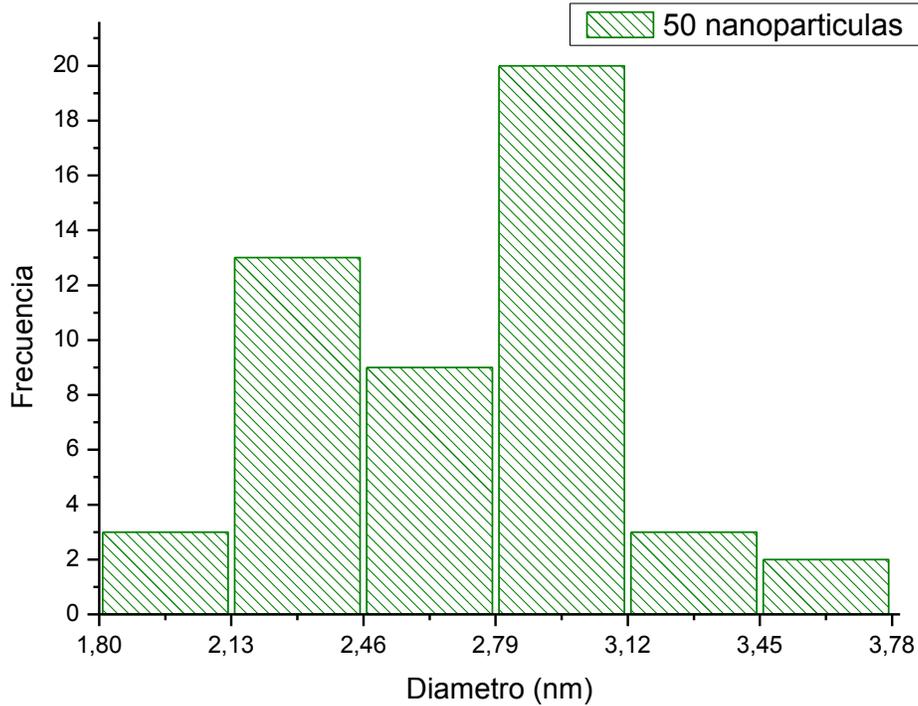


Figura 19. Transformada de Fourier de las micrografías de HRTEM, donde se observan los planos correspondientes a PdCl₂.

De acuerdo a las transformadas de Fourier presentadas en la figura 19 se pudo determinar la presencia de PdCl₂, ya que las distancias obtenidas corresponden a las reportadas en las fichas de patrón de difracción (ver anexo) para PdCl₂ con los planos (011), (105) y (101) (No. De ficha 75-0871), sin embargo, no se puede descartar la presencia de otras especies de paladio ya que el análisis por microscopía electrónica sólo abarca un pequeño campo de la muestra.

Se realizó la medición de 50 nanopartículas obteniendo un diámetro promedio de 2.72 ± 0.39 nm, de acuerdo al histograma que se muestra a continuación (gráfica 17), la mayoría de las nanopartículas obtenidas se encuentra en un intervalo de 2.79 a 3.12 nm.



Gráfica 17. Histograma del tamaño de las NPs obtenidas por en el sistema de Pd(II) en agua y citrato como reductor, antes de la reacción.

6.7.4. Paladio en H₂O después de la catálisis

Al término de la reacción catalítica donde se utilizó el catalizador sintetizado en agua con citrato de sodio, se tomó una muestra de la disolución obtenida para ser analizada por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). En la figura 20 se muestran las micrografías obtenidas, en las cuales se pueden observar nanopartículas dispersas de forma circular.

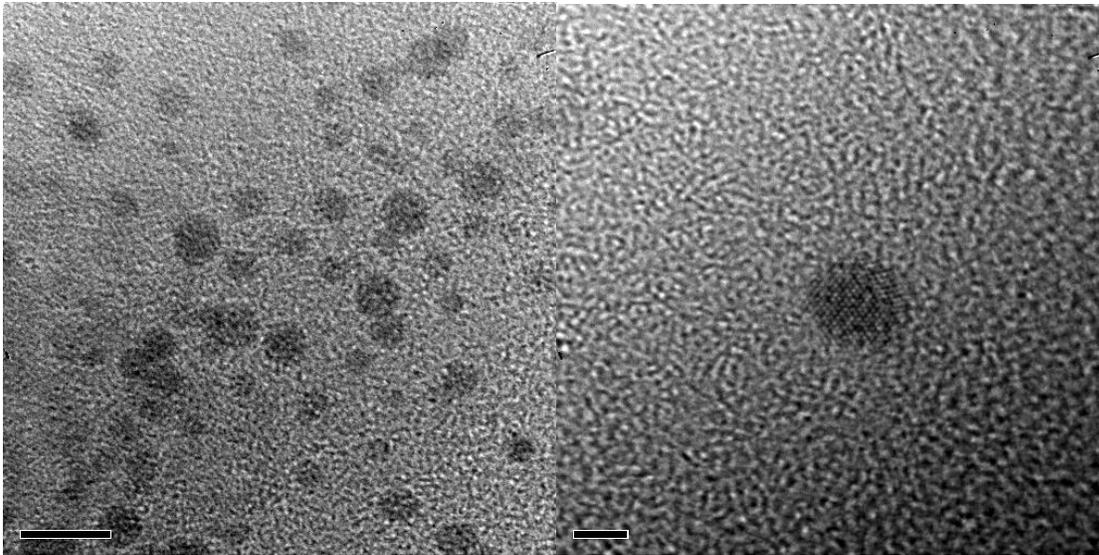


Figura 20. Micrografías de HRTEM de las NPs de Pd(0) obtenidas a partir de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ en H_2O con $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ después de las pruebas catalíticas.

Se realizó la transformada de Fourier de algunas micrografías donde se podían apreciar los planos, el patrón obtenido a partir de dichas micrografías se muestran en la figura 21.

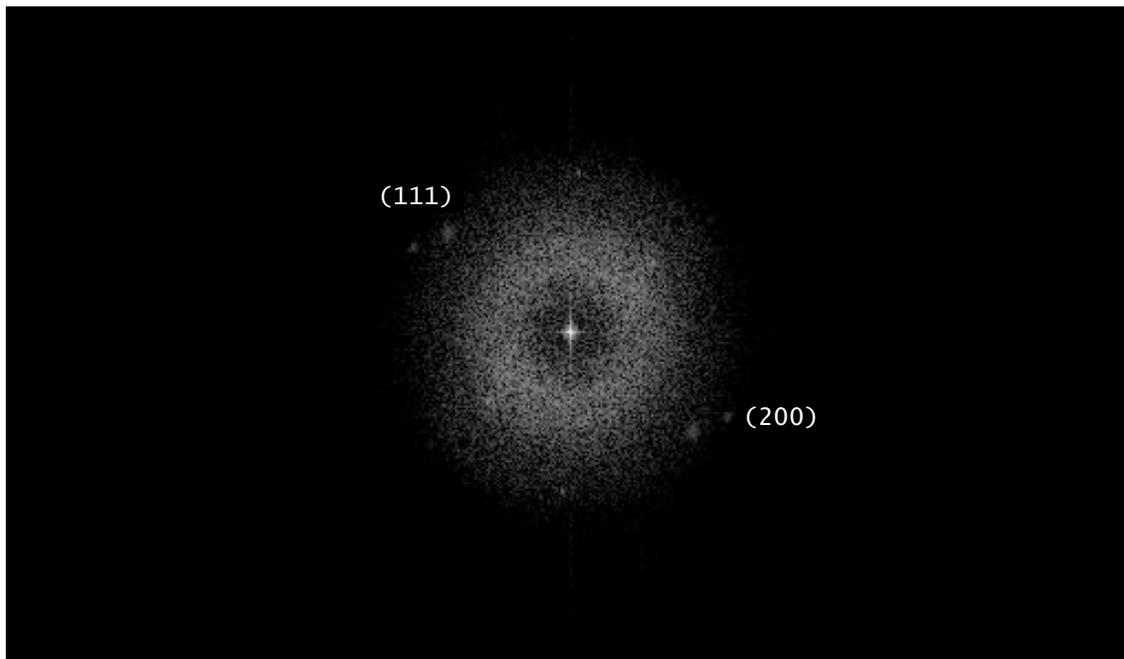
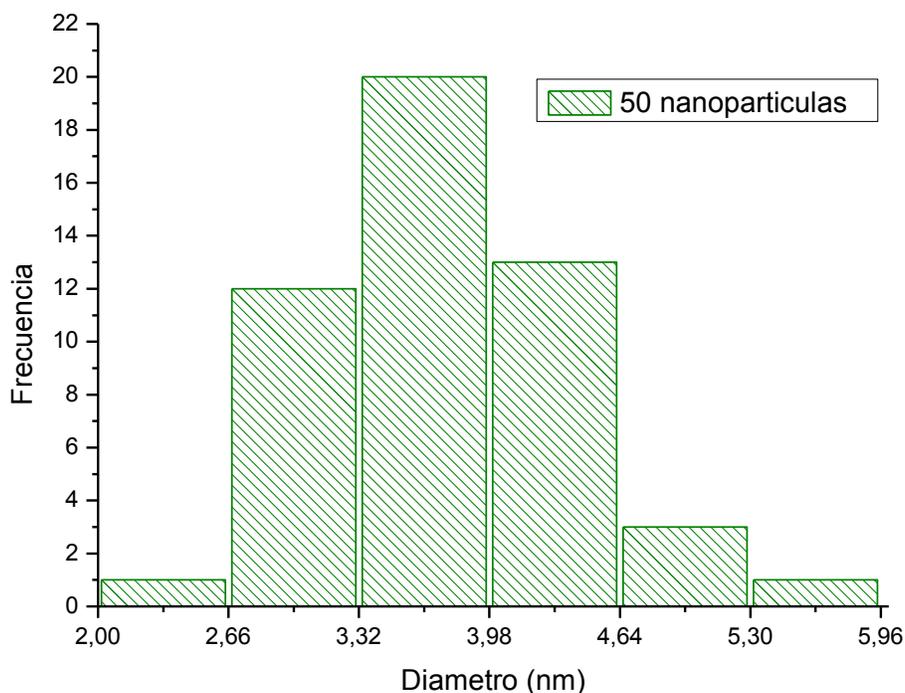


Figura 21. Transformada de Fourier de las micrografías de HRTEM, donde se observan los planos correspondientes a Pd(0).

De acuerdo a las transformada de Fourier presentada en la figura 21 se pudo determinar la presencia de Pd(0), ya que las distancias obtenidas corresponden a las reportadas en las fichas de patrón de difracción (ver anexo) para Pd(0) con los planos (200) y (111) (No. De ficha 88-2335). Con esto se puede sugerir que el catalizador de la Reacción de Heck cuando se emplea etanol y citrato de sodio, sigue un mecanismo por Pd(0)/Pd(II) sin embargo no se puede descartar la presencia de otras especies de paladio ya que como se mencionó anteriormente este análisis abarca un campo limitado de la muestra.

Se realizó la medición de 50 nanopartículas obteniéndose un diámetro promedio de 3.75 ± 0.68 nm, de acuerdo al histograma que se muestra a continuación (gráfica 18).



Gráfica 16. Histograma del tamaño de las NPs de Pd(0) obtenidas por en el sistema de Pd(II) en etanol y citrato como reductor, después de la reacción.

La mayoría de las nanopartículas obtenidas se encuentra en un intervalo de 3.32 a 3.98 nm. Comparando con los resultados obtenidos para este sistema antes de la reacción catalítica, se observa que las nanopartículas obtenidas tienen un diámetro promedio menor después de la catálisis, además de que se encuentran más dispersas como se observa en la figura 20, esto se puede deber, al igual que en el caso de etanol, que al encontrarse el catalizador en DMF, este medio de la reacción catalítica las estabiliza mejor que el agua permitiendo que se redispersen.

Es posible comparar los resultados obtenidos para las nanopartículas generadas después de la catálisis para estos dos sistemas de reducción ($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ y $\text{EtOH}/\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). En el caso donde se utilizó agua como disolvente se obtuvo una mayor conversión que con etanol, las nanopartículas de Pd(0) generadas *in situ* con agua, al final de la reacción presentan un tamaño menor que las generadas con etanol, además de tener forma esférica, por lo que se puede sugerir que las nanopartículas de Pd(0) de menor tamaño y más esféricas favorecen la reacción catalítica, en las condiciones de reacción empleadas en el presente trabajo. La obtención de nanopartículas más pequeñas y esféricas en agua se puede explicar mediante el hecho de que el citrato de sodio es soluble en agua e insoluble en etanol y dicho anión citrato puede ser crucial en la estabilización de las nanopartículas (figura 13).

Capítulo 7

Conclusiones

- ✓ Las nanopartículas generadas con los diferentes sistemas de reducción en los diferentes disolventes no presentaron actividad catalítica, lo cual se ve reflejado en los bajos rendimientos obtenidos, debido a la posible formación de PdO en su superficie ya que no se utilizó atmósfera inerte. Así mismo las condiciones mínimas de temperatura y tiempo (120 °C, 7 h) en la reacción de Heck no permiten la lixiviación de las nanopartículas para que se genere Pd(0) activo.
- ✓ Con dimetilformamida y etanol se obtuvieron mayores rendimientos que con los demás disolventes, por lo que estos disolventes pudieran estabilizar mejor las nanopartículas de Pd(0).
- ✓ La poca conversión a productos obtenida en todos los sistemas se puede deber a la generación de una pequeña cantidad de Pd(0) *in situ*, a partir del precursor metálico que quedó en disolución y no las nanopartículas sintetizadas con ayuda de un reductor antes de llevar a cabo la reacción catalítica o bien a través de un mecanismo Pd(II)-Pd(IV)⁷⁰, ya que se observan mejores rendimientos cuando no se utiliza un reductor adicional.
- ✓ El agente reductor con el que se obtuvo el mayor porcentaje de conversión fue el citrato de sodio, ya que éste funciona como agente estabilizador y pudiera proteger al Pd(0) de oxidarse. Lo cual es más notable en el sistema con agua.
- ✓ El NaBH₄ y particularmente el complejo [Na⁺B⁻(OCH₂CH₂OH)₄], propician la aglomeración rápida de las nanopartículas de Pd(0) debido a que son reductores fuertes lo que no permite controlar su crecimiento.

- ✓ Así mismo se observó que con las nanopartículas de Pd(0) de menor diámetro y forma esférica obtenidas en H₂O/ Na₂C₆H₅O₇ se obtuvo mayor rendimiento que con las obtenidas en EtOH/ Na₂C₆H₅O₇, las cuales eran de mayor tamaño y de forma elíptica. Por lo que se puede sugerir que las nanopartículas de paladio(0) de menor tamaño y con forma esférica favorecieron la conversión a productos. Esto se puede deber a que el área superficial de las nanopartículas de Pd(0) con estas características es mayor, lo que aumenta el número de sitios efectivos donde se puede llevar a cabo la reacción.
- ✓ No se pudo realizar un análisis para todos los sistemas de la influencia del tamaño y forma de las nanopartículas en el rendimiento de la reacción ya que en varios de los sistemas no se generaron dichas nanopartículas, o no se llevó a cabo la reducción completa del precursor metálico, además de que no se cuenta con datos de microscopia para la mayoría de los sistemas en DMF y DMSO.

Referencias

1. Ouchaib, T.; Massardier, J.; Renouprez, A. Competitive hydrogenation of butadiene and butane on palladium and platinum catalysts. *Journal of catalysis* **1989**, 119, 517-520.
2. Astruc, D. Palladium nanoparticles as efficient green homogeneous and heterogeneous carbon-carbon coupling precatalysts: A unifying view. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1884-1894.
3. Franzén, R. The Suzuki, the Heck, and the Stille reaction-three versatile methods for the introduction of new C-C bonds on solid support. *Can. J. Chem.* **2000**, 78, 957-962.
4. Kim, SW.; Kim, M.; Lee, W.; Hyeon, T. Fabrication of hollow palladium spheres and their successful application to the recyclable heterogeneous catalyst for Suzuki coupling reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7642-7643.
5. Son, S.; Jang, Y.; Park, J.; Na, H.; Park, H.; Lee, J.; Hyeon, T. Designed synthesis of atom-economical Pd/Ni bimetallic nanoparticle-based catalysts for Sonogashira coupling reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5026-5027.
6. Rossy, C.; Fouquet, E. A sustainable procedure combining the advantages of both homogeneous and heterogeneous catalysis for the Heck-Matsuda reaction. *Synthesis*, **2012**, 44, 37-41.
7. Moreno, M.; Pleixats, R. Formation of Carbon-Carbon bonds under catalysis by transition-metal nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 638-643.
8. Sato, R.; Kanehara, M.; Teranishi, T. Homoepitaxial size control and large-scale synthesis of highly monodisperse amine-protected palladium nanoparticles. *Small* **2011**, 7, 469-473.
9. Espinosa, F. Lorena. Reactividad de nanopartículas de Pd en reacción de acoplamiento C-C. Tesis para obtener el título de Ingeniera Química. Facultad de Química, UNAM. **2009**.
10. Rao, C.; Kulkarni, G.; Tomas, P.; Edwards, P. Metal nanoparticles and their assemblies. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 27-35.

11. Sonström, P.; Bäumer, M. Supported colloidal nanoparticles in heterogeneous gas phase catalysis: on the way to tailored catalysts. *Phys. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 19270-19284.
12. Kawamura, G.; Nogami, M.; Matsuda, A. Shape-controlled metal nanoparticles and their assemblies with optical functionalities. *Journal of Nanomaterials* **2013**, ID 631350.
13. Paulus, P.; Groossens, A.; Thiel, R.; van der Kraan, A.; Schmid, G.; Jongh, L. Surface and quantum-size effects in Pt and Au nanoparticles produced by ¹⁹⁷Au Mossbauer spectroscopy. *Physical Review B* **2001**, *64*, ID 205418.
14. Pitarke, J.; Silkin, V.; Chulkov, E.; Echenique, P. Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritones. *Reports on Progress in Physics* **2007**, *70*, 1-87.
15. Vinod, M.; Gopchandran, K. Ag@Au core-shell nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in water: Effect of plasmon coupling and their SERS performance. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2015**, *149*, 913-919.
16. Seipenbusch, M.; Binder, A. Structural stabilization of metal nanoparticles by chemical vapor deposition-applied silica coatings. *J. Phys. Chem. C.* **2009**, *113*, 20606-20610.
17. Devi, G.; Rao, V.; Room temperature synthesis of colloidal platinum nanoparticles. *Bull Mater, Sci.* **2000**, *23*, 476-470.
18. Bonet, F.; Delmas, V.; Greugeon, S.; Herrera Urbina, R.; Silvert, P. Y.; Tekaiia-Eihsissen, K. Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru, and Ir nanoparticles in ethylene glycol. *Nano. Mat.* **1999**, *11*, 1277-1284.
19. Chen, J.; Wang, G.; Wang, X.; Jiang, C.; Zhu, S.; Wang, R. Synthesis of highly dispersed Pd nanoparticles with high activity for formic acid electro-oxidation. *J. Mater. Res.* **2013**, *28*, 1553-1558.
20. Bronstein, L.; Linton, C.; Karlinsey, R.; Stein, B.; Svergun, D.; Zwanziger, J.; Spontak, R. Synthesis of metal-loaded poly(aminohexyl)(aminopropyl) silsesquioxane colloids and their self-organization into dendrites. *Nano Letters* **2002**, *2*, 873-876.

21. Annapurna, S.; Suresh, Y.; Sreedhar, B.; Bhikshamaiah, G.; Singh, A. (2014). Characterization of Green Synthesized Copper Nanoparticles Stabilized by Ocimum Leaf Extract. *MRS Proceedings* **2014**, 1704, 1-6.
22. Ho, P.; Chi, K. Size-controlled synthesis of Pd nanoparticles from β -diketonato complex of palladium. *Nanotechnology* **2004**, 15, 1059-1064.
23. Li, F.; Guo, Y.; Li, R.; Wu, F.; Liu, Y.; Sun, X.; Li, C.; Wang, W.; Gao, J. A facile method to synthesize supported Pd-Au nanoparticles using grapheme oxide as the reductant and their extremely high electrocatalytic activity for the electrooxidation of methanol and ethanol. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 6579-6587.
24. Yuan, S.; Sheng, Q.; Zhang, J.; Chen, F.; Anpo, M.; Dai, W. Synthesis of Pd nanoparticles in La-doped mesoporous Titania with polycrystalline framework. *Catalysis Letters* **2006**, 107, 19-24.
25. Scirè, S.; Giuffrida, S.; Crisafulli, C.; Riccobene, P.; Pistone, A. Direct an sensitized liquid phase photodeposition for the preparation of alumina supported Pd nanoparticles for applications to heterogeneous catalysis. *J. Nanopart. Res.* **2011**, 13, 3217-3228.
26. Tripathi, S.; Kumar, M. Preparation of alumina stabilized aqueous Pd colloid by reduction using gamma-radiolysis, UV-photolysis and H₂. *JRNC.* **2003**, 256, 565-569.
27. Mori, K.; Furubayashi, K.; Okada, S.; Yamashita, H. Synthesis of Pd nanoparticles on heteropolyacid-supported silica by a photo-assisted deposition method: an active catalyst for the direct synthesis of hydrogen peroxide. *RSC Advances* **2012**, 2, 1047-1054.
28. Zhang, Z.; Zha, Z.; Gan, C.; Pan, C.; Zhou, Z.; Zhou, M. Catalysis and regioselectivity of the aqueous Heck Reaction by Pd(0) Nanoparticles under ultrasonic irradiation. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4339-4342.
29. Fujimoto, T.; Terauchi, S.; Umehara, H.; Kojima, I.; Henserson, W. Sonochemical preparation of single-dispersion metal nanoparticles from metal salts. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1057-1060.

30. Taguchi, N.; Iwase, A.; Maeda, N.; Kojima, T.; Okuda, S.; Akita, T.; Abe, T. Synthesis of Au-Pd bimetallic nanoparticles under energetic irradiation fields. *Radiation physics and chemistry* **2009**, 78, 1049-1053.
31. Yilmaz, U.; Kücükbay, H. Synthesis of novel benzimidazole salts and microwave-assisted catalytic activity of *in situ* generated Pd nanoparticles from a catalyst system consisting of benzimidazol salt, Pd(OAc)₂, and base in a Suzuki-Miyaura reaction. *Turk. J. Chem.* **2013**, 37, 721-733.
32. Yamada, M.; Nishihara, H. Electrochemical deposition of metal nanoparticles functionalized with multiple redox molecules. *C. R. Chimie* **2003**, 6, 919-934.
33. Pomogailo, A.; Dzhardimalieva, G. Hybrid polymer-immobilized nanosized Pd catalysts for hydrogenation reaction obtained via frontal polymerization. *Journal of catalysts* **2013**, ID 276210.
34. Giachi, G.; Oberhauser, W.; Frediani, M.; Passaglia, E.; Capozzoli, L.; Rosi, L. Pd-nanoparticles stabilized by pyridine-functionalized poly(ethylene glycol) as catalyst for the aerobic oxidation of α,β -unsaturated alcohols in water. *Polymer chemistry* **2013**, 51, 2518-2526.
35. Ornelas, C.; Diallo, A.; Ruiz, J.; Astruc, D. Click, polymer-supported palladium nanoparticles as highly efficient catalysts for olefin hydrogenation and Suzuki coupling reactions under ambient conditions. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 2147-2154.
36. Reetz, M.; Breinbauer, R.; Wanninger, K. Suzuki and Heck reactions catalyzed by preformed palladium clusters and palladium/nickel bimetallic clusters. *Tetrahedron Letters*, **1996**, 37, 4499-4502.
37. Rahim, E.; Kamounah, F.; Frederiksen, J. Heck reactions catalyzed by PAMAM-dendrimer encapsulated Pd(0) nanoparticles. *Nano Letters* **2001**, 1, 499-501.
38. Yeung, L.; Crooks, R. Heck heterocoupling within a dendritic nanoreactor. *Nano Letters* **2001**, 1, 14-17.
39. Servin, P.; Laurent, R.; Romerosa, A.; Peruzzini, M.; Majoral, J.; Caminade, A. Synthesis of dendrimers terminated by bis(diphenylphosphinomethyl)amino

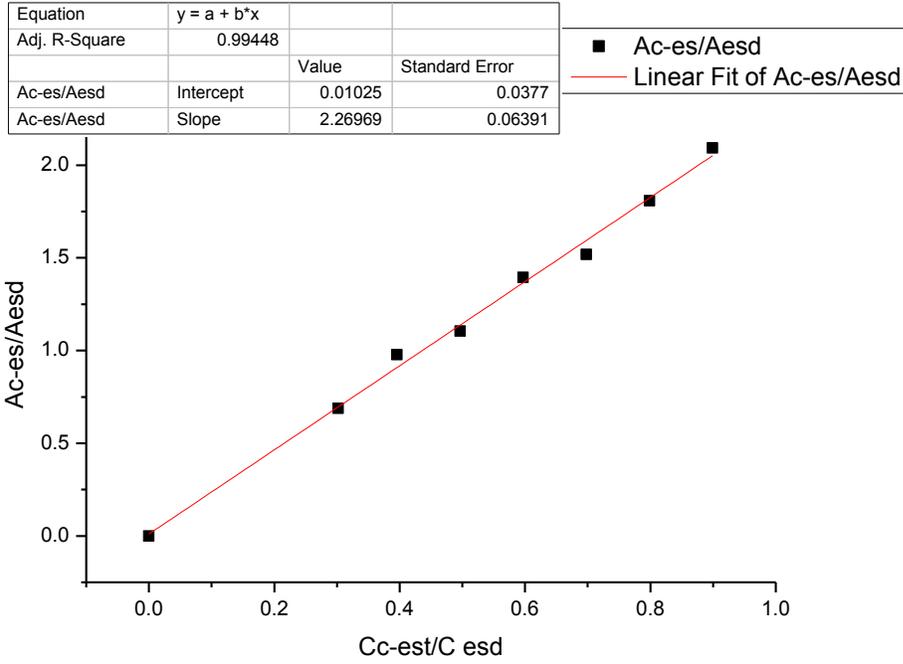
- ligands and use of their palladium complexes for catalyzing C-C cross-coupling reactions. *Organometallics* **2008**, 27, 2066-2073.
40. Oh, S.; Niu, Y.; Crooks, R. "Size-selective catalytic activity of Pd nanoparticles encapsulated within end-group functionalized dendrimers. *Langmuir* **2005**, 21, 10209-10213.
41. Oosterom, G.; Reek, J.; Kamer, P.; Leeuwen, P. Transition metal catalysis using functionalized dendrimers. *Angew. Chem. Int.* **2001**, 40, 1828-1849.
42. Cotugno, P.; Monopoli, A.; Ciminale, F. Pd nanoparticle catalyzed one-pot sequential Heck and Suzuki couplings of bromo-chloroarenes in ionic liquids and water. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 808.
43. Pechtl, M.; Scholten, J.; Dupont, J. Carbon-carbon cross coupling reactions in ionic liquids catalyzed by palladium metal nanoparticles. *Molecules* **2010**, 15, 3441-3461.
44. Ding, K.; Yang, H.; Cao, Y.; Zheng, C.; Rapole, S.; Guo, Z. Using ionic liquid as the solvent to prepare Pd- Ni bimetallic nanoparticles by a pyrolysis method for ethanol oxidation reaction. *Materials chemistry and physics* **2013**, 142, 403-411.
45. Cha, J.; Park, Y.; Hong, Y.; Lee, H.; Kang, J.; Kim, K. Electrochemical preparation of ionic-liquid-stabilized palladium nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, 12, 3641-3645.
46. Templeton, A.; Wuelfing, W.; Murray, R. Monolayer-protected cluster molecules. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 27-36.
47. Nichick, M.; Voitekhovich, S.; Lesnyak, V.; Matulis, V.; Zheldakova, R.; Lesnikovich, A.; Ivashkevich, O. 1-substituted tetrazole-5-thiol-capped noble metal nanoparticles. *J. Phys. Chem. C.* **2011**, 115, 16928-16933.
48. Lu, C.; Chang, F. Polyhedral oligomeric silsesquioxane-encapsulating amorphous palladium nanoclusters as catalysts for heck reactions. *ACS Catal.* **2011**, 1, 481-488.
49. Aslam, M.; Schultz, E.; Sun, T.; Meade, T.; Dravid, V. Synthesis of amine-stabilized aqueous colloidal iron oxide nanoparticles. *Crystal Growth & design* **2007**, 7, 471-475.

50. Brown, L.; Hutchison, J. Controlled growth of gold nanoparticles during ligand exchange. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 882-883.
51. Hajipour, A.; Azizi, G. The $[RPPH_3]_2[Pd_2X_6]$ as a catalyst precursor for the Heck cross-coupling reaction by *in situ* formation of stabilized Pd(0) nanoparticles. *SYNLETT* **2013**, 24, 254-258.
52. Hamza, K.; Abu-Reziq, R.; Avnir, D. Heck vinylation of aryl iodides by a silica sol-gel entrapped Pd(II) catalyst and its combination with a photocyclation process. *Org. Lett.* **2004**, 6, 925-927.
53. Dass, A.; Guo, R.; Tracy, J.; Balasubramanian, R.; Douglas, D.; Murray, R. Gold nanoparticles with perfluorothiolate ligands. *Langmuir* **2008**, 24, 310-315.
54. Yue, R.; Wang, C.; Jiang, F.; Wang, H.; Du, Y. Electrocatalytic oxidation of formic acid on Pt-Pd decorated polyfluorenes with hydroxyl and carboxyl substitution. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, 38, 12755-12766.
55. Jagtap, S.; Deshpande, R. Insight into $PdCl_2(bipy)$ complex as an efficient catalyst for Heck reaction and kinetic investigations in homogeneous medium. *Kinetics and Catalysis* **2013**, 54, 314-321.
56. Fujimoto, T.; Mizukoshi, Y.; Nagata, Y.; Maeda, Y.; Oshima, R. Sonolytical preparation of various types of metal nanoparticles in aqueous solution. *Scripta mater.* **2001**, 44, 2183-2186.
57. Mizukoshi, Y.; Takagi, E.; Okuno, H.; Oshima, R.; Maeda, Y.; Nagata, Y. Preparation of platinum nanoparticles by sonochemical reduction of the Pt(IV) ions: role of surfactants. *Ultrasonic Sonochemistry* **2001**, 8, 1-6.
58. Astruc, Didier. Química organometálica. Ed. Reverté, S.A., España: **2003**. pp: 349-355.
59. Van Leeuwen, P. Homogeneous catalysis. Understanding the art. Ed Kluwer Academic, Publishers, Netherlands: **2004**. pp: 1-10,271-290.
60. Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. Nanoparticles as recyclable catalysis: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angew. Chem. Int.* **2005**, 44, 7852-7872.

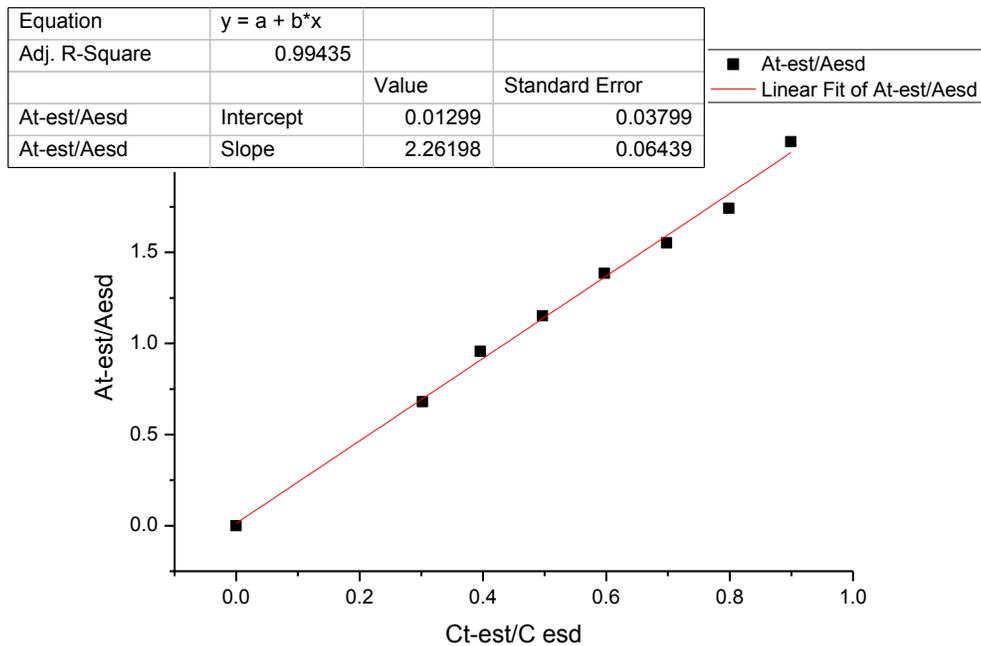
61. Schmidt, A.; Kurokhtina, A. Distinguishing between the homogeneous and heterogeneous mechanisms of catalysis in the Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura reactions: problems and prospects. *Kinetics and Catalysis* **2012**, *53*, 714–730.
62. Balanta, A.; Godard, C.; Claver, C. Pd nanoparticles for C–C coupling reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4973–4985.
63. Heck, R. The mechanism of arylation and carbomethoxylation of olefins with organopalladium compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6707–6714.
64. Mori, K.; Mizoroki, T.; Ozakari, A. Arylation of olefin with iodobenzene catalyzed by palladium. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 1505–1508.
65. Trzeciak, A.M.; Ziolkowski, J.J. Structural and mechanistic studies of Pd-catalyzed C–C bond formation: The case of carbonylation and Heck reaction. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2308–2322.
66. De Vries, J. The Heck reaction in the production of fine chemicals, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1086–1092.
67. Rauf, W.; Brown, J. Reactive intermediates in catalytic alkenylation; pathways for Mizoroki–Heck, oxidative Heck and Fujiwara–Moritani reactions. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8430–8440.
68. Amatore, C.; Jutand, A. Anionic Pd(0) and Pd(II) intermediates in Palladium-Catalyzed Heck and Cross-Coupling Reactions. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314–321.
69. De Vries, J. A Unifying Mechanism for All High-Temperature Heck reactions. The Role of Palladium Colloids and Anionic Species. *Dalton Trans.* **2006**, 421–429.
70. Sundermann, A.; Uzan, O.; Martin, J. Computational Study of a New Heck Reaction Mechanism Catalyzed by Palladium(II/IV) Species. *Chem. Eur. J.* **2000**, *7*, 1703–1711.
71. Redón, R.; García-Peña, N.; Ugalde-Saldivar, V.; García, J. Palladium-triazine aminoalcohol nanocomposite, its reactivity on Heck reaction. *J. Mol. Catal.* **2009**, *300*, 132–141.

72. Espinosa, F. Reactividad de nanopartículas de Pd en reacción de acoplamiento C-C. Tesis para obtener el título de Ingeniera Química. Facultad de Química, UNAM. **2009**.
73. Andrews, M.; Chang, T.; Cheng, C.; Emge, T.; Kelly, K.; Koetzle, T. Synthesis, characterization, and equilibria of palladium(II) nitrile, alkene, and heterometallacyclopentane complexes involved in metal nitro catalyzed alkene oxidation reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5913–5920.
74. Wallington, T. Atmospheric Chemistry of Dimethyl Sulfide, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8442-8449.
75. Kim, P.; Joo, J.; Kim, W.; Kim, J.; Song, I.; Yi, J. NaBH₄-assisted ethylene glycol reduction for preparation of carbon-supported Pt catalyst for methanol electro-oxidation, *Journal of Power Sources* **2006**, 160, 987–990.
76. Ghosh, D.; Chattopadhyay, N. Gold Nanoparticles: Acceptors for Efficient Energy Transfer from the Photoexcited Fluorophores. *Optics and Photonics Journal* **2013**, 3, 18-26.
77. Riddick, J.; Bunger, W.; Sakano, T. Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification. Fourth Edition United States: John Wiley and Sons, New York, NY, **1986**. pp: 270-271

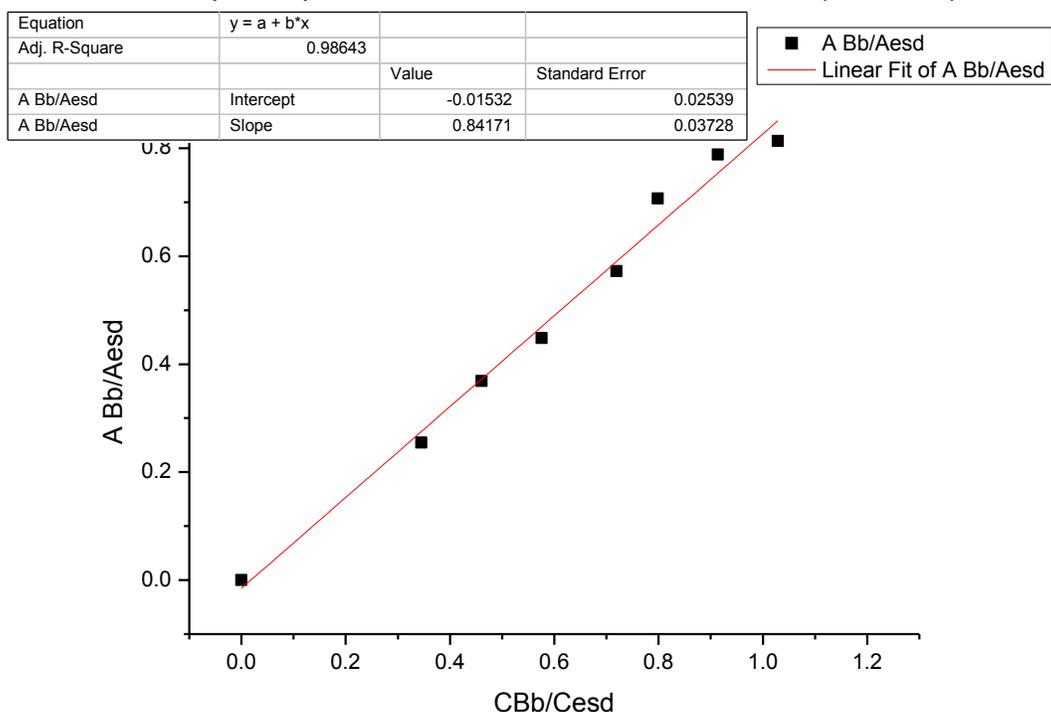
Anexo



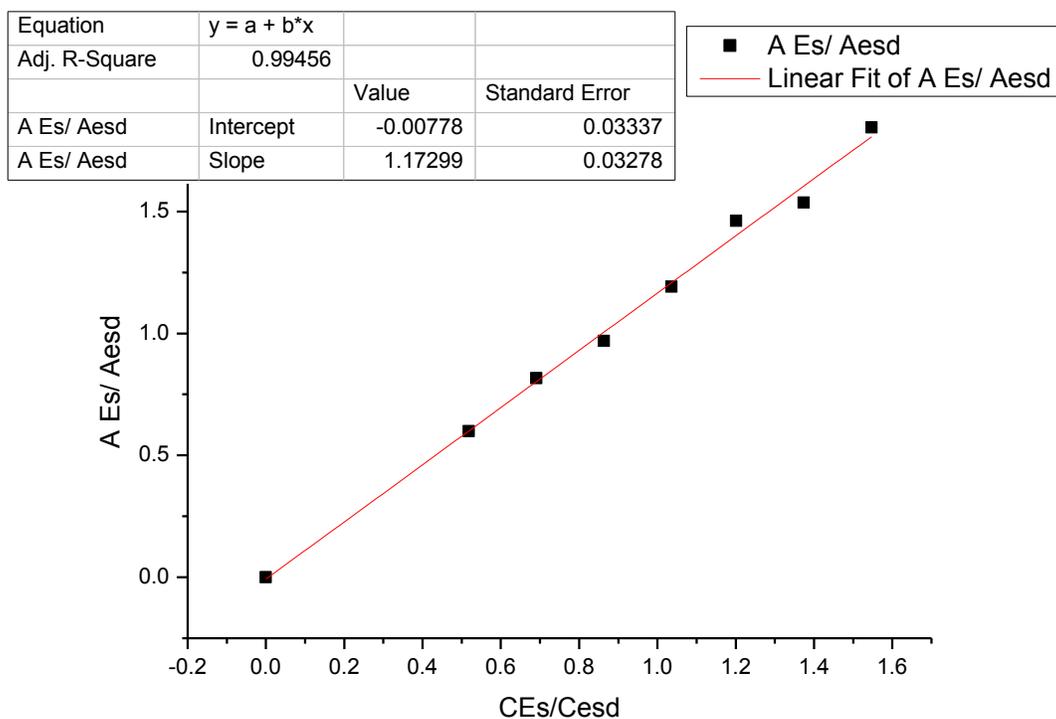
Gráfica 1. Curva de calibración para *cis*-estilbeno. $Ac-es/Aei=2.26969(Cc-es/Cei)+0.01025$



Gráfica 2. Curva patrón para *trans*-estilbeno. $A_{t-es}/A_{e-i}=2.26198(C_{t-es}/C_{e-i})+0.01299$



Gráfica 3. Curva de calibración para bromobenceno. $A_{Bb}/A_{e-i}=0.84171(C_{Bb}/C_{e-i})-0.01532$



Gráfica 4. Curva de calibración del estireno. Aes/Aei=1.17299(Ces/Cei)-0.
 Ficha de patrón de difracción para Pd(0).

88-2335		Wavelength				1.54060	C
Pd		d(A)	Int	h	k	l	
Palladium		2.2516	999*	1	1	1	
		1.9500	439	2	0	0	
		1.3788	209	2	2	0	
		1.1758	209	3	1	1	
		1.1258	57	2	2	2	
Rad.: CuKα1	λ: 1.54060	Filter:		d	sp:	Calculated	
Cut off:	17.7	Int:	Calculated	1/teor:	16.43		
Ref:	Calculated from ICSD using POWD 12++						
Ref:	Haglund, J et al., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 48, 11685 (1993)						
Sys.: Cubic		S.G:	Fm $\bar{3}$ m (225)				
a:	3.9	b:		c:		A:	C
α:		β:		γ:		Z:	4 mp
Ref:	Ibid.						
Dx:	11.914	Dm:		ICSD #:	041517		
Peak height intensity. PSC: cF4. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Haglund, J et al., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 48, 11685 (1993). Mwt: 106.40. Volume[CD]: 59.32.							

© 2001 JCPDS International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.2

Ficha de patrón de difracción para Pd(II), óxido de paladio.

88-2431		Wavelength				1.54060	C
PdO		d(A)	Int	h	k	l	
Palladium Oxide		2.6915	514	0	0	2	
		2.6084	999*	1	0	1	
		2.1085	437	1	1	0	
		1.6598	341	1	1	2	
		1.5374	147	1	0	3	
		1.4910	107	2	0	0	
		1.3457	33	0	0	4	
		1.3042	117	2	0	2	
		1.2944	143	2	1	1	
		1.1344	62	1	1	4	
Rad.: CuKα1	λ: 1.54060	Filter:		d	sp:	Calculated	
Cut off:	17.7	Int:	Calculated	1/teor:	10.08		
Ref:	Calculated from ICSD using POWD 12++						
Ref:	Christy, A.G., Clark, S.M., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 52, 9259 (1995)						
Sys.: Tetragonal		S.G:	I4/mmm (139)				
a:	2.982	b:		c:	5.383	A:	C: 1.8052
α:		β:		γ:		Z:	2 mp
Ref:	Ibid.						
Dx:	8.492	Dm:		ICSD #:	011617		
Peak height intensity. PSC: U4. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Christy, A.G., Clark, S.M., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 52, 9259 (1995). Mwt: 122.40. Volume[CD]: 47.87.							

© 2001 JCPDS International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.2

Ficha de patrón de difracción para Pd(II), cloruro de paladio romboédrico.

86 1888		Wavelength 1.54060				C				
PdCl ₂		d(Å)				d(Å)				
Palladium Chloride		Int	h	k	l	Int	h	k	l	
		6.8441	999*	1	0	1	1.9751	1	1	5
		6.5235	498	1	1	0	1.9206	18	1	2
		4.7221	83	0	2	1	1.9125	15	2	4
		4.0195	233	0	1	2	1.8831	20	6	0
		3.8251	19	2	1	1	1.8694	53	1	4
		3.7663	131	3	0	0	1.8353	15	5	1
Rad. CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d sp: Calculated		3.4220	7	2	0	2	1.8157	26	3	4
Cut off: 17.7 Int. Calculated 1/keor: 5.25		3.2617	198	2	2	0	1.8093	54	5	2
Ref. Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)		3.0304	123	2	1	2	1.7731	158	3	1
Ref. Belli Dell'Amico, D et al., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 35, 1331 (1996)		2.9444	145	3	1	1	1.7326	14	3	3
		2.8672	20	0	0	3	1.7110	7	4	0
Sys.: Rhombohedral S.G. R3 (148)		2.6837	105	4	0	1	1.7053	20	4	3
a: 13.04714(1) b: c: 8.60168(1) Å: (1) 0.6593		2.6248	75	1	1	3	1.7007	12	0	1
α: β: γ: % 1θ mp:		2.5327	696	1	3	2	1.6895	1	6	1
Ref. Ibid.		2.4819	14	2	3	1	1.6550	9	2	3
		2.4656	55	1	4	0	1.6457	7	2	0
		2.3610	29	0	4	2	1.6308	90	4	4
		2.2813	57	3	0	3	1.5995	11	1	6
		2.2201	34	3	2	2	1.5957	11	2	1
Dx: 4.179 Dm: ICSD #: 404624		2.1856	26	0	5	1	1.5864	27	7	0
		2.1745	17	3	3	0	1.5740	1	0	6
		2.1534	11	2	2	3	1.5578	39	0	5
Peak height intensity, R factor: 0.025, PSC: hR18.		2.1125	29	1	0	4	1.5415	6	2	6
Structural reference: Belli Dell'Amico, D et al., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 35, 1331 (1996) Mwt: 177.31.		2.0724	11	4	2	1	1.5301	17	5	2
Volume[CD]: 1268.07.		2.0004	112	5	0	2	1.5152	6	4	2

d(Å)	Int	h	k	l	d(Å)	Int	h	k	l
1.5112	43	0	7	2	1.1734	2	9	1	1
1.5080	33	1	3	5	1.1716	3	4	7	0
1.4966	6	1	7	0	1.1616	1	7	2	4
1.4759	9	1	5	4	1.1584	2	6	2	5
1.4722	18	6	2	2	1.1500	1	0	9	3
1.4693	33	0	4	5	1.1440	5	3	1	7
1.4336	25	0	0	6	1.1419	5	6	5	2
1.4336	25	3	2	5	1.1406	6	0	6	6
1.4266	7	4	5	1	1.1371	3	8	3	1
1.4235	17	6	3	0	1.1325	2	8	2	3
1.4176	11	4	4	3	1.1264	15	1	8	4
1.4057	10	3	4	4	1.1236	15	5	2	6
1.4002	6	1	1	6	1.1202	4	10	0	1
1.3937	5	0	8	1	1.1084	11	3	8	2
1.3712	6	5	4	2	1.0943	2	3	7	4
1.3688	6	5	0	5	1.0916	5	8	0	5
1.3629	1	2	7	1					
1.3446	4	6	1	4					
1.3418	5	8	0	2					
1.3398	9	3	0	6					
1.3398	9	2	4	5					
1.3267	12	1	7	3					
1.3143	3	2	7	2					
1.3124	9	2	2	6					
1.3124	9	1	5	5					
1.3071	5	1	8	1					
1.3047	3	5	5	0					
1.2909	16	5	3	4					
1.2816	2	4	6	1					
1.2750	5	6	3	3					
1.2663	6	2	6	4					
1.2640	26	8	1	2					
1.2575	1	3	7	1					
1.2554	2	9	0	0					
1.2393	5	1	4	6					
1.2328	4	8	2	0					
1.2216	7	1	0	7					
1.2191	6	7	3	2					
1.2003	3	4	5	4					
1.1969	2	3	3	6					
1.1875	1	5	5	3					
1.1805	2	1	2	7					
1.1805	2	0	8	4					
1.1771	4	3	5	5					