



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**NANOCATALIZADORES DE ORO PARA HIDROGENACIONES SELECTIVAS**

**TESIS**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRA EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

Ingeniera Química **JÉSSICA ORTIZ GARCÍA**

**DRA. ITZEL GUERRERO RÍOS**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., ENERO 2018**



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**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**NANOCATALIZADORES DE ORO PARA HIDROGENACIONES SELECTIVAS**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA

I.Q. JÉSICA ORTIZ GARCÍA

DRA. ITZEL GUERRERO RÍOS

FACULTAD DE QUÍMICA



Ciudad de México, ENERO, 2018

# Agradecimientos

- \* A la UNAM y a la Facultad de Química por permitirme desarrollar este proyecto.
- \* A la Dra. Erika Martin Arrieta† por su asesoría, paciencia y más que nada por creer en mí y aceptarme para formar parte de su equipo de trabajo.
- \* A la Dra. Itzel Guerrero Ríos, por todo su apoyo, asesoría y por acompañarme hasta la finalización de este proyecto.
- \* A la M. en C. Karla Patricia Salas Martin técnico del laboratorio 217 del departamento de Química Inorgánica y Nuclear de la Facultad de Química.
- \* A CONACyT por la beca otorgada, No. 595317
- \* A PAPIIT por el financiamiento del proyecto IN226616.
- \* Al Programa Especial de Ciencia y Tecnología e Innovación PECITI por el financiamiento al proyecto FOINS 246968 para una estancia en la Universidad Paul Sabatier en Toulouse Francia.

# Contenido

Introducción.....	1
Planteamiento .....	6
Objetivos.....	7
Objetivo General.....	7
Objetivos particulares .....	7
Desarrollo experimental .....	8
Procedimientos experimentales .....	9
Síntesis de NPsAu/xL/L.I. ....	9
Evaluación de hidrogenación catalítica de cinamaldehído.....	11
Resultados y discusión. ....	12
Síntesis de los sistemas NPsAu/xL/L.I.....	12
Reacciones de Hidrogenación Catalítica de Cinamaldehído .....	17
Efecto del líquido iónico.....	17
Efecto del tiempo.....	18
Efecto del ligante.....	19
Conclusiones.....	22

# Introducción

El interés por la catálisis se ha acrecentado a lo largo de los años, en especial por su importancia a nivel industrial<sup>1</sup>, ya que aproximadamente el 85% de todos los productos químicos se producen con al menos un proceso catalítico<sup>2</sup>. Los procesos catalizados pueden llevarse a cabo en fase homogénea o fase heterogénea<sup>3</sup>.

La catálisis homogénea es aquella en la que tanto el catalizador como los reactivos se encuentran en la misma fase, por lo cual todos los sitios activos se encuentran disponibles mejorando así la economía atómica, ya que el catalizador se encuentra disuelto en el medio de reacción, sin embargo su desventaja principal es que la separación de los productos y el medio de reacción frecuentemente es complicada<sup>4</sup>.

Por otra parte, en la catálisis heterogénea el catalizador y los reactivos se encuentran en fases diferentes, lo cual hace que su separación sea relativamente sencilla, pero es importante que el catalizador cuente con una superficie de contacto alta para que se pueda aprovechar la mayor cantidad de sitios activos<sup>3</sup>, lo que además puede generar un sistema poco selectivo, debido a la presencia de diversos tipos de sitios activos.

Debido a lo anterior, es importante el estudio de sistemas catalíticos cuya aplicación ayude a reducir costos de producción y el impacto ambiental; en este ámbito ha surgido el estudio de nanopartículas metálicas (NPsM)<sup>5,6</sup> como catalizadores (nanocatálisis), donde el catalizador se encuentra en forma de nanopartículas dispersas en un medio<sup>7</sup>, combinando así las ventajas de la catálisis homogénea y heterogénea<sup>8,9</sup>.

---

<sup>1</sup> I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet en *Concepts of modern catalysis and kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, pp. 1-11.

<sup>2</sup> M. Gogate, *Chem. Eng. Comm.* **2017**, 204, 1-27.

<sup>3</sup> A. Brown en *Consideraciones sobre el estudio de catálisis homogénea y heterogénea*, ICIDCA, La Habana, **2005**, pp. 10-14.

<sup>4</sup> D. J. Cole-Hamilton, *Science*, **2003**, 299, 1702-1706.

<sup>5</sup> D. Astruc, F. Lu, J.R. Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 7852.

<sup>6</sup> A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3757.

<sup>7</sup> P. Dash, R. W. J. Scott, *Chem. Commun.*, **2009**, 7, 812-814.

<sup>8</sup> H. H. Kung, M. C. Kung, *Catal. Today*, **2004**, 97, 219-224.

<sup>9</sup> P. Dash, R. W. J. Scott, *Chem. Commun.*, **2009**, 7, 812-814.

Las nanopartículas metálicas con tamaños entre 1-100 nm<sup>10</sup> son generalmente catalizadores muy activos<sup>11,12,13</sup>, la actividad de estos nanoclusters es debida a su gran relación de átomos superficie/átomos internos y su alta área superficial<sup>14</sup>, que es inversamente proporcional al diámetro de las nanopartículas (NPs) (en el caso de NPs esféricas), por esta razón, entre más pequeña es una nanopartícula su área superficial será mayor y por consecuencia tendrá una mayor superficie catalíticamente activa<sup>15</sup>.

Las NPM poseen tendencia a la aglomeración hacia el bulto metálico lo que ocasiona una pérdida de actividad catalítica por lo cual es indispensable el uso de estabilizantes<sup>16</sup>. Comúnmente, para lograr una óptima estabilización en el medio se utilizan soportes sólidos como materiales meso-porosos<sup>17</sup>, óxidos<sup>18</sup>, o grafeno<sup>19</sup>.

Sin embargo cuando se desea obtener nanopartículas sin algún soporte sólido se tienen que tomar en cuenta otras formas de estabilización.<sup>20</sup>

- \* Estabilización electrostática: La superficie de las nanopartículas adquiere una carga superficial que puede ser contrarrestada con iones disueltos presentes en el medio de dispersión, de esta manera, si se forma una capa eléctrica alrededor de las nanopartículas que genere una repulsión coulombica entre ellas, se estabiliza la dispersión (Figura 1.)<sup>21</sup>

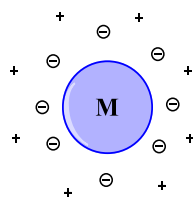


Figura 1. Nanopartícula metálica estabilizada electrostáticamente.

---

<sup>10</sup> C.P. Poole, F.J. Owens, *Introduction to nanotechnology*, Ed John Wiley & Sons, New Jersey, **2003**, pp 14.

<sup>11</sup> H. H. Kung, M. C. Kung, *Catal. Today*, **2004**, 97, 219-224.

<sup>12</sup> P. Dash, N A. Dehm, R. W. J. Scott, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2008**, 286, 114-119.

<sup>13</sup> P. G. N. Mertens, P. Vandezande, X. Ye, H. Poelman, I. F.J. Vankelecom, D. E. De Vos, *App. Catal. A: Gen.*, **2009**, 355, 176-183.

<sup>14</sup> P. Migowski, J. Dupont, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 32-39.

<sup>15</sup> B.C. Gates, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 511.

<sup>16</sup> D.Astruc, *Nanoparticles and Catalysis vol.1*, Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**, pp. 2

<sup>17</sup> R. J. White, R. Luque, V. L. Budarin, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 481-494

<sup>18</sup> S. C. Chan, M. A. Barteau, *Langmuir*, **2005**, 21, 12, 5588-5595

<sup>19</sup> X. Guo, C. Hao, G. Jin, H. Zhu, X. Guo, *Angew. Chem.*, **2014**, 53, 1973-1977.

<sup>20</sup> D. Astruc, *Nanoparticles and Catalysis*, ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, pp 30.

<sup>21</sup> B. W. Ninham, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1999**, 83, 1-17.

- \* Estabilización estérica: En este caso se utilizan compuestos poliméricos<sup>22</sup> o dendrímeros<sup>23</sup> como un “recubrimiento” estérico. (Figura 2.)

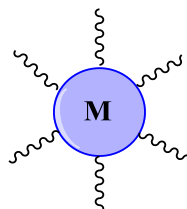


Figura 2. Nanopartícula estabilizada estéricamente

Estos generan una barrera estérica que entra en contacto cercano entre una y otra nanopartícula, evitando así la aglomeración.<sup>24</sup>

- \* Estabilización electroestérica: Esta es la combinación entre la estabilización estérica y la electrostática. (Figura. 3).

Esta estabilización se da por ejemplo con polioxoaniones<sup>25</sup>, cadenas largas de carboxilatos<sup>26</sup> y líquidos iónicos<sup>7</sup>, en este caso al combinarse la repulsión electrostática y estérica se previene de manera más efectiva la aglomeración.

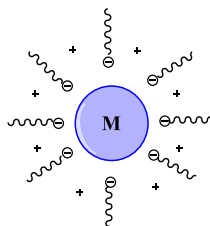


Figura 3. Nanopartícula estabilizada electroestéricamente.

- \* Estabilización por ligantes: Este término se utiliza para describir el uso de ligantes para la estabilización de nanopartículas metálicas, estos ligantes pueden ser tioles<sup>27</sup>,

---

<sup>22</sup> P. Dash, S. M. Miller, R. W.J. Scott. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**, 329, 86–95.

<sup>23</sup> R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 3, 181–190.

<sup>24</sup> A. B. R. Mayer, J. E. Mark, S. H. Hausner, *Angew. Makromol. Chem.*, **1998**, 259, 45–53.

<sup>25</sup> Y. Lin, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 8335.

<sup>26</sup> F. Durap, M. Zahmakiran, S. Ozkar, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, 34, 17, 7223.

<sup>27</sup> M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 0, 801-802.



aminas<sup>28</sup>, o fosfinas<sup>29</sup>, que se coordinan a la superficie de las nanopartículas evitando su agregación.

Aun cuando la estabilización de nanopartículas es necesaria para generar sistemas con un tamaño pequeño de nanopartícula, lo cual favorece la actividad en catálisis, en algunos casos se han observado algunas ventajas y desventajas de los estabilizantes. Cuando se utilizan líquidos iónicos base imidazolio, el catión imidazolio contribuye a la estabilización electroestérica y además, el tamaño de este puede ser modificado cambiando sus sustituyentes alquilo, lo que produce un efecto directo en el tamaño, estabilización y solubilidad de las nanopartículas. Adicionalmente, los líquidos iónicos facilitan la separación de los productos y los nanocatalizadores y así poder reciclar estos sistemas<sup>30</sup>. Una de las desventajas del uso de líquidos iónicos base imidazolio es que a altas temperaturas se puede tener la formación de carbenos N-heterocíclicos, los cuales interactúan con la superficie de las nanopartículas generando especies moleculares<sup>31</sup>. A pesar de que el estudio de NPsM en líquidos iónicos es amplia<sup>14</sup>, generalmente involucra el uso de otros estabilizantes, y en particular este tipo de sistemas han sido muy poco investigados para la estabilización de NPsAu<sup>7</sup>.

Las aplicaciones de las NPsAu pueden ser modeladas por los ligantes empleados para estabilizarlas. Especialmente las NPsAu estabilizadas con tioles han sido estudiadas debido a la fuerte interacción del oro con los ligantes tiolato<sup>32</sup> y este tipo de sistemas son materiales muy versátiles con un amplio rango de aplicaciones electrónicas<sup>33</sup>, catalíticas<sup>34</sup>, como biosensores<sup>35</sup> y en el desarrollo de vacunas<sup>36</sup>. A pesar de sus ventajas el uso de estos ligantes como estabilizantes en altas relaciones con el metal puede provocar, que los catalizadores

---

<sup>28</sup> B. Léger, A. Denicourt-Nowicki, H Olivier-Bourbigou, A. Roucoux, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 9090-9096.

<sup>29</sup> I. Cano, M. A. Huertos, A. M. Chapman, G. Buntkowsky, T. Gutmann, P. B. Groszewicz, P. W. N. M. van Leeuwen., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 7718 –7727.

<sup>30</sup> J. Dupont, D. de O. Silva ed. D.Astruc, *Nanoparticles and Catalysis vol.1*, Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**, pp. 195.

<sup>31</sup> D. Astruc, F. Lu, J. Ruiz, *Angew. Chem. Int.Ed*, **2005**, 44, 7852–7872.

<sup>32</sup> J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 4, 1103–1170.

<sup>33</sup> J. Cervera, J. A. Manzanares, S. Mafe, *J. Appl. Phys.*, **2009**, 105, 74315.

<sup>34</sup> L. Pasquato, P. Pengo, P. Scrimin, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 3481.

<sup>35</sup> R. Wilson, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 2028.

<sup>36</sup> F. Manea, C. Bindoli, S. Fallarini, G. Lombardi, L. Polito, L. Lay, R. Bonomi, F. Mancin P. Scrimin, *Adv. Mater*, **2008**, 20, 4348.

sean muy solubles en el medio de reacción y la separación de los productos se complique<sup>37</sup>. Para mejorar esta separación se han empleado metodologías como el uso de sistemas bifásicos acuosos<sup>38,39</sup>, NPsM soportadas en fases sólidas<sup>40,41</sup> o líquidas, como la dispersión en L.I.<sup>42,43</sup>.

El empleo del oro como catalizador es reciente y su actividad se consideraba inferior a la de otros catalizadores<sup>44</sup>, fue hasta 1987 que Haruta<sup>45</sup> descubrió que las nanopartículas de oro (NPsAu) eran excelentes catalizadores<sup>46</sup>. Al día de hoy el uso de NPsAu como catalizadores es posible para diferentes reacciones de oxidación<sup>47</sup>, hidrogenación<sup>48</sup> e incluso para hidroclicloración<sup>49</sup>, en las cuales se demuestra que la reactividad de las NPsAu depende notablemente del tamaño de partícula, la dispersión, los soportes y los métodos de preparación<sup>50</sup>.

En escala nanométrica el oro cuenta con características físicas y químicas notables, por ejemplo las NPsAu esféricas son de un característico color rojo, coloración que se debe a la oscilación colectiva de los electrones en la banda de conducción, lo que se conoce como oscilación de superficie de plasmón<sup>51</sup>. La frecuencia de esta oscilación suele estar en la región visible y da lugar a la fuerte absorción de resonancia de plasmón de superficie<sup>52</sup>. La luz en resonancia con la oscilación de la superficie de plasmón causa que los electrones libres en el metal oscilen, esta condición de resonancia se determina por espectroscopía de absorción y depende de la forma, tamaño y constante dieléctrica tanto del metal como del material que lo rodea, ya que conforme la forma o tamaño de la nanopartícula cambia, se origina un

---

<sup>37</sup> A. Widegren, R.G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 191, 187.

<sup>38</sup> A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345, 222.

<sup>39</sup> M.V. Vasylyev, G. Maayan, Y. Hovav, A. Haimov, R. Neumann, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 5445.

<sup>40</sup> J.P.M. Niederer, A.B.J. Arnold, W.F. Holderich, B. Spliethof, B. Tesche, M. Reetz, H. Bonnemann, *Top. Catal.*, **2002**, 18, 265.

<sup>41</sup> N. Zheng, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 14263.

<sup>42</sup> J. Dupont, G.S. Fonseca, A.P. Umpierre, P.F.P. Fichtner, S.R. Teixeira, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4228.

<sup>43</sup> L.M. Rossi, G. Machado, P.F.P. Fichtner, S.R. Teixeira, J. Dupont, *Catal. Lett.*, **2004**, 92, 149.

<sup>44</sup> A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 7896-7936.

<sup>45</sup> M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.*, **1987**, 16, 2, 405-408.

<sup>46</sup> D. Astruc, *Nanoparticles and Catalysis*, Wiley-VHC, Weinheim, **2008**, pp. 31.

<sup>47</sup> M. Haruta, *J. New. Mat. Electrochem. Systems*, **2004**, 7, 163-172.

<sup>48</sup> J. E. Bailie, G. J. Hutchings, *Chem. Commun.*, **1999**, 0, 2151-2152.

<sup>49</sup> G.J. Hutchings, *J. Catal.*, **1985**, 96, 1, 292-295.

<sup>50</sup> M. Haruta, *Catal. Today*, **1997**, 36, 153-166.

<sup>51</sup> S. Eustis, M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 209-217.

<sup>52</sup> N. Chavda, A. Trivedi, J. Thakarda, Y. K. Agrawal, P. Maity, *Catal Lett*, **2016**, 146, 1331-1339.

desplazamiento en la densidad del campo eléctrico en la superficie y esto causa un cambio en la frecuencia de oscilación de los electrones, lo cual ocasiona que la absorción y dispersión sean diferentes<sup>50</sup>.

Una importante aplicación de catalizadores se encuentra en las reacciones de hidrogenación<sup>49</sup> quimioselectiva de compuestos carbonílicos  $\alpha$ - $\beta$  insaturados<sup>53,54</sup>, donde algunos productos como los alcoholes alílicos son ampliamente utilizados como intermediarios en procesos de generación de fármacos, cosméticos y en química fina<sup>55</sup>. Es en este tipo de reacciones “reto” donde el empleo de nanopartículas de oro (NPsAu) ha atraído la atención ya que presenta reactividad catalítica con cierta quimioselectividad a grupos carbonilo donde los catalizadores convencionalmente usados en hidrogenación como las NPs de Pt, Pd o Ru avanzan hacia la hidrogenación del doble enlace C=C<sup>55</sup>.

## Planteamiento

Dado lo anterior y tomando en cuenta el tipo de reactividad de las NPsAu como catalizadores en reacciones de hidrogenación, junto con las propiedades de los líquidos iónicos (L.I.) como disolventes en reacciones catalíticas, se propone el empleo de nanopartículas de oro soportadas en un líquido iónico para realizar reacciones de hidrogenación selectivas de aldehídos  $\alpha$ - $\beta$  insaturados a sus respectivos alcoholes insaturados.

En este trabajo se investigaron diversos sistemas nanoparticulados tomando en cuenta la influencia que tiene el uso de ligantes ciclohexiltiol (CySH) y ciclohexilamina (CyNH<sub>2</sub>) como estabilizantes en la actividad y selectividad de los sistemas soportados en líquido iónico en reacciones de hidrogenación de cinamaldehído. El medio líquido iónico además facilitará el reciclaje del sistema catalítico/medio de reacción, incrementando así la ecoeficiencia del proceso.

---

<sup>53</sup> P. Claus, A. Brückner, C. Mohr, H. Hofmeister, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11430-11439.

<sup>54</sup> T. Mitsudome, K. Kaneda, *Green Chem.*, **2013**, 15, 2636.

<sup>55</sup> P.G.N. Mertens, P. Vandezande, X. Ye, H. Poelman, I.F.J. Vankelecom, D. E. De Vos, *App. Catal. A: Gen.*, **2009**, 355, 176–183.

# Objetivos

Los objetivos propuestos para este trabajo son los siguientes:

## *Objetivo General*

Sintetizar nanopartículas de oro (NPsAu) en L.I. para la hidrogenación catalítica de cinamaldehído, evaluando la influencia de los ligantes CySH y CyNH<sub>2</sub> tanto en la actividad de las nanopartículas como en la estructura superficial de las mismas.

## *Objetivos particulares*

1. Sintetizar y caracterizar NPsAu estabilizadas por los ligantes CySH y CyNH<sub>2</sub> en diferentes relaciones M:L
2. Establecer las condiciones óptimas de la reacción de hidrogenación de CMA empleando los sistemas sintetizados modulando la temperatura, tiempo y relación metal/ligante a fin de obtener selectivamente el alcohol cinámico (AC).
3. Evaluar las NPsAu en reacciones catalíticas de hidrogenación de cinamaldehído (CMA).
4. Evaluar la influencia del método de síntesis de las nanopartículas en su actividad y selectividad como catalizadores.

Para alcanzar los anteriores objetivos se propone de manera resumida la siguiente metodología:

- Se sintetizarán NPsAu partiendo de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> y empleando diferentes relaciones M/L: = 0, 0.2, 1, L= CySH y CyNH<sub>2</sub>, mediante dos metodologías; formación directa en L.I. o redispersiones en L.I. con las NPs formadas en tetrahidrofurano (THF).
- Se optimizarán condiciones de temperatura, porcentaje de ligante y medio de reacción.
- Se explorará la actividad y selectividad de las NPsAu en reacciones de reducción de CMA con H<sub>2</sub> molecular.

- Se implementarán las técnicas cromatográficas para la cuantificación del rendimiento catalítico.

## Desarrollo experimental

A continuación se describen en detalle los métodos experimentales empleados para la síntesis de nanopartículas de oro en líquidos iónicos, así como los procedimientos realizados para evaluar estos sistemas como catalizadores en la reacción de hidrogenación de cinamaldehído. En este trabajo los líquidos iónicos [BMP][NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [BMIM][PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> y [BMIM][NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> se sintetizaron de acuerdo a la literatura<sup>56</sup>. El disolvente THF se secó previo a su uso mediante un sistema de purificación por columna SPBT-1 marca LC Technology Solutions Inc. En el caso del MeOH utilizado para las redispersiones se secó por destilación con agente desecante y fue además degasado previo a su uso. Los reactivos ciclohexiltiol (CySH) (97%), ciclohexilamina (CyNH<sub>2</sub>) (99%), trans-cinamaldehído (CMA) (98%), Borohidruro de tetrabutilamonio (TBABH) (98%) y el líquido iónico [BMIM][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> grado BASF (98%), así como los disolventes empleados se adquirieron comercialmente. Los líquidos iónicos se secaron a vacío (<0.05mmHg) a 70°C por 18 hrs previo a su uso. El hidrógeno empleado en las reacciones de hidrogenación catalítica es grado cromatográfico con pureza del 99.998%. Las micrografías de las NPsAu se obtuvieron en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI). Se empleó un microscopio electrónico de transmisión (TEM) marca JEOL modelo JEM 2010 con una resolución punto a punto de 0.14 a 0.23 nm, con un cañón termoiónico de LaB<sub>6</sub>. El tratamiento de las micrografías se realizó con el software Gatan Digital Micrograph. La obtención de diámetro promedio se realizó con el software Digimizer 4.3.5. contando al menos 500 partículas.

Los espectros UV-Vis se obtuvieron en el Laboratorio 100 de la Unidad de Posgrado B de la Facultad de Química de la UNAM a cargo del Dr. Jesús Gracia Mora, en un equipo Ocean Optics USB2000+XR con un intervalo de barrido de 200 a 1025 nm y un detector Sony ILX511B, utilizando una celda de alta precisión de cuarzo (Quartz SUPRASIL) con un paso óptico de 10 mm Hellma Analytcs. Las muestras analizadas por UV-Vis se analizaron con una concentración de  $2 \cdot 10^{-4}$ M de Au.

---

<sup>56</sup> C. Cassol, G Ebeling, B. Ferrera, J. Dupont, *Adv. Synth, Catal.*, **2006**, 348, 243.

La conversión y selectividad de las reacciones de hidrogenación catalítica se determinaron con un método de estándar interno utilizando naftaleno, empleando un cromatógrafo de gases marca Varian 3800 acoplado a un detector FID con una columna capilar DB-Wax (30mm\*0.32mm\*0.25mm). En la Tabla 1 se muestran los tiempos de retención de sustrato, productos y estándar interno, así como el programa de temperatura empleado:

Tabla 1. Tiempos de retención de productos, reactivos y estándar interno para la reacción de hidrogenación de cinamaldehído.

Compuesto	Tiempo de retención (min)
<b>Cinamaldehído</b>	16.6
<b>Alcohol cinámico</b>	26
<b>Hidrocinamaldehído</b>	8.5
<b>Alcohol Hidrocinámico</b>	16.9
<b>Naftaleno</b>	7.9

Programa: 160°C 13 (13'), 30°C/min hasta 180°C, 180°C (8'), 30°C/min hasta 200°C, 200°C (35').

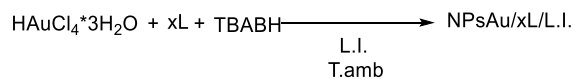
Tanto el programa de temperatura empleado como su optimización y calibración se llevó a cabo en el grupo Catol, laboratorio 217 de la Unidad de Posgrado B de la Facultad de Química de la UNAM.

Las reacciones de hidrogenación catalítica se realizaron en un sistema de multirreactores de acero inoxidable marca Parr modelo 5000, equipados con vasos de vidrio de 45 ml acoplados a una estación de trabajo de suministro de gases que permite trabajar desde 1 y hasta 100 bar de presión.

## *Procedimientos experimentales*

### **Síntesis de NPsAu/xL/L.I.**

La síntesis de NPsAu se llevó a cabo por dos diferentes tipos de síntesis representados en el Esquema 1.



- I: x=0, L.I.=[BMIM][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>
- II: x=0, L.I.=[BMIM][PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>
- III: x=0, L.I.=[BMIM][NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>
- IV: x=0, L.I.=[BMP][NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>
- V: x=0.2, L=CySH, s/d, L.I.=[BMP][NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>
- VI: x=1, L=CySH, s/d, L.I.=[BMP][NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>
- VII: x=0.2, L=CySH, s/r, L.I.=[BMP][NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>
- VIII: x=1, L=CySH, s/r, L.I.=[BMP][NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>
- IX: x=0.2, L=CyNH<sub>2</sub>, s/d, L.I.=[BMP][NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>
- X: x=1, L=CyNH<sub>2</sub>, s/d, L.I.=[BMP][NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>
- XI: x=0.2, L=CyNH<sub>2</sub>, s/r, L.I.=[BMP][NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>
- XII: x=1, L=CyNH<sub>2</sub>, s/r, L.I.=[BMP][NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>

Esquema 1. Síntesis de NPsAu en L.I.

Los sistemas I, II, III, IV, V, VI, IX y X se realizaron por un método de síntesis directa (s/d) descrito a continuación:

### ***Síntesis directa***

Para la síntesis directa de las NPsAu en un matraz Schlenk de 5ml, con agitación vigorosa y en atmosfera de N<sub>2</sub>, se agregó el precursor de oro HAuCl<sub>4</sub>\*3H<sub>2</sub>O (0.005mmol, 1.96 mg) al líquido iónico (0.5 ml), junto con el ligante en la proporción requerida y se dejó en agitación alrededor de 5 min, posteriormente se agregó el Borohidruro de Tetrabutilamonio (TBABH) (0.05mmol, 13.12mg), con la adición del reductor la solución cambia de color amarillo ligero a una tonalidad oscura (morado, café, oscuro), este cambio de color indica la formación de las NPsAu.

En cuanto a los sistemas VII, VIII, XI y XII se siguió un proceso de síntesis por redispersión (s/r) el cual se describe a continuación:

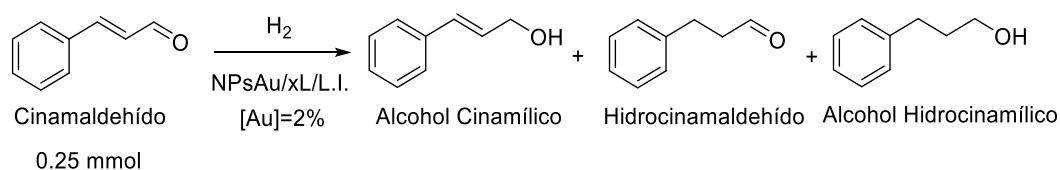
### ***Síntesis por redispersión***

Para la síntesis por redispersión de las NPsAu en un matraz Schlenk de 5ml se colocó tetrahidrofurano (THF) (0.5 ml), con agitación vigorosa y en atmosfera de N<sub>2</sub>, se agregó el

complejo de oro  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.005 mmol, 1.96 mg), posterior a esto se añadió el ligante en la proporción requerida y se dejó en agitación alrededor de 5 minutos, posteriormente se agregó Borohidruro de Tetrabutilamonio (TBABH) (0.05 mmol, 13.12 mg), con la adición del reductor la solución cambia de color amarillo ligero a una tonalidad oscura (morado, café, oscuro), este cambio de color indica la formación de las NPsAu.

Posterior a la formación de las NPsAu se añadió MeOH (1 ml) para realizar un primer lavado de las NPsAu, se agitó ligeramente el sistema y se centrifugó a 3500 rpm durante 4 min, posterior a la centrifugación se desechó el líquido remanente y se lavaron las NPs con MeOH (1 ml) dos veces más. Después del último lavado se secaron las NPs con flujo de  $\text{N}_2$  y se añadió THF (0.5 ml) de para redispersar las NPsAu, con una ligera agitación se logró la redispersión, este sistema se añadió al L.I. (0.5 ml) y se dejó en agitación alrededor de 10 min, posteriormente se evaporó el THF a vacío formando así el sistema NPsAu/xL/L.I.

### Evaluación de hidrogenación catalítica de cinamaldehído.



Esquema 2. Hidrogenación catalítica de cinamaldehído.

En un reactor se adicionan 0.5 ml de NPsAu/xL/L.I. (0.005 mm de Au, sistemas I-IX), y 31.8  $\mu\text{L}$  de cinamaldehído (0.25 mmol) (relación  $[\text{sustrato}]/[\text{Au}]=50$ ). Se cierra el sistema y se calienta a la temperatura deseada con agitación constante de 200 rpm. Se presuriza con  $\text{H}_2$  a 50 bar y se deja reaccionar durante el tiempo deseado. (Esquema 2)

Concluido el tiempo de reacción se despresuriza y se deja enfriar el reactor a temperatura ambiente. Los productos de la reacción se extraen de la fase L.I. con  $\text{Et}_2\text{O}$  (10\*2ml) y se filtran sobre celita. La extracción con  $\text{Et}_2\text{O}$  se analiza por cromatografía de gases para determinar la conversión y selectividad del sistema.

Para la evaluación de la influencia del tiempo en un reactor se adicionan 1 ml de NPsAu/xL/L.I. (0.01 mm de Au, sistema IV), y 63.6  $\mu\text{L}$  de cinamaldehído (0.5 mmol)



(relación [sustrato]/[Au]=50). Se cierra el sistema y se calienta a 120°C con agitación constante de 200 rpm. Se presuriza con H<sub>2</sub> a 50 bar y se deja reaccionar durante 18 hrs, pasado este tiempo se despresuriza y se baja la temperatura a 40°C y se toma una alícuota de 100µL la cual se extrae de la fase L.I con Et<sub>2</sub>O (10\*1ml) y se filtra sobre celita, esta extracción se analiza por cromatografía de gases para determinar la conversión y selectividad del sistema, posteriormente se vuelve a cerrar el sistema y se calienta a 120°C con agitación constante de 200 rpm, se presuriza con H<sub>2</sub> a 50 bar y se repite el proceso anterior a las 24 y 36 hrs.

## Resultados y discusión.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la síntesis de los sistemas NPsAu/xL/L.I., así como la evaluación de su desempeño como catalizadores para las reacciones de hidrogenación de cinamaldehído (CMA). Mediante estas reacciones se evalúa el efecto del L.I. empleado, la naturaleza y cantidad de ligante y la influencia del tiempo de reacción.

### *Síntesis de los sistemas NPsAu/xL/L.I.*

Se sintetizaron los sistemas de NPsAu en L.I. por medio del método bottom-up, utilizando como precursor H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>\*3H<sub>2</sub>O y borohidruro de tetrabutilamonio (TBABH) como reductor. Estas síntesis se realizaron en presencia y ausencia de ligante, CySH y CyNH<sub>2</sub> (Figura 4) en relaciones de 0.2 y 1 equivalentes respecto al metal (Esquema 3) utilizando como medio los siguientes L.I.: [BMIM][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [BMP][NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> [BMIM][PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> y [BMIM][NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (Figura 5)

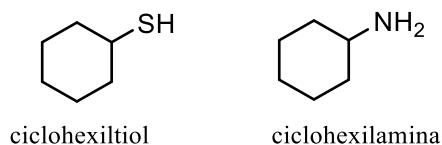


Figura 4. Ligantes utilizados

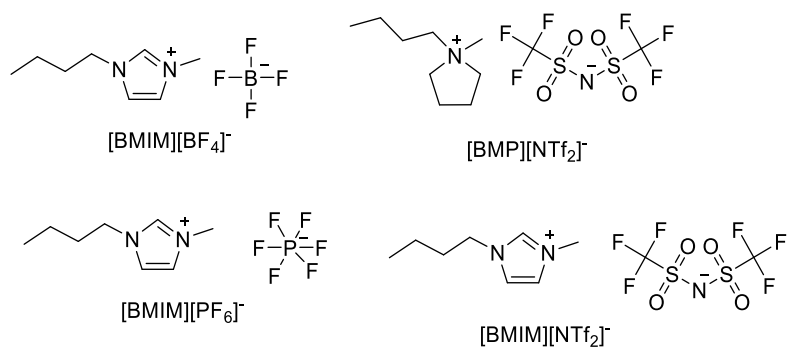
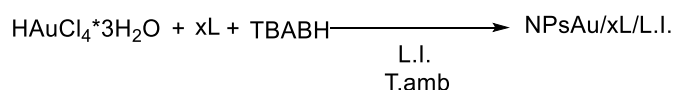


Figura 5. Líquidos iónicos utilizados.



Esquema 3. Síntesis de NPsAu en L.I.

Para la síntesis de los sistemas nanoparticulados (Esquema 3.) se utilizaron dos métodos, la síntesis directa (s/d) y la síntesis por redispersiones (s/r). En el primer método de síntesis se mezclan el precursor de oro, la cantidad de ligante especificada, y el reductor en ese orden directamente en el líquido iónico, por otro lado en la síntesis por redispersiones se mezclan el precursor de oro, la cantidad de ligante especificada, y el reductor en ese orden en THF y posteriormente se realizan 3 lavados con MeOH, se redispersan nuevamente en THF y esta solución se añade al líquido iónico bajo agitación, para finalizar se evapora el THF. La síntesis por esta metodología fue posible únicamente cuando se empleó ligante.

Los sistemas de NPsAu/LI sin ligante adicional (I-IV) se sintetizaron obteniendo en todos los casos suspensiones homogéneas en tonalidades moradas, la cual indica la reducción del metal. En el líquido iónico [BMP][NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (IV) las partículas mostraron un diámetro promedio de 8.5±1 nm, también se obtuvo su espectro UV-Vis (Figura 6), mostrando una banda de plasmón a 565nm correspondiente a un tamaño de nanopartícula aproximado de 9.5nm siguiendo los cálculos reportados en el trabajo de Haiss<sup>57</sup>.

<sup>57</sup> W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard, D. G. Fernig, *Anal. Chem.*, **2007**, 79, 4215-4221.

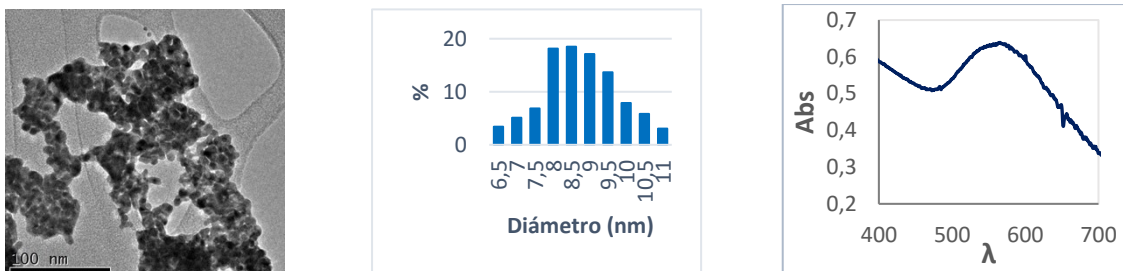


Figura 6. Micrografía TEM (izquierda), distribución de diámetro de nanopartículas (centro) y UV-Vis (derecha) de (IV) NPs Au/[BMP][NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

Los sistemas NPs Au/[BMP][NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> con 0.2 eq de CySH (V) (Figura 7) y NPs Au/[BMP][NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> con 1 eq de CySH (VI) (Figura 8) preparados por síntesis directa presentaron NPs Au de forma esférica y con una mejor dispersión que las NPs Au sin ligante. El sistema V presentó un tamaño de  $4.9 \pm 0.7$  nm y el sistema VI un diámetro promedio de  $3.25 \pm 0.4$  nm, en el caso del sistema VII donde se utilizaron 0.2 eq. de CySH por el método de redispersiones (Figura 9), muestra partes con nanopartículas bien definidas en un tamaño de  $4.5 \pm 0.5$  nm pero también se puede ver la formación de aglomerados, por lo cual podemos ver claramente la influencia del ligante CySH con el cual se puede controlar el tamaño de las nanopartículas de acuerdo a la proporción utilizada, y también podemos observar como el método de síntesis influye en la aglomeración de las nanopartículas.

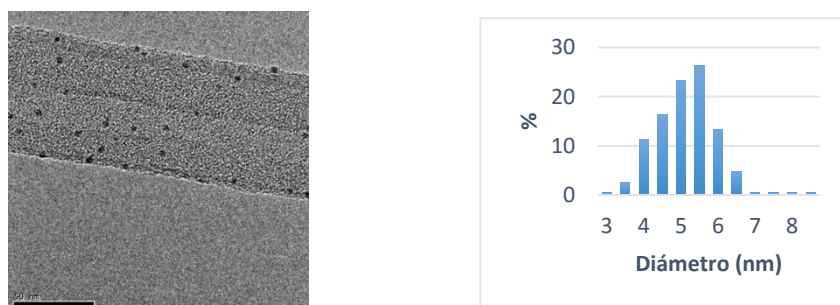


Figura 7. Micrografía TEM (izquierda) distribución de diámetro de nanopartículas (derecha), de (V) NPs Au/[BMP][NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> con 0.2 eq de CySH por síntesis directa.



Figura 8. Micrografía TEM (izquierda), distribución de diámetro de nanopartículas (derecha), de (VI) NPsAu/[BMP][NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> con 1 eq de CySH por síntesis directa.

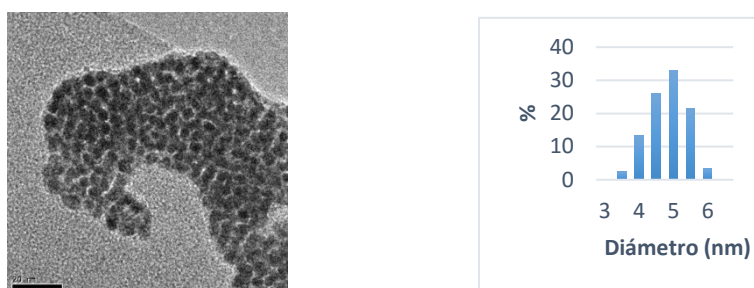


Figura 9. Micrografías TEM (izquierda), distribución de diámetro de nanopartículas (derecha), de (VII) NPsAu/[BMP][NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> con 0.2 eq de CySH, síntesis por redispersiones.

En el caso de los sistemas NPsAu/[BMP][NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> con 0.2 eq de CyNH<sub>2</sub> (IX) (Figura 10) y NPsAu/[BMP][NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> con 1 eq de CyNH<sub>2</sub> (X)(Figura 11), para el primer caso se pueden ver nanopartículas con una dispersión similar a las del sistema IV, con un tamaño de partícula de  $9.4 \pm 1$  nm, mientras que para el segundo caso se ve la formación de aglomerados y una baja cantidad de nanopartículas con un tamaño promedio de  $8.6 \pm 2.33$  nm.

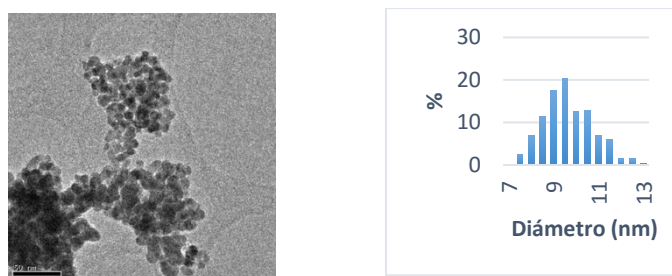


Figura 10. Micrografía TEM (izquierda), y distribución de diámetro de nanopartículas (derecha), de (IX) NPsAu/[BMP][NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> con 0.2 eq de CyNH<sub>2</sub>.

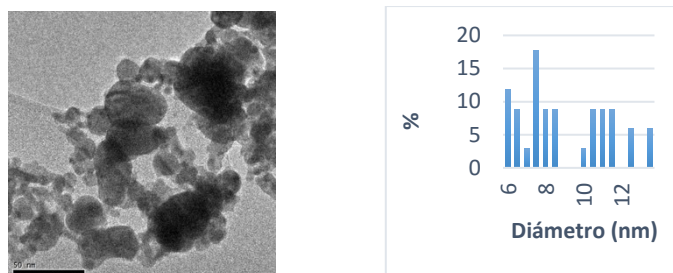


Figura 11. Micrografía TEM (derecha), y distribución de diámetro de nanopartículas (izquierda) de (X) NPsAu/[BMP][NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> con 1 eq de CyNH<sub>2</sub>, ambos sistemas por síntesis directa.

Para todos los casos de las NPsAu sintetizadas con alguna proporción de ligante, su análisis por UV-Vis no fue posible debido a que los espectros son poco definidos y no se puede apreciar la banda de plasmón.

A continuación se presenta una tabla (Tabla 2) de los sistemas caracterizados por Microscopía de Transmisión (TEM) para comparar como afecta el tipo y proporción del ligante, así como el método de síntesis.

Tabla 2. Influencia del tipo, proporción de ligante y método de síntesis en el tamaño y dispersión de NPsAu/[BMP][NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup>

Catalizador	Estabilizante	Proporción	Síntesis	Diámetro de NP	Observaciones
(IV) NPsAu/L.I.	S/E	---	Directa	8.5±1 nm	Dispersión pobre de las nanopartículas.
(V) NPsAu/L.I.	CySH	0.2eq	Directa	4.9±0.7 nm	Nanopartículas bien dispersas.
(VI) NPsAu/L.I.	CySH	1 eq	Directa	3.2±0.4 nm	Nanopartículas bien dispersas.
(VII) NPsAu/L.I.	CySH	0.2 eq	Redispersiones	4.5±0.5 nm	Dispersión pobre de las nanopartículas y formación de aglomerados.
(IX) NPsAu/L.I. <sup>a</sup>	CyNH <sub>2</sub>	0.2 eq	Directa	9.4±1 nm	Dispersión pobre de las nanopartículas.
(X) NPsAu/L.I.	CyNH <sub>2</sub>	1 eq	Directa	8.6±2.3 nm	Formación de grandes aglomerados.

En la tabla anterior se puede apreciar influye la naturaleza y cantidad del ligante utilizado, demostrado que los sistemas sin ligante y con ligantes con pobre donación a la superficie como CyNH<sub>2</sub> y presentan altos tamaños de partícula, mientras que la presencia de ligante CySH, fuertemente coordinado a la superficie de las NPsAu, genera nanopartículas más pequeñas y de la misma forma este ligante contribuye a la mejor dispersión de las NPsAu. El tamaño de las NPsAu disminuye a una proporción mayor de ligante:oro.

## Reacciones de Hidrogenación Catalítica de Cinamaldehído

La hidrogenación catalítica de CMA puede resultar en 3 diferentes productos (Figura 11).

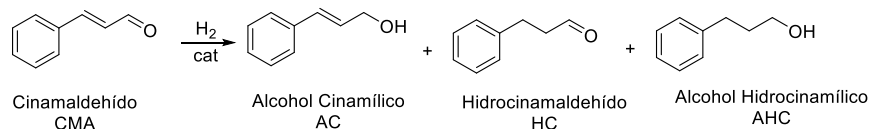


Figura 11. Reacción de hidrogenación de cinamaldehído.

Se trabajó inicialmente con los diferentes L.I. sin ningún estabilizante extra, posteriormente se moduló el tiempo de reacción y al final se probaron los ligantes en diferentes proporciones para estudiar el efecto de estas variaciones en la actividad y selectividad de los diferentes sistemas; todos los sistemas fueron analizados y cuantificados por cromatografía de gases con el uso de naftaleno como estándar interno.

### Efecto del líquido iónico.

Como un primer estudio se trabajó con sistemas NPsAu/L.I. sin ningún tipo de ligante (Tabla 3), colocando 0.5 ml del sistema NPsAu/L.I. y 0.25 mmol de cinamaldehído con una concentración del 2% de [Au] respecto al sustrato.

Tabla 3. Influencia del tipo de líquido iónico utilizado en % de conversión y selectividad de los sistemas.

Entrada	Catalizador	% Conversión	% Selectividad			Observaciones
			AC	HC	AHC	
1	(I) NPsAu/[BMIM][BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	44	15	77	8	Formación de especies moleculares
2	(II) NPsAu/[BMIM][PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	10	10	84	6	Formación de especies moleculares
3	(III) NPsAu/[BMIM][NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	<5	Nd	nd	nd	Formación de especies moleculares
4	(IV) NPsAu/[BMP][NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	13	49	39	12	Nanopartículas dispersas
5	(IV) NPsAu/[BMP][NTf <sub>2</sub> ] <sup>-a</sup>	48	77	17	6	Nanopartículas dispersas

Condiciones: 0.25 mmol de CMA, 0.5 ml de L.I., 2% de [Au], P<sub>H<sub>2</sub></sub>=50 bar, 18h, 100°C, nd = no determinado, <sup>a</sup>120°C, AC=alcohol cinamílico, HC= hidrocinaldehído, AHC= alcohol hidrocinalílico.

Inicialmente se trabajó con líquidos iónicos base imidazolio a 50 bar de presión de H<sub>2</sub>, 100°C y 18 hrs obteniendo el mejor resultado con el [BMIM][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> logrando una conversión del 44% con una selectividad del 77% a la formación del hidrocinaldehído para el sistema I. Para las NPsAu dispersas en líquidos iónicos base imidazolio (I-III) al final de la reacción se observa la formación de especies moleculares de oro dando una coloración amarilla, por lo que estos sistemas no pueden ser reutilizados al separar los productos. Se optó por cambiar el catión imidazol probando en esta ocasión el líquido iónico con catión butilmetilpirrolidonio [BMP][NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Con la utilización de este L.I. al finalizar la reacción las NPsAu se mantenían dispersas y la conversión alcanzaba un 13% a 100°C con una selectividad moderada al alcohol cinámico. Al elevar la temperatura a 120°C se alcanza un 48% de conversión, con una selectividad del 77% al alcohol cinámico, con lo que podemos apreciar la influencia de la temperatura en este sistema.

Las NPsAu preparadas por síntesis directa contienen un alto porcentaje de borohidruro de tetrabutilamonio (TBABH) sin reaccionar, por lo que se realizaron reacciones en ausencia de NPsAu comprobando que no es el reductor el que lleva a cabo la reducción del grupo carbonilo.

### Efecto del tiempo.

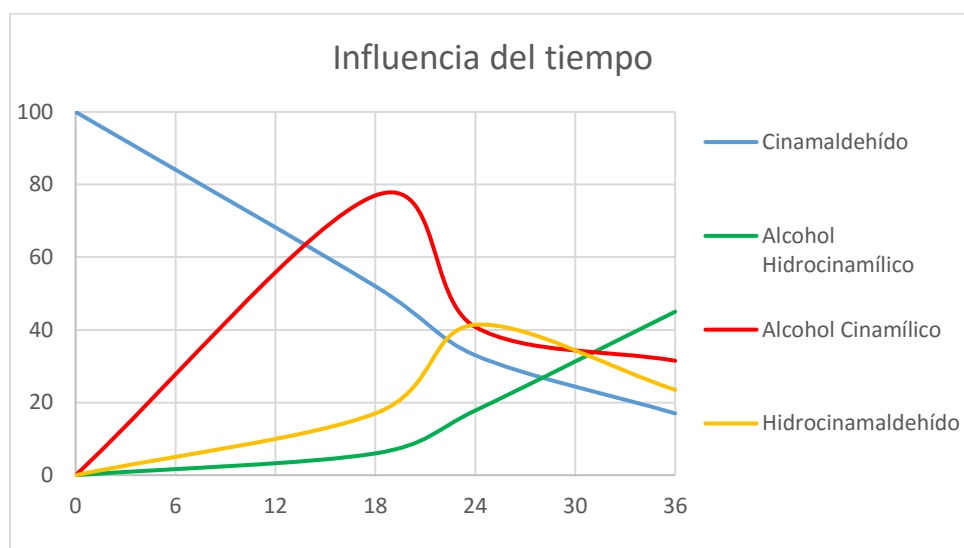
Al ser el sistema en [BMP][NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> el que muestra los mejores resultados se monitoreó el sistema en diferentes tiempos de reacción, los resultados están sintetizados en la Tabla 4.

Tabla 4. Influencia del tiempo de reacción en la hidrogenación de cinamaldehído catalizada por nanopartículas de oro en [BMP][NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

Entrada	Catalizador	Tiempo hrs	% Conversión	% Selectividad			Observaciones
				AC	HC	AHC	
6	(II) NPsAu/[BMP][NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	18	48	77	17	6	Nanopartículas dispersas
7	(II) NPsAu/[BMP][NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	24	67	41	41	18	Nanopartículas dispersas y formación de especies moleculares
8	(II) NPsAu/[BMP][NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	36	83	32	23	45	Formación de especies moleculares

Condiciones: 0.25 mmol of CMA, 0.5 ml de L.I., 2% de [Au], P<sub>H2</sub>=50 bar, 120°C, AC=alcohol cinámico, HC= hidrocinaldehído, AHC= alcohol hidrocinalmico.

En este caso podemos observar a las 18 hrs se tiene una conversión moderada pero una alta selectividad al alcohol cinamílico, después de 24 hrs la conversión alcanza un 67% pero la selectividad del alcohol cinamílico disminuye y observamos un aumento en la concentración de alcohol hidrocinaámico. La solución al finalizar las 24 hrs de reacción presenta una ligera coloración amarilla la cual se intensifica después de 36 hrs; esta coloración sugiere la formación de especies moleculares de oro. Después de 36 hrs se alcanza un 83% de conversión donde además podemos ver una pérdida de selectividad hacia el alcohol cinamílico, debido a que a las 36 hrs se tienen únicamente especies moleculares de oro, estas consumen el AC generando el alcohol hidrocinaámico. (Gráfica 1). La pérdida de selectividad con el tiempo sugiere que el sistema inicial de NPsAu cambia a lo largo del tiempo bajo las condiciones de reacción, generando especies moleculares que pueden llevar a cabo la hidrogenación del doble enlace C=C.



Grafica 1. Influencia del tiempo de reacción en la conversión y selectividad del sistema de hidrogenación de cinamaldehído con NPsAu/[BMP][NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Efecto del ligante.

Una vez establecido el L.I. a utilizar y el tiempo de reacción se continuó evaluando los distintos sistemas nanoparticulados, se realizó un comparativo de porcentaje de conversión y selectividad de acuerdo al tipo y cantidad de ligante empleado, así como del método de síntesis utilizado (síntesis directa o redispersiones).



### ***Ligante Ciclohexiltiol.***

Al tener en cuenta la interacción de los ligantes tioles con el Au se pensó inicialmente en utilizar tioles de cadena alquílica larga, como el dodeciltiol, descartamos esta opción sin hacer pruebas de síntesis de nanopartículas debido a que estos tioles de cadena larga son insolubles en los líquidos iónicos con el catión butil-metilimidazol [BMIM] y butil-metilpirrolidonio [BMP], por esto, se decidió utilizar el ciclohexiltiol, las nanopartículas se realizaron tanto por síntesis directa como por redispersiones, obteniendo los resultados presentados en la tabla 5.

Tabla 5. Influencia del método de síntesis de NPsAu estabilizadas con CySH en la hidrogenación de cinamaldehído.

Entrada	Catalizador	Estabilizante (CySH)	Síntesis	% Conversión	% Selectividad			Comentarios
					AC	HC	AHC	
9	(V) NPsAu/L.I.	0.2 eq	Directa	14	55	38	7	Nanopartículas dispersas
10	(VI) NPsAu/ L.I.	1 eq	Directa	6	54	29	17	Nanopartículas dispersas
11	(VII) NPsAu/ L.I.	0.2 eq	Redispersiones	20	2	88	10	Formación de especies moleculares
12	(VIII) NPsAu/ L.I.	1 eq	Redispersiones	20	12	76	12	Formación de especies moleculares

Condiciones: 0.25 mmol of CMA, 0.5 ml de L.I., 2% de [Au],  $P_{H_2}=50$  bar, 18h, 120°C, L.I.= [BMP][NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, AC=alcohol cinámico, HC= hidrocinaldehído, AHC= alcohol hidrocínamico.

El empleo de ligante ciclohexiltiol como estabilizante genera sistemas menos activos que los de NPsAu en L.I. sin estabilizante (Tabla 5 vs Tabla 3), así como una menor selectividad al alcohol cinámico lo cual se debe a la fuerte interacción del oro con el ligante tiolato que impide la correcta interacción del sustrato con las NPsAu disminuyendo así su actividad y selectividad. En el caso de la síntesis directa de NPsAu en L.I. observamos que a mayor cantidad de ligante la conversión disminuye, y la selectividad es moderada al alcohol

cinamílico a bajas y altas concentraciones de ligante. Cabe resaltar que en la síntesis directa se presenta una estabilización adicional debido a la presencia del reductor TBABH empleado en exceso, y al comparar la actividad de estas con las NPsAu sintetizadas por redispersión, las últimas presentan actividad ligeramente mayor, que no cambia con la proporción del ligante, pero además la selectividad cambia por completo hacia la hidrogenación del doble enlace y se puede observar la formación de especies moleculares al final de la reacción, responsables de la hidrogenación del doble enlace.

### ***Ligante Ciclohexilamina***

Para el caso de la selección del ligante nitrogenado se pensó en utilizar el equivalente al estabilizante tiol utilizado, por esta razón se trabajó con la ciclohexilamina, cuyos resultados se presentan a continuación en la tabla 6.

Tabla 6. Influencia del método de síntesis de NPsAu estabilizadas con CyNH<sub>2</sub> en la hidrogenación de cinamaldehído.

Entrada	Catalizador	Estabilizante (CyNH <sub>2</sub> )	Síntesis	% Conversión	% Selectividad			Comentarios
					AC	HC	AHC	
13	(IX) NPsAu/L.I.	0.2 eq	Directa	35	23	56	21	Formación de especies moleculares y aglomerados
14	(X) NPsAuL.I.	1 eq	Directa	36	83	14	3	Nanopartículas dispersas
15	(XI) NPsAu/L.I.	0.2 eq	Redispersiones	nd	nd	Nd	nd	---
16	(XII) NPsAu/L.I.	1 eq	Redispersiones	nd	nd	Nd	nd	---

Condiciones: 0.25 mmol of CMA, 0.5 ml de L.I., 2% de [Au], P<sub>H2</sub>=50 bar, 18h, 120°C, nd= no determinado, L.I.= [BMP][NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, AC=alcohol cinamílico, HC= hidrocinaldehído, AHC= alcohol hidrocinalílico.

De manera similar al empleo de ligante CySH con 0.2 eq por síntesis directa, el empleo de CyNH<sub>2</sub> genera al final de la reacción especies moleculares y algunos aglomerados de las nanopartículas y la selectividad de la reacción favorece la hidrogenación del doble enlace, llevando a la formación del aldehído saturado. El empleo de una concentración mayor de CyNH<sub>2</sub> (X) genera una mejor estabilización de las NPsAu teniendo nanopartículas dispersas

al finalizar la reacción; con selectividad para la formación del alcohol cinámico, para ambas relaciones Au:CyNH<sub>2</sub>, la conversión no cambia, con lo cual podemos decir que la cantidad de ligante solo afecta la estabilidad de las nanopartículas pero no juega un papel importante en la conversión. La estabilización de NPs a mayor concentración de ligante genera sistemas selectivos a la formación del alcohol cinámico

## Conclusiones

La caracterización de todos los sistemas de NPsAu/xL/L.I. (TEM en todos los casos y por UV-Vis para el sistema NPsAu/[BMP][NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (IV)), reafirma el éxito de la síntesis de NPsAu al llevar a cabo el método de reducción del ácido tetracloroáurico, mostrando además que los líquidos iónicos por sí solos son capaces de ofrecer estabilización a las NPsAu. El empleo de ligandos ciclohexiltiol genera NPsAu de menor tamaño y con una mejor dispersión. El análogo ciclohexilamina se coordina con menor fuerza y por ende genera nanopartícula de mayor tamaño y con una pobre dispersión, similar al sistema de NPsAu sin ligante en líquido iónico (IV).

La evaluación catalítica de los sistemas de NPsAu en la hidrogenación de cinamaldehído depende de manera proporcional a la temperatura y el tiempo de reacción. El empleo de líquidos iónicos base imidazol promueve la formación de especies moleculares bajo las condiciones de reacción empleadas. Estas se forman a partir del catión imidazolio que a temperaturas relativamente altas favorece la formación de carbenos N-heterocíclicos y estos son responsables de la formación de especies moleculares<sup>42</sup>.

Mediante el seguimiento de la reacción catalítica empleando NPsAu/[BMP][NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> fue posible relacionar la selectividad de la reacción con la formación de especies moleculares a tiempos largos de reacción, dando como resultado una selectividad a la hidrogenación del doble enlace C=C en el alcohol cinámico y cinamaldehído.

La adición de ligante CySH permite tener NPsAu con un menor tamaño y una mejor dispersión pero a pesar de esto la actividad catalítica disminuye en comparación a los sistemas en ausencia de ligante dada la fuerte interacción de los tioles con la superficie de las NPsAu lo cual impide que el sustrato llegue a la superficie de la NP. Con la adición de CyNH<sub>2</sub>

al ser un ligante que se coordina con menor fuerza que el tiol a la nanopartícula genera sistemas con mayor actividad. La estabilización con  $\text{CyNH}_2$  es muy débil y al final de la reacción catalítica se tiene la formación de aglomerados. El método de síntesis directa y por redispersión mostró tener influencia principalmente en la selectividad y estabilidad de los sistemas, ya que al tener unas nanopartículas más “limpias” por medio de la síntesis por redispersión, se encuentran también más desprotegidas y tienden a aglomerarse y formar especies moleculares durante la reacción catalítica.

Debido a estos resultados podemos decir que el sistema IV  $\text{NPsAu}/[\text{BMP}][\text{NTf}_2]^-$  sin ligante adicional y por síntesis directa fue el que mostró los mejores resultados a tiempos cortos de reacción, ya que a mayor tiempo se favorece la formación de especies moleculares comprometiendo la selectividad del sistema catalítico.