



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Síntesis y propiedades catalíticas de nanopartículas de paladio depositadas sobre nanopartículas de magnetita

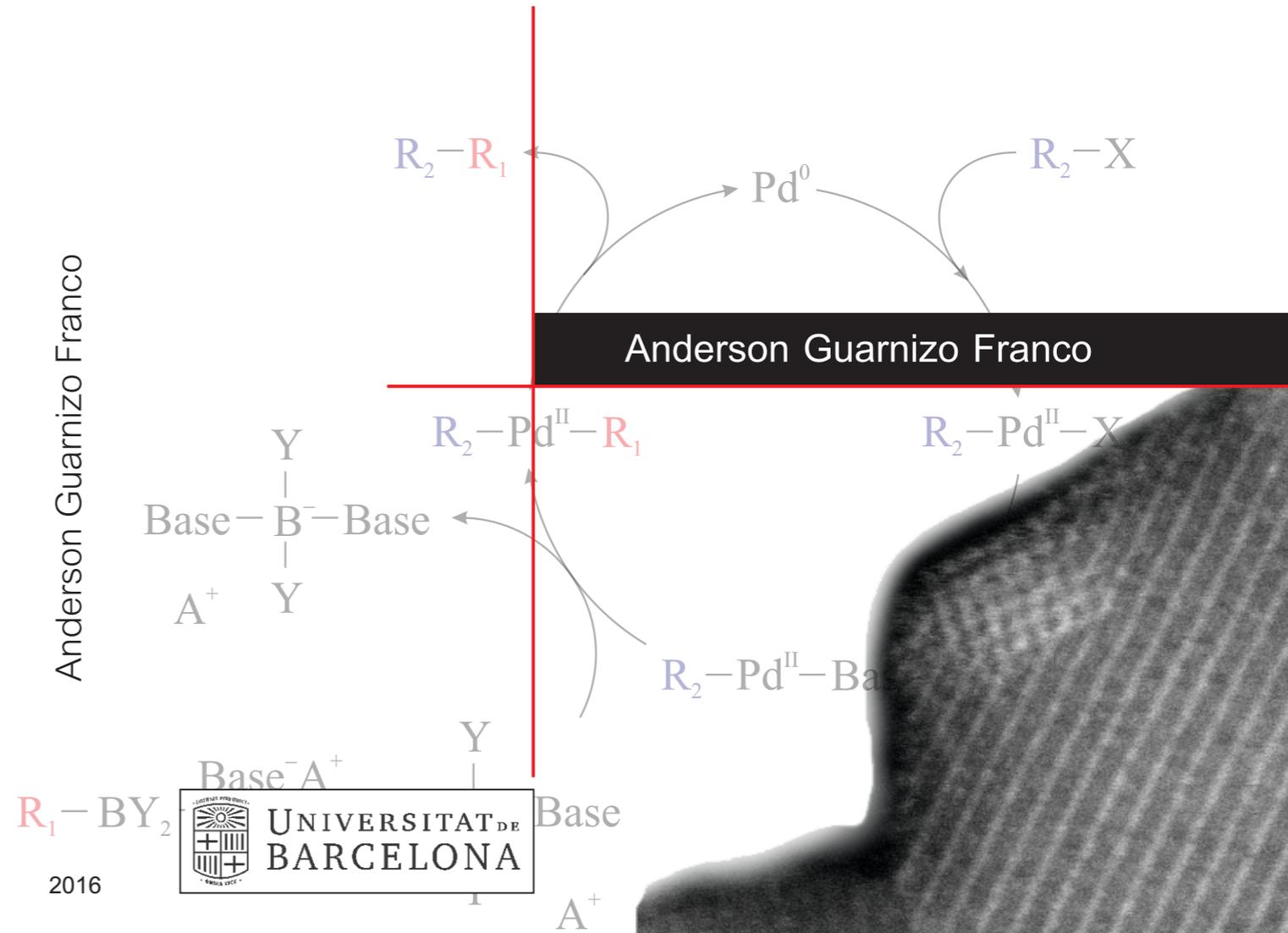
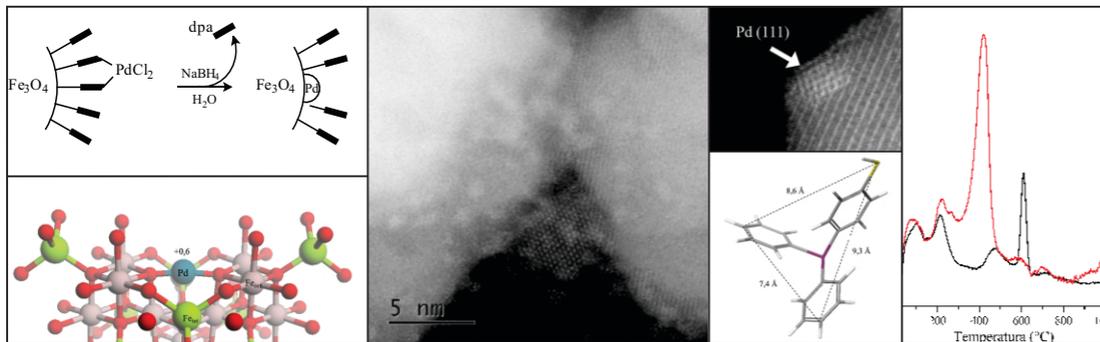
Anderson Guarnizo Franco

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Síntesis y propiedades catalíticas de nanopartículas de paladio depositadas sobre nanopartículas de magnetita



**Síntesis y propiedades catalíticas de nanopartículas de
paladio depositadas sobre nanopartículas de
magnetita**

Anderson Guarnizo Franco



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

**Programa de Doctorado en Química
Inorgánica Molecular**

**Síntesis y propiedades catalíticas de
nanopartículas de paladio depositadas sobre
nanopartículas de magnetita**

Anderson Guarnizo Franco

Directores

Dr. Oriol Rossell y Dra. Inmaculada Angurell

Tutora

Dra. Mercè Rocamora Mercé

Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de
la Facultad de Química de la Universidad de
Barcelona



UNIVERSITAT DE BARCELONA

ORIOL ROSSELL ALFONSO, Catedrático del Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la facultad de Química de la Universidad de Barcelona, e INMACULADA ANGURELL PURROY, Profesora Agregada interina del Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la facultad de Química de la Universidad de Barcelona,

CERTIFICAN: que el trabajo titulado **SÍNTESIS Y PROPIEDADES CATALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE PALADIO DEPOSITADAS SOBRE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA**, presentado por **Anderson Guarnizo Franco** para aspirar al grado de Doctor en Química, se ha realizado bajo su dirección, en el Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la facultad de Química de la Universidad de Barcelona.

Barcelona, junio de 2016.

Dr. Oriol Rossell Alfonso Dra.

Inmaculada Angurell Purroy



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

MERCÈ ROCAMORA MERCÉ, Profesora Titular del Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la facultad de Química de la Universidad de Barcelona,

CERTIFICA: que ha sido la tutora responsable de los estudios de doctorado de **Anderson Guarnizo Franco** dentro del programa de doctorado de Química Inorgánica Molecular, impartido en el Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la facultad de Química de la Universidad de Barcelona.

Barcelona, junio de 2016.

Dra. Mercè Rocamora Mercé

Agradecimientos

En primer lugar agradezco al Dr. Oriol Rossell por su guía en el trabajo científico, por la confianza depositada en mí, y por permitir el desarrollo de este trabajo en el grupo de investigación que lidera.

En el mismo sentido, doy las gracias a la Dra. Inmacula Angurell por su indispensable soporte científico y por el acompañamiento permanente en la elaboración de esta tesis.

Al Dr. Miquel Seco por sus consejos en el campo práctico y su asesoría en la presentación del trabajo experimental.

A la Dra. Laura Rodríguez por su ayuda y orientación logística en diversas cuestiones de la vida académica.

Al Dr. Guillermo Muller por su guía en los temas de catálisis. También a la Dra. Rosa por su ayuda en temas de síntesis. Al Dr. Manel Martínez por su asesoría en aspectos teóricos. A la Dra. Mercè Rocamora por su papel como tutora del presente trabajo.

Al Dr. Jordi Llorca y a la Dra. Marta Rossell por su ayuda con las imágenes de microscopía y por sus asesorías en el tema.

A la Dra. Lourdes Mestres por su ayuda en la gestión académica.

A mis compañeros del laboratorio 21 Eli, Fran, la Dra. Raquel y el Dr. Ferran por su agradable compañía y por los momentos amenos que hemos compartido.

Al Dr. Mario, la Dra. Maritza y la Dra. Griselda por todos aquellos momentos de tertulia y su gran compañía.

A los pisuergos por todos los momentos agradables que hemos compartido.

Por supuesto, a los Mules por el espacio que han creado para ayudar, apoyar y despotricar en sanos ejercicios de salud mental... “A lo bien”.

A mis familiares que siempre han estado pendientes de mi situación.

Desde luego a mi padre, madre y a mi querida Diana por estar siempre ahí.

Contenido

Abreviaturas	v
1. Introducción	1
1.1. Nanotecnología y nanomateriales	1
1.2. Antecedentes	3
1.3. Propiedades de las nanopartículas	5
1.3.1. Alta área superficial	6
1.3.2. Comportamiento coloidal	6
1.3.3. Confinamiento cuántico	7
1.3.4. Reactividad química	8
1.4. Obtención de nanopartículas	9
1.5. Aplicaciones	11
1.6. Nanopartículas en catálisis	12
1.7. Propiedades de la magnetita	13
1.7.1. Propiedades magnéticas	14
1.7.2. Propiedades térmicas	16
1.7.3. Propiedades eléctricas	17
1.7.4. Propiedades de superficie	17
1.8. Síntesis y modificación de las nanopartículas de magnetita	18
1.9. Nanopartículas de magnetita como soporte	20
1.10. Caracterización de nanocatalizadores	23
2. Objetivos generales	27
3. Modificación superficial de nanopartículas de magnetita con Sdp	29
3.1. Introducción	29

Contenido

3.2. Objetivos	32
Resultados	32
3.3. Síntesis de 4-mercaptofenildifenilfosfina (Sdp)	32
3.4. Modificación de nanomagnetita con Sdp	35
3.5. Caracterización de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$	38
3.6. Conclusiones	44
4. Nanopartículas de paladio soportadas sobre magnetita modificada con Sdp	45
4.1. Introducción	45
4.1.1. Acoplamiento de Suzuki-Miyaura	46
4.1.2. Reducción catalítica de nitroaromáticos	48
4.1.3. Hidrogenación de alquenos	50
4.1.4. Ensayos para determinar el tipo de actividad catalítica	52
4.2. Objetivos	54
Resultados	54
4.3. Síntesis de MNPs con paladio depositado	54
4.4. Eliminación del Sdp depositado	57
4.5. Acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura	60
4.5.1. Actividad catalítica de los híbridos Sdp-magnetita con paladio depositado	60
4.5.2. Cinética y actividad con otros sustratos	62
4.5.3. Prueba de <i>leaching</i> y de reutilización de $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$	63
4.6. Reducción catalítica de 4-nitrofenol	66
4.7. Hidrogenación selectiva del estireno	69
4.8. Conclusiones	70
5. Nanopartículas de paladio soportadas sobre magnetita modificada con dpa	71
5.1. Introducción	72
5.1.1. Catalizadores con átomos individuales (SACs)	72
5.1.2. Preparación y caracterización de SACs	74
5.1.3. Hacia catalizadores más activos	75

5.2. Objetivos	76
Resultados	76
5.3. Síntesis y caracterización	76
5.4. Actividad catalítica en el acoplamiento de Suzuki-Miyaura . . .	83
5.4.1. Efecto del solvente, temperatura, base y sustratos	83
5.4.2. Reutilización del catalizador	86
5.4.3. Acoplamiento de Suzuki-Miyaura en agua y bajo aire . .	89
5.5. Reducción catalítica de 4-nitrofenol	91
5.6. Hidrogenación de estireno	93
5.7. Conclusiones	95
6. Híbridos de MNPs con fragmentos organometálicos	97
6.1. Introducción	97
6.1.1. Transferencia catalítica de hidrógeno	98
6.2. Objetivos	101
6.3. Inmovilización de fragmentos organometálicos	102
6.3.1. Derivados organometálicos del Sdp	102
6.3.2. Funcionalización de magnetita con fragmentos organome- tálicos	104
6.3.3. Derivados organometálicos del dpa y su inmovilización sobre magnetita	107
6.4. Transferencia catalítica de hidrógeno (CHT)	108
6.5. Acoplamiento de Suzuki-Miyaura	110
6.6. Complejos con ligandos quirales	111
6.7. Nanopartículas de magnetita con Ru y Pt	120
6.7.1. Nanohíbridos con Ru y Pt depositado	120
6.7.2. Reacción de transferencia catalítica de hidrógeno	123
6.7.3. Hidrogenación catalítica del estireno	124
6.7.4. Efecto sobre la actividad catalítica del Sdp y dpa en las NPs depositadas	125
6.8. Conclusiones	127

7. Efecto del ligando sobre las nanopartículas de paladio depositadas	129
7.1. Introducción	130
7.2. Objetivos	130
7.3. Híbridos con grupo terminal -NH ₂ y -PPh ₂	131
7.4. Efecto del grupo terminal en la actividad catalítica	133
7.5. Conclusiones	136
8. Conclusiones generales	139
9. Experimental	141
9.1. General	141
9.1.1. Resonancia magnética nuclear (RMN)	141
9.1.2. Espectrometría de masas (MS)	141
9.1.3. Análisis orgánico elemental (OEA)	142
9.1.4. Análisis elemental por emisión atómica	142
9.1.5. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)	142
9.1.6. Análisis termogravimétricos (TGA)	142
9.1.7. Microscopia electrónica (EM)	142
9.1.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)	143
9.1.9. Difracción de rayos-X de polvo (XRD)	143
9.1.10. Cromatografía de gases (GC)	143
9.2. Síntesis de compuestos del capítulo 3	145
9.3. Procedimientos generales	148
9.3.1. Síntesis de nanopartículas de magnetita (MNPs)	148
9.3.2. Síntesis de MNPs modificadas superficialmente Fe ₃ O ₄ GY	148
9.3.3. Síntesis de nanopartículas de magnetita con metal inmo- vilizado en la periferia Fe ₃ O ₄ GY@M ⁿ⁺	148
9.3.4. Síntesis de nanopartículas de magnetita con metal depo- sitado Fe ₃ O ₄ GY@M	149
9.4. Nanocompuestos del capítulo 4	149
9.5. Nanocompuestos del capítulo 5	150
9.6. Productos del capítulo 6	151

9.7. Nanocompuestos del capítulo 7	158
9.8. Catálisis	159
9.8.1. Acoplamiento de Suzuki-Miyaura	159
9.8.2. Reducción catalítica de 4-nitrofenol (4-NP) a 4-aminofenol (4-AP)	160
9.8.3. Hidrogenación de estireno	161
9.8.4. Transferencia de hidrógeno catalizada (CHT)	161
Bibliografía	163

Abreviaturas

ati	4-aminotifenol.
Ar	Aromático.
BE	Binding energy o Energía de enlace
BINOL	1,1'-Bi-2-naftol.
btf	4-Bromotiofenol.
bs	Singulete ancho en RMN.
Cat.	Catalizador.
CHT	Transferencia catalítica de hidrógeno
ddt	Dodecanotiol.
dpa	4-(difenilfosfino)benzoico.
DTGA	Análisis termogravimétrico derivado.
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva.
ESI	Electrospray ionization.
FT-IR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.
GC	Cromatografía de gases.
HAADF	High-angle annular dark-field.
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.
ICPoes	Espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo.

Contenido

<i>J</i>	Constante de acoplamiento.
m	Multiplete en RMN o señal de intensidad media en FT-IR.
MALDI-TOF	Matrix-assisted laser desorption-ionization - time of Flight.
MNPs	Nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4).
MS	Espectrometría de masas.
NP	Nanopartícula.
OEA	Análisis orgánico elemental.
paba	Ácido <i>p</i> -aminobenzoico.
RMN	Resonancia magnética nuclear.
s	Singlete en RMN o señal fuerte en FT-IR
Sdp	4-mercaptofenildifenilfosfina.
Ste	Solvente.
STEM	Microscopia electrónica de barrido.
TEM	Microscopia electrónica de transmisión.
TGA	Análisis termogravimétrico.
TOF	Turn over frequency.
t_R	Tiempo de retención.
u.a.	Unidades arbitrarias.
UV-Vis	Espectroscopia ultravioleta y visible.
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.
XRD	Difracción de rayos-X de polvo.
w	Señal débil en FT-IR.

1 Introducción

En los últimos años nuestro grupo de investigación (Dendrímeros y polígonos moleculares) ha venido desarrollando un línea de trabajo orientada a la obtención de nanopartículas (NPs) metálicas con aplicaciones en catálisis. Siguiendo este enfoque, se planteó el estudio de catalizadores nanométricos en los cuales se usa la magnetita como soporte y fosfinas bifuncionales como auxiliares en la inmovilización de paladio. Para abordar la temática en la que se enmarca este estudio, esta introducción incluye los aspectos de la nanociencia estrechamente relacionados con esta investigación. De esta manera, primero se definirán algunos conceptos generales en el ámbito de las nanopartículas, luego se hará una breve referencia a los orígenes de esta rama de la ciencia, posteriormente se comentarán los usos de estos materiales haciendo especial énfasis en la catálisis, y por último se mencionarán las técnicas más relevantes en la caracterización de las nanopartículas.

1.1. Nanotecnología y nanomateriales

Los nanomateriales son agregados más pequeños que 100 nm en al menos una dimensión. Debido a sus propiedades especiales, relacionadas con su tamaño, la obtención de nuevos nanomateriales es un campo de intensa investigación por su amplio potencial de aplicaciones en áreas como la medicina, ingeniería, medio ambiente, electrónica, y generación de energía [1].

El interés científico en los nanomateriales está relacionado con el tipo de propiedades que derivan de la nanoescala. Los nanomateriales son un segmento de la materia puente entre los materiales voluminosos y las estructuras atómicas

1 Introducción

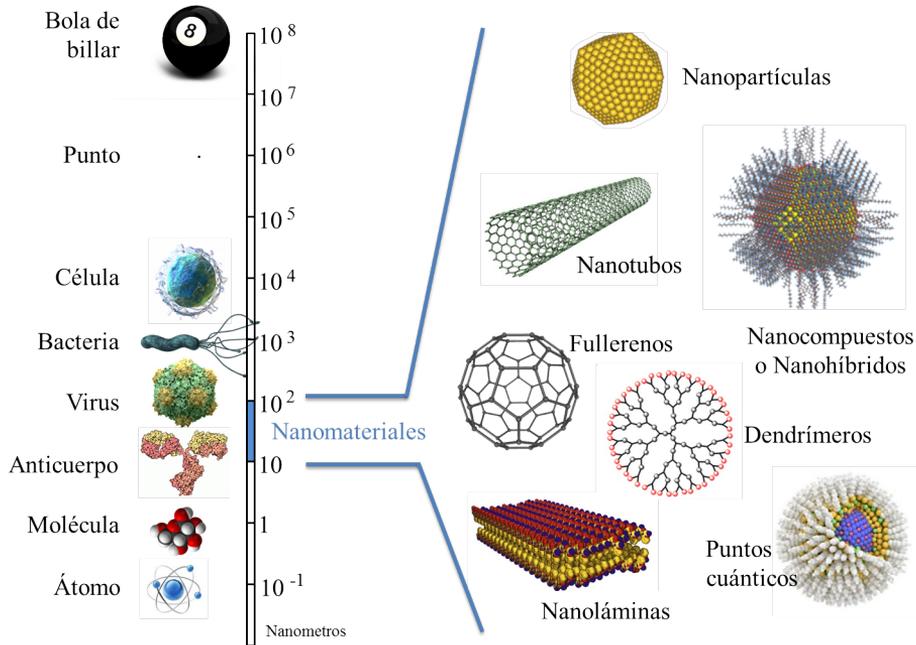


Figura 1.1: Nanoescala y algunos nanomateriales.

y moleculares (figura 1.1). Un material *bulk* (voluminoso o masivo¹) presenta propiedades constantes sin considerar sus dimensiones, pero en la nanoescala, las propiedades son dependientes del tamaño. Algo que puede pasar desapercibido, como la cantidad de átomos en la superficie, es de mucha importancia en un nanomaterial, lo que no sucede con los materiales más grandes que 100 nm, en los cuales el porcentaje de átomos en la superficie es insignificante en relación con el número de átomos del resto de la estructura. Así, el comportamiento observado en los nanomateriales, se debe a que las propiedades físicas y químicas de los átomos superficiales prevalecen sobre el resto de átomos de la estructura y de allí se desprenden numerosas aplicaciones [2].

Existen diferentes tipos de nanomateriales: nanopartículas, nanotubos, superficies nanoestructuradas, materiales nanoporosos, nanocapas, nanocompuestos y dendrímeros. Los nanotubos son estructuras tubulares con diámetro nano-

¹En el contexto de este escrito se usará el término inglés *bulk* (masivo o voluminoso) referido al material con las propiedades macroscópicas clásicas.

métrico. Aunque pueden ser de distintos materiales, los más conocidos son los de silicio y principalmente, los de carbono. Los nanotubos de carbono son de tipo bastón o de tubos concéntricos (o multicapa) [3]. Algunos están cerrados por media esfera de fullereno (o fullereno), una forma estable del carbono, y se consideran una forma alotrópica de este elemento. Los nanomateriales pueden ser organizados en capas constituyendo láminas bidimensionales. Cuando un material determinado posee espacios vacíos de tamaño nanométrico se le llama nanoporoso. En ocasiones los materiales voluminosos pueden cubrirse con una capa de un nanomaterial; este recubrimiento constituye una nanocapa. De otro lado, se pueden hacer híbridos de nanomateriales diferentes, en tal caso constituyen un nanocompuesto. También, existen nanoestructuras semiconductoras que confinan el movimiento de un solo electrón en las bandas de valencia y la de conducción denominadas puntos cuánticos, y poseen propiedades ópticas interesantes. Los dendrímeros son una clase especial de nanoestructuras que se caracterizan por contener unidades que se repiten radialmente hasta alcanzar la apariencia de ramas de árbol. Su tamaño puede ser controlado de acuerdo al número de unidades (generaciones) que se van añadiendo a la rama.

Las nanopartículas² se caracterizan por poseer forma polihédrica o esférica y están formadas por metales y sus óxidos principalmente. Una discusión más amplia de este tipo de materiales se dará a continuación.

1.2. Antecedentes

El caso más conocido de uso de las NPs es la Copa de Lycurgus (Roma, siglo IV d. C.). Esta copa, es de color verde tenue, pero cuando se ilumina desde dentro, presenta un color rojo atribuido a la presencia de nanopartículas de oro en el vidrio de la copa (figura 1.2 ³). Hasta 1990 no se pudo comprobar que los artesanos impregnaron el vidrio de la copa con nanopartículas de oro de 50 nm, demostrando que lo hicieron de manera premeditada, aunque ellos desconocían

²Existen varias acepciones para referirse a las nanopartículas propiamente descritas, nanocristales y nanoclústeres son algunos términos.

³<https://paolera.wordpress.com/2013/08/30/la-copa-lycurgus/>

1 Introducción



Figura 1.2: Copa Lycurgus roja cuando se ilumina desde dentro.

su naturaleza.

Los primeros artefactos con nanopartículas de oro son de origen chino y egipcio y se remontan al siglo V o IV antes de Cristo. Aunque los fabricantes desconocían la naturaleza nanométrica del material, lo usaban con experticia para dar coloración a productos cerámicos y reforzar materiales. Otro ejemplo interesante del uso de la nanotecnología en edades antiguas es la coloración de las vidrieras de las catedrales. Los diferentes tonos se obtenían calentando y enfriando el vidrio de forma controlada. Los medievales desconocían que mediante ese proceso se consigue cambiar el tamaño de los cristales de los metales a nivel nanométrico y en consecuencia su color.

El inicio del estudio científico de las nanopartículas y en general de los nanomateriales suele atribuirse al premio Nobel Richard Feynman, que en 1959, en una charla titulada: *There's plenty of room at the bottom* [4], da base a las primeras ideas de la nanotecnología: «Me gustaría describir un campo, en el cual muy poco ha sido hecho hasta el momento, pero en el que, en principio, una gran cantidad de cosas pueden hacerse. Más aún, lo más importante es que podría tener un gran número de aplicaciones técnicas. De lo que quiero hablar es del problema de manipular y controlar objetos a muy pequeña escala»... «¿Cuáles serían las propiedades de los materiales si pudiéramos verdaderamente colocarlos como quisiéramos? No puedo saber exactamente qué pasaría, pero no tengo la menor duda de que si controlásemos la colocación de objetos a una pequeña

1.3 Propiedades de las nanopartículas

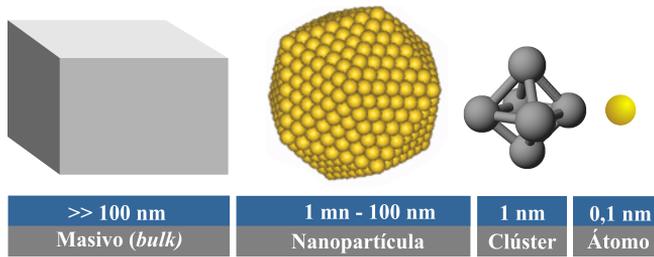


Figura 1.3: Agregados atómicos según su tamaño.

escala, tendríamos acceso a un amplio rango de propiedades que los materiales pueden presentar y podríamos hacer una gran cantidad de cosas» anunció Feynman.

Aunque R. Feynman tuvo una idea visionaria, hicieron falta varias décadas para poder desarrollar las herramientas que permitieran fabricar, manipular y observar la materia a escala nanométrica. Esto no fue posible hasta 1981 cuando G. Binnig y H. Rohrer desarrollaron el microscopio de efecto túnel (STM), con el que se pudo ver y manipular átomos por primera vez. En 1986 recibieron el premio Nobel por sus trabajos.

1.3. Propiedades de las nanopartículas

Las nanopartículas son poliedros muy pequeños de tamaño comprendido entre 1 y 100 nm (figura 1.3). Puesto que no hay límites estrictos, se suele incluir los clústeres de tamaño subnanométrico dentro de los materiales nanométricos. Las propiedades químicas a nivel nano- y subnanométrico pueden ser significativamente diferentes a las de los compuestos de coordinación y el material *bulk*, llevando en muchos casos a comportamientos químicos inusuales [5]. Esencialmente se puede decir que las NPs presentan las siguientes propiedades.

1 Introducción

1.3.1. Alta área superficial

Por efecto de su tamaño, la cantidad de átomos en superficie es muy grande en comparación con los del interior de la NP. Propiedades fundamentales de la nanofase tales como las conductividades eléctrica y térmica, densidad de estados, afinidad electrónica, propiedades ópticas, magnéticas y la reactividad química son dependientes del tamaño [6]. Estas propiedades deben su origen al aumento de las interacciones superficiales del nanomaterial. Por ejemplo, en las NPs de oro, el punto de fusión (p.f.) disminuye con el tamaño de las NPs, el material *bulk* posee un p.f. de 1064 °C, mientras que las NPs de 35 nm poseen un p.f. alrededor de 255 °C y disminuye hasta 215 °C para tamaños de NPs de alrededor de 12 nm.

1.3.2. Comportamiento coloidal

En líquidos, las NPs suelen ser termodinámicamente inestables y se agregan espontáneamente (autoensamblaje). La fuerza de atracción entre las NPs es de naturaleza electrostática y desde el punto de vista del modelo de *jellium* [7], una nanopartícula se considera como una esfera cargada positivamente de manera uniforme, con una superficie conformada por un colectivo de electrones deslocalizados (una forma de materia llamada plasmón de superficie), como se esquematiza en la figura 1.4a. Si se considera el acercamiento de dos NPs, tendría lugar una fluctuación espontánea de la carga en una de las NPs. Visto que la carga total es cero, los polos “derecho e izquierdo” adquieren cargas de signo opuesto. Bajo esta situación, los electrones de la superficie de una NP estarán influenciados por el campo eléctrico de la otra NP. La distribución de cargas final será aquella que satisfaga un mínimo de energía electrostática y debido a que las cargas opuestas se atraen, la fuerza resultante es atractiva (figura 1.4b).

Las NPs de metales de transición muestran un comportamiento similar al de los coloides por lo que tienden a agregarse en solución presentando los fenómenos de coagulación y floculación. No obstante, se distinguen de los coloides

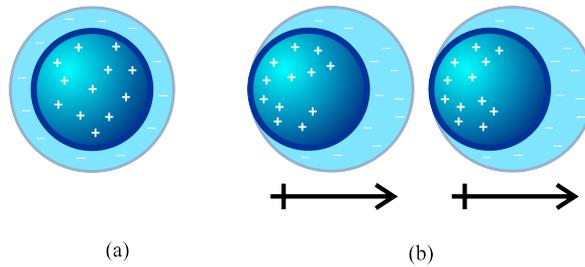


Figura 1.4: Representación de una nanopartícula en el modelo *jellium*. (a) Nanopartícula aislada y (b) El efecto inducido por acercamiento de nanopartículas.

tradicionales por algunos factores importantes. En primer lugar, las NPs usualmente poseen tamaños entre 1-10 nm con distribución del tamaño cercano al monodisperso (15%), mientras que los coloides frecuentemente son >10 nm con una distribución mucho más amplia. En segundo lugar, las NPs se obtienen por métodos de síntesis más reproducibles que permiten el aislamiento de agregados de composición mejor definida y disponibles para otros usos. Por su parte, los coloides clásicos tienen una composición menos definida, y síntesis menos reproducibles.

1.3.3. Confinamiento cuántico

Si una material metálico es continuamente reducido en tamaño se llegará a un punto en donde el solapamiento de la capa de valencia y de conducción desaparece, y el material presentará características electrónicas similares a las de un semiconductor, con una banda de valencia, una banda de conducción y una banda prohibida (*band gap*) y niveles discretos de energía. En este estado, las propiedades *bulk* (metal) desaparecen y se hacen más evidentes las de los clústeres y las propias de las NPs, que se explican mejor por las reglas de la mecánica cuántica. Si se continúa la disminución del tamaño, se llega a la típica situación de distribución por niveles de energía (orbital atómico) o molécula (orbital molecular). La figura 1.5 esquematiza el desarrollo de esta idea.

1 Introducción

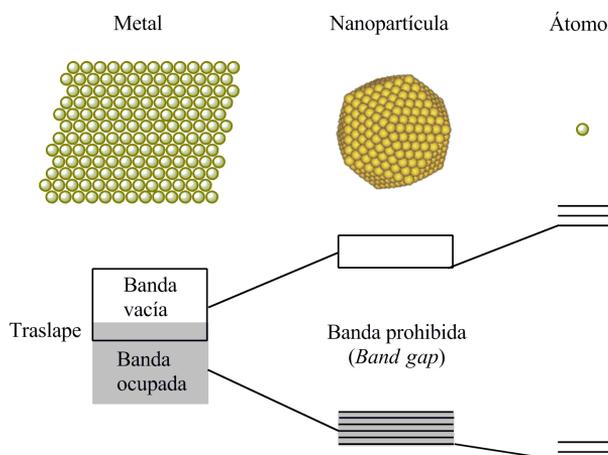


Figura 1.5: Formación de niveles energéticos discretos en el paso del material *bulk* al átomo.

El tamaño reducido de las NPs permite la existencia de fenómenos de confinamiento cuántico. Un buen ejemplo de esto, es el fenómeno que presentan los electrones localizados en la superficie de las NPs de oro y su oscilación colectiva cuando incide la luz. A este efecto electrónico se le da el nombre *resonancia plasmónica* y es el responsable de la coloración roja en la copa Lycurgus (sección 1.2). Dicho efecto no está presente en el material *bulk*.

1.3.4. Reactividad química

Las NPs pueden llegar a ser más reactivas o incluso presentar reacciones que no ocurren en el material *bulk*. Esto sucede porque muchas reacciones químicas, especialmente las catalíticas que tienen lugar en la superficie del material, se potencian por los efectos electrónicos de los átomos superficiales que son dependientes de la nanoescala. La reactividad de las nanopartículas se incrementa apreciablemente cuando su tamaño es más pequeño, hecho que se atribuye al aumento de los sitios con baja coordinación (planos, vértices y terrazas) con energías de superficie más elevadas. Esta situación puede conceptualizarse claramente si se considera la fractura de un sólido cristalino: los enlaces se rompen en el proceso y la energía libre de las vacantes de coordinación reside sobre los

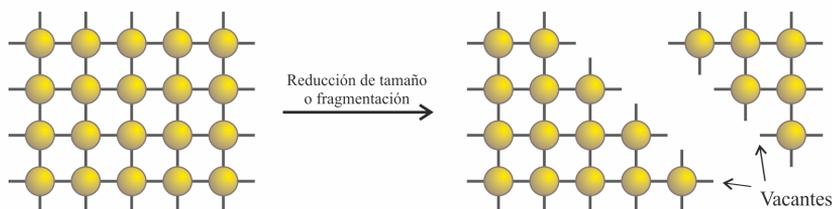


Figura 1.6: Representación esquemática de la fragmentación de un sólido conducente a la formación de vacantes de coordinación.

átomos de la superficie (figura 1.6). En consecuencia, las NPs de diámetros más pequeños tienden a ser más reactivas.

1.4. Obtención de nanopartículas

Idealmente, el método utilizado en la síntesis de NPs debe permitir la obtención de nanopartículas monodispersas, de tamaño conocido, con una composición química determinada y debe ser reproducible. Para aproximarse a este objetivo, en general hay tres metodologías que se resumen en la figura 1.7. La primera consiste en la disminución hasta un tamaño nanométrico del metal *bulk* (método *top down*), por ejemplo, usando técnicas de molienda y emulsificación. En la segunda metodología se parte de sales metálicas y mediante una reacción química se controla la agregación de los átomos del metal hasta un tamaño determinado (método *bottom up*). En tercer lugar puede incluirse la vía biológica, en donde intervienen sistemas bioquímicos específicos de microorganismos como hongos y bacterias para controlar el crecimiento de las nanopartículas [8].

El proceso de formación de la nanopartícula pasa por dos procesos. En primer lugar ocurre la nucleación (proceso I→II, figura 1.8) que involucra la formación de pequeños agregados «semilla». Luego, ocurre la etapa de crecimiento (II→III, figura 1.8) en donde el tamaño del agregado aumenta paulatinamente hasta alcanzar la estabilidad termodinámica. El crecimiento de las partículas

1 Introducción

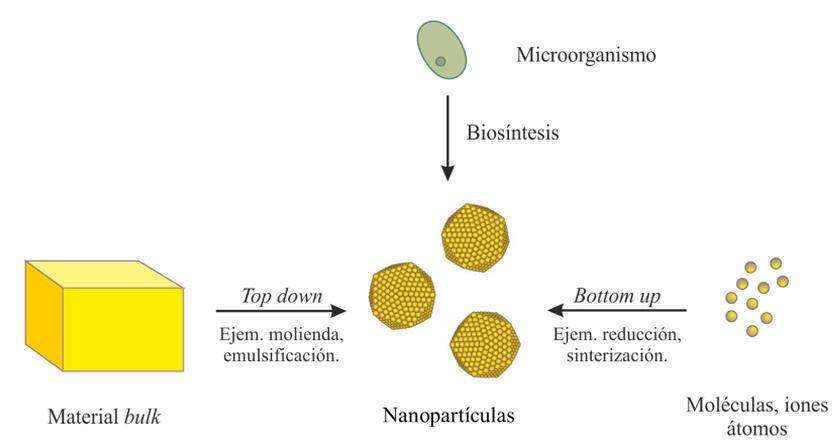


Figura 1.7: Métodos generales para obtener nanopartículas.

puede darse bajo dos mecanismos: maduración de Ostwald y coalescencia. De acuerdo a T. Hansen *et al.* [9], la maduración de Ostwald es inducida por los gradientes de concentración de las especies en interfase (difusión), mientras que la coalescencia ocurre por el encuentro al azar de las partículas (movimiento Browniano).

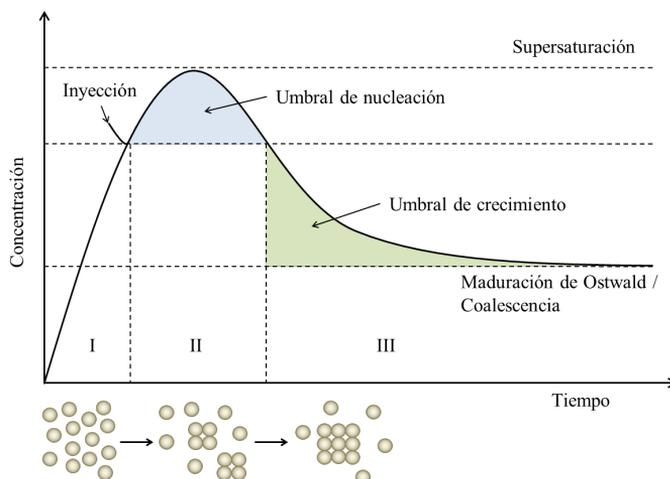


Figura 1.8: Ilustración esquemática de la nucleación y crecimiento de nanopartículas.

Controlar el tamaño final de las nanopartículas no es sencillo. Una de las estrategias consiste en la inducción de una nucleación acelerada mediante la inyección rápida de los precursores (inyección en la figura 1.8) de tal manera que el sistema alcance rápidamente el umbral de nucleación y así las partículas «semilla» entrarían en la fase de crecimiento al mismo tiempo, dando origen a partículas monodispersas [10]. Sin la nucleación acelerada, los precursores empezarían a agregarse a diferentes velocidades en la etapa de nucleación (I→II, figura 1.8) y eventualmente se formarían partículas polidispersas en la etapa de crecimiento. Sin embargo, en la síntesis de nanopartículas (especialmente las metálicas) este tipo de control suele ser complicado y se prefiere sintetizar NPs en solución (método *bottom up*) en presencia de moléculas que recubran la partícula formada durante el proceso de nucleación-crecimiento. Las fuerzas de repulsión inducidas por las moléculas de la cubierta proporcionarían la estabilidad necesaria por largo tiempo. No obstante, en el mejor de los casos, los métodos químicos conducen a NPs casi monodispersas, con una variación de tamaño dentro del 15 % del valor medio [11].

1.5. Aplicaciones

Debido a sus propiedades intrínsecas las nanopartículas son materiales únicos. Estas propiedades pueden ser moduladas para obtener sistemas de interés médico, biológico, científico e industrial. En el campo de la ciencia de los materiales, las NPs han demostrado ser útiles para la preparación de nuevos materiales con propiedades mixtas para el diseño de nuevos dispositivos electrónicos [12]. Las NPs son de interés médico cuando se desarrolla el estudio de sus interacciones fisicoquímicas en entornos biológicos. Así se cuenta con innumerables ejemplos en donde las NPs sirven como plataforma para el transporte de fármacos, agentes terapéuticos [13], entre muchas otras aplicaciones [14, 15, 16]. Probablemente la aplicación más importante en el ámbito químico sea el relacionado con la catálisis. Dado el carácter de esta tesis, a continuación se amplía el tema de las aplicaciones catalíticas de las NPs .

1.6. Nanopartículas en catálisis

Una reacción química catalizada puede proceder en una sola fase (catálisis homogénea) o en la interfase (catálisis heterogénea). Como ventaja, los catalizadores heterogéneos pueden ser separados y reutilizados en un nuevo ciclo catalítico. No obstante, su mecanismo de reacción es difícil de establecer y la modulación de sus propiedades complicada. Además, debido a que los reactivos no están en la misma fase, los procesos de difusión y adsorción al centro activo suelen hacer que las reacciones vayan más lentas [6]. Por su parte, los catalizadores homogéneos aunque difícilmente pueden eliminarse o reutilizarse, su mecanismo catalítico es mejor conocido de manera que sus propiedades pueden ser moduladas.

Los sistemas catalíticos basados en NPs no son fácilmente encajados en una de estas definiciones clásicas de catalizadores. Debido a su tamaño, no pueden entrar en solución verdadera y más bien constituyen una dispersión coloidal. En esta circunstancia, es preferible redefinir los catalizadores heterogéneos como aquellos que poseen múltiples sitios activos, mientras que un catalizador homogéneo tendría un único sitio activo [17].

Como se sabe, un proceso catalítico heterogéneo comprende cinco pasos: (1) transporte de reactivos al catalizador, (2) adsorción de los reactivos sobre el catalizador, (3) interacción de los reactivos adsorbidos, (4) desorción del producto y (5) transporte del producto lejos del catalizador. Los pasos (1) y (5) son particularmente importantes en los catalizadores heterogéneos, ya que aunque no involucran una reacción química, en la práctica limitan la rapidez de la reacción. En los catalizadores heterogéneos clásicos la adsorción de los reactivos es lenta, al igual que difusión de los productos. Con el uso de sistemas basados en NPs este efecto puede mitigarse debido a que la alta área superficial permite un contacto más eficiente de los reactivos y el medio de reacción con el catalizador [18, 19, 20]. Las etapas (2) a (4) envuelven cambios químicos y cualquiera de ellos puede limitar la velocidad tanto en los sistemas homogéneos como en los heterogéneos.

Aunque una NP metálica por si misma puede actuar como entidad catalíti-

ca (figura 1.9a), su superficie puede modificarse (figura 1.9b) para mejorar su estabilidad, controlar su actividad y su selectividad catalítica [12]. La capa superficial también puede modificarse para inmovilizar catalizadores moleculares (figura 1.9c).

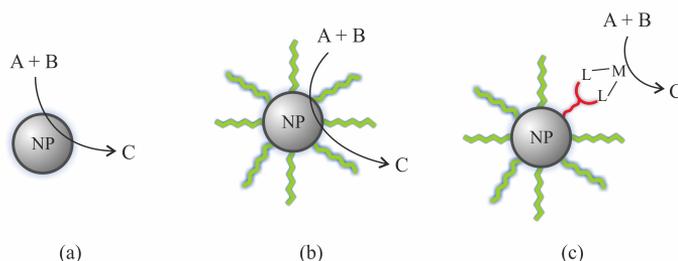


Figura 1.9: Sistemas catalíticos basados en nanopartículas. (a) NP metálica, (b) NP estabilizada y (c) NP estabilizada y funcionalizada con fragmentos organometálicos.

Las NPs metálicas también pueden ser depositadas sobre otro material que actúa como soporte. En este tipo de híbridos las interacciones entre soporte-nanopartícula conducen a la estabilización. Existe una gran variedad de soportes: metales, óxidos metálicos, polímeros, carbono, y otras nanopartículas. Para el desarrollo de esta investigación se emplearon las nanopartículas de magnetita (MNPs) como material de soporte de NPs de paladio y complejos de metales de transición. Las interesantes propiedades de este material se revisan a continuación.

1.7. Propiedades de la magnetita

La magnetita es un material magnético de origen geológico y biosintético. Como mineral, junto con la maghemita, es una de las menas del hierro más importante y contiene hasta el 72 % de este elemento. En los seres vivos es usada por diferentes especies de animales y bacterias para su orientación geográfica. Debe su nombre a la ciudad griega de Magnesia de donde se extraía este mineral.

1 Introducción

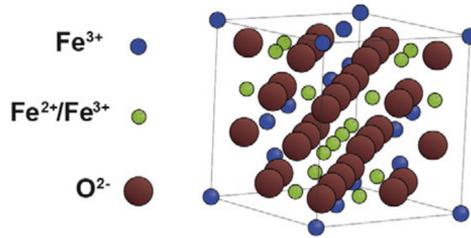


Figura 1.10: Estructura de espinela inversa cúbica de la magnetita [21].

Las propiedades magnéticas de la magnetita se conocen desde hace más de 2000 años, y dieron lugar al concepto del imán y al del magnetismo. El mineral también fue durante décadas un punto de partida para investigaciones sobre la grabación magnética y sobre materiales destinados al almacenamiento de información.

La magnetita, Fe_3O_4 , es un óxido de hierro que pertenece al grupo espacial cristalográfico $Fd\bar{3}m$. Este material tiene una estructura de espinela inversa con el oxígeno formando un empaquetado fcc con el hierro ocupando huecos intersticiales tetraédricos y octaédricos (figura 1.10). Los electrones pueden saltar entre los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en los huecos octaédricos a temperatura ambiente, lo cual convierte a la magnetita en un material semiconductor.

1.7.1. Propiedades magnéticas

Los materiales magnéticos más comunes están compuestos por óxidos de hierro, cobalto o níquel. La magnetita forma parte de una gran familia de óxidos de hierro que incluye a la maghemita (Fe_2O_3) y ferritas de cobalto, manganeso, níquel, y magnesio. Las NPs magnéticas comúnmente empleadas para diferentes aplicaciones son Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 , y CoFe_2O_4 debido a su fácil obtención con tamaño poco disperso y con alta saturación magnética (M_s). En la tabla 1.1 se encuentran los valores de saturación magnética de varios materiales magnéticos habituales. La magnetita se comporta como un material ferrimagnético, por lo tanto es coercitivo y presenta remanencia magnética (imantación) luego de eli-

1.7 Propiedades de la magnetita

minarse el campo magnético (figura 1.11). Sin embargo, cuando el tamaño de la partícula decrece, la resistencia al intercambio de espín disminuye tendiendo a un comportamiento paramagnético, con saturación magnética baja, remanencia magnética y coercitividad 0 (figura 1.11b). Si el tamaño se disminuye paulatinamente hasta un valor crítico (figura 1.12), el material presentará monodominos magnéticos y en consecuencia será superparamagnético [22, 23]. En esta condición, las nanopartículas de magnetita presentan alta M_s , la magnetización remanente será 0 al igual que la coercitividad con un perfil de magnetización superparamagnética similar al que se esquematiza en la figura 1.11b.

Tabla 1.1: Saturación magnética (M_s) para varias ferritas y hierro a 293 K.

Material	$M_s(\text{emu g}^{-1})$
Fe	218
Fe_3O_4 (magnetita)	92
$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_4$ (maghemita)	76
MnFe_2O_3	80
CoFe_2O_4	80

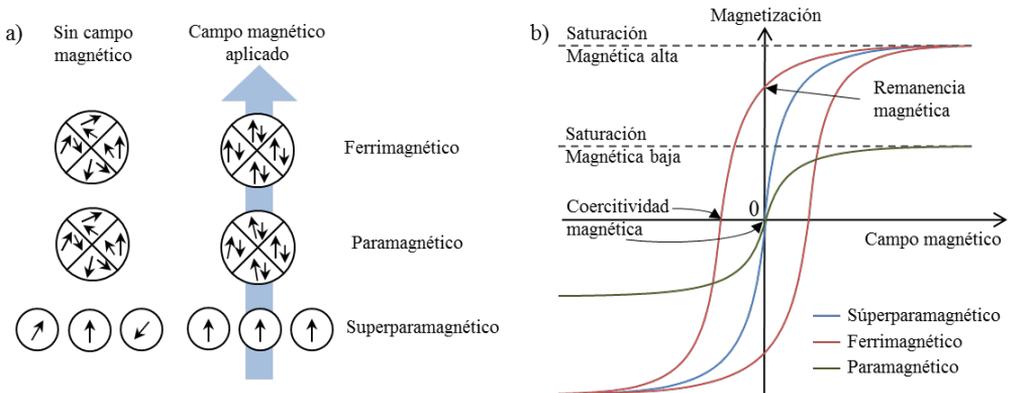


Figura 1.11: Materiales magnéticos. a) Efecto del campo magnético en diferentes materiales. b) Curvas de magnetización y la respuesta magnética de algunos materiales.

1 Introducción

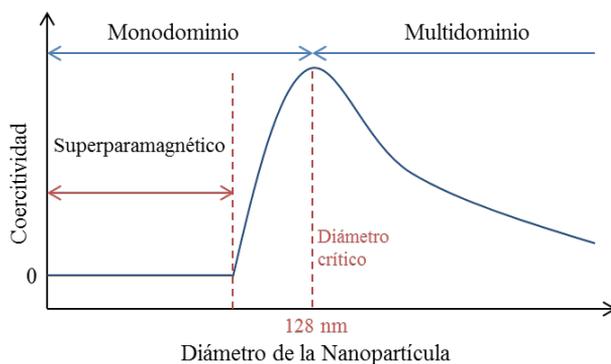


Figura 1.12: Comportamiento magnético según el tamaño de la nanopartícula.

1.7.2. Propiedades térmicas

Petrowitsch Pawlow en 1909 estableció que el decrecimiento en el tamaño de las partículas, provoca que el material tenga puntos de fusión menores. Hasta el momento no hay información experimental disponible para la nanomagnetita. No obstante se asume un descenso tanto en el punto de ebullición como en el de fusión. Tampoco se dispone de información en cuanto a parámetros termodinámicos como calores de fusión, vaporización o descomposición. Sin embargo, se cree que al igual que el punto de fusión, los parámetros de calor de fusión, descomposición o vaporización pueden reducirse como se observa en otros materiales nanoestructurados.

El punto de fusión de la magnetita es de 1590 °C y el de ebullición a 2623 °C. Los calores de fusión, descomposición y vaporización son 138,16 kJ/mol, 605,0 kJ/mol y 298,0 kJ/mol, respectivamente. Esto hace de la magnetita un material estable térmicamente.

El incremento de la temperatura aumenta la energía térmica de las partículas y así se facilita la reorientación magnética, en consecuencia se favorece la magnetización superparamagnética [24].

1.7.3. Propiedades eléctricas

La magnetita a temperaturas inferiores a 118 K (temperatura de transición de Verwey) es aislante. Por encima de esta temperatura el material puede comportarse como semiconductor de tipo n- y p- [25]. A temperatura ambiente, posee conductividades en el rango de 10^2 - $10^3 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ y por lo tanto es semiconductor. No obstante, su conductividad está en la frontera del comportamiento metal-conductor. Los metales y semiconductores poseen un *band gap* de 0,0 eV y 0,2-0,3 eV respectivamente; mientras que la magnetita posee un *band gap* relativamente bajo de 0,1 eV. Por su parte, los materiales aislantes poseen un *band gap* superior a 3,0 eV. La propiedad semiconductor de la magnetita puede mejorar la conductividad eléctrica de ciertos materiales. Por ejemplo la incorporación de nanopartículas de magnetita (MNPs) en preparados poliméricos incrementa la conductividad eléctrica del material [26].

1.7.4. Propiedades de superficie

Las MNPs pueden oxidarse al aire paulatinamente a maghemita. En un medio acuoso las MNPs pueden coordinar moléculas de agua superficialmente. Estas moléculas quimisorbidas pueden disociarse en grupos hidroxilo para formar una capa superficial de -OH. Los grupos -OH son de diferente naturaleza química según el plano del cristal en que hayan sido adsorbidas. Así, el grupo OH puede coordinar con uno, dos o tres átomos de Fe, o dos OH, coordinar a un solo átomo de Fe (figura 1.13).

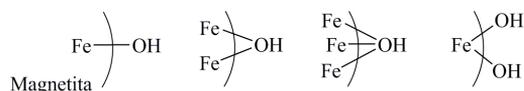


Figura 1.13: Superficie de una nanopartícula de magnetita.

La superficie compleja Fe-OH puede ionizarse en agua actuando como ácido o base según el pH del medio. Dada esta condición anfotérica, las MNPs pueden reaccionar superficialmente con ácidos o bases. De hecho, la manera habitual

1 Introducción

de estabilizar su superficie consiste en la quimisorción de ácidos orgánicos como el oleico [27, 28] tal como se representa en la figura 1.14.

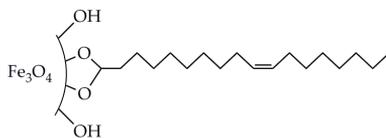


Figura 1.14: Magnetita estabilizada con ácido oleico.

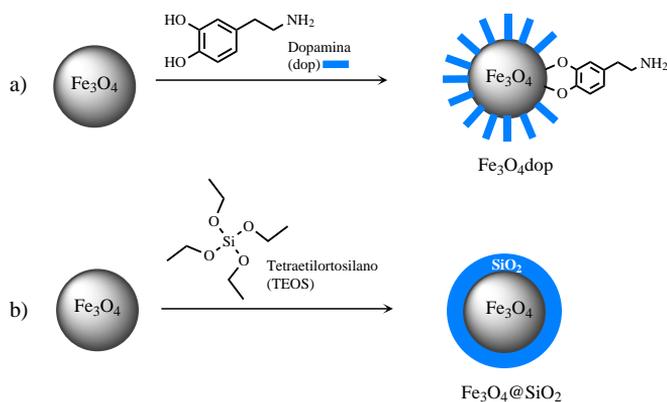
1.8. Síntesis y modificación de las nanopartículas de magnetita

Hasta hoy existen numerosos procedimientos de síntesis de nanopartículas de magnetita. El tamaño se puede controlar por el cambio de los parámetros de reacción, tales como la temperatura, el tiempo, concentración de precursores, uso de surfactantes, agentes estabilizadores, los cuales juegan un papel importante en la nucleación, crecimiento, y estabilización de las nanopartículas [29]. A escala de laboratorio se dispone de métodos tanto químicos como físicos para su obtención. No obstante, el método químico de precipitación de sales de hierro quizás es el más simple y eficiente [30]. En este método, las MNPs se preparan partiendo de una mezcla de sales de iones Fe^{3+} y Fe^{2+} en medio acuoso. Luego, la adición controlada de una base originaría MNPs en suspensión de tamaño inferior a 50 nm. La ecuación 1.1 resume esta reacción. De acuerdo a las condiciones experimentales (estequiometría, pH, fuerza iónica, temperatura, naturaleza de las sales, etc.), la forma y el tamaño de las partículas puede ajustarse. Siendo este método sencillo, se enfrenta en ocasiones a problemas en el crecimiento cristalino caracterizado por una distribución amplia de tamaños si no se controla adecuadamente el pH. Alternativamente, se pueden preparar coloides estables de magnetita llevándose a cabo la reacción en presencia de polímeros, por ejemplo ácido poliacrílico [31].

1.8 Síntesis y modificación de las nanopartículas de magnetita



Las MNPs pueden modificarse químicamente con moléculas sencillas [29], con surfactantes [32] o polímeros [33]. Esta cualidad ha sido explotada para modificar la superficie de las MNPs con moléculas que actúan como *linker* entre el *core* magnético y un compuesto de coordinación. Por ejemplo, se ha empleado el *linker* dopamina para la inclusión de la función NH_2 (esquema 1.1a) útil para la inmovilización de compuestos organometálicos en etapas de síntesis posteriores [34]. La superficie de las MNPs también se puede modificar a modo de revestimiento con un una capa de otro material, que puede ser un oxido [35], carbón u otras nanoestructuras [36]. El revestimiento estabiliza la superficie manteniendo íntegro el *core* magnético. A este tipo de materiales se les llama núcleo-corteza o *core-shell* y un buen ejemplo es el recubrimiento de las MNPs con óxido de silicio (esquema 1.1b).



Esquema 1.1: Modificación superficial de nanomagnetita. (a) modificación con dopamina y (b) Recubrimiento con óxido se silicio (*core-shell*)

1.9. Nanopartículas de magnetita como soporte

Los catalizadores inmovilizados en un material magnético como las MNPs pueden ser fácilmente separados de los productos aplicando un campo magnético externo [37]. Debido a su comportamiento superparamagnético pueden ser magnetizadas fuertemente con un campo magnético externo y redispersado inmediatamente una vez el campo ha sido removido [35, 38]. En virtud de su tamaño nanométrico, el contacto entre reactivos y catalizador se incrementa dramáticamente mimetizando a los catalizadores homogéneos. Adicionalmente, dado que no es un material poroso, los problemas de difusión y transporte de reactivos y productos sobre el catalizador se evitan [39].

Actualmente se está dedicando un enorme esfuerzo al desarrollo de catalizadores basados en nanopartículas metálicas soportadas. En tales catalizadores, los componentes metálicos están finamente dispersos sobre una extensa área superficial del soporte, y solo la porción superficial de átomos metálicos está realmente involucrada en la catálisis. Muchos de los catalizadores soportados descritos en la bibliografía, están constituidos por partículas metálicas con una amplia distribución de tamaños. Esta irregularidad ocasiona que cada partícula metálica posea sitios activos múltiples con diferente desempeño catalítico. Por ello, el tamaño y homogeneidad de las NPs depositadas resulta en uno de los factores más críticos que influye en la actividad catalítica. Debido a que la energía superficial del catalizador aumenta conforme disminuye el tamaño de la partícula (figura 1.15), se busca el depósito de NPs pequeñas para conseguir la mayor eficiencia catalítica posible. En este sentido, los catalizadores con átomos individuales soportados (SACs, *single-atom catalysts*) presentarían las propiedades catalíticas más acentuadas. Los SACs, además de presentar una actividad elevada, suelen ser catalíticamente selectivos [5].

Para controlar el tamaño de las NPs metálicas soportadas en MNPs, se dispone de varias metodologías que Karimi [40] ha clasificado dentro de cuatro categorías (figura 1.16): (a) Catalizadores sobre MNPs descubiertas; (b) catalizadores sobre MNPs recubiertas; (c) catalizadores sobre MNPs descubiertas funcionalizadas; (d) catalizadores sobre MNPs recubiertas y funcionalizadas.

1.9 Nanopartículas de magnetita como soporte

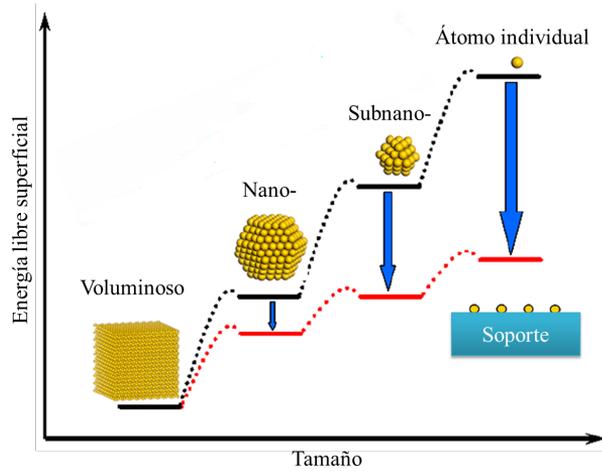


Figura 1.15: Ilustración esquemática de los cambios de la energía libre en función del tamaño y el efecto del soporte en la estabilización del agregado metálico [5].

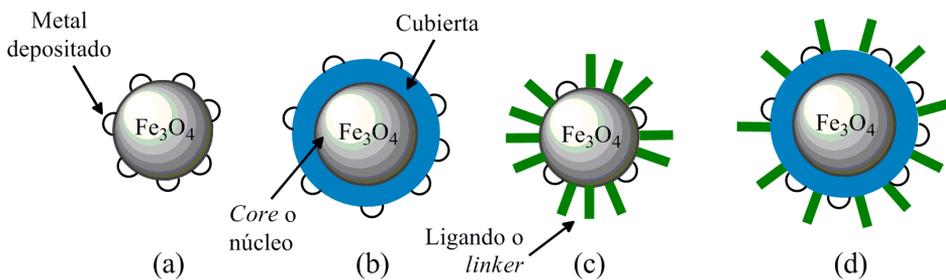
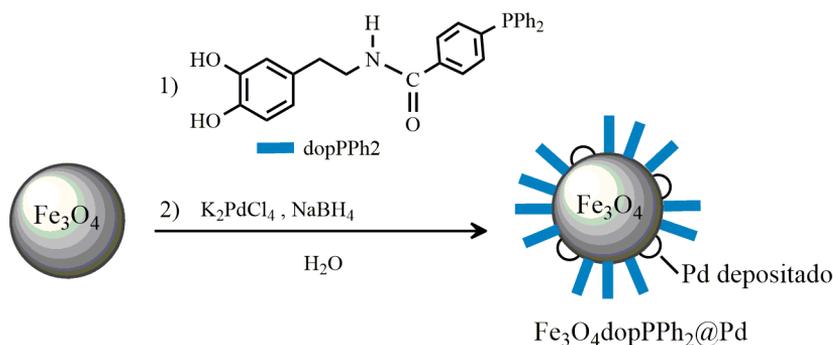


Figura 1.16: Tipos de catalizadores soportados sobre MNPs. (a) Descubiertas, (b) recubiertas, (c) funcionalizadas y (d) recubiertas y funcionalizadas.

1 Introducción

La primera clase de catalizadores (figura 1.16a) se caracterizan por poseer NPs de un metal sobre la superficie limpia de las MNPs. Se pueden preparar por el método de reducción y precipitación del metal sobre MNPs. Suelen presentar una actividad catalítica baja y estabilidad de moderada a baja. Los catalizadores sobre MNPs recubiertas tipo *core-shell* (núcleo-corteza, figura 1.16b) poseen el *core* magnético recubierto para mantenerlo fuera del contacto directo con el medio de reacción. Aunque el *core* magnético recubierto está protegido del medio de reacción, las NPs depositadas pueden presentar poca estabilidad frente a la agregación. Para superar la baja estabilidad de la partícula metálica depositada, se han preparado catalizadores sobre MNPs funcionalizadas con un ligando orgánico o *linker*, tanto con el *core* descubierto (figura 1.16c) como recubierto figura (1.16d). La presencia de un *linker*, además de contribuir a la estabilización del núcleo magnético, promueve la dispersión homogénea del metal. Por ejemplo, nuestro grupo describió la funcionalización de MNPs con un derivado de la dopamina (dopPPh₂) (esquema 1.2) para la coordinación de Pd(II). En un segundo paso, se redujo con NaBH₄ para depositar NPs de Pd sobre MNPs [34]. El catalizador resultante, mostró una actividad catalítica apreciable en reacciones de acoplamiento C-C y de hidrogenación, y además se pudo reutilizar en varios ciclos de reacción consecutivos.



Esquema 1.2: Nanopartículas de Pd depositadas sobre magnetita.

1.10. Caracterización de nanocatalizadores

Existe un gran número de métodos para caracterizar las nanoestructuras. Cada técnica por si misma posee fortalezas y debilidades, algunas de ellas son capaces de analizar la coordinación local alrededor de un átomo o sus propiedades electrónicas, mientras que otras son más apropiadas para elucidar el orden de largo alcance de las estructuras. Otras se enfocan al análisis de la superficie del material. Dado el carácter de esta investigación no es posible hacer una descripción puntual de todas las técnicas de interés y solamente se limita a mencionar su utilidad particular en el tema planteado en esta tesis.

Las técnicas de caracterización están dirigidas a establecer el tamaño, la estructura y la composición de la nanopartícula. En general, las técnicas analíticas pueden ser espectroscópicas, espectrométricas, gravimétricas y de microscopia electrónica.

Para conocer el tamaño y forma de las NPs la microscopia electrónica y sus técnicas derivadas son las más útiles. La Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) y de barrido (SEM) muestran una imagen de las NPs derivada de la interacción de un haz de electrones con la muestra. En el modo TEM la imagen se genera con electrones que atraviesan la muestra, mientras que en el modo SEM, se recogen los electrones que la muestra refleja. Adicionalmente, el TEM de Alta Resolución (HRTEM), permite generar patrones de difracción de electrones que posibilita el conocimiento de distancias interplanares y la confirmación de la naturaleza cristalina. El TEM tiene una magnificación típica ≥ 4000000 , con 2 \AA de resolución. Como desventajas se cuenta: (i) la agregación y descomposición promovida por el haz de electrones; (ii) los problemas inherentes a la interpretación de imágenes bidimensionales de muestras tridimensionales; (iii) el reducido tamaño de las muestras, que se traduce en un número finito, poco representativo en comparación con el número de Avogadro; y (iv) el hecho de que las muestras deben estar secas y examinadas en alto vacío, se traduce en pérdida directa de información de como existen las NPs en disolución.

Los avances tecnológicos de los últimos años han dado la posibilidad de registrar imágenes con resolución atómica. La microscopia STEM (*Scanning Transmission*

1 Introducción

Microscopy) se ha empleado para la determinación morfológica e identificación de los elementos presentes en una muestra sólida. En este tipo de técnica la imagen se construye con los electrones transmitidos, como en TEM, pero a diferencia de este, un arreglo de detectores permite el rastreo de los electrones dispersados alrededor del haz incidente. Los equipos de este tipo pueden usar el método *High Angle Annular Dark-Field* (HAADF) en donde los electrones dispersados son recogidos con un detector HAADF. El arreglo óptico en un microscopio HAADF-STEM realiza el análisis del haz emergente (luego de interactuar con la muestra) en modos *dark-field* y *brighth-field*, y en consecuencia logra reproducir imágenes mejor contrastadas, especialmente útiles para distinguir átomos más pesados de los más livianos. Los experimentos con HAADF-STEM son comúnmente realizados en paralelo con *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy* (EDS) y así los espectros de emisión EDS permiten la identificación de los elementos presentes en la muestra.

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es un herramienta eficaz para el estudio de procesos dinámicos como la adsorción y desorción de gases a escala atómica [41]. No obstante solo es apropiado para superficies planas (monocristalinas) y por lo tanto su aplicación en la detección de átomos individuales sobre nanopartículas es dificultosa. Adicionalmente, las técnicas experimentales de espectroscopia de absorción de rayos-X como la de XPS y EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), junto con los métodos avanzados de modelamiento computacional, son complementarios en la caracterización de los SACs. Otras técnicas menos frecuentes para conocer el tamaño del core son la Microscopía de Efecto Tunel (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*).

La espectroscopia de Infrarojo (IR) y de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), se usan para obtener información estructural de los ligandos y complejos metálicos. En este mismo sentido, se usa la Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS), que permite identificar y cuantificar los elementos presentes en la superficie del nanomaterial y puede ayudar a determinar el estado de oxidación de los elementos.

La espectroscopia Ultravioleta y Visible (UV-Vis) es ampliamente usada para realizar el seguimiento de una reacción química. Por ejemplo, en la síntesis

1.10 Caracterización de nanocatalizadores

de nanopartículas de paladio a partir de una disolución que contiene iones $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, se puede determinar el punto final de la síntesis por la desaparición de la banda de transferencia de carga ligando-metal del ion metálico en el complejo, que indica que el paladio se ha reducido y se han formado por ende las nanopartículas. La espectroscopia UV-Vis, también se usa en la caracterización de NPs que poseen banda de resonancia plasmónica. La posición y forma de esta banda dependen principalmente de factores como el tipo de metal, el tamaño, la forma y la polidispersidad de las partículas, el medio circundante, y las sustancias adsorbidas en su superficie. Por lo general, cuando el tamaño de la partícula decrece, la longitud de onda máxima, λ_{max} , se desplaza a longitud de onda más corta. Además, la agregación de las nanopartículas provoca una disminución en la intensidad de la banda, y la aparición de hombros a longitud de onda mayor.

Para conocer el contenido elemental se usan las técnicas de Absorción Atómica (AA), Emisión Atómica (AE) para la fracción metálica y Análisis Elemental Orgánico (OEA) para el componente orgánico presente habitualmente en la periferia de la nanopartícula.

A pesar de contar con una amplia variedad de técnicas, establecer la estructura concreta de una nanopartícula está sujeta a las características propias del nanomaterial. Por ejemplo, en los espectros de RMN de nanopartículas dispersas se observan ensanchamientos de las señales y en algunos casos las señales de protones cerca del *core* pueden incluso no aparecer [42].

2 Objetivos generales

El objetivo principal de esta investigación consiste en la síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades catalíticas de nanocompuestos de paladio soportado sobre magnetita modificada superficialmente. Para ello se pretende:

1. Sintetizar monofosfinas funcionalizadas con el grupo tiol.
2. Modificar superficialmente nanopartículas de magnetita incorporando monofosfinas funcionalizadas con el grupo tiol.
3. Depositar nanopartículas de Pd sobre nanopartículas de magnetita modificadas superficialmente.
4. Caracterizar los nanocompuestos por técnicas espectroscópicas de RMN, UV-Vis, FT-IR, XPS e ICPoes; por técnicas de microscopia HRTEM, HAADF-STEM; y también por espectrometría de masas MS y análisis orgánico elemental (OEA).
5. Estudiar la actividad catalítica de los nanocompuestos de paladio y magnetita en reacciones orgánicas.

3 Modificación superficial de nanopartículas de magnetita con Sdp

La modificación de la superficie de las NPs con moléculas orgánicas es un paso importante para la inmovilización de catalizadores. Estas moléculas pueden actuar: (i) como estabilizante, (ii) como *linker* entre un metal de transición y el *core* de la MNP y (iii) en el caso de nanocatalizadores con metal depositado, como unidades que promueven el control del tamaño y la dispersión homogénea de las partículas metálicas depositadas. En esta investigación se propuso la obtención de un ligando bifuncional de fosfina-tiol 4-mercaptofenildifenilfosfina (**Sdp**, figura 3.1) para luego ser usado como *linker* en la preparación de híbridos con MNPs. En este capítulo se discuten los resultados de este estudio y en los siguientes su aplicación en la obtención de nanocatalizadores.

3.1. Introducción

En la bibliografía se pueden encontrar numerosos ejemplos en los cuales se usan compuestos orgánicos para modificar la superficie de las MNPs, funcionalizados

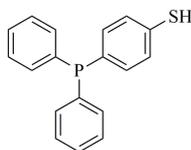


Figura 3.1: 4-mercaptofenildifenilfosfina (Sdp)

3 Modificación superficial de nanopartículas de magnetita con Sdp

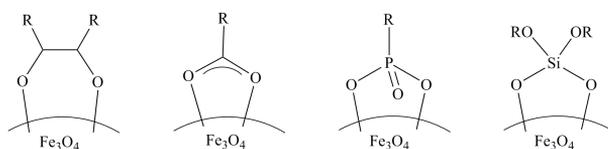
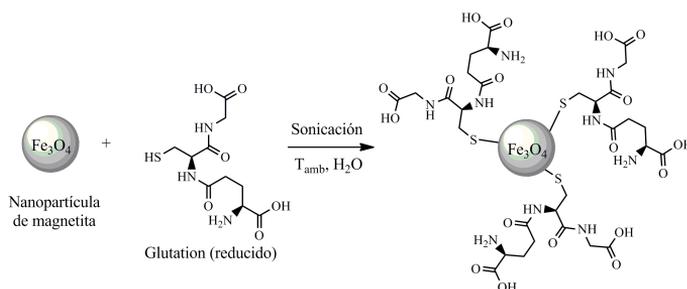
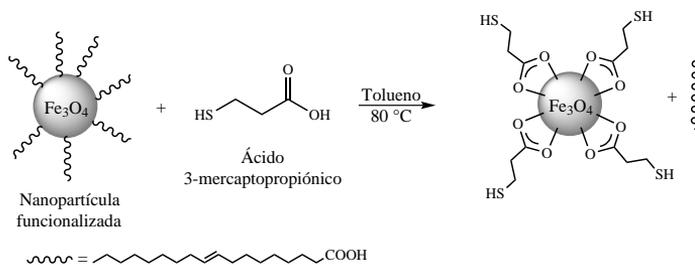


Figura 3.2: Modificación de Fe_3O_4 con diferentes grupos funcionales.

con dioles vecinales [34], ácidos carboxílicos [43], silanoles [44] y derivados de organofosfonato [45] (figura 3.2). Elucidar la manera en que un compuesto se une a la superficie puede ser relativamente sencilla si es monofuncional. Por ejemplo, una molécula que posee como función un ácido carboxílico solo permite una forma de unión (intuitiva) bidentada a través de su función carboxilo. Sin embargo, la situación se hace compleja cuando se considera un ligando bifuncional. Este asunto no es trivial y se pueden citar un par de informes, en donde existen discrepancias en la identificación de la función que está unida a la superficie. Puntualmente, Polshettiwar *et al.* [46] funcionalizó NPs de magnetita con glutatión reducido afirmando que esta molécula estaba «firmemente anclada *via* grupo tiol» (esquema 3.1). Años después, en una investigación realizada por Wang y su equipo [47] se utilizó el método de intercambio de ligandos para sustituir parcialmente con ácido 3-mercaptopropiónico MNPs recubiertas de ácido oleico (esquema 3.2). En este caso, los autores señalaron la unión exclusiva de la molécula entrante a través del ácido carboxílico a pesar de que, al igual que el glutatión reducido, éste también posee el grupo sulfhidrilo que solo actuaría como función terminal.



Esquema 3.1: Síntesis de MNPs con glutatión inmovilizado.



Esquema 3.2: Síntesis de MNPs con ácido 3-mercaptopropiónico inmovilizado por intercambio de ligandos.

A este par de investigaciones se le puede sumar el informe de Nishio y su grupo [43], quienes aportaron evidencias de la unión de aminoácidos vía grupo carboxilo y tiol de manera simultánea sobre la superficie de la magnetita. Este escenario confuso, puso de manifiesto la necesidad de realizar experimentos detallados con el fin de elucidar cual es el grupo químico de unión a la superficie de la nanomagnetita cuando el ligando es bifuncional como el Sdp.

En el contexto de esta investigación los ligandos bifuncionales, una vez se han inmovilizado sobre las superficie de las MNPs, son necesarios para proveer una periferia funcionalizada que posibilita la coordinación de metales de transición en etapas posteriores. Hasta el momento, se han obtenido MNPs funcionalizadas con ligandos bifuncionales que poseen grupos terminales amina, silanol, alcohol, carboxilato y tiol. El uso de ligandos con fosfinas terminales para la preparación de nanocatalizadores no ha sido muy extendida y en esto radica el interés por estudiar este tipo moléculas. Las fosfinas ocupan una posición privilegiada dentro de los grupos funcionales debido a sus características químicas, a su rigidez conformacional y a una fuerte coordinación al centro metálico de suma importancia en el desarrollo de catalizadores. Dentro de la variedad química en este grupo de compuestos, los ligandos monodentados de fósforo son importantes pues son fácilmente diseñados y sintetizados. La utilidad de los ligandos monodentados ha podido ser demostrada en algunas reacciones en fase homogénea, de tal forma que se consideran como una herramienta adicional en la síntesis y supone un potencial de aplicaciones en el futuro [48].

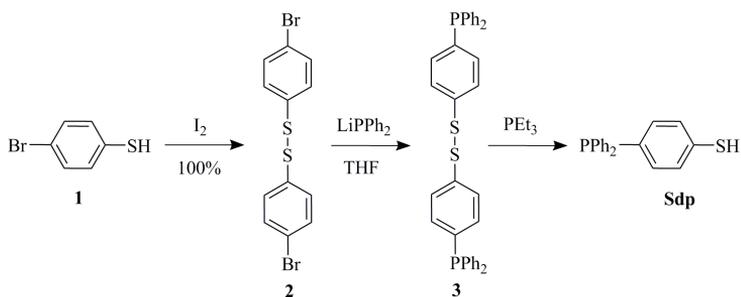
3.2. Objetivos

Con el panorama previamente establecido, se propuso la síntesis del ligando bifuncional fosfina-tiol Sdp, su inmovilización sobre la superficie de las MNPs, y la caracterización del nuevo híbrido. Eventualmente, este híbrido estará en capacidad de coordinar metales de transición catalíticamente activos como se explicará en los capítulos siguientes.

Resultados

3.3. Síntesis de 4-mercaptofenildifenilfosfina (Sdp)

La síntesis del ligando bifuncional 4-mercaptofenildifenilfosfina (Sdp) se realizó partiendo de 4-bromotiofenol **1** (esquema 3.3), que mediante su oxidación con yodo en metanol se produjo el disulfuro **2**. La formación de enlaces de disulfuro es habitual para la protección del grupo sulfhidrilo [49, 50]. La sustitución del bromo con el derivado litiado de difenilfosfina **2** debía conducir limpiamente a la obtención de la fosfina **3**. No obstante, el producto de la reacción consistió en una mezcla que incluyó a **1** y al producto esperado **3**, con rendimiento del 30 %. Luego, la reducción de **3** produjo una mezcla de productos de los cuales el Sdp solo comprendía una pequeña fracción.



Esquema 3.3: Síntesis de Sdp vía disulfuro.

3.3 Síntesis de 4-mercaptofenildifenilfosfina (Sdp)

Debido a la dispendiosa separación, bajo rendimiento y selectividad de ese método, en una segunda estrategia se partió del 4-bromotioanisol (**4**) (esquema 3.4). El compuesto litiado de **4** se hizo reaccionar con clorodifenilfosfina para obtener la fosfina triarílica **5**. Como se evidenció en el espectro de RMN ^1H , la señal de los protones -SMe de **5** aparece a δ 2,4 ppm, mientras que su espectro de RMN ^{31}P mostró un singulete a δ -6,5 ppm (figura 3.3).

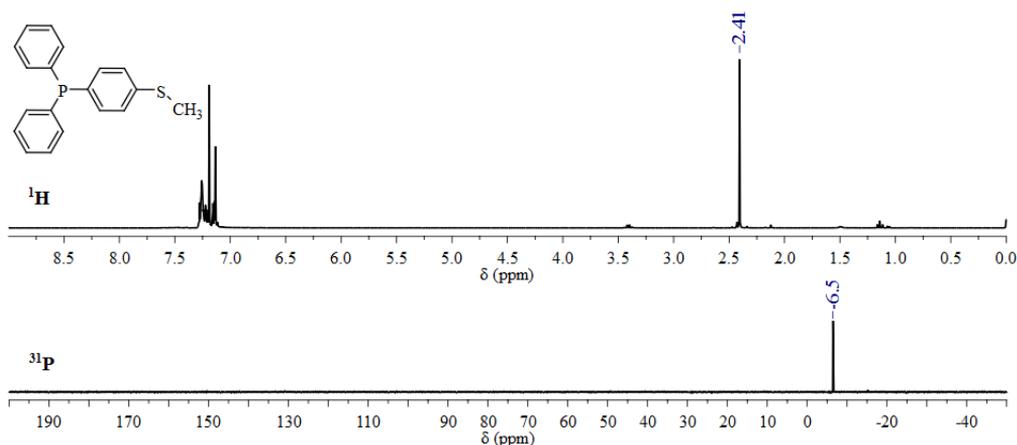
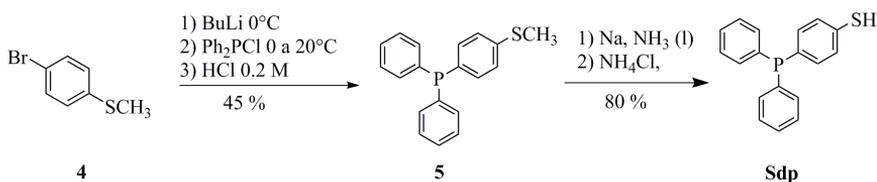


Figura 3.3: Espectro de RMN de **5** en CDCl_3 .

Luego, para obtener el Sdp, se disolvió la fosfina **5** en amoníaco líquido y se le añadió trozos de sodio metálico como agente reductor [51]. Con esto, se logró desproteger el S - CH_3 y así obtener el Sdp con rendimiento global del 36 % por esta vía. El esquema 3.4 se resume esta ruta sintética.



Esquema 3.4: Síntesis de Sdp a partir de tioanisol.

3 Modificación superficial de nanopartículas de magnetita con Sdp

El Sdp se analizó por RMN ^1H y en su espectro se observó el singulete del protón S – H a δ 3,47 ppm y el multiplete de los protones aromáticos en el intervalo de δ 7,10 ppm a δ 7,30 ppm. El espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, muestra al fósforo en un ambiente químico único a δ -6,4 ppm. Adicionalmente, en el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se puede observar el desplazamiento químico del C enlazado al S (δ 132.3 ppm, figura 3.4).

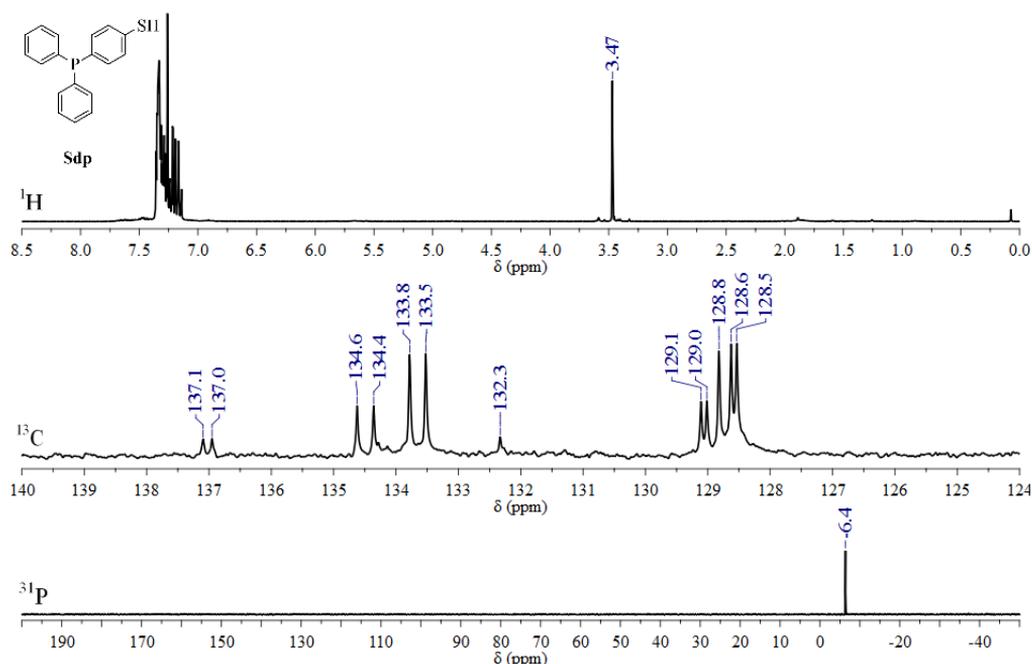


Figura 3.4: Espectros RMN del Sdp en CDCl_3 .

El espectro FT-IR del Sdp (figura 3.5) mostró varias señales de las cuales se destacan: a 3056 cm^{-1} un pico de mediana intensidad correspondiente a la tensión del enlace $\text{C}_{\text{sp}^2} - \text{H}$, luego la señal de tensión del S-H a 2540 cm^{-1} , las señales de combinación de 2000 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} originadas por el sistema aromático mono y disustituído, y finalmente la señal intensa debida a la tensión $\text{C}=\text{C}$ a 1470 cm^{-1} .

El Sdp también se caracterizó por Espectrometría de Masas (MS). El espectro obtenido por ionización *electrospray* (figura 3.6) mostró la señal para el

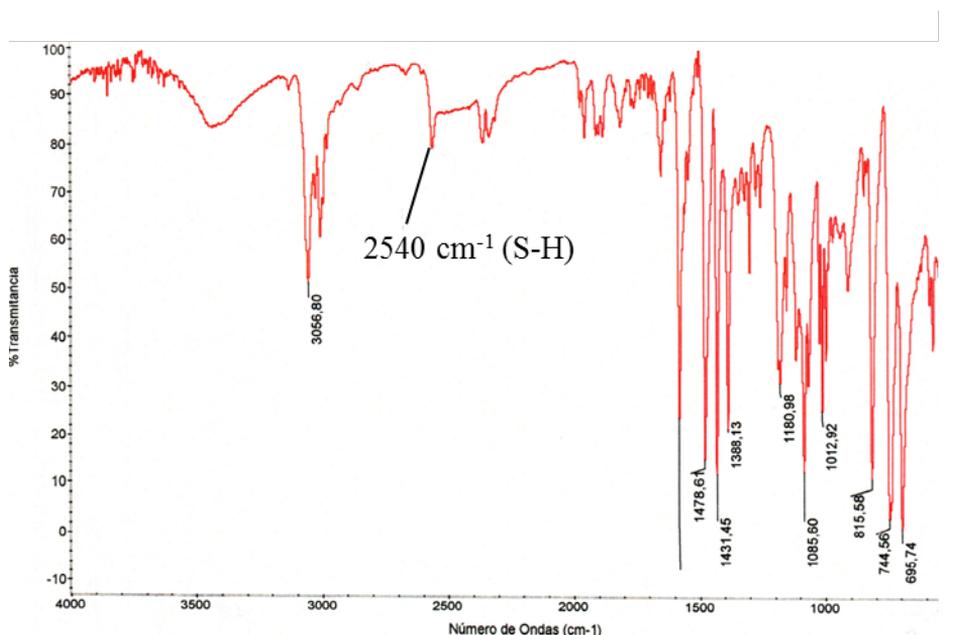


Figura 3.5: Espectro FT-IR del Sdp.

fragmento más abundante con el peso molecular esperado $[M]^+$ del Sdp en m/z 294,3. También, se observaron señales de los fragmentos $[Ph_2P]^+$ con m/z 183,1 y con m/z 108,1 del $[PhP]^+$.

3.4. Modificación de nanomagnetita con Sdp

La síntesis de nanopartículas de magnetita (MNPs o Fe_3O_4) se realizó por la vía química en la cual se parte de sulfato de hierro(II) y de sulfato de hierro(III), siguiendo el procedimiento empleado en nuestro grupo de investigación [34]. Estas sales se disolvieron en agua y el pH se mantuvo en 9,0 con una solución de hidróxido de amonio (esquema 3.5). Al final de la reacción se obtuvieron las MNPs de tamaño promedio de 12 nm.

Antes de funcionalizar las MNPs con Sdp se examinó la capacidad de coordinación de los tioles sobre la superficie de este material. Para ello se emplearon las sustancias modelo dodecanotiol (**ddt**) y 4-bromotiofenol (**btf**). En ambos

3 Modificación superficial de nanopartículas de magnetita con Sdp

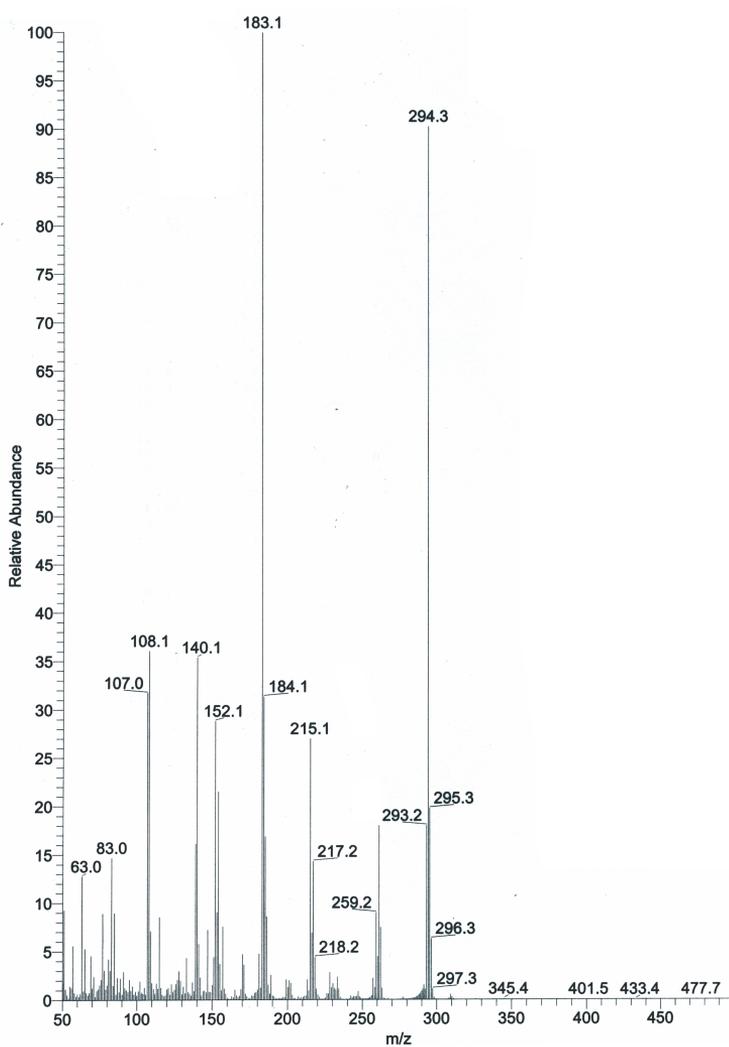
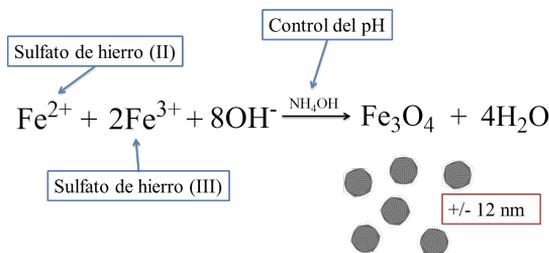


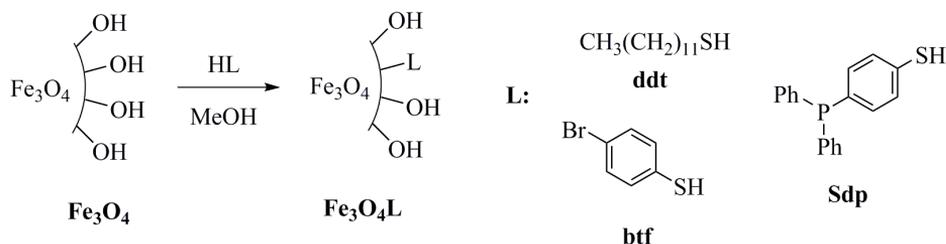
Figura 3.6: Espectro de masas ESI(+) del Sdp.

3.4 Modificación de nanomagnetita con Sdp



Esquema 3.5: Obtención de nanopartículas de magnetita.

casos, la única posibilidad de unión recae en la función -SH. Siguiendo el protocolo para la síntesis de MNPs funcionalizadas de nuestro grupo [34] (esquema 3.6), se hizo reaccionar 1 mmol del compuesto (ddt o btf) con 400 mg de la nanomagnetita. Esta dispersión se sonicó por 2h, y de este modo se obtuvieron los híbridos denominados $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{ddt}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{btf}$.



Esquema 3.6: Inmovilización de tioles sobre NPs de magnetita.

La reacción de Sdp con las nanopartículas de magnetita se siguió mediante RMN ^{31}P con *inset* con estándar de trimetilfosfito. En este experimento, una alícuota de la mezcla de reacción se tomó en los tiempos indicados en la figura 3.7. En este experimento se observó que la intensidad de la señal del P_{Sdp} a δ 5,8 ppm se redujo hasta el 42 % luego de 2 h de reacción. Esto se constituyó en una evidencia de la inserción del Sdp en las MNPs.

3 Modificación superficial de nanopartículas de magnetita con Sdp

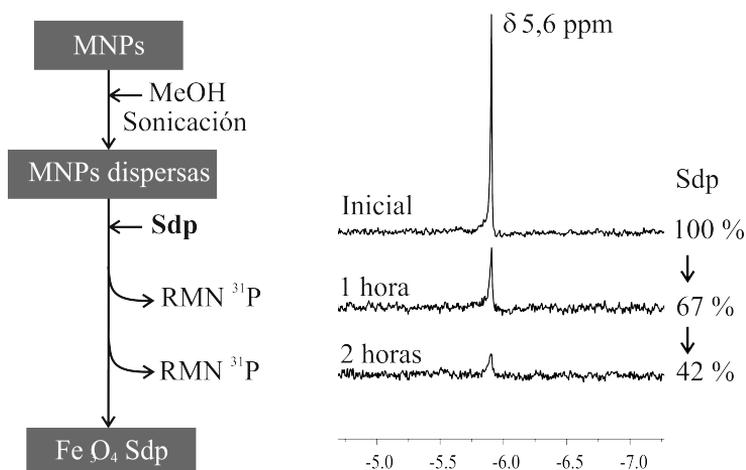


Figura 3.7: Absorción de Sdp por MNPs.

3.5. Caracterización de Fe₃O₄Sdp

Los espectros FT-IR aportaron indicios de la unión de los ligandos ddt, btf y Sdp a la superficie de la magnetita a través del azufre. En los perfiles espectrales de la magnetita antes y después de la modificación con los ligandos, destaca la ausencia de las señales propias de la tensión S-H en el espectro de los nanohíbridos, en comparación con espectros de los compuestos libres. Así, las señales de elongación del enlace S-H de los compuestos puros, a 2574 cm^{-1} (en el ddt), 2564 cm^{-1} (en el btf) y 2540 cm^{-1} (del Sdp) no se observaron en los nanohíbridos. En particular, en la figura 3.8 se muestran los espectros FT-IR superpuestos del Sdp, la Fe₃O₄ y el híbrido Fe₃O₄Sdp, en donde, efectivamente la señal S-H no aparece. En la misma figura 3.8, se observa la señal debida a la tensión del enlace C_{sp²} – H en el nanocompuesto Fe₃O₄Sdp a 2924 cm^{-1} .

Para conocer la cantidad de ligando inmovilizado, los nanocompuestos Fe₃O₄ddt, Fe₃O₄btf y Fe₃O₄Sdp se estudiaron mediante análisis elemental orgánico (OEA). El contenido de ligando para cada híbrido se estimó haciendo cálculos estequiométricos y los valores se presentan en la tabla 3.1. Como se observa, el híbrido Fe₃O₄Sdp registró el porcentaje más elevado de ligando inmovilizado.

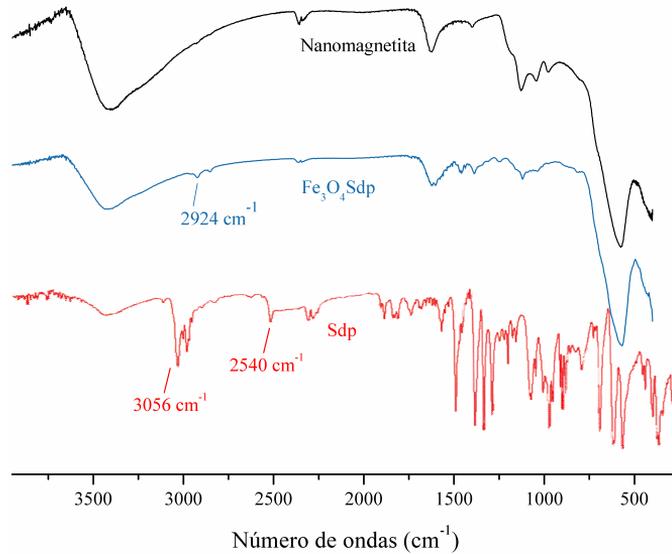


Figura 3.8: Espectros FT-IR de nanomagnetita modificadas con Sdp.

Tabla 3.1: Ligando inmovilizado sobre nanomagnetita.

Magnetita modificada	Contenido de ligando	
	%	nmol/mg NPs
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{ddt}$	1,1	52,7
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{btf}$	1,0	53,0
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$	25	833

Los análisis termogravimétricos (TGA) se utilizaron para confirmar la modificación de la magnetita con los mencionados ligandos. Las gráficas de TGA muestran un comportamiento singular del híbrido $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$ (figura 3.9). Mientras que $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{ddt}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{btf}$ sufren una pérdida total de masa de 1,5 % y 1,0 % (con respecto a Fe_3O_4) entre 250 °C y 550 °C, el nanohíbrido $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$, además de este intervalo, muestra una pérdida importante de 8,5 % alrededor de los 800 °C y 930 °C como lo revela el DTGA (figura 3.9). Esta descomposición adicional, probablemente esté relacionada con la abundante cantidad de ligando y la desorción de azufre como óxido [52].

3 Modificación superficial de nanopartículas de magnetita con Sdp

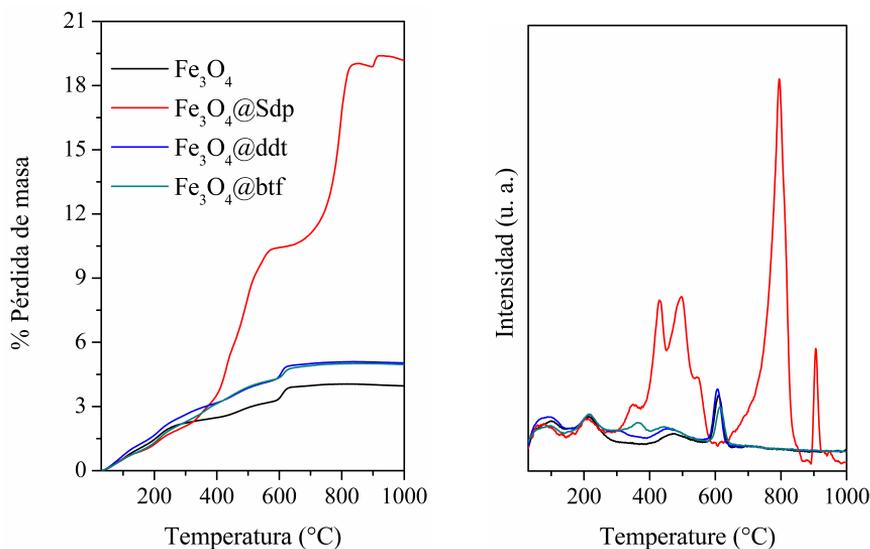


Figura 3.9: TGA (izquierda) y DTGA (derecha) de nanopartículas de magnetita modificadas.

La presencia de Sdp en el híbrido Fe₃O₄Sdp también se confirmó mediante el análisis del espectro de masas MALDI-TOF (*Matrix-Assisted Laser Desorption-Ionization - Time Of Flight*). El espectro de la figura 3.10 muestra las señales para la forma dimérica [2M]⁺ y trimérica [3M]⁺ del Sdp. La descomposición del fragmento [3M]⁺ originó la señal correspondiente al fragmento molecular [M]⁺ del Sdp .

3.5 Caracterización de Fe_3O_4Sdp

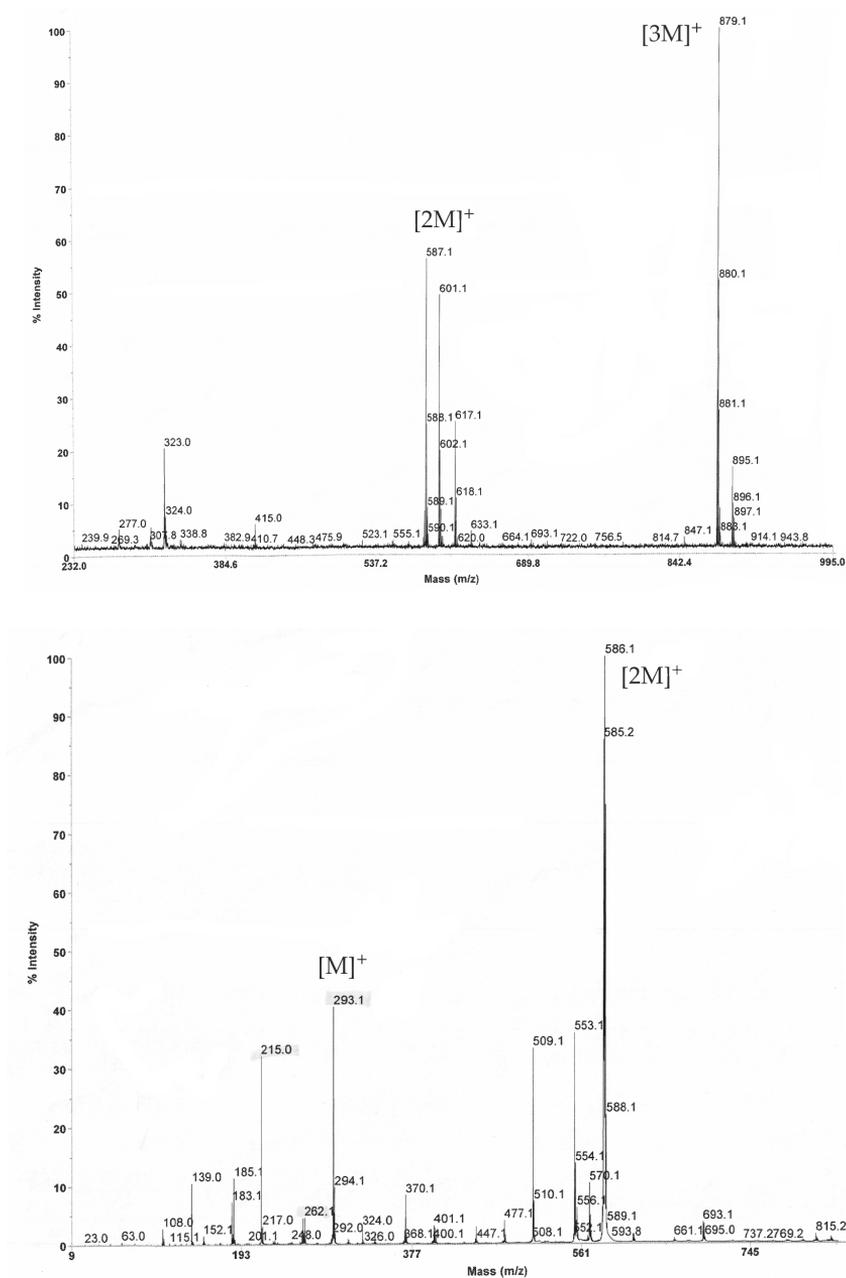


Figura 3.10: Espectros de masas MALDI-TOF de Fe_3O_4Sdp arriba y descomposición del fragmento $[3M]^+$ (abajo) en $[2M]^+$ y $[M]^+$.

3 Modificación superficial de nanopartículas de magnetita con Sdp

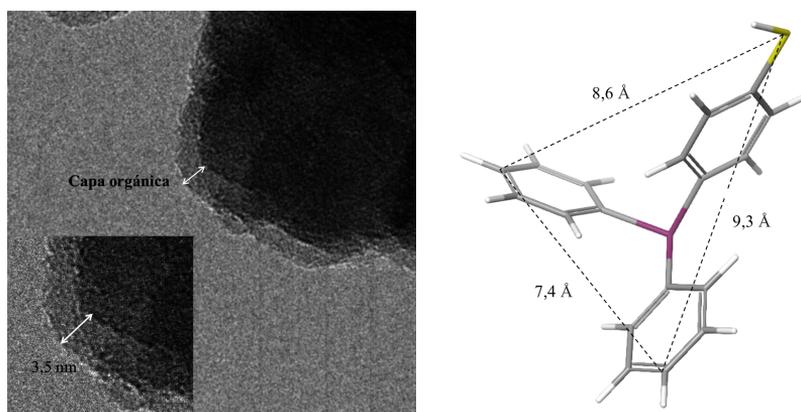


Figura 3.11: Izquierda, imagen HRTEM de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$ mostrando la capa de Sdp. Derecha, ligando Sdp simulado.

Es necesario anotar, que un experimento aparte en el que se empleó trifenilfosfina en lugar de Sdp, no condujo a la modificación de las MNPs, por lo cual se descartó la unión vía $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{P}$ y se estaría confirmando la unión del Sdp a través del S.

La presencia del ligando Sdp en la superficie de las MNPs se observó directamente en las imágenes de HRTEM de una muestra de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$. La imagen de la figura 3.11 revela una capa orgánica de alrededor de 3,5 nm entorno a las nanopartículas de magnetita (figura 3.11). Considerando que el diámetro de la molécula de Sdp es de máximo 1 nm, el Sdp no estaría formando una sola capa, sino varias capas que recubren la magnetita. La sorción multicapa estaría en concordancia con la elevada cantidad de Sdp presente en el nanocompuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$. Aún se desconoce el tipo de interacción entre estas unidades, si se trata de uniones químicas o si existe algún tipo de adsorción física.

El comportamiento magnético de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$ también se analizó. En la curva de magnetización que se presenta en la figura 3.12, se observa que la saturación magnética a temperatura ambiente es de 62,9 emu/g, más baja que la de la magnetita sin modificar (74,5 emu/g), debido al componente orgánico diamagnético que recubre las MNPs. El nanohíbrido exhibe comportamiento superparamagnético dado que no muestra remanencia magnética ni histéresis.

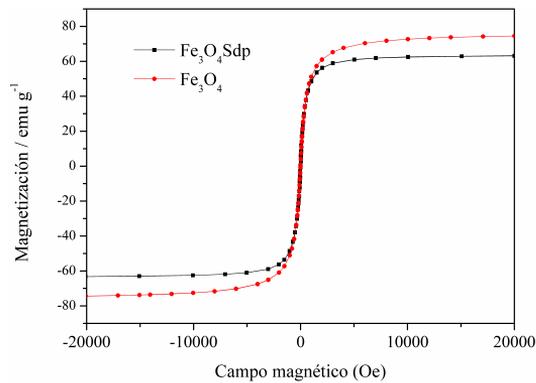


Figura 3.12: Curva de magnetización para Fe_3O_4Sdp .

En definitiva, se puso en evidencia el comportamiento singular del Sdp, manifestado en su alta capacidad de coordinación sobre la nanomagnetita, superior al ddt, btf y tantos otros ligandos que se mencionan en la literatura (figura 3.13), entre ellos aminoácidos [43], dopamina [34, 53], y fosfonatos [54]. Se cree que esto es consecuencia de la unión monodentada S-magnetita, que permitiría un empaquetamiento más compacto y también a la posible sorción multicapa del Sdp.

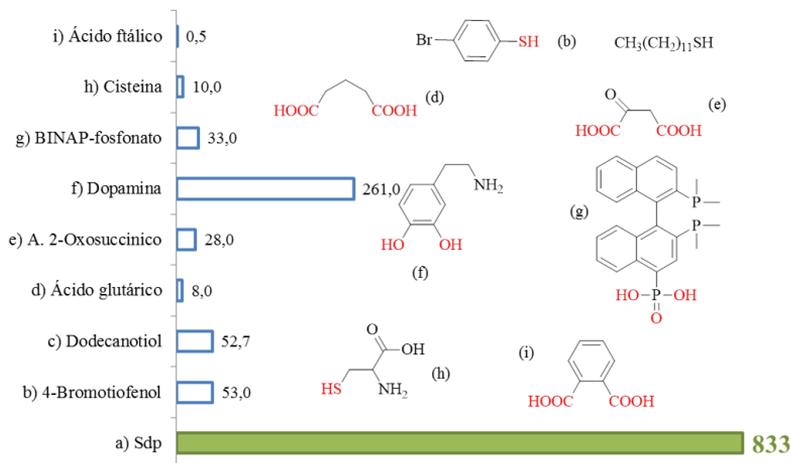


Figura 3.13: Inmovilización de diferentes sustancias sobre la superficie de las nanopartículas de magnetita, dado en nmol/mg.

3.6. Conclusiones

Se ha sintetizado el ligando Sdp y luego inmovilizado sobre nanopartículas de magnetita. Con la caracterización del nuevo nanocompuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$ se ha demostrado que la unión monodentada del Sdp a la superficie de las MNPs permitió inmovilizar una elevada cantidad del ligando. El análisis composicional junto a las imágenes de HRTEM apuntan a la sorción multicapa de unidades Sdp en la superficie de las nanopartículas de magnetita.

4 Nanopartículas de paladio soportadas sobre magnetita modificada con Sdp

En este capítulo se explica la obtención de nuevos híbridos nanométricos de paladio depositado sobre la magnetita modificada con Sdp. También se presentan los resultados de su actividad catalítica en reacciones de acoplamiento de Suzuki-Miyaura, reducción catalítica de nitrofenol e hidrogenación de estireno.

4.1. Introducción

Las nanopartículas soportadas poseen varias aplicaciones, siendo destacadas en el área de biomedicina, ingeniería de tejidos, transporte de fármacos, química ambiental y en catálisis [15, 37, 55, 56]. Dentro de los metales de transición, el paladio, ha sido usado ampliamente como catalizador para un gran número de aplicaciones industriales y de laboratorio en hidrogenación, hidroformilación, carbonilación, reacciones de acoplamiento C-C como la de Suzuki-Miyaura, entre otras [57, 58]. Estos procesos catalíticos presentan inconvenientes tales como la fácil agregación de las nanopartículas y las bajas eficiencias por debajo de los límites prácticos [59]. Una de las alternativas para afrontar estos problemas consiste en el control de la agregación y la estabilización del tamaño y forma de las nanoestructuras de paladio mediante su dispersión sobre un soporte.

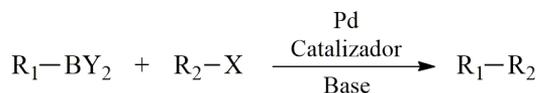
Existen numerosos estudios sobre la inmovilización de metales catalíticos sobre soportes de bajo costo y toxicidad como polímeros orgánicos, sílice inorgánica y óxidos metálicos como el óxido de aluminio [60, 32]. Actualmente, se insiste en

adelantar estudios para obtener nanocompuestos con mayor actividad catalítica, en soportes económicos, y por procedimientos respetuosos con el ambiente. Muchos de los materiales empleados son costosos (grafeno por ejemplo) o provienen de fuentes no renovables (polímeros), factores que pueden ser considerados limitantes para su uso extendido [61]. En este ámbito, las nanopartículas de magnetita (MNPs) se suman a la lista de soportes como una alternativa atractiva, por su preparación relativamente sencilla a temperatura moderada, en medios acuosos o incluso por métodos biológicos [62].

Para probar la actividad de los catalizadores soportados, se cuenta con gran variedad de reacciones modelo, dentro de ellas el acoplamiento C-C [40], oxidaciones, e hidrogenaciones [54]. En este trabajo, la actividad de los híbridos estudiados en este capítulo se prueban en las reacciones de acoplamiento C-C de Suzuki-Miyaura, hidrogenación de estireno y la reducción de 4-nitrofenol. Los aspectos más importantes de estas reacciones se describen a continuación.

4.1.1. Acoplamiento de Suzuki-Miyaura

La reacción de Suzuki-Miyaura es una transformación orgánica en donde reacciona un ácido borónico con un haluro de arilo, catalizada por metales de transición, especialmente paladio. Es una reacción flexible, de considerable potencial para la síntesis de productos naturales, herbicidas, fármacos y polímeros [63]. La ecuación general que describe la reacción de acoplamiento C-C de Suzuki-Miyaura se muestra en el esquema 4.1, en donde se forma un enlace C-C por el acoplamiento de especies de organoboro ($R_1 - BY_2$) con un haluro ($R_2 - X$) usando paladio como catalizador y una base. El ciclo catalítico se esquematiza en la figura 4.1. El primer paso consiste en la adición oxidativa del paladio(0) al haluro $R_2 - X$ para formar especies de organopaladio $R_2 - Pd^{II} - X$. La reacción con la base produce un intermediario $R_2 - Pd^{II} - Base$, el cual, vía transmetalación con el complejo boronato $[R_1 - BY_2 - Base]^-$ forma una nueva especie de organopaladio $R_2 - Pd^{II} - R_1$. La eliminación reductiva para dar el producto esperado regenera el catalizador original Pd^0 con lo cual se completa el ciclo.



Esquema 4.1: Reacción general de acoplamiento de Suzuki-Miyaura.

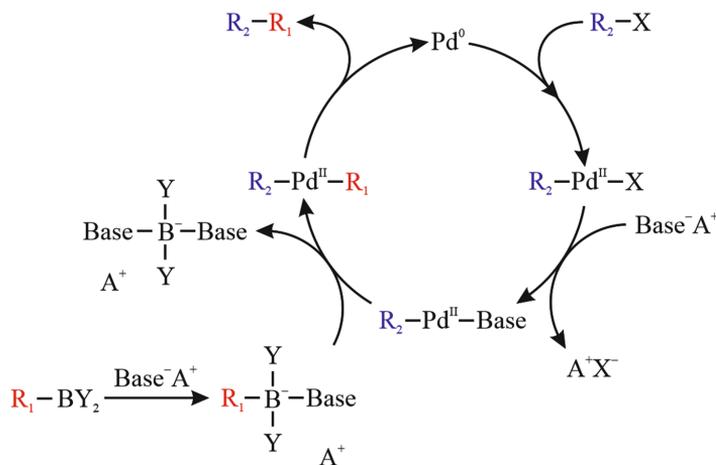


Figura 4.1: Ciclo catalítico en el acoplamiento de Suzuki-Miyaura.

Entre la variedad de reacciones de acoplamiento catalizadas con metales, la de Suzuki-Miyaura es una de las más aplicadas y valiosas, debido a su tolerancia a un amplio rango de grupos funcionales, así como el uso de reactivos no tóxicos, estables al aire y agua [64]. Los catalizadores homogéneos más utilizados son complejos de paladio con gran variedad de ligandos [65], aunque también se han descrito catalizadores heterogéneos en los que el paladio se encuentra depositado sobre materiales carbonosos, sílice, hidroxapatita, zeolitas, MOFs y polímeros orgánicos.

El mecanismo de la reacción de Suzuki aún es debatido por la comunidad científica. Los estudios clásicos explican que los compuestos organometálicos de paladio actúan en fase homogénea, a través de especies de paladio solubles generadas *in situ* (del tipo que se presentan en la figura 4.1) que constituyen el catalizador verdadero [66, 67]. No obstante, estudios recientes han permitido

4 Nanopartículas de paladio soportadas sobre magnetita modificada con Sdp

contrastar esas investigaciones aportando indicios del rol preponderante que pueden desempeñar las NPs como catalizadores verdaderos. Algunos investigadores explican que el haluro de arilo y el ácido borónico reaccionan cuando entran en contacto y colisionan en la superficie de NPs [68] y en tal caso se asume un comportamiento catalítico heterogéneo. Un mecanismo alternativo puede darse en el caso de que las NPs sean solubles y estables en el medio de reacción, en un proceso denominado catálisis por metal-partícula soluble [68]. Sin embargo, los procesos catalíticos involucrados en la reacción de acoplamiento pueden ser más complejos y no necesariamente puede encasillarse en un solo tipo de mecanismo. En un estudio catalítico con NPs de Pd de Sintara [68], se propone un sistema de reacciones catalíticas simultáneas (figura 4.2), en el cual las especies catalíticas verdaderas son generadas en el medio de reacción vía *leaching*, *etching* y redeposición de átomos de Pd. Los átomos de Pd⁰ son liberados (*leaching*) hacia la solución y catalizan la reacción homogéneamente. También puede conducir al mismo mecanismo, la sustración o ataque químico (*etching*), promovida por el sustrato orgánico para formar especies de Pd^{II}. El Pd⁰ puede ser re-depositado sobre las NPs o clústeres y catalizar heterogéneamente. Estas especies eventualmente pueden aglomerarse para formar depósitos de paladio metálico de menor actividad catalítica.

En los catalizadores inmovilizados los mecanismos catalíticos pueden ser simultáneos, e incluso, ser aún más complejos si el soporte está involucrado en el proceso. Muestra de esto se puede encontrar en el estudio del grupo de Sun [58] con NPs de Pd sobre g-C₃N₄ (nitruro de carbono gráfico). Los autores plantean la posibilidad de que el sustrato se adsorba por $\pi - \pi$ *stacking* al soporte resultando en un efecto positivo sobre la eficiencia de la reacción.

4.1.2. Reducción catalítica de nitroaromáticos

La reducción catalítica de nitroaromáticos se emplea para la conversión de nitroarenos en aminas bajo condiciones reductoras y mediado por un catalizador (esquema 4.2). Esta reacción es particularmente importante, debido a que los nitro-compuestos son antropogénicos, tóxicos y de naturaleza inhibitoria de la

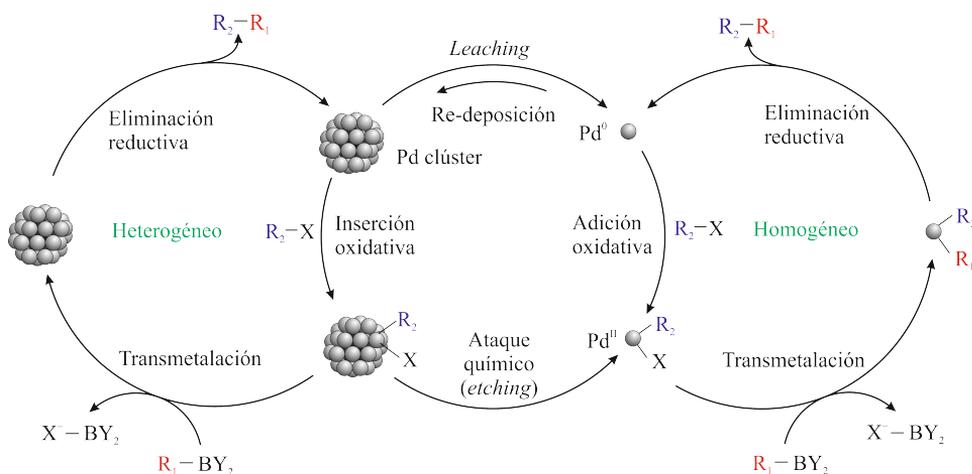
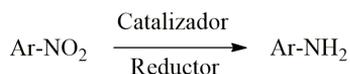


Figura 4.2: Mecanismo propuesto con NPs de Pd como catalizador en la reacción de Suzuki-Miyaura (modificado de [68]).

acción enzimática. Algunos nitroaromáticos son usados en la manufactura de analgésicos, medicinas terapéuticas y antipiréticos. Por ejemplo el 4-nitrofenol (4-NP), se usa en la síntesis de paracetamol [69]. La reducción de 4-NP por $NaBH_4$ a 4-aminofenol (4-AP) es una reacción catalítica modelo y es de uso habitual para probar nuevos catalizadores [70]. Esta reacción, de manera controlada conduce a un único producto a temperatura ambiente y no procede en ausencia de catalizador. Los catalizadores habituales en esta reacción contienen metales como el Au, Pd, Pt y Ag.



Esquema 4.2: Reducción catalítica de nitroarenos.

En la literatura han sido propuestos varios mecanismos para esta reacción [70]. El mecanismo de Langmuir-Hisehelwood está entre los más aceptados. Este mecanismo envuelve la adsorción superficial del agente reductor y del sustrato 4-NP. El primer paso consiste en la transferencia de hidruro a la superficie del catalizador de manera irreversible. En el segundo, el hidruro se transfiere al

4 Nanopartículas de paladio soportadas sobre magnetita modificada con Sdp

sustrato para reducirlo de manera reversible y constituye el paso determinante de la velocidad de reacción. Por último el producto, la 4-AP, se desadsorbe. Este último paso puede ser irreversible, aunque en un estudio reciente sobre nanopartículas de oro, se demostró que el producto 4-AP puede causar disminución en la actividad por adsorción [69]. En la figura 4.3 se muestra el ciclo catalítico de la reducción de nitrofenol en fase heterogénea sobre NPs de oro.

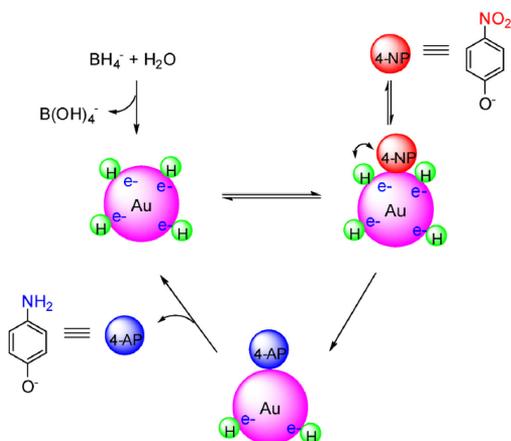


Figura 4.3: Reducción catalítica de 4-nitrofenol con NPs de oro.

4.1.3. Hidrogenación de alquenos

La hidrogenación de dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$ es muy importante en la industria petroquímica, química, farmacéutica y de alimentos [71]. El objetivo de estas reacciones es convertir los hidrocarburos insaturados en productos intermedios de alto valor añadido [72].

En catalizadores depositados, el mecanismo de hidrogenación aceptado es el de Horiuti-Polanyi, el cual consiste en: (1) la disociación de la molécula de hidrógeno en la superficie del metal; (2) la formación de un enlace coordinado π -metal; (3) la adición reversible de un átomo de hidrógeno y (4) la adición irreversible del segundo átomo de hidrógeno. En la figura 4.4 se esquematiza dicha reacción.

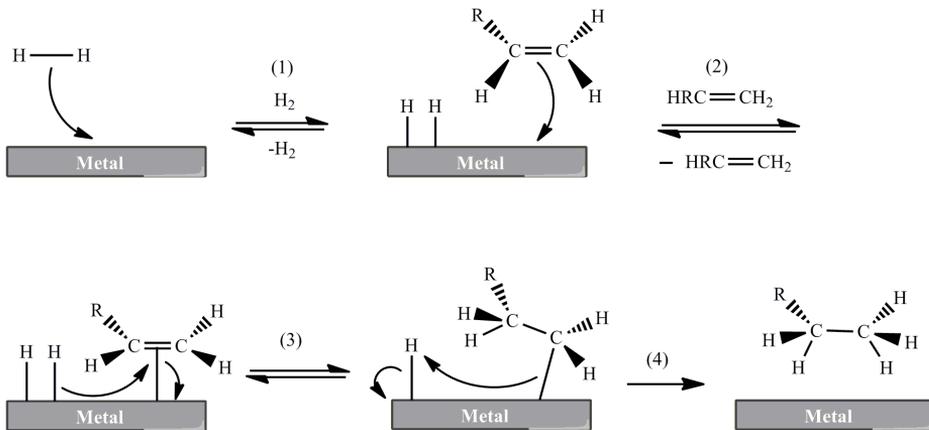


Figura 4.4: Hidrogenación catalítica de dobles enlaces.

No obstante, este modelo omite aspectos fundamentales de la complejidad de la catálisis real, como el tamaño finito de las nanopartículas, la interfase entre el material de soporte y las nanopartículas, además de la posible modificación química del catalizador durante la reacción. Hasta el momento se sabe que la hidrogenación de alquenos depende del sitio del cristal sobre el que tiene lugar la reacción [73]. Con respecto a esto, los experimentos indican que los lugares de baja coordinación (esquinas) permiten la rápida absorción de hidrógeno bajo la superficie de la nanopartícula (absorción subsuperficial). Este hidrógeno, débilmente absorbido, es necesario para que la hidrogenación del alqueno tenga lugar. En contraste, la absorción subsuperficial de H no ocurre a través de los laterales rígidos (caras [111] y [100]), en donde el hidrógeno se encuentra fuertemente unido a la superficie con poca posibilidad de desadsorberse y reaccionar con el sustrato insaturado [74]. La difusión de hidrógeno subsuperficial puede acelerarse cuando existen depósitos de elementos como el carbono. Por lo tanto, la hidrogenación de un alqueno se iniciaría con la difusión del hidrógeno al interior de la nanopartícula a través de la superficie con átomos metálicos de baja coordinación (figura 4.5), luego el hidrógeno activado se difundiría hacia la superficie para reaccionar con el compuesto insaturado, 2-buteno por ejemplo [73].

4 Nanopartículas de paladio soportadas sobre magnetita modificada con Sdp

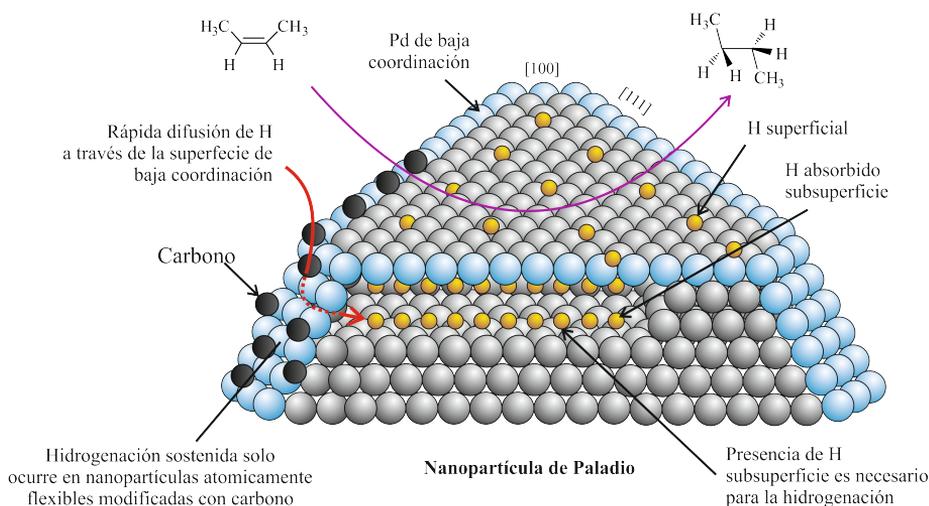


Figura 4.5: Mecanismo de hidrogenación de olefinas sobre nanopartículas de Pd.

4.1.4. Ensayos para determinar el tipo de actividad catalítica

Es importante distinguir entre catálisis homogénea y heterogénea, pues las propiedades catalíticas (actividad, selectividad, estabilidad, tiempo de vida y recuperación) son influenciadas de manera diferente según la fase en que tengan lugar. En la tabla 4.1 se resumen los ensayos más importantes para establecer el tipo de catálisis.

Se puede consultar el trabajo de Widegren [17] para observar con más detalle en que consiste cada prueba. Se debe enfatizar que ningún experimento por sí solo puede hacer la distinción. Los estudios más convincentes combinan varias estrategias. Con la finalidad de entender de que manera actúan los catalizadores de paladio de los que se habla más adelante, en este trabajo se usaron los métodos cinéticos, el ensayo de Maitlis, así como las imágenes de microscopia en una aproximación al esclarecimiento del tipo de actividad catalítica.

Tabla 4.1: Comparación de varios experimentos para comprobar la el tipo de catálisis.

Experimento	Criterio	Ventaja	Limitaciones
Cinética de reacción	(i) Reproducibilidad cinética. (ii) Perfil sigmoideo para la cinética de reacción. (iii) Comparación de la cinética de reacción con la cinética de descomposición del catalizador.	Es la evidencia más completa.	Sistemas heterogéneos basados en nanoclústeres muestran baja reproducibilidad cinética.
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	Detección directa de la presencia de nanopartículas.	Observación directa de los agregados.	Partículas subnanométricas no se observan, no provee evidencia directa de la competencia de las NPs en la reacción.
Envenenamiento con mercurio	Formación de amalgama con partículas metálicas suprime la catálisis heterogénea.	Sencillo.	No es universal. Puede causar reacciones colaterales. Reacciona con algunos complejos metálicos.
Envenenamiento con CS_2 , PPH_3 y tiofeno	Enlace fuerte a centros metálicos bloqueando el acceso del sustrato al centro activo. Si el catalizador se envenena con $\ll 1$ eq del ligando añadido por átomo metálico, es evidencia para catálisis heterogénea.	Sencillo.	Debe ser realizado a $\leq 50^\circ C$ por que los ligandos como CS_2 se disocian por encima de esta temperatura
Ensayo de Crabtree	Envenenamiento con dibenzofosfociclooctatetraeno (DCOT) de catalizadores homogéneos por su fuerte coordinación.	Efectivo con catalizadores homogéneos.	Tarda en hacer efecto, por lo que el catalizador debe ser muy estable con el tiempo.
Ensayo de Matlis	Comparación de la actividad catalítica antes y después de filtrar el catalizador activo. Puede acompañarse con la adición de un soporte como grafito o celita que adsorbe el metal.	Evidencia existencia de partículas metálicas.	Coloides metálicos activos pueden no ser atrapados por el filtro o el soporte. El filtrado aún puede contener precursor catalítico.
Dispersión de luz	Efecto dispersivo de la luz promovido por nanopartículas.	Ensayos directamente sobre disolución.	No da evidencia directa de la competencia de los agregados metálicos en la cinética.
Centrifugación	Las partículas, de alto peso molecular, pueden ser separadas por centrifugación y luego ser probada su actividad catalítica.	Sencillo y no invasivo.	Separación no cuantitativa. No es útil para catalizadores heterogéneos solubles.

4.2. Objetivos

En el capítulo anterior se explicó la obtención del $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$. Dada la alta carga de Sdp se pensó que esto posibilitaría la obtención de depósitos de NPs de Pd dispersos homogéneamente en agregados muy pequeños. Si bien, el *linker* ayudaría a la formación de NPs de manera controlada, también podría actuar en detrimento de la actividad catalítica ya que el ligando inmovilizado eventualmente, restringiría la accesibilidad del sustrato en un proceso catalítico. Por lo tanto se planteó la posibilidad de que el Sdp fuese eliminado en una etapa posterior al depósito de Pd. Consecuentemente, se propusieron los siguientes objetivos:

- Obtener nanopartículas de Pd depositado sobre magnetita empleando el Sdp como *linker*.
- Tratar químicamente el catalizador resultante para disminuir el contenido de ligando Sdp.
- Probar la actividad catalítica de los nuevos nanohíbridos en reacciones de Suzuki-Miyaura, hidrogenación de estireno y reducción de 4-nitrofenol.

Resultados

4.3. Síntesis de MNPs con paladio depositado

La síntesis de MNPs modificadas superficialmente con Sdp y con paladio depositado ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}@Pd$), se resume en el esquema 4.3. En primer lugar, se dispersó $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$ en agua y luego se hizo reaccionar con una solución de tetracloropaladato(II) de potasio ($\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$), con lo cual se obtuvo el nanocompuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}@(\text{PdCl}_2)_n$ con 2,0 % de Pd según el análisis de ICPoes (*Inductively Coupled Plasma - optical emission spectrometry*). También, se observó un descenso en el contenido de Sdp que pasó de 25,0 % a 15,2 % de acuerdo a los resultados del análisis orgánico elemental (OEA).

4 Nanopartículas de paladio soportadas sobre magnetita modificada con Sdp

^1H se observaron las señales correspondientes a hidrógenos aromáticos, mientras que en el espectro de ^{31}P mostró claramente tres señales, una a -6,4 ppm correspondiente al Sdp original, una a 21,0 ppm y otra a 27,0 ppm. Estas dos últimas no se identificaron.

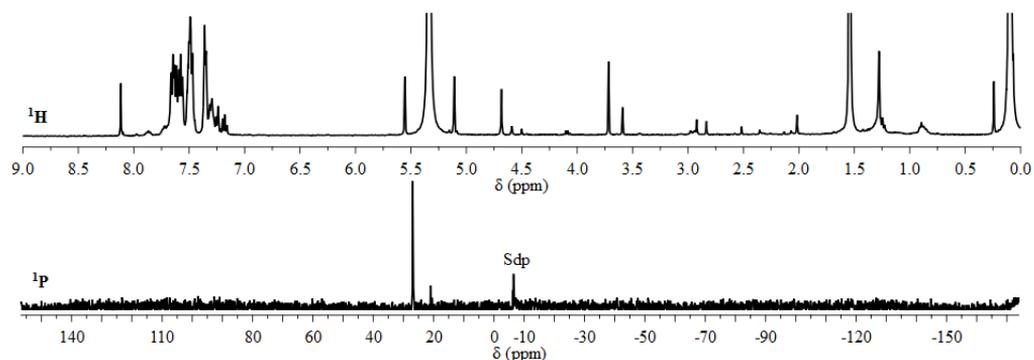


Figura 4.6: Espectros de RMN de ^1H y de ^{31}P del ligando desplazado en deposición de paladio.

El nanohíbrido $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}@Pd$ se analizó también por microscopía electrónica. En las imágenes HAADF-STEM (*High-Angle Annular Dark-Field Imaging - Scanning Transmission Electron Microscopy*) se pudieron observar agregados de NPs de Pd de alrededor de 2 nm y de tamaño subnanométrico (figura 4.7).

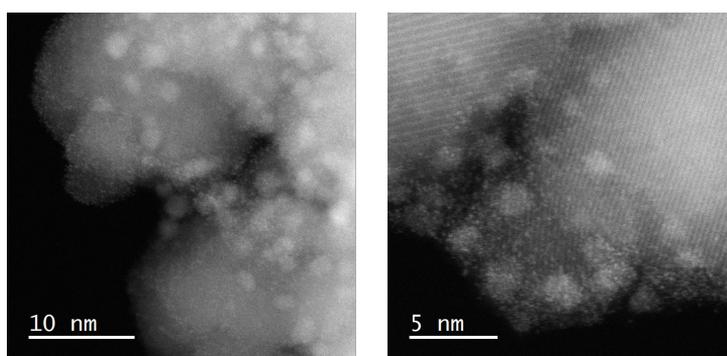


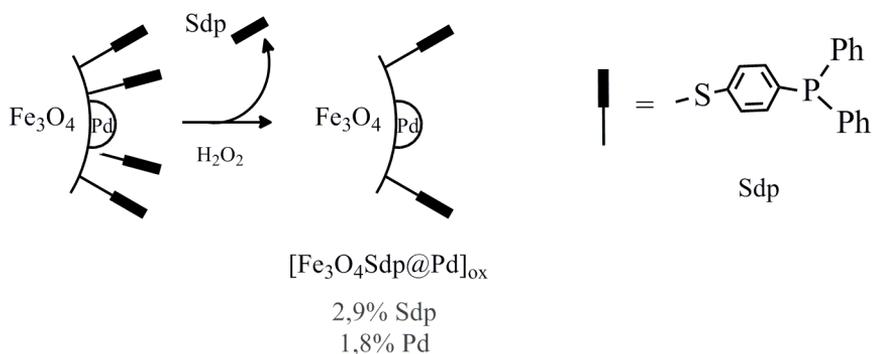
Figura 4.7: Imágenes HAADF-STEM de las nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}@Pd$.

Resumiendo hasta este punto, la etapa de depósito de Pd sobre la magnetita

ocurre con eliminación parcial del ligando Sdp en el paso de reducción.

4.4. Eliminación del Sdp depositado

Comprobada la pérdida parcial de Sdp en las reacciones sucesivas para la obtención de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}@Pd$, se hizo un tratamiento adicional para reducir su contenido. Dado que los sulfuros y disulfuros orgánicos pueden ser oxidados con peróxido de hidrógeno dando origen a sulfuros inorgánicos y sulfonatos solubles en agua [75], las $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}@Pd$ se trataron con una disolución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 0,5 % como se muestra en el esquema 4.5 para obtener el producto $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}@Pd]_{\text{ox}}$. La eliminación de Sdp se comprobó por la observación de señales de baja intensidad en la región de los protones aromáticos en el espectro de ^1H RMN, de la fracción orgánica obtenida cuando la mezcla de reacción se extrajo con diclorometano.



Esquema 4.5: Eliminación oxidativa de Sdp.

El $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}@Pd]_{\text{ox}}$ resultante mostró un contenido de Sdp de solo el 3,0 %, lo cual confirmó el éxito del tratamiento con H_2O_2 para la remoción parcial del Sdp. Una eliminación total del Sdp sería inconveniente pues este *linker* previene la agregación de las NPs de Pd depositado.

Mediante la técnica de análisis de Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos-X

4 Nanopartículas de paladio soportadas sobre magnetita modificada con Sdp

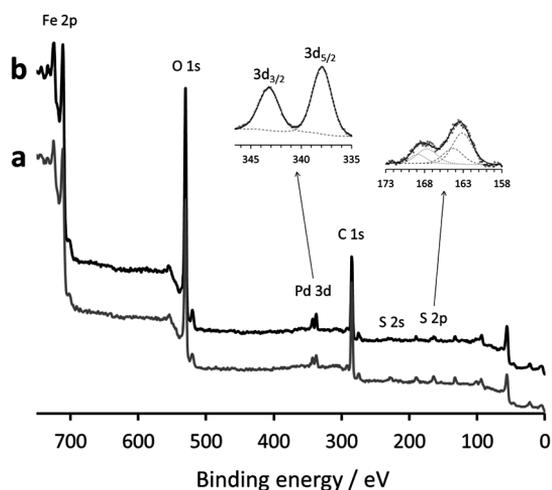


Figura 4.8: Espectro fotoelectrónico de rayos-X de las muestras $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$ (a) y $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$ (b). Los recuadros muestran las señales Pd 3d y S 2p del espectro de alta resolución del $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$.

(XPS), se comparó el contenido relativo de algunos elementos presentes en la superficie de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$ y $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$. En la figura 4.8, se muestran los espectros de XPS correspondientes a este par de muestras. Las señales de Fe, O, Pd, C y S son visibles en el espectro. La relación atómica S/Fe decrece de 0,31 hasta 0,15 después del tratamiento con peróxido de hidrógeno, lo cual es una evidencia directa de la remoción de Sdp por el H_2O_2 . También se pudo detectar un ligero aumento en la relación Pd/Fe que pasó de 0,05 en $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$ a 0,07 en $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$.

Las imágenes HAADF-STEM de $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$ mostraron claramente las NPs de Pd de tamaños comprendidos entre 0,6 nm y 1,6 nm, y átomos individuales inclusive (figura 4.9).

También se analizó el comportamiento magnético de los nuevos catalizadores. En la figura 4.10 se observa que la magnetización aumenta de 63,0 emu/g en el híbrido $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$ a 70,6 emu/g para ambos materiales. Este aumento se debe a la reducción significativa del Sdp en la superficie de la magnetita. En todos los casos, se conserva el comportamiento superparamagnético dado que

4.4 Eliminación del Sdp depositado

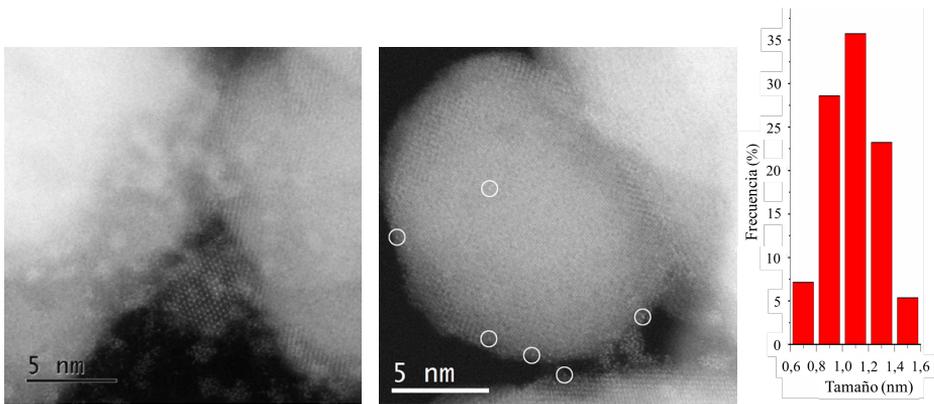


Figura 4.9: Imágenes de HAADF-STEM de $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$, los círculos señalan átomos individuales y se muestra la distribución de tamaños de los agregados.

la magnetización es reversible y no exhibe histéresis. Entre $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$ y $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$ no se observó una variación significativa del perfil de magnetización. En la misma figura 4.10 se presenta el difractograma de una muestra de $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$ en donde solo son evidentes los picos correspondientes a la difracción de los planos de la magnetita.

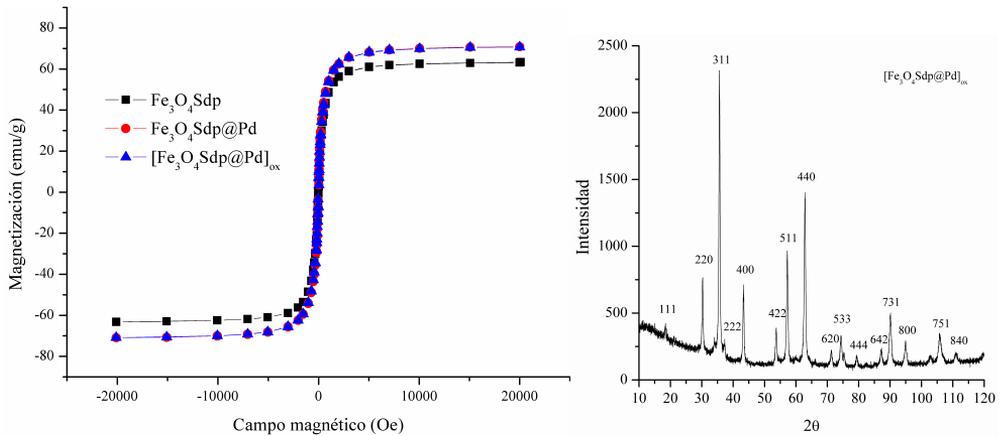


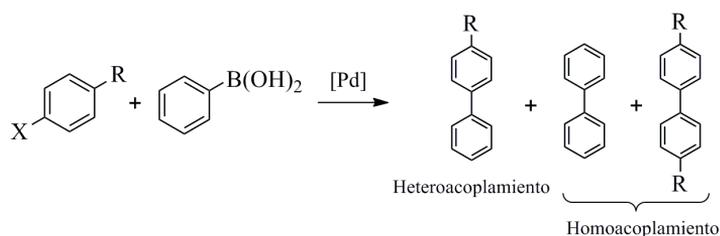
Figura 4.10: Magnetización según el campo aplicado para diferentes nanocompuestos (izquierda). A la derecha, difractograma de $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$.

4 Nanopartículas de paladio soportadas sobre magnetita modificada con Sdp

Como consecuencia del efecto que puede tener la remoción parcial de Sdp sobre la actividad catalítica, los nanocatalizadores $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$ y $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$ se probaron en las tres reacciones revisadas en la introducción a este capítulo. Los resultados de estos estudios catalíticos se presentan a continuación.

4.5. Acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura

El acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura es una ruta sintética para la obtención de biarilos a partir de haluros de arilo y ácidos arilborónicos (esquema 4.6). Típicamente, la reacción es catalizada por paladio en solventes orgánicos o mezclas con agua. En las secciones 4.5.1, 4.5.2, y 4.5.3 se presentan los resultados del estudio de la actividad catalítica de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$ y $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$ en esta reacción.



Esquema 4.6: Acoplamiento de Suzuki-Miyaura.

4.5.1. Actividad catalítica de los híbridos Sdp-magnetita con paladio depositado

Para establecer las condiciones óptimas de reacción para la obtención del producto de heteroacoplamiento del 4-bromonitrobenzoceno y el ácido fenilborónico, se realizaron experimentos en los que se probaron diferentes solventes y bases. Todos los ensayos se realizaron a 65 °C y con una relación sustrato/ácido fenilborónico/base 1:1,2:3. Como sustrato se empleó el 4-bromonitrofenol y como catalizadores $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$ y $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$. En la figura 4.11 se

4.5 Acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura

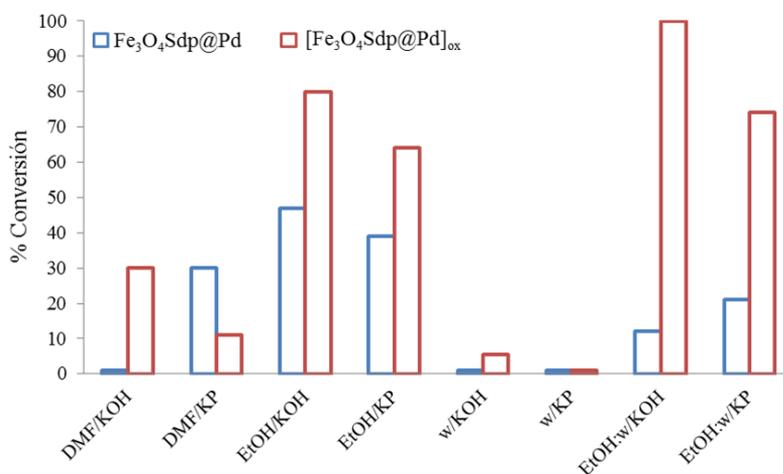


Figura 4.11: Comportamiento catalítico en el acoplamiento de Suzuki-Miyaura. KP: K_3PO_4 , w: agua. Condiciones de reacción: 4 h, 65°C ; ácido fenilborónico (0,24 mmol), 4-bromonitrobenceno (0,2 mmol), base (0,6 mmol), 1×10^{-3} mmol Pd.

muestran la conversiones al producto de heteroacoplamiento y las condiciones experimentales. El producto de homocoplamiento fue indetectable en los análisis por cromatografía de gases (GC) en todas las reacciones. En la mencionada gráfica se observa que en todos los casos la mejor conversión se logra con $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$, excepto cuando se usa DMF y K_3PO_4 donde es mejor el desempeño de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$ probablemente debido a su mayor capacidad de dispersión en ese medio.

La mayor conversión se obtuvo cuando se utilizó $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$ en etanol acuoso y KOH como base. Al parecer, la hidrofiliidad inducida por los numerosos grupos hidroxilo generados por la remoción del Sdp favorece la dispersión y en consecuencia la actividad catalítica del $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$ en la mezcla acuosa.

Para una comparación más objetiva de estos resultados, se determinó el TOF (*Turn Over Frequency*, ecuación 4.1) de $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$ para conversiones del 30-50 % (tabla 4.2), empleando como solvente etanol acuoso y DMF, y las bases KOH y K_3PO_4 .

4 Nanopartículas de paladio soportadas sobre magnetita modificada con Sdp

Tabla 4.2: Actividad de diferentes catalizadores de nanopartículas de paladio en la reacción de Suzuki-Miyaura.

Catalizador	Solvente	Base	TOF (h ⁻¹)
Fe ₃ O ₄ Sdp@Pd	EtOH:H ₂ O	KOH	5,2
[Fe ₃ O ₄ Sdp@Pd] _{ox}	EtOH:H ₂ O	KOH	55
Fe ₃ O ₄ Sdp@Pd	DMF	K ₃ PO ₄	12
[Fe ₃ O ₄ Sdp@Pd] _{ox}	DMF	K ₃ PO ₄	3,0

Condiciones: ácido fenilborónico (0,24 mmol), 4-bromonitrobenzoceno (0,2 mmol), base (0,6 mmol), 1×10^{-3} mmol Pd.

$$\text{TOF} = \frac{\text{mmol}_{\text{sustrato}} \times \text{conversión}}{\text{mmol}_{\text{Pd}} \times \text{tiempo}} \quad (4.1)$$

Claramente, el [Fe₃O₄Sdp@Pd]_{ox} fue más eficiente, pues alcanzó un TOF 10 veces mayor al nanocompuesto sin tratar con peróxido cuando se utilizó etanol acuoso con KOH como base.

4.5.2. Cinética y actividad con otros sustratos

Luego de seleccionar como solvente la mezcla etanol: agua y KOH como base, se decidió estudiar la cinética de la reacción de Suzuki-Miyaura con el catalizador [Fe₃O₄Sdp@Pd]_{ox} y 4-bromonitrobenzoceno como sustrato. Para esto, se tomaron alícuotas de la mezcla en reacción cada 30 minutos para luego analizarlas por GC. La conversión con respecto al tiempo se graficó como aparece en la figura 4.12. Allí se observa que la conversión a las 2 horas de reacción fue del 90 % y se completó en 4 horas. Con la intención de elucidar la cinética del proceso, se utilizó un modelo de pseudo-segundo-orden expresado como aparece en la ecuación 4.2 [58].

$$k_2 = \frac{1}{t(C_a - C_b)} \ln \frac{C_b C_{at}}{C_a C_{bt}} \quad (4.2)$$

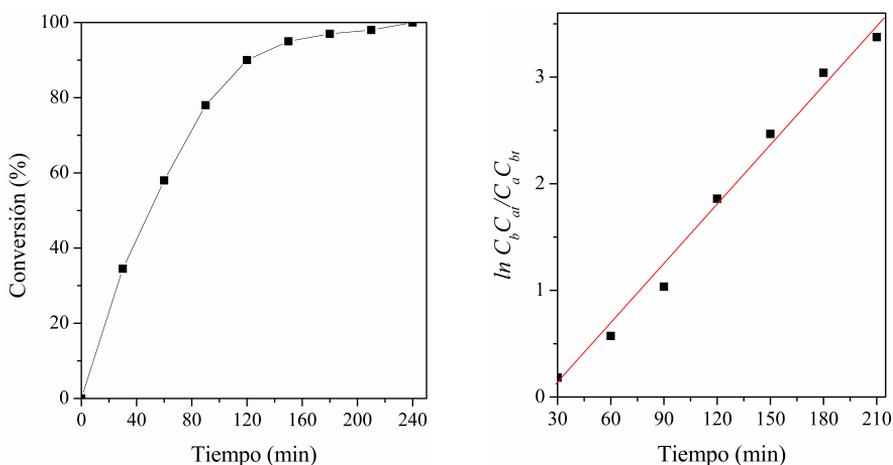


Figura 4.12: Izquierda: Conversión de 4-bromonitrobenceno contra el tiempo utilizando el catalizador $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$. Derecha: Ajuste a cinética de pseudo-segundo-orden.

En donde C_a y C_b (mol/L) son las concentraciones iniciales de ácido fenilborónico y bromobenceno, C_{at} y C_{bt} (mol/L) son las concentraciones de ácido fenilborónico y el 4-bromonitrobenceno en el tiempo t , respectivamente. La constante de reacción k_2 para $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$, calculada en el intervalo lineal (figura 4.12), se estimó en $1,9 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$.

También se estudió la conversión de varios haluros de arilo con $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$. Las reacciones con sustratos con grupos electrón-atrayentes se completaron en 4 horas (entradas 2 y 3, tabla 4.3) al igual que el sustrato con el activador moderado -OMe (entrada 4). Con 4-bromotolueno la conversión fue del 92% en 4 horas, mientras que su análogo clorado formó el correspondiente producto de acoplamiento con una conversión inferior al 1% en concordancia con los resultados descritos en la bibliografía [34].

4.5.3. Prueba de *leaching* y de reutilización de $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$

La detección de especies catalíticas solubles en el medio de reacción, constituye una evidencia de la desorción de Pd del soporte (*leaching*) y la posible actividad en fase homogénea. Para esto, el $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$ se dispersó en

4 Nanopartículas de paladio soportadas sobre magnetita modificada con Sdp

Tabla 4.3: Conversiones de varios sustratos en la reacción de Suzuki-Miyaura.



Entrada	X	R	Conversión (%)
1	Br	H	94
2	Br	NO ₂	100
3	Br	CHO	100
4	Br	OMe	100
5	Br	Me	92
6	Cl	Me	< 1 %

Condiciones: ácido fenilborónico (0,24 mmol), sustrato (0,2 mmol), KOH (0,6 mmol), 1×10^{-3} mmol Pd, 4 mL de solvente.

etanol:agua (1:1) con KOH, seguido por la adición de ácido fenilborónico y 4-bromonitrofenol, y se calentó a 65 °C por 1 h. Después, el catalizador se eliminó de la mezcla de reacción. La solución se mantuvo a 65 °C, y se tomaron muestras cada hora hasta completar 4 horas. Las muestras se analizaron por GC. La evolución de la reacción se graficó como se muestra en la figura 4.13. En esta gráfica se observa que la conversión aumentó en un 10 % aún eliminando las NPs. No obstante, la reacción no llegó a completarse en 4 h como ocurre en presencia del catalizador. Esto señalaría que, si bien pueden existir especies catalíticas solubles, su concentración es insuficiente para que la reacción se complete. Estos resultados posibilitaron el estudio de reusabilidad del catalizador.

Las pruebas hasta cuatro ciclos catalíticos consecutivos demostraron que el nanocompuesto $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$ se puede reutilizar con buenas conversiones. En este ensayo de reutilización (o reciclado), luego de un primer ciclo de reacción, las $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$ se separaron fácilmente con ayuda de un magneto externo, se lavaron con etanol acuoso y se secaron al vacío en el mismo recipiente de reacción. A continuación, se introdujeron reactivos frescos y se repitió el proceso catalítico. La conversión al correspondiente bifenilo se mantuvo por encima del 88 % luego de 4 ciclos (figura 4.14). El contenido de Pd solo varió del 1,8 % en el catalizador fresco, al 1,6 % en el último ciclo.

4.5 Acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura

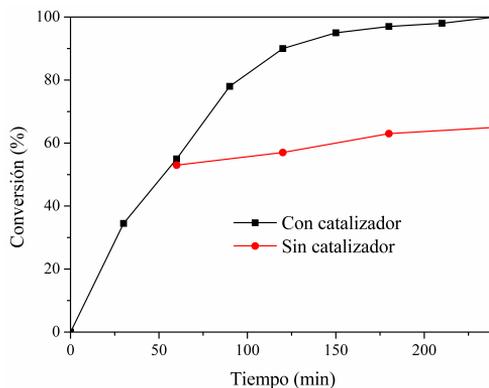


Figura 4.13: Reacción de Suzuki-Miyaura con remoción de catalizador.

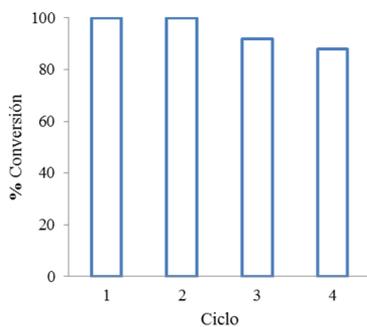
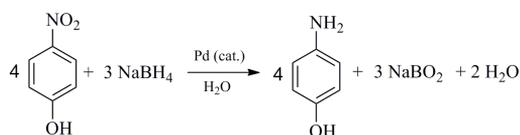


Figura 4.14: Reutilización de $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$ en reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura.

En conclusión, una baja pérdida de paladio y la posibilidad de reutilizar el catalizador constituyen evidencias suficientes para establecer que la actividad catalítica ocurre principalmente en fase heterogénea.

4.6. Reducción catalítica de 4-nitrofenol

El paladio y sus nanocompuestos son excelentes catalizadores tanto en reacciones de reducción catalítica, como de oxidación. En este trabajo se procedió a comprobar el desempeño de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$ y $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$ en la reducción catalítica de 4-nitrofenol (4-NP) a 4-aminofenol (AP) en presencia de NaBH_4 (esquema 4.7). En ausencia de catalizador, la mezcla de 4-NP y NaBH_4 muestra una absorción a $\lambda_{\text{max}} = 400$ nm, que se atribuyó al pico de absorción de los iones 4-nitrofenolato formados en medio alcalino. En ausencia de catalizador, el pico alrededor de $\lambda_{\text{max}} = 400$ nm no cambia con el tiempo, indicando que la reducción no ocurre. Sin embargo, después de adicionar cierta cantidad de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$ a la mezcla anterior, se observó como la solución cambió de color hasta hacerse transparente. El espectro de absorción dependiente del tiempo mostró la desaparición del pico a 400 nm mientras que se desarrolló uno nuevo a 300 nm (figura 4.15). Luego de 15 min, el pico a 400 nm desapareció, lo cual indicó que la reducción se había completado. Dado que la intensidad de la absorbancia del 4-nitrofenolato y su concentración son proporcionales, la relación de absorbancia en el tiempo t (A_t/A_0) es equivalente a la relación de concentración de 4-NP en el mismo tiempo t (C_t/C_0) [76].



Esquema 4.7: Reducción catalítica de 4-nitrofenol.

Puesto que la cantidad de NaBH_4 en el sistema de reacción se mantuvo en exceso comparado con el 4-NP, se asumió una cinética de reacción de pseudo-

4.6 Reducción catalítica de 4-nitrofenol

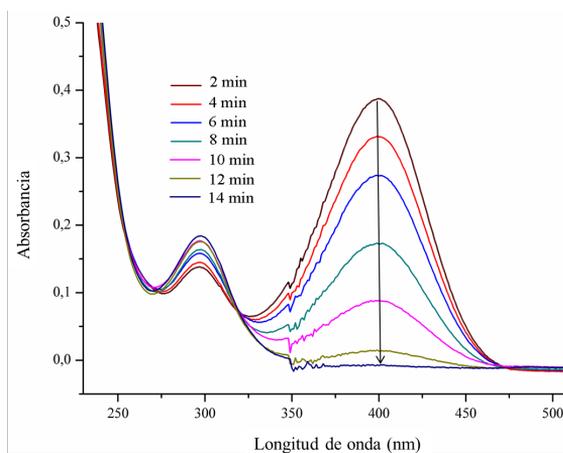


Figura 4.15: Reducción catalizada de nitrofenol con $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$.

primer-orden. En la figura 4.16 se graficó $\ln(C_t/C_0)$ de 4-NP contra el tiempo de reacción. Trazando una línea recta, la pendiente equivale a $-k$ (ecuación 4.3). Por lo tanto, para la reacción con $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$ como catalizador, $k = 2,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, mientras que para el nanocompuesto tratado con peróxido la constante se calculó en $4,4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (figura 4.16).

$$dC_t/dt = -kt, \text{ o } \ln(C_t/C_0) = \ln(A_t/A_0) = -kt \quad (4.3)$$

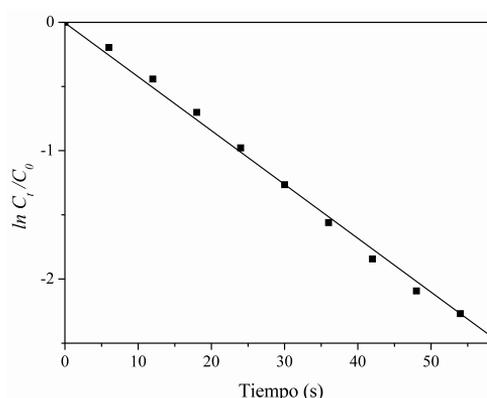


Figura 4.16: Reducción de 4-nitrofenol con $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$.

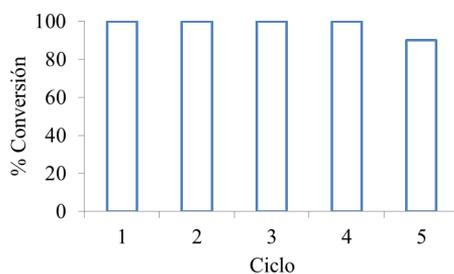
Tabla 4.4: Comparación de la actividad catalítica en la reducción de 4-NP de los catalizadores $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$ y $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$.

Catalizador	$k(\text{s}^{-1})$	$k'(\text{s}^{-1}\text{g}^{-1})$
$[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$	$4,4 \times 10^{-2}$	6100
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$	$2,0 \times 10^{-3}$	471

Para una comparación cuantitativa, se introdujo el parámetro de actividad k' , que se define como la relación entre la constante de velocidad k con respecto a la masa de catalizador empleado en la mezcla de reacción (ecuación 4.4) [76]. Así, estos valores para el $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$ y $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$ se muestran en la tabla 4.4. Claramente, los datos indican que el catalizador tratado con peróxido de hidrógeno es mucho más activo. El comportamiento superior del catalizador tratado con peróxido de hidrógeno frente a su precursor $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$ en la reducción catalítica de 4-NP se atribuyó al menor impedimento estérico en la adsorción del sustrato 4-NP sobre las NPs de Pd depositado.

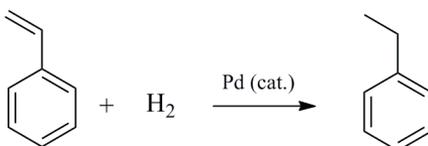
$$k' = k/m_{Pd} \quad (4.4)$$

Para esta reacción también se analizó la posibilidad de reutilizar el catalizador $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$. Para ello, una vez se completó la conversión a 4-AP (aproximadamente en 1 minuto), se introdujo nuevamente 4-NP fresco. El proceso se repitió por 5 ciclos consecutivos (figura 4.17), y solo en el quinto la conversión se redujo al 90 %.

Figura 4.17: Reutilización de $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$ en reducción de 4-NP.

4.7. Hidrogenación selectiva del estireno

La hidrogenación selectiva del estireno se considera una reacción modelo para el ensayo de nuevos catalizadores. El etilbenceno, el producto objetivo en la hidrogenación selectiva del estireno (esquema 4.8), es muy estable y puede cuantificarse por cromatografía de gases.



Esquema 4.8: Hidrogenación catalítica de estireno.

En este estudio, se establecieron condiciones de reacción suaves: temperatura ambiente, etanol como solvente y presión de hidrógeno de 3 bar. El catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$ se dispersó en etanol y luego se adicionó estireno a la mezcla. Esta dispersión se transfirió a un recipiente Fisher-Porter y luego se presurizó con hidrógeno. Al cabo de cierto tiempo, las NPs se separaron magnéticamente y la mezcla resultante se analizó por GC. Así mismo se procedió con el catalizador $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$. Los TOF para las hidrogenaciones catalizadas por estos dos híbridos se muestran en la tabla 4.5. Cabe señalar que la conversión ocurre sin hidrogenación del anillo aromático.

Tabla 4.5: Hidrogenación de estireno con diferentes catalizadores basados en paladio.

Catalizador	TOF (h^{-1})*
$[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$	3100
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$	2600

*En etanol, 25 °C, 3 bar de hidrógeno, 1h.

De nuevo, el nanocatalizador tratado con peróxido de hidrógeno demostró ser más eficiente que su precursor no tratado, aunque la diferencia entre la actividad

4 Nanopartículas de paladio soportadas sobre magnetita modificada con Sdp

no fue amplia.

El nanocompuesto $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$ también tuvo un excelente desempeño por cada ciclo de reuso. Luego de una primera reacción catalítica de hidrogenación de estireno, las NPs se recuperaron con ayuda de un imán, y se sometieron nuevamente a la reacción con solvente y estireno fresco. La conversión por cada ciclo, se sostuvo en 100 % hasta el cuarto ciclo, luego del cual cae al 86 % en el quinto y finalmente al 69 % en el sexto (figura 4.18).

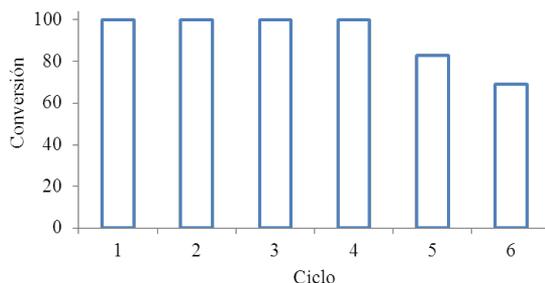


Figura 4.18: Reutilización de $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$ como catalizador por seis ciclos. Etanol, 25 °C y 3 bar de hidrógeno.

4.8. Conclusiones

El nanocompuesto precursor $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$ posibilitó la inmovilización de hasta 2,0 % Pd. El Sdp inmovilizado actuó como *plantilla* para el depósito controlado de NPs de Pd de 1,1 nm. Un tratamiento con peróxido de hidrógeno condujo a la remoción parcial de Sdp lo cual permitió una mejora notable en el desempeño catalítico en condiciones de reacción suaves. También, por tratarse de un catalizador soportado en magnetita, se pudo reutilizar fácilmente sin necesidad de filtración ni centrifugación.

5 Nanopartículas de paladio soportadas sobre magnetita modificada con dpa

En las anteriores secciones se comentó el comportamiento catalítico de híbridos de nanopartículas de paladio depositadas en la superficie del Fe_3O_4 usando Sdp como *linker*. La eliminación parcial de ese ligando produjo una mejora notable en la actividad catalítica de los híbridos de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$. Con la intención de ampliar este estudio se decidió usar el *linker* ácido 4-(difenilfosfino)benzoico (**dpa**, figura 5.1), un compuesto comercial, con ácido carboxílico como función de anclaje para la formación de híbridos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa@Pd}$.

Usando este *linker*, se propuso modular el tamaño de las nanopartículas de paladio depositadas, para luego observar el comportamiento de los nanohíbridos resultantes. Los resultados obtenidos se describen en este capítulo.

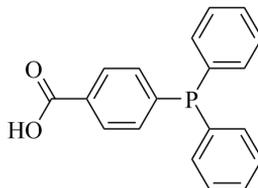


Figura 5.1: Ácido 4-(difenilfosfino)benzoico (dpa).

5.1. Introducción

Como ya se ha dicho, se han hecho enormes esfuerzos para mejorar el comportamiento catalítico de los metales soportados mediante la disminución del tamaño de las partículas metálicas. En tales catalizadores, los componentes metálicos son finamente dispersados sobre un soporte y solo la fracción de átomos superficiales son realmente activos. El catalizador metálico soportado, usualmente consiste de un conjunto de partículas con distribución de tamaño y morfología irregular, y en consecuencia, cada partícula metálica puede poseer múltiples sitios activos con diferente actividad. Tal heterogeneidad afecta la economía atómica (utilización eficiente de los sitios activos del metal) y a la selectividad de la reacción.

5.1.1. Catalizadores con átomos individuales (SACs)

La demanda por metales nobles como el paladio se ha incrementado en los últimos años, y su escasez en el futuro es causa de preocupación. Esta situación se puede aliviar con la utilización eficiente de estos metales catalíticos, ya sea como un derivado molecular (catalizador homogéneo) o como metal finamente disperso sobre una superficie apropiada (catalizador heterogéneo). Con respecto al segundo tipo de catalizadores, se busca la manera de usar los metales atómicamente dispersos en lugar de nanopartículas, de manera que cada átomo sea una entidad catalíticamente activa. Como se mencionó en el capítulo 1, la reducción de tamaño de las partículas metálicas tiene efectos en las propiedades químicas (conduce a ambientes de baja coordinación de los centros metálicos) y las electrónicas (confinamiento cuántico) que en conjunto resulta en una reactividad dependiente del tamaño. La última frontera en la reducción del tamaño es la obtención de catalizadores de átomos individuales (*Single Atom Catalyst*, SAC) o *adatoms* (contracción de la frase inglesa *adsorbed atoms* [41]) soportados sobre los materiales habituales. Los átomos individuales se caracterizan por poseer baja coordinación y estar dispersos sobre un soporte [77]. Por ejemplo, de acuerdo al estudio de Parkinson *et al.* [41], los átomos de Pd pueden ser adsorbidos individualmente a lo largo del plano [001] sobre magnetita (figura 5.2),

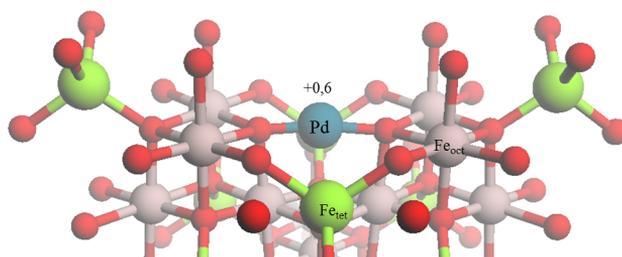


Figura 5.2: Modelo de un átomo de Pd adsorbido sobre la superficie [001] de Fe_3O_4 . Basado en el modelo de Parkinson *et al.* [41].

con alta energía de adsorción (2,25 eV), y una carga formal de +0,6 según los cálculos computacionales. Estos átomos estarían coordinados con los oxígenos de la magnetita tal como se muestra en el modelo de la figura 5.2.

Los SACs son de considerable interés en la perspectiva práctica y teórica, no solo por la selectividad que puedan exhibir, sino también porque esas reacciones son atómicamente eficientes: el máximo número de átomos activos es usado en cada reacción [78].

Debido a la enorme dificultad para obtener y detectar átomos aislados, los estudios sobre las aplicaciones catalíticas de los SACs son reducidas. No obstante, las investigaciones reflejan el gran potencial catalítico de estas interesantes especies metálicas. Algunos estudios han demostrado que los clústeres subnanométricos muestran mejor actividad catalítica y/o selectividad que las nanopartículas [79]. Ejemplo de esto se puede hallar en el informe de Vilé *et al.* [80]. Su grupo logró anclar átomos de Pd en cavidades superficiales del material mesoporoso nitruro de carbono gráfico polimérico (mpg- C_3N_4). El material resultó tener excelente actividad catalítica en la hidrogenación selectiva de triple enlace $\text{C} \equiv \text{C}$ a $\text{C} = \text{C}$ (TOF hasta 4500 h^{-1}) sin conducir a la saturación completa del enlace.

Los átomos adsorbidos individualmente también pueden sufrir problemas de agregación promovidos por los reactivos y productos presentes en la reacción, tal como sucede con las NPs. Por ejemplo, Parkinson y su grupo [41] demostraron la sinterización inducida por el CO en un SAC de Pd- Fe_3O_4 mediante cuidadosos estudios de STM.

5.1.2. Preparación y caracterización de SACs

La síntesis de SACs continúa siendo un reto debido a la inherente dificultad de tener átomos individuales dispersos sin que tengan tendencia a agregarse espontáneamente. Su obtención se fundamenta en los mismos principios que la síntesis de NPs, y en la práctica incluyen la vía química y la física como se dijo en el capítulo 1 para la fabricación de NPs. Un ejemplo, es la técnica física de *soft-landing* que implica la atomización y difusión de un metal a través de un selector de masas para que luego, sus átomos puedan ser depositados finamente sobre una superficie (figura 5.3a). Esta técnica si bien es excelente para el control de tamaño es en exceso costosa y de bajo rendimiento.

En la vía de la química húmeda, debido a que los precursores ya contienen especies metálicas mononucleares, el objetivo sería anclar esas especies metálicas sobre los soportes a través de una reacción química mientras se evita su agregación durante el proceso de tratamiento. Experimentalmente, el anclaje de especies organometálicas mononucleares sobre soportes puede ser llevado a cabo mediante la coordinación del complejo metálico a la superficie del material soporte (figura 5.3b). En los procesos catalíticos heterogéneos, son necesarios numerosos sitios activos para la activación de los reactivos, lo cual requiere de un pretratamiento del material para liberar el catalizador de los ligandos innecesarios que en ocasiones pueden incluso envenenarlo. En este proceso, se corre el riesgo de que las especies metálicas se agreguen para formar partículas más grandes. En este punto, para prevenir la agregación de los átomos individuales en la superficie es clave una interacción metal-soporte fuerte. En tal caso, los sitios de anclaje sobre el soporte ocupados por ligandos (u otros tipos de sustancias inhibidoras de agregación como iones alcalinos contaminantes, residuos de ligandos orgánicos subproductos de la preparación vía química) y los sitios de anclaje libres de ligando, jugarán un rol esencial en la estabilización de los átomos individuales. Debido a que los sitios de anclaje en los soportes que hasta ahora se conocen no son muy abundantes, generalmente se requiere de una área superficial grande y baja carga de metal para conseguir SACs [5].

La caracterización es un factor limitante en la extensión de las aplicaciones

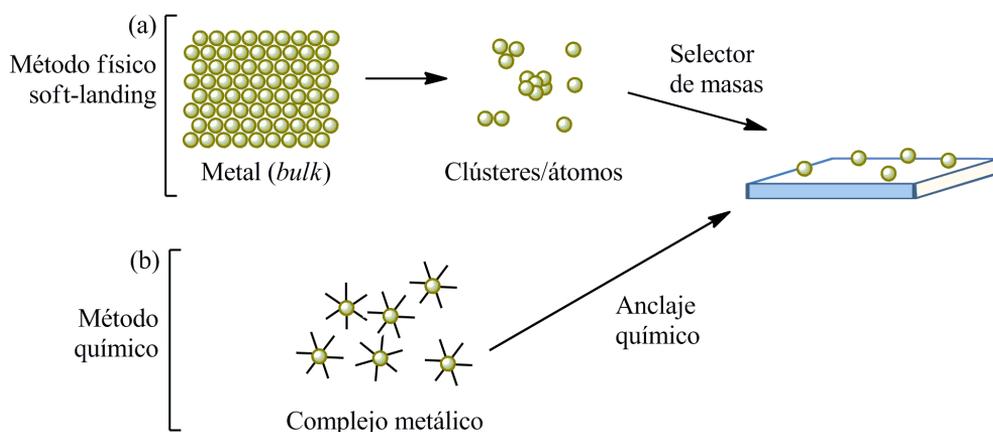


Figura 5.3: Métodos para preparar SACs: selección de masas *soft-landing* (a) y vía química (b).

de los SACs. Los avances en la microscopía con resolución atómica como la AC-STEM (*Aberration Corrected STEM*) se ha empleado para la localización precisa de átomos individuales. La microscopía de fuerza atómica (AFM) es un herramienta eficaz para el estudio de procesos dinámicos como la adsorción y desorción de gases a escala atómica [41]; no obstante, solo es apropiada para superficies planas (monocristalinas) y por lo tanto su aplicación en la detección de átomos individuales sobre nanopartículas es dificultosa. Adicionalmente, las técnicas experimentales de espectroscopia de absorción de rayos-X como la de XPS y EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), junto con los métodos avanzados de modelos computacionales, son complementarios en la caracterización de los SACs.

5.1.3. Hacia catalizadores más activos

En un trabajo previo realizado en nuestro grupo, el compuesto dopPPh₂, resultante de la reacción entre dopamina y dpa, fue anclado en la superficie de nanopartículas de magnetita a través de un diol vecinal, con el objeto de inmovilizar Pd, Au y Ru (sección 1.9). Si bien los resultados de ese estudio condujeron a la obtención de catalizadores con una actividad catalítica apreciable, surgió la

necesidad de simplificar la metodología de síntesis de catalizadores soportados, a la vez que se potenciaba la actividad catalítica.

Adicional a esto, las exigencias ambientales, instan al uso de agua o solventes de baja toxicidad en los procesos catalíticos, razón por la cual se planteó la posibilidad de desarrollar nuevos híbridos capaces de hacer las transformaciones en estos medios de manera eficiente. Hasta el momento, algunos de los catalizadores que han demostrado mejor actividad en solventes acuosos requieren de ligandos de carácter iónico [81], polar [82], o dendríticos [83].

La metodología que permite el depósito de metales de forma controlada mediante un *linker* puede ser una alternativa en la producción, no solo de catalizadores basados en nanopartículas, sino también de SACs, y es el tema que se aborda en este capítulo. Con esto en mente se plantearon los objetivos siguientes.

5.2. Objetivos

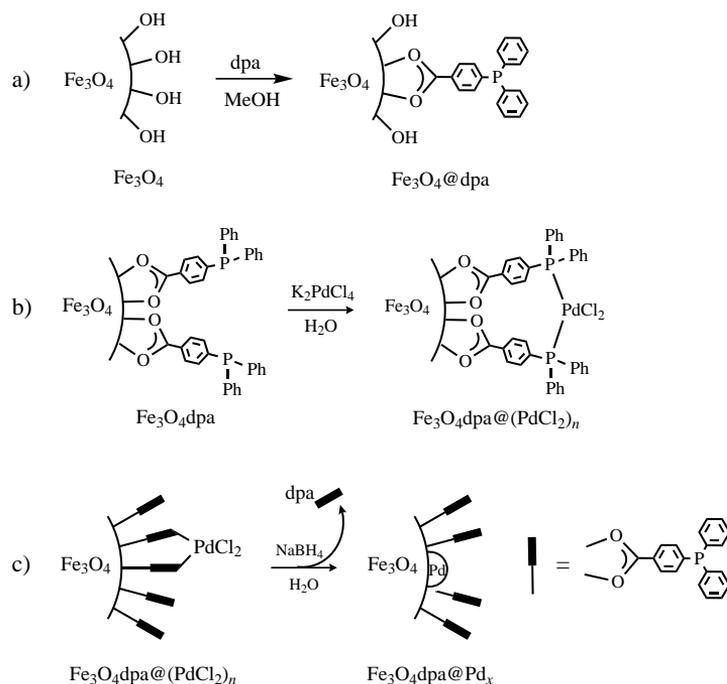
- Modificar superficialmente la magnetita con el ácido 4-(difenilfosfino)benzoico (dpa).
- Obtener catalizadores basados en NPs y SACs de paladio usando la magnetita modificada con dpa como soporte.
- Evaluar la actividad catalítica de los nuevos nanohíbridos en condiciones suaves.

Resultados

5.3. Síntesis y caracterización de nanopartículas de Pd depositadas sobre magnetita modificada con dpa

La superficie de las NPs de Fe_3O_4 se modificó con el ácido 4-(difenilfosfino)benzoico (dpa) aplicando la metodología introducida en el capítulo 2. De este modo,

una dispersión metanólica de magnetita en presencia de dpa condujo a la inmovilización de 105 nmol dpa/mg NPs (3,2 % dpa) (esquema 5.1a). El grupo carboxilo se une a la superficie de las MNPs, muy probablemente como carboxilato a través de enlace covalente bidentado con el hierro [29], y el resto de grupo (difenílfosfina) quedará orientado al exterior. Es importante anotar que la cantidad de dpa inmovilizado es inferior a la del Sdp, hecho que se atribuyó a la coordinación en forma bidentada del dpa a la superficie de la magnetita.



Esquema 5.1: Modificación superficial con dpa (a), inmovilización de Pd(II) (b) y reducción del Pd(II) (c).

Este nuevo nanocompuesto, denominado $\text{Fe}_3\text{O}_4dp_a$, se trató con una disolución acuosa de K_2PdCl_4 (esquema 5.1b) para producir $\text{Fe}_3\text{O}_4dp_a@(\text{PdCl}_2)_n$, que mediante una reducción en agua con NaBH_4 permitió obtener $\text{Fe}_3\text{O}_4dp_a@Pd_x$. Variando la concentración de K_2PdCl_4 en la reacción del esquema 5.1b, se prepararon muestras con diferente contenido porcentual en peso de Pd, en donde

5 Nanopartículas de paladio soportadas sobre magnetita modificada con dpa

$x = 0,1, 0,3, 0,5$ y $1,0$. Esto se hizo con el propósito de conseguir Pd depositado en forma de nanopartículas, clústeres y átomos individuales. Además, en esta lista de catalizadores, se incluyó el nanocompuesto sin reducir de Pd(II) y uno de Pd depositado sin dpa. Es importante resaltar aquí que los resultados del análisis elemental detectaron la pérdida de dpa durante el proceso de reducción con NaBH_4 . Por ejemplo, el $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$ solo mantuvo 1,7 % de dpa del 3,2 % inicial. Este hecho es significativamente importante ya que este tratamiento permitiría la eliminación parcial del dpa sin usar otros reactivos o tratamientos adicionales. En la tabla 5.1 se enlistan todos los híbridos obtenidos y su contenido de Pd y dpa.

Tabla 5.1: Catalizadores y su contenido de paladio.

Nanocompuesto	% Pd	% dpa
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}$	0	3,2
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{1,0}$	1,1	1,8
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$	0,50	1,7
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,3}$	0,32	1,3
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,1}$	0,10	1,4
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@(\text{PdCl}_2)_n$	0,53	3,3
$\text{Fe}_3\text{O}_4@Pd$	0,68	0,0

Los espectros de FT-IR no evidenciaron diferencias notables entre los perfiles espectrales de los híbridos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_x$ y la magnetita sin funcionalizar. En consecuencia, alrededor de 2927 cm^{-1} (tensiones del enlace $\text{C}_{\text{sp}^2} - \text{H}$) y 1100 cm^{-1} (flexiones $\text{C}=\text{C}-\text{H}$) solo se observan ligeras variaciones en las señales y la banda fuerte a 580 cm^{-1} típica del enlace $\text{Fe}-\text{O}$ en la magnetita. En la figura 5.4 se muestra solamente el espectro $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,3}$ como ejemplo.

Los análisis termogravimétricos (TGA) mostraron pérdidas de masa en todos los híbridos. Puede verse claramente en los DTGA que estos cambios ocurren principalmente en el intervalo $250-500\text{ }^\circ\text{C}$ (figura 5.5). Las pérdidas de masa no se pudieron asociar de manera directa al contenido porcentual de dpa estimado con los análisis OEA.

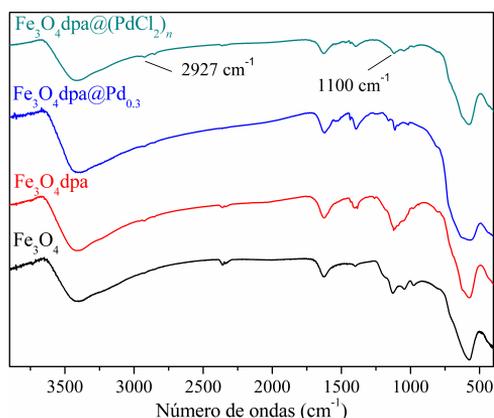


Figura 5.4: FT-IR de los nanohíbridos seleccionados. Los cambios en el perfil de IR no muestra diferencias mayores.

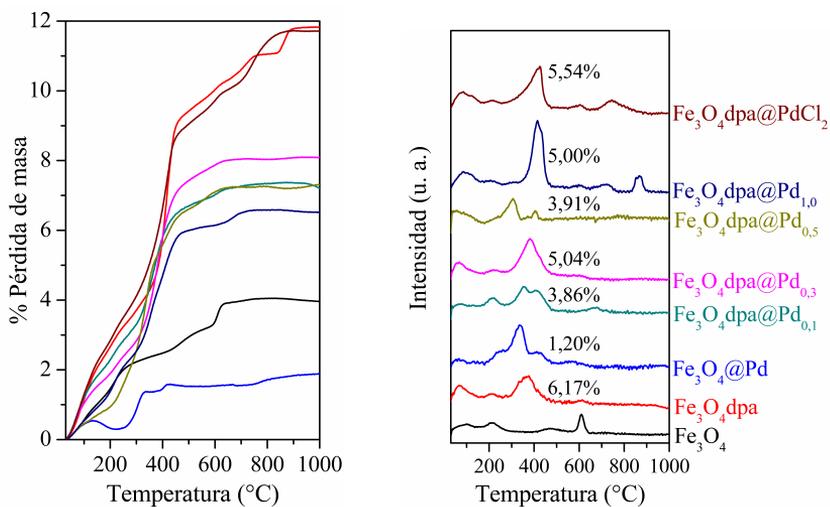


Figura 5.5: Análisis TGA (izquierda) y DTGA (derecha) de los catalizadores con dpa.

Las imágenes de los híbridos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dba}@(\text{Pd})_x$ fueron obtenidas por HRTEM (para $x = 1$) y HAADF-STEM (para $x = 0, 1, 0, 3$ y $0, 5$). En las muestras se observan las NPs de Fe_3O_4 con pequeñas NPs de Pd en su superficie. Como se esperaba, el contenido de Pd fue determinante en el tamaño del depósito metá-

5 Nanopartículas de paladio soportadas sobre magnetita modificada con dpa

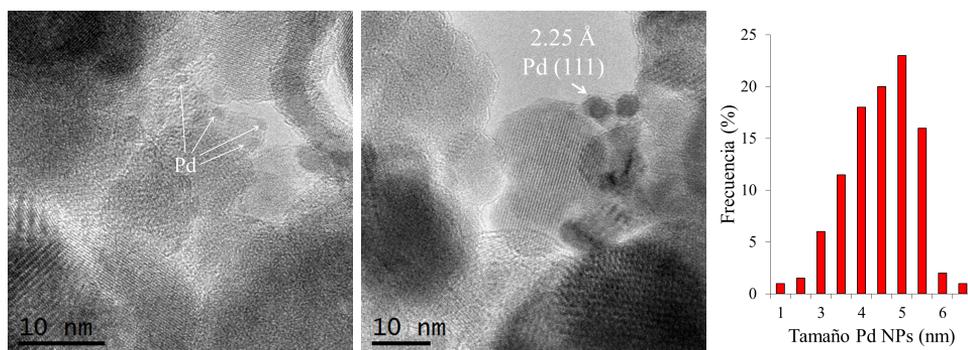


Figura 5.6: Imágenes HRTEM de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{1,0}$ y distribución de frecuencias del tamaño de las NPs de Pd depositado.

lico. Así, para la muestra con 1,0 % Pd se observan nanopartículas con tamaño medio de 4,5 nm (figura 5.6), mientras que en la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dba}@Pd_{0,1}$ el Pd está distribuido como átomos individuales únicamente (figura 5.7). Las muestras con $x = 0,3$ (figura 5.8) y 0,5 (figura 5.9), evidenciaron átomos individuales acompañados de clústeres subnanométricos y NPs más grandes. Este hecho de alguna manera sorprendió debido a que la presencia de átomos individuales simultáneamente con nanopartículas de 5 nm no tiene precedentes. La presencia de Pd fue confirmada por los análisis de *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy* (EDS) en los que se muestra un pico agudo de Pd L a 2,84 keV en los espectros como se presenta en las figuras 5.7, 5.8 y 5.9.

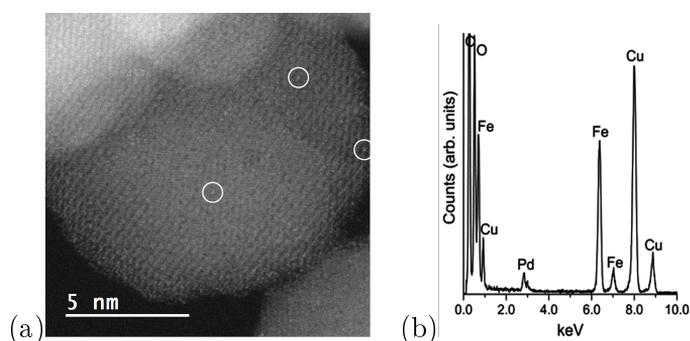


Figura 5.7: Muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,1}$. Los círculos señalan átomos individuales. (a) Imagen HAADF-STEM y (b) espectro EDS.

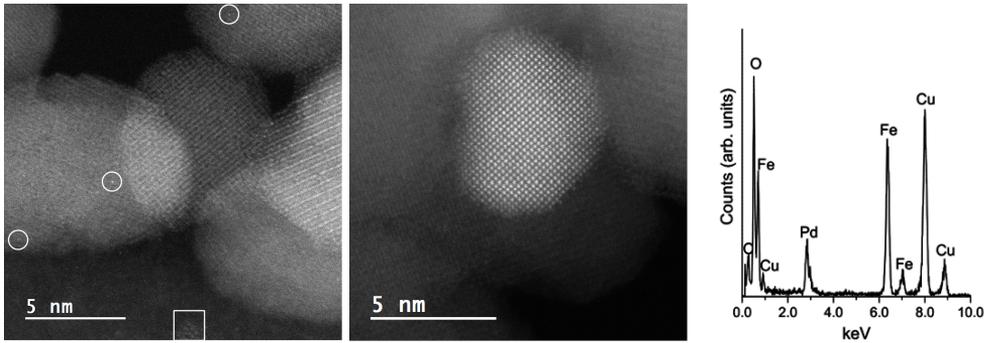


Figura 5.8: Catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,3}$. Izquierda y centro: imágenes HAADF-STEM, los círculos señalan átomos individuales y los cuadrados clústeres. Derecha: Espectro EDS.

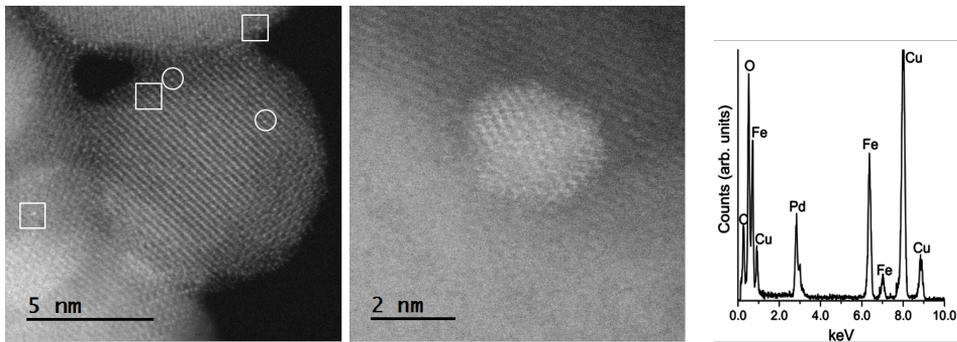


Figura 5.9: Imágenes HAADF-STEM $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$ a la izquierda y centro. Los círculos señalan átomos individuales y los cuadrados clústeres. Espectro EDS a la derecha.

La espectroscopia XPS se usó para analizar la superficie de los nanocompuestos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dba}@Pd_x$ y sus espectros se encuentran en la figura 5.10. Las relaciones Pd/Fe en la superficie de las NPs están compilados en la tabla 5.2. Para las muestras $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dba}@Pd_x$ con $x = 0, 1, 0,3$ y $0,5$, la relación Pd/Fe incrementa progresivamente de Pd/Fe = 0,003 a 0,010 como para las muestras constituidas por átomos individuales y clústeres subnanométricos observados por HAADF-STEM. Sin embargo, para la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dba}@Pd_{1,0}$, la relación Pd/Fe es menor porque no todo el Pd de la superficie puede ser analizado debido al ma-

5 Nanopartículas de paladio soportadas sobre magnetita modificada con dpa

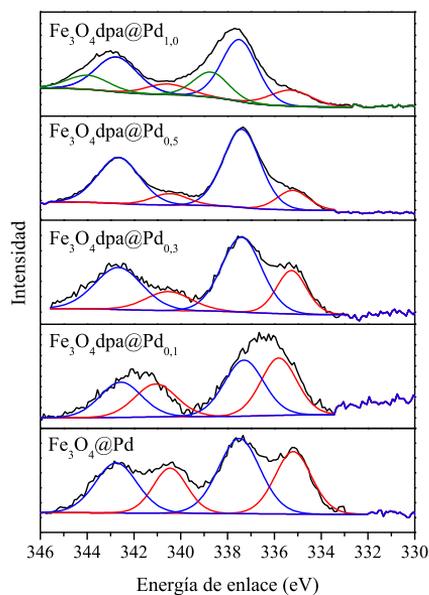


Figura 5.10: Espectros XPS Pd3d de los catalizadores con dpa. Las líneas negras representan los datos experimentales, mientras que las rojas, azules y verdes muestran el ajuste de los componentes Pd(0), Pd(II) y Pd(IV), respectivamente.

por tamaño de las NPs, en total concordancia con los resultados de HRTEM discutidos más arriba. El estado de oxidación del Pd en cada catalizador también se incluye en la tabla 5.2, donde se indican las contribuciones relativas de Pd(0), Pd(II) y especies de Pd(IV) y sus energías de unión (Pd $3d_{5/2}$) s. Hay una clara tendencia entre el estado de oxidación del Pd y su contenido en el catalizador; a mayor carga de Pd mayor oxidación. La muestra con mayor contenido de Pd $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dba@Pd}_{1,0}$, exhibe picos de fotoemisión asociados al Pd(IV), lo cual confirma la tendencia de Pd en esta serie. De otro lado, la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dba@Pd}_{0,1}$ solamente constituida por átomos individuales, muestra un componente de Pd(0) en un valor significativamente alto de energía de unión (335,8 contra 335,2-335,3 eV), lo cual sugiere que existe un carácter catiónico en los átomos individuales de Pd al soporte Fe_3O_4 , en concordancia con los estudios de Parkinson [41] y de nuestro grupo [84].

Una vez realizada la caracterización, se estudió la actividad catalítica de todos

5.4 Actividad catalítica en el acoplamiento de Suzuki-Miyaura

Tabla 5.2: Relación superficial Pd/Fe, porcentaje de especies de Pd y energías de enlace obtenidas por XPS.

Nanocompuesto	Pd/Fe	% (BE Pd 3d _{5/2} , eV)		
		Pd(0)	Pd(II)	Pd(IV)
Fe ₃ O ₄ @Pd	0,006	42 (335,2)	58 (337,5)	-
Fe ₃ O ₄ dpa@Pd _{0,1}	0,003	48 (335,8)	52 (337,3)	-
Fe ₃ O ₄ dpa@Pd _{0,3}	0,005	30 (335,3)	70 (337,4)	-
Fe ₃ O ₄ dpa@Pd _{0,5}	0,010	18 (335,2)	82 (337,4)	-
Fe ₃ O ₄ dpa@Pd _{1,0}	0,007	18 (335,3)	58 (337,5)	24 (338,7)

estos nanocompuestos.

5.4. Actividad catalítica en el acoplamiento de Suzuki-Miyaura

Dado el interés en obtener sistemas catalíticos respetuosos con el medio ambiente, se optó por emplear agua y etanol como solventes en la reacción de Suzuki-Miyaura.

5.4.1. Efecto del solvente, temperatura, base y sustratos

El Fe₃O₄dba@Pd_{0,5} se utilizó para analizar el efecto de la temperatura, la base y solventes en la reacción de Suzuki-Miyaura. Primero se analizó el efecto de los solventes etanol, agua y una mezcla de ambos. Las condiciones de reacción se fijaron como aparece al pie de la tabla 5.3. En etanol, la actividad catalítica fue 384 h⁻¹, mientras que en agua pura fue notablemente superior con TOF de 1470 h⁻¹. Sin embargo, la mezcla 1:1 de ambos, resultó más favorable para la solubilidad tanto de reactivos orgánicos como los inorgánicos, pues mejoró dramáticamente la rapidez de la reacción hasta alcanzar un TOF de 110000h⁻¹. De otro lado, este resultado demostró que no es necesario el uso de solventes coordinantes como DMSO, DMF o solventes iónicos, como a veces se recomienda

5 Nanopartículas de paladio soportadas sobre magnetita modificada con dpa

Tabla 5.3: Efecto del solvente en la reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura con $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa@Pd}_{0,5}$.

Solvente	TOF (h^{-1})
Etanol	384
Agua	1470
EtOH:Agua	110000

Bromobenceno (3 mmol), ácido fenilborónico (3,6 mmol), K_3PO_4 (9 mmol), 60 mL solvente, y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa@Pd}_{0,5}$ (3×10^{-4} mmol Pd).

[85]. De hecho, el catalizador resultó inactivo en DMF, y además se observaron cambios de color a simple vista debido a la degradación del $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dba@Pd}_{0,5}$.

El catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa@Pd}_{0,5}$ fue más activo cuando se usaron bases débiles como K_2CO_3 y K_3PO_4 , mientras que el uso de una base fuerte como el KOH condujo a un TOF de solamente 122 h^{-1} (tabla 5.4) y a una degradación de las NPs evidenciado por la aparición de una coloración parda en la mezcla de reacción.

Tabla 5.4: Efecto base en la reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura con $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa@Pd}_{0,5}$.

Base	TOF (h^{-1})
KOH	122
K_3PO_4	110000
K_2CO_3	100000
AcONa	28900
NaHCO_3	63500

Bromobenceno (3 mmol), ácido fenilborónico (3,6 mmol), base (9 mmol), 60 mL EtOH:Agua, y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa@Pd}_{0,5}$ (3×10^{-4} mmol Pd).

Luego se estudió el efecto de la temperatura. En la tabla 5.5 se presentan los TOF a 25, 65 y 80 °C, en las condiciones planteadas en el pie de la misma tabla. Como se esperaba, la actividad aumentó con la temperatura. El acoplamiento a temperatura ambiente pudo ser una excelente elección, no obstante, se decidió

5.4 Actividad catalítica en el acoplamiento de Suzuki-Miyaura

Tabla 5.5: Efecto de la temperatura de Suzuki-Miyaura con $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$.

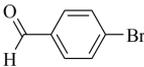
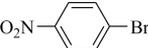
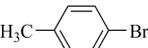
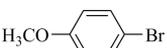
Temperatura (°C)	TOF (h^{-1})
25	204
65	110000
80	182000

Bromobenceno (3 mmol), ácido fenilborónico (3,6 mmol), K_3PO_4 (9 mmol), 60 mL EtOH:Agua, y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$ (3×10^{-4} mmol Pd).

hacer los ensayos a 65 °C dado que muchos de los resultados en la bibliografía están alrededor de esta temperatura, lo que permite una comparación más adecuada.

El estudio del comportamiento catalítico del $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$ se extendió a varios bromuros de arilo (tabla 5.6). La reacción con *p*-bromobenzaldehído (entrada 2) exhibió un TOF de 96300 h^{-1} . Este excelente resultado contrastó con la actividad del resto de los sustratos, los cuales por ser menos solubles, mostraron una actividad más moderada. En ningún ensayo se detectaron cantidades significativas del producto de homoacoplamiento.

Tabla 5.6: Efecto de bromuros de arilo en la actividad catalítica Suzuki-Miyaura con $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$.

Entrada	Bromuro	TOF (h^{-1})
1		110000
2		96300
3		35000
4		38400
5		28300

Bromoareno (3 mmol), ácido fenilborónico (3,6 mmol), K_3PO_4 (9 mmol), 60 mL de EtOH:Agua, y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$ (3×10^{-4} mmol Pd).

Tabla 5.7: Actividad catalítica de los diferentes nanohíbridos en la reacción de Suzuki-Miyaura.

Entrada	Catalizador	TOF (h^{-1})
1	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dba}@Pd_{1,0}$	1630
2	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dba}@Pd_{0,5}$	110000
3	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dba}@Pd_{0,3}$	64600
4	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dba}@Pd_{0,1}$	51200
5	$\text{Fe}_3\text{O}_4@Pd$	870
6	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@(\text{PdCl}_2)_n$	10500
7	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dba}$	0

Bromobenceno (3 mmol), ácido fenilborónico (3,6 mmol), K_3PO_4 (9 mmol), 60 mL de EtOH:Agua, y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$ (3×10^{-4} mmol Pd).

Con las condiciones de reacción optimizadas (mezcla agua:etanol 1:1 v/v como solvente, K_3PO_4 como base y una temperatura de 65°C) se procedió a evaluar el potencial catalítico del resto de nanocompuestos preparados. La tabla 5.7 muestra los TOFs resultantes. Nótese, que los catalizadores con dba y paladio depositado (entradas 1 a 4) presentaron una actividad superior al híbrido sin dpa, $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pd$ (entrada 5), y sin tratamiento de reducción (entrada 6). Las NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dba}$ en ausencia de Pd (entrada 7) resultaron ser inactivas como se suponía. De acuerdo a estos resultados, la mayor actividad se consiguió con el híbrido de paladio depositado $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dba}@Pd_{0,5}$ que presentó el mejor comportamiento catalítico en términos de TOF de todos los catalizadores basados en NPs hasta el presente (tabla 5.8). El catalizador basado en átomos individuales (entrada 4) al igual que el que contenía 0,3 % Pd (entrada 3) también mostraron actividad catalítica excelente, mientras que la muestra con 1,0 % de paladio (entrada 1) fue claramente la menos eficiente debido al mayor tamaño de las partículas de Pd depositadas.

5.4.2. Reutilización del catalizador

Este catalizador se reutilizó en tres ciclos consecutivos observándose una pérdida progresiva de la actividad (tabla 5.9). Para indagar las razones de la des-

Tabla 5.8: Actividad de catalizadores basados en nanopartículas de Pd en la reacción de Suzuki-Miyaura.

Soporte	Sustrato	Solvente	Base	Temperatura (°C)	TOF (h ⁻¹)	Ref.
Fe ₃ O ₄ dpa@Pd _{0,5}	BB	EtOH:H ₂ O	K ₃ PO ₄	65	110000	†
Fe ₃ O ₄ dpa@Pd _{0,5}	BB	H ₂ O	K ₃ PO ₄	65	1470	†
[Fe ₃ O ₄ Sdp@Pd] _{ox}	4-BN	EtOH:H ₂ O	KOH	65	55	†
γ-Fe ₂ O ₃ /dendrímero	4-BN	THF/Triton	KOH	65	41,7	[86]
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ /fosfina	4-BA	H ₂ O/DMF	K ₂ CO ₃	25	13,1	[87]
g-C ₃ N ₄	4-BN	EtOH:H ₂ O	KOH	25	232	[58]
Fosfina iónica	4-BA	Glicerol	<i>t</i> -BuOK	100	50	[88]
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ /iminofosfina	4-BA	Tolueno	KOH	100	100	[89]
Fe ₃ O ₄ /dopamina-fosfina	4-BA	Tolueno	KOH	100	33	[34]
NiFe ₂ O ₄	4-BA	DMF	K ₃ PO ₄	65	0,4	[90]
Carbono	4-BA	EtOH:H ₂ O	NaOH	65	171	[58]
Dendrímero-fosfina	4-BA	Dioxano	K ₃ PO ₄	100	82,5	[91]
Fe ₃ O ₄	4-BA	Tolueno	Na ₂ CO ₃	130	0,01	[64]
Click dendrímero	BB	EtOH:H ₂ O	K ₃ PO ₄	28	16500	[83]
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ /TEG-imidazonio	BB	H ₂ O	K ₂ CO ₃	60	437	[81]
MWCN/Pd/PdO	BB	H ₂ O	<i>i</i> -Pr ₂ NH	100	250	[92]
Fe ₃ O ₄ /Triazol-aU	BB	EtOH:H ₂ O	K ₂ CO ₃	70	2920	[93]

BB: Bromobenceno, 4-BN: 4-bromonitrobenceno, 4-BA: 4-bromoanisol. † Esta investigación.

5 Nanopartículas de paladio soportadas sobre magnetita modificada con dpa

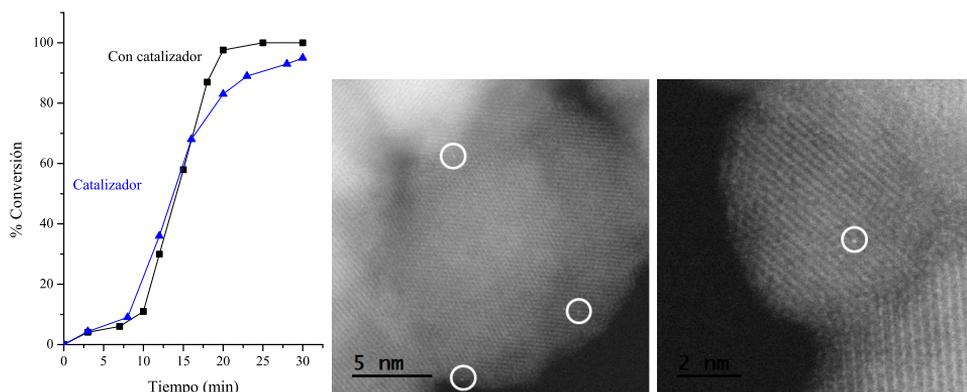


Figura 5.11: Conversión a 1,1'-bifenil en el acoplamiento de Suzuki-Miyaura sin eliminar el catalizador (■) y luego de retirarlo (▲) (izquierda). Imagen HAADF-STEM del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$ luego de tres ciclos catalíticos. Los círculos señalan átomos individuales.

activación, se realizó la prueba de *leaching* eliminando el catalizador con un magneto luego de 10 min de reacción (*hot experiment*). Así, la conversión continuó aumentando y al cabo de 30 min fue del 95 % (figura 5.11). Además, se determinó que existe una pérdida del 33,0 % de Pd en el catalizador sólido residual. Las imágenes de HAADF-STEM de la muestra del catalizador residual no evidenciaron agregación de NPs de Pd en la superficie como se ha detectado en otros materiales [94], y solo se observaron algunos átomos individuales (figura 5.11). Estas evidencias apuntan a la naturaleza homogénea de la catálisis en esta reacción.

Tabla 5.9: Reutilización del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$ en la reacción de Suzuki-Miyaura.

Ciclo	TOF (h^{-1})
1	110000
2	19200
3	4800

Bromobenceno (3 mmol), ácido fenilborónico (3,6 mmol), K_3PO_4 (9 mmol), 60 mL solvente, y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$ (3×10^{-4} mmol).

5.4 Actividad catalítica en el acoplamiento de Suzuki-Miyaura

Como se dijo anteriormente, la mayor actividad del $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$ se asoció a la presencia de pequeñas nanopartículas y clústeres subnanométricos. Estos agregados de Pd podrían migrar a la solución vía *leaching* o *etching* convirtiéndose en las especies verdaderamente activas. Sin embargo, los análisis realizados de ninguna manera permitieron descartar la posibilidad de que la reacción también ocurra en la superficie de las NPs.

5.4.3. Acoplamiento de Suzuki-Miyaura en agua y bajo aire

En química ambiental se recomienda no usar solventes, pero cuando es necesario éste debe ser preferiblemente agua pura. Por lo tanto, se estudió la eficiencia catalítica de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dba}@Pd_{0,5}$ en la reacción de Suzuki, cuando se emplea agua pura bajo aire. Este catalizador no solo puede dispersarse en agua fácilmente sino que demostró ser más activo cuando el agua se satura con aire (3150 h^{-1}) que cuando se hace bajo nitrógeno (1470 h^{-1}), en las condiciones mencionadas en el pie de la tabla 5.10. El acoplamiento también se realizó a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ y a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y como se esperaba la actividad fue mayor a la temperatura de ebullición del agua (tabla 5.10).

Tabla 5.10: Actividad en la reacción de Suzuki-Miyaura en agua y bajo aire.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	TOF (h^{-1})
65	3150
100	14950

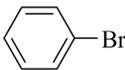
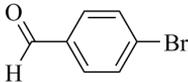
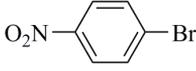
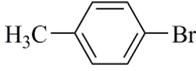
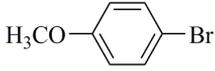
Bromobenceno (3 mmol), ácido fenilborónico (3,6 mmol), K_3PO_4 (9 mmol), 60 mL Agua, y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$ (3×10^{-4} mmol Pd). Bajo aire.

Dado que la eficiencia de la reacción de Suzuki-Miyaura en agua pura puede verse afectada por reacciones colaterales, principalmente, homoacoplamiento de los ácidos borónicos, se ensayó la actividad catalítica a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ con los sustratos mostrados en la tabla 5.11. Los resultados mostraron ser excepcionales en términos de TOF y selectividad llegando hasta 5030 h^{-1} sin detección de productos

5 Nanopartículas de paladio soportadas sobre magnetita modificada con dpa

de homoacoplamiento. Como se puede observar, este catalizador presentó una eficiencia superior en comparación a los catalizadores mostrados en la tabla 5.8 que emplean también agua como solvente. Al mismo tiempo se notaron marcadas diferencias en función del sustrato, debido a la solubilidad de ellos en el agua. Por tal motivo el 4-bromobenzaldehído (entrada 3) fue el sustrato con el que se obtuvo la actividad más alta, mientras que, la notable insolubilidad del 4-bromonitrobenzaldehído fue limitante en la formación del producto esperado.

Tabla 5.11: Actividad en agua en la reacción de Suzuki-Miyaura con diferentes bromuros de arilo.

Entrada	Bromuro	TOF (h^{-1})
1		3150
2		5030
3		0
4		1479
5		475

Bromoareno (3 mmol), ácido fenilborónico (3,6 mmol), K_3PO_4 (9 mmol), 60 mL de Agua, y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$ (3×10^{-4} mmol Pd). Bajo aire.

La capacidad del $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dba}@Pd_{0,5}$ para ser reutilizado también se ensayó en tres reacciones consecutivas con 4-bromobenzaldehído (tabla 5.12). De igual manera que cuando se usó la mezcla agua:etanol como solvente, se evidenció una reducción significativa de la actividad en los ciclos sucesivos, con pérdida del 28 % Pd, lo cual sugirió *leaching* de Pd, confirmado en un *hot experiment*. Por estas razones se cree que esta reacción ocurre por vía homogénea, una vez el Pd depositado se desadsorbe de las NPs de magnetita.

Tabla 5.12: Actividad catalítica por cada ciclo de reacción con el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$.

Ciclo	TOF (h^{-1})
1	5030
2	531
3	106

4-Bromobenzaldehído (3 mmol), ácido fenilborónico (3,6 mmol), K_3PO_4 (9 mmol), y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$ (3×10^{-4} mmol Pd), EtOH:H₂O.

5.5. Reducción catalítica de 4-nitrofenol

La reacción de reducción catalítica de 4-nitrofenol (4-NP) puede seguirse por espectroscopia de UV/Vis. La conversión de este sustrato en 4-aminofenol (4-AP) se registra mediante disminución en la intensidad de la absorbancia a $\lambda_{max} = 400$ nm. A partir del análisis gráfico de la concentración de 4-NP dependiente del tiempo, se calcula el parámetro cinético k' , como se explicó en la sección 4.6. En la figura 5.12 se muestran los valores k' obtenidos en tres ciclos consecutivos de reacción para los catalizadores preparados. El $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{1,0}$ registró el valor k' más bajo ($16300 \text{ s}^{-1}\text{g}^{-1}$). El híbrido sin dpa presentó una actividad significativa, al igual que $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{PdCl}_2)_n$, pero muy por debajo a la del nanocompuesto basado en átomos individuales ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,1}$) que presentó el k' más elevado, hasta $107333 \text{ s}^{-1}\text{g}^{-1}$, valor solamente comparable con $152153 \text{ s}^{-1}\text{g}^{-1}$ obtenido con un híbrido de nanopartículas de paladio soportado en grafeno-magnetita-polipirrol [95]. De acuerdo a estos resultados y a el estudio de las imágenes de microscopia (sección 5.3) se puede concluir que la actividad disminuye cuando aumenta el tamaño de la partícula depositada. Hay que destacar que este es el primer estudio basado en la capacidad catalítica de un catalizador con átomos individuales de paladio soportados sobre magnetita en el proceso de reducción de nitrobeneno en agua, si bien el comportamiento de SACs de platino sobre óxido de hierro [96] y de Pd sobre nitruro de carbono [80] en hidrogenación de nitroarenos han sido recientemente publicados. En la tabla 5.13 se muestran algunos ejemplos seleccionados de la bibliografía.

5 Nanopartículas de paladio soportadas sobre magnetita modificada con dpa

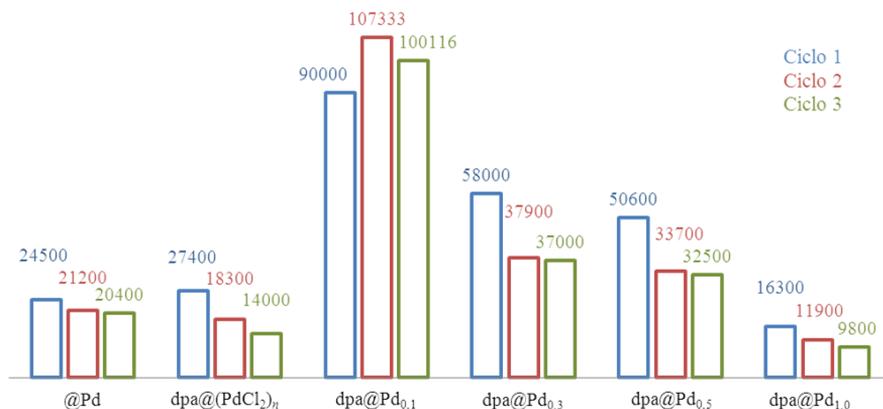


Figura 5.12: Actividad catalítica (k' , en $s^{-1}g^{-1}$) de diferentes híbridos en la conversión de 4-NP a 4-AP.

Tabla 5.13: Constantes k' para algunos catalizadores de Pd.

Catalizador	k (s^{-1})	k' ($s^{-1}g^{-1}$)	Ref.
Fe ₃ O ₄ dpa@Pd _{0,1}	$3,6 \times 10^{-3}$	107333	†
[Fe ₃ O ₄ Sdp@Pd] _{ox}	$4,4 \times 10^{-2}$	6100	†
rGO/Pd-Fe ₃ O ₄ /PPy	$3,2 \times 10^{-3}$	152153	[95]
MOF	$1,2 \times 10^{-2}$	7827	[97]
PdNPs/Fe ₃ O ₄ /dopamina-fosfina	$2,0 \times 10^{-2}$	2349	[34]
PdNPs/Fe ₃ O ₄ -Ag core shell	$3,3 \times 10^{-2}$	1736	[98]
PdNPs/Polypirrol capsule	$8,9 \times 10^{-3}$	1415	[99]
PdNPs/Nano-sílica fibrosa	$8,0 \times 10^{-3}$	1026	[76]
PdNPs/Sílica mesoporosa	$1,2 \times 10^{-2}$	750	[100]
Pd-AuNPs/graphene	$6,5 \times 10^{-3}$	130	[101]

† Este trabajo

La capacidad del Fe₃O₄dpa@Pd_{0,1} para ser reutilizado se estudió en 6 ciclos catalíticos consecutivos con excelentes resultados. Por cada nuevo ciclo catalítico se añadió sustrato nuevo a la mezcla de reacción, manteniendo el sistema en agitación constante y atmósfera de aire por 10 minutos. Los resultados se presentan en la tabla 5.14. La actividad en función de k' presentó ligeras va-

Tabla 5.14: Constantes de reacción por cada ciclo de reacción de reducción de 4-NP con Fe₃O₄dpa@Pd_{0,1}.

Ciclo	k (s ⁻¹)	k' (s ⁻¹ g ⁻¹)
1	$2,7 \times 10^{-3}$	90000
2	$3,2 \times 10^{-3}$	107333
3	$2,9 \times 10^{-3}$	100116
4	$3,0 \times 10^{-3}$	101278
5	$2,8 \times 10^{-3}$	94500
6	$2,6 \times 10^{-3}$	88111

riaciones en los primeros 5 ciclos y luego se produjo una caída pequeña hasta 88111 s⁻¹g⁻¹ de la actividad en el 6° ciclo, así como una pérdida de Pd (6 %) con respecto a la cantidad de paladio original. En la prueba de *leaching*, el catalizador se eliminó finalizado el tercer ciclo de reacción, se agregó 4-NP fresco y la cantidad correspondiente de NaBH₄. Seguidamente, se midió la absorbancia a 400 nm a lo largo de 10 min, periodo en el cual no se observaron cambios en la intensidad de la señal. El escaso *leaching* y la inactividad tras eliminar el catalizador del medio de reacción demostraron que el mecanismo catalítico heterogéneo en la reducción de 4-NP prevalece.

En resumen, debido a que la reacción de reducción 4-NP involucra un proceso de transferencia electrónica, las evidencias señalan que este proceso es más rápido conforme el agregado de NPs disminuye, llegando a obtener el mejor resultado con átomos individuales e involucra un mecanismo heterogéneo.

5.6. Hidrogenación de estireno

Por último, los híbridos sintetizados se ensayaron en la hidrogenación catalítica de estireno, en condiciones suaves: temperatura ambiente y 3 bar de H₂ siguiendo el procedimiento señalado en la sección 4.7. Los resultados se muestran en la tabla 5.15. Como sucedió en la reacción de Suzuki, el híbrido Fe₃O₄dpa@Pd_{0,5} sostuvo el TOF más alto (4880 h⁻¹) en la hidrogenación se-

Tabla 5.15: TOFs en la hidrogenación de estireno.

Catalizador	TOF (h^{-1})
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dba@Pd}_{1,0}$	3630
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dba@Pd}_{0,5}$	4880
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dba@Pd}_{0,3}$	4690
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dba@Pd}_{0,1}$	Inactivo
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Pd}$	404
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa@}(\text{PdCl}_2)_n$	5410

En etanol, 25 °C, 3 bar de hidrógeno.

lectiva del doble enlace. En contraste, el híbrido constituido por átomos individuales ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa@Pd}_{0,1}$) fue totalmente inactivo. Este experimento reproduce los resultados obtenidos anteriormente en este grupo en donde se observó que los SACs de Pd son absolutamente inactivos en el proceso de hidrogenación de estireno.

De otro lado, el catalizador con Pd(II) fue el que mostró el TOF más alto, alcanzando hasta 5410 h^{-1} . En la tabla 5.16 están listados algunos catalizadores seleccionados de la literatura para la hidrogenación de estireno incluyendo las condiciones y los TOFs. Se puede observar que el catalizador con 0,5% Pd depositado y Pd(II) están entre los más activos.

Tabla 5.16: Actividad catalítica de algunos híbridos seleccionados en la reacción de hidrogenación de estireno.

Catalizador	Solvente	Temperatura	TOF	Ref
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dba@Pd}_{0,5}$	EtOH	25	4880	†
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa@}(\text{PdCl}_2)_n$	EtOH	25	5410	†
$[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$	EtOH	25	3100	†
Polivinilpiridina/ PdCl_2	EtOH	25	6944	[71]
PdNPs/Polietilenglicol	EtOH	25	660	[102]
Poliestireno/Complejo Pd	DMF	25	766	[103]
PdNPs/Estearato/Oleilamina	Ciclohexano	50	7704	[104]
MOF/Pd	Ninguno	35	703	[105]

† Este trabajo.

Tabla 5.17: Actividad catalítica en tres ciclos de reutilización con $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$ en la hidrogenación de estireno.

Ciclo	TOF (h^{-1})
1	4880
2	4793
3	4760

En etanol, 25 °C, 3 bar de hidrógeno.

En la reutilización del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$ se mostró una pérdida de actividad muy pequeña en tres ciclos consecutivos (tabla 5.17) y una disminución de tan solo 3 % en el contenido de Pd en relación al catalizador inicial. Estos resultados respaldan un mecanismo heterogéneo para este proceso catalítico.

5.7. Conclusiones

Se han sintetizado catalizadores basados en clústeres y átomos individuales empleando el ligando bifuncional dpa. La modulación del tamaño se ha conseguido por medio del anclaje del dpa y mediante el control de la concentración de Pd en la etapa de inmovilización superficial.

La mayor actividad catalítica en las reacciones de Suzuki-Miyaura y de hidrogenación se ha conseguido con los catalizadores que poseen clústeres y nanopartículas de paladio mientras que el catalizador con átomos individuales fue completamente inactivo en la hidrogenación de estireno. Sin embargo, éste último mostró la actividad catalítica más elevada en la reducción de 4-nitrofenol.

Se comprobó que los híbridos derivados del dpa son muy activos en las reacciones antes mencionadas cuando se emplea etanol, etanol acuoso e incluso en agua pura, y en condiciones suaves de reacción. Esto sería un importante aporte en el desarrollo de catalizadores ambientalmente benignos con excelente economía atómica.

6 Híbridos de MNPs con fragmentos organometálicos

En la bibliografía se describen algunos ejemplos de catalizadores híbridos basados en iones metálicos cuyos resultados catalíticos superan a los obtenidos una vez realizada la reducción/depósito de los iones [106, 107]. Con el objeto de determinar si este comportamiento se repite en los sistemas catalíticos propuestos en esta Memoria, en este apartado se describe la actividad de algunos catalizadores de paladio funcionalizados con Sdp o dpa en donde los iones metálicos están directamente coordinados a la fosfina y no soportados en la superficie de la magnetita. Adicionalmente, se incluyen en este capítulo los estudios catalíticos de sistemas híbridos con los metales Ru y Pt.

6.1. Introducción

Los complejos metálicos pueden ser inmovilizados indirectamente en la periferia de las nanopartículas de magnetita (MNPs) modificadas con un *linker* provisto de un grupo terminal coordinante Y (aminas, fosfinas, etc.). La *modificación indirecta* implica la inmovilización de un *linker* bifuncional para luego ser funcionalizadas con un fragmento organometálico (figura 6.1).

Las fosfinas monodentadas Sdp y dpa, debido a su doble función química, son interesantes por su versatilidad química. Como propiamente se ha dicho en capítulos anteriores, pueden coordinarse a un centro metálico a través de la fosfina, mientras que se encuentran ancladas a la superficie de la nanomagnetita mediante el grupo sulfhidrilo o carboxilo. Dada las posibilidades que brinda la doble función, se sintetizaron complejos metálicos que serían inmovilizados

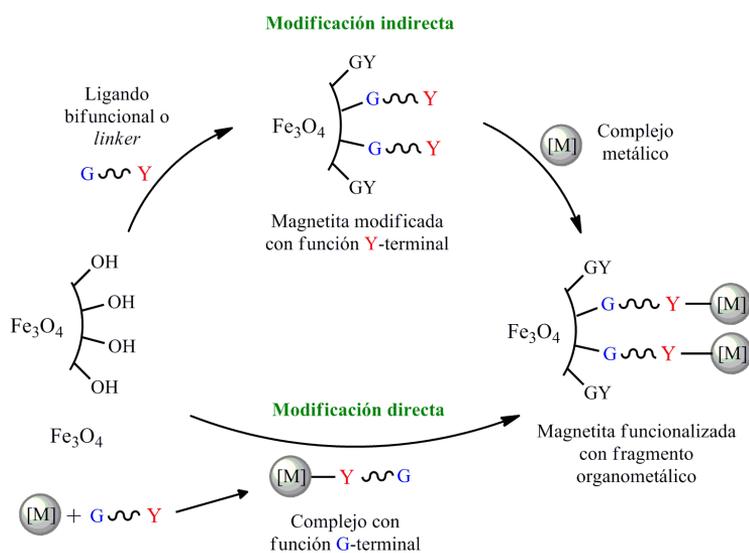


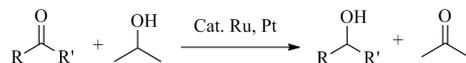
Figura 6.1: Vías de inmovilización de complejos organometálicos sobre magnetita.

sobre las NPs de magnetita (vía *directa*) para luego estudiar su comportamiento catalítico, en las reacciones investigadas previamente y en la reacción de transferencia de hidrógeno.

6.1.1. Transferencia catalítica de hidrógeno

La transferencia catalítica de hidrógeno (CHT), predominantemente en enlaces C=O, se ha desarrollado en las dos últimas décadas como un protocolo de síntesis que en varias situaciones reemplaza a las hidrogenaciones clásicas, con el fin de evitar la complejidad del proceso así como el uso de hidrógeno gaseoso. La reacción de transferencia de hidrógeno del esquema 6.1 comprende la conversión de grupos carbonilo en hidroxilo mediante el uso de un catalizador organometálico de rutenio, rodio o platino, como los más frecuentes.

El desempeño de los catalizadores usados en CHT han sido mejorados dramáticamente desde el informe original en 1964, por Henbest [108]. En la actualidad, los complejos de rutenio (II) NNN, presentados por Yu et al., transforman ce-



Esquema 6.1: Transferencia de hidrógeno catalizada.

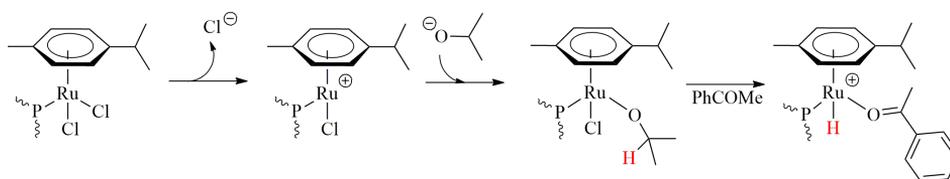
tonas en alcohol usando 2-propanol como donador de hidrógeno, con TOF de hasta 720000 h^{-1} y conversiones superiores al 99 %.

Un hito en el desarrollo de catalizadores contemporáneos ha sido la contribución de Noyori, Ikariya et al. [109, 110], quienes introdujeron los ligandos diamino TsDPEN que cuando se combinan con precursores de Ru(II)-areno, generan el catalizador *in situ* a temperatura ambiente. Noyori y su equipo también ofrecieron el arquetipo del mecanismo de CHT con dos nuevos paradigmas en la catálisis homogénea: (i) El concepto de mecanismo de «esfera externa» en donde los sustratos no coordinan directamente al centro metálico sino que actúan en respuesta a las interacciones con los ligandos solamente [111] y (ii) la idea de la «catálisis bifuncional Metal-Ligando» en donde uno de los ligandos (como una amina primaria o secundaria) actúa como sitio básico que interactúa con la molécula donadora de hidrógeno vía enlace de hidrógeno lo que facilita la transferencia de hidrógeno entre el donador y aceptor [112]. El concepto de catálisis bifuncional Metal-Ligando también fue desarrollado por Handgraaf [113] y por Baratta [114] como mecanismo alternativo al de esfera interna en donde un complejo metal alcóxido es el intermediario clave.

Los complejos de rutenio de tipo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})\text{Cl}_2(\text{PR}_3)]$ con fósforo monodentado (del tipo que se usan en esta tesis) han sido ensayos por Grabulosa et al. [115] en la CHT y proponen un mecanismo de esfera interna en la transferencia de hidrógeno vía intermediario metal-hidruro-sustrato. Al respecto, la acción catalítica supone la activación del catalizador por la formación de un complejo metal-hidruro (esquema 6.2).

Luego, el complejo Ru-Hidruro entra al ciclo catalítico que inicia con la inserción migratoria de acetofenona al enlace Ru-H de A (figura 6.2). A continuación, la inserción de un anión isopropóxido generaría un complejo neutro *bis*(alcóxido)

6 Híbridos de MNPs con fragmentos organometálicos



Esquema 6.2: Formación del catalizador activo en CHT.

B el cual sufriría la descoordinación del producto desprotonado y la eliminación β -hidruro para generar C. El intercambio de acetona por la acetofenona entrante regeneraría a A.

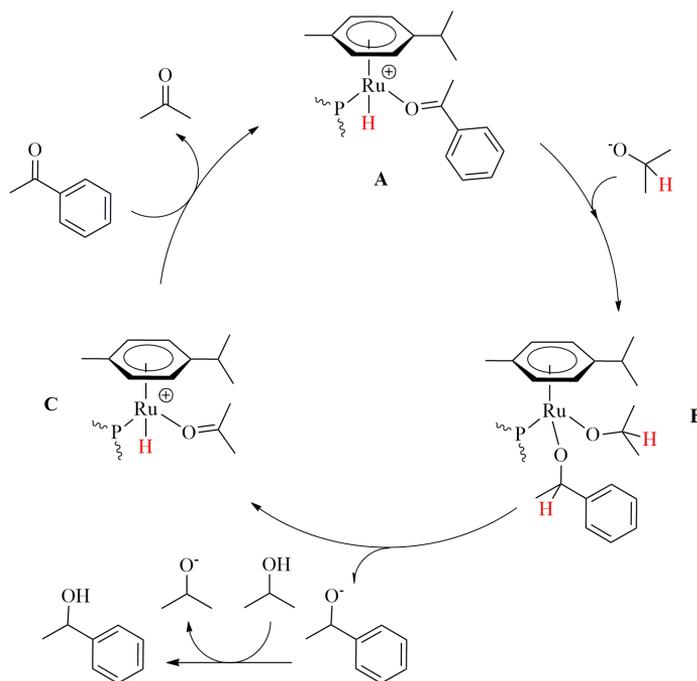


Figura 6.2: Mecanismo de CHT de acetofenona.

Existen numerosas evidencias que respaldan estos mecanismos [116], sin embargo, aún permanecen algunos aspectos sin esclarecer: (i) los complejos de Ru(II) no son estables bajo las condiciones de reacción y pierden rápidamente su acti-

vidad. (ii) A través del proceso CHT el color de la mezcla reaccionante cambia con el tiempo indicando una continua alteración en el estado del catalizador (los sustratos y productos son obviamente incoloros). En otras palabras, estos sistemas catalíticos no operan en estado estacionario como se esperaría bajo los mecanismos mencionados. (iii) La preparación de intermediarios catalíticos putativos (para comprobar la existencia de hidruros metálicos como A en la figura 6.2), no se lleva a cabo bajo auténticas condiciones de CHT.

Con relación a lo anterior, varios investigadores manifiestan que la verdadera entidad catalítica son nanoclústeres de Ru cuya formación es promovida por la presencia de los ligandos involucrados en la reacción. Recientemente, Toubiana y su grupo [116], basándose en sus experimentos concluyeron que el verdadero catalizador de la CHT con complejos Ru(II)-areno, en condiciones básicas y con isopropanol como donador de hidrógeno, son nanoclústeres de Ru formados *in situ* vía reducción en la mezcla de la reacción. Al parecer, los ligandos son responsables de la reducción controlada y modulan las características de las partículas metálicas catalizadoras. También advirtieron que la desactivación y el corto tiempo de vida del catalizador (máximo 15 horas) no se debe a la agregación del Ru sino a la aparente formación de nanopartículas modificadas cuando todos los reactivos de la reacción están presentes.

6.2. Objetivos

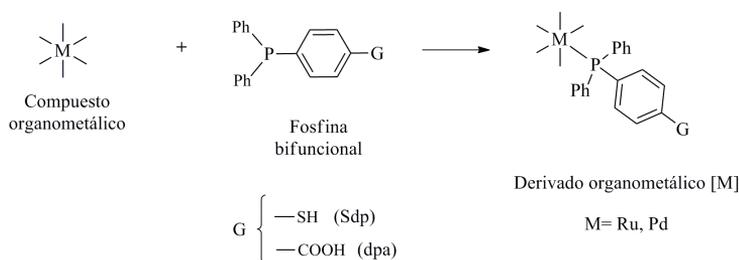
En el estudio de catalizadores de nanopartículas de magnetita con fragmentos organometálicos derivados del Sdp y dpa se plantearon los siguientes objetivos:

- Inmovilizar complejos de Ru y Pd sobre nanopartículas de magnetita.
- Sintetizar nanohíbridos de MNP-Ru y de MNP-Pt con asistencia de los ligandos Sdp y dpa.
- Evaluar la actividad catalítica de los nuevos híbridos.

Resultados

6.3. Inmovilización de fragmentos organometálicos

A partir de las fosfinas bifuncionales Sdp y dpa se planteó la síntesis de algunos derivados organometálicos con Ru y Pd del tipo que se indica en el esquema 6.3. Estos complejos se caracterizarían por poseer una función G, ya sea -SH o -COOH.



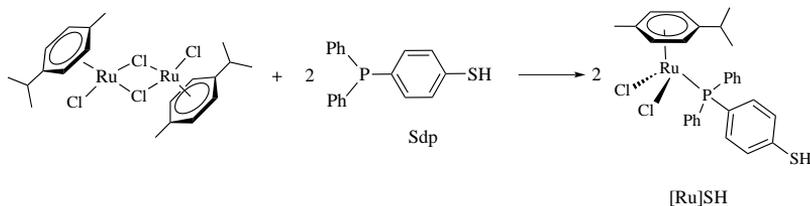
Esquema 6.3: Esquema general de síntesis de complejos [M] con ligandos Sdp y dpa.

6.3.1. Derivados organometálicos del Sdp

Una manera sencilla de preparar compuestos de coordinación como los del esquema 6.3 consiste en hacer reaccionar el ligando **Sdp** con $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$. Este compuesto dimérico reacciona fácilmente con ligandos fosfina u otras bases de Lewis para dar lugar a compuestos neutros de tipo $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2\text{PR}_3]$. Estos complejos de Ru(II) poseen una estructura denominada «taburete de piano con tres patas» en la que el centro metálico presenta geometría pseudo-tetraédrica [117].

Para obtener el respectivo complejo de Ru(II) y Sdp, el $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$ se disolvió en diclorometano y se mezcló con una cantidad estequiométrica de Sdp a temperatura ambiente (esquema 6.4). Al cabo de media hora se obtuvo el nuevo compuesto de coordinación **Sdp[Ru]**.

6.3 Inmovilización de fragmentos organometálicos



Esquema 6.4: Síntesis de complejo de fosfino-tiol y rutenio(II).

El nuevo complejo obtenido con rendimiento cuantitativo, de color rojizo, se caracterizó por RMN. En el RMN ^1H , además de las señales esperadas para los protones aromáticos (región δ 7,17-7,82 ppm), se detectó la presencia del tiol por la señal a δ 3,51 ppm como se indica en la figura 6.3. En la misma figura, también se presenta el RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, y se resaltan las señales del sistema *p*-cimeno. Como se esperaba, este nuevo complejo muestra una señal única a 24,0 ppm en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

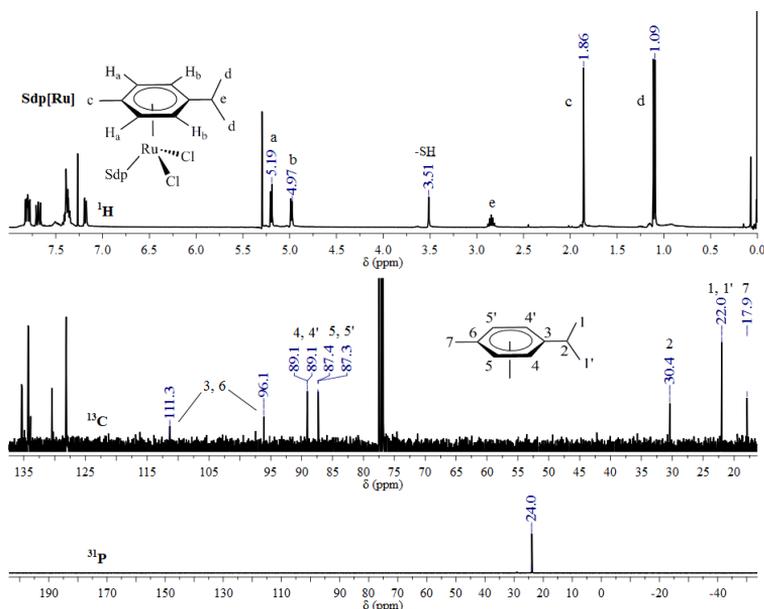
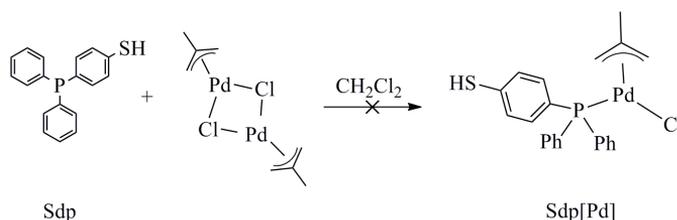


Figura 6.3: Espectros de RMN del Sdp[Ru] en CDCl_3 . Solo se indican las señales del *p*-cimeno.

6 Híbridos de MNPs con fragmentos organometálicos

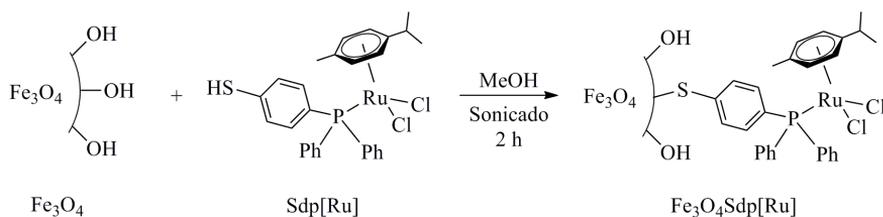
Siguiendo una línea de síntesis similar a la preparación de Sdp[Ru] se procedió a la preparación de un complejo de Pd. Cuando se mezcló Sdp y un complejo dimérico de Pd(II) en diclorometano, no se consiguió el producto esperado, representado como **Sdp[Pd]** (esquema 6.5). En su lugar se obtuvo una sustancia de color amarillo claro, aparentemente de carácter polimérico por su insolubilidad en cualquier solvente.



Esquema 6.5: Complejo de Sdp con Pd.

6.3.2. Funcionalización de magnetita con fragmentos organometálicos

El nanohíbrido $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}[\text{Ru}]$ fue fácilmente preparado siguiendo el procedimiento típico, a través de la sonicación de una mezcla de Sdp[Ru] con Fe_3O_4 , como se muestra en el esquema 6.6. Este nuevo nanocompuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}[\text{Ru}]$, contenía 108 nmol/mg de Ru (1,1%), según el análisis de ICPoes.



Esquema 6.6: Modificación directa de con un complejo de Ru(II).

La comparación de los espectros FT-IR demostraron el anclaje del complejo

6.3 Inmovilización de fragmentos organometálicos

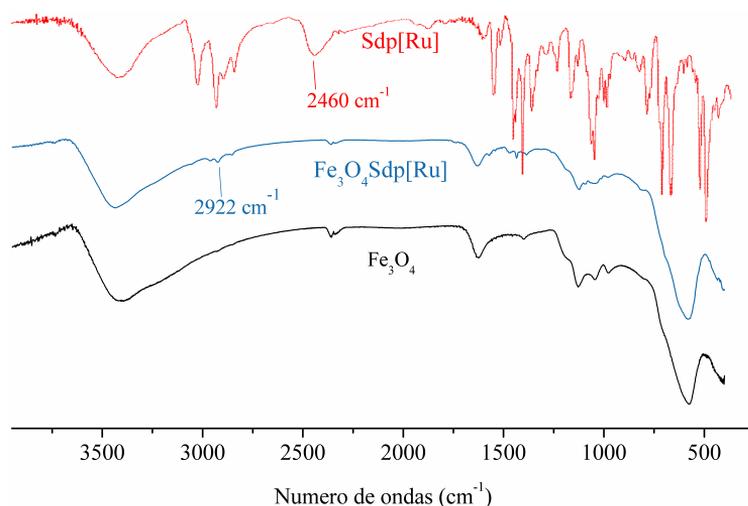


Figura 6.4: Espectros FT-IR de nanomagnetita modificadas con complejo de Ru(II).

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}[\text{Ru}]$, por la ausencia de la señal debida a la vibración S-H (2460 cm^{-1}) y por la aparición de señales debidas a la vibración de tensión del enlace $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ 2922 cm^{-1} (figura 6.4).

El perfil obtenido por TGA, reveló la desorción de la fracción orgánica entre $250\text{ }^\circ\text{C}$ y $550\text{ }^\circ\text{C}$ (figura 6.5). Se observó una pérdida adicional entre $650\text{ }^\circ\text{C}$ y $900\text{ }^\circ\text{C}$, que, como se dijo antes (sección 3.5), es debida a la descomposición del azufre orgánico.

Puesto que no pudo ser sintetizado un complejo de Pd que incluya la función SH, se procedió a la funcionalización a partir del híbrido $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$, es decir, por la vía indirecta (figura 6.1). El complejo $[\text{PdCl}(\text{2-metilalilo})]_2$ se disolvió en MeOH y se mezcló con una suspensión de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$ en el mismo solvente y se agitó por dos horas (esquema 6.7).

El contenido de Pd en las nuevas NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}[\text{Pd}]$ fue del 0,10 % que corresponde a aproximadamente $9,4\text{ nmol Pd / mg}$ de NPs. El TGA mostró una pérdida total de masa de 5,37 % y una parcial, asociada a la descomposición de la fracción orgánica entre $300\text{ }^\circ\text{C}$ y $550\text{ }^\circ\text{C}$, como se observa en las gráficas de

6 Híbridos de MNPs con fragmentos organometálicos

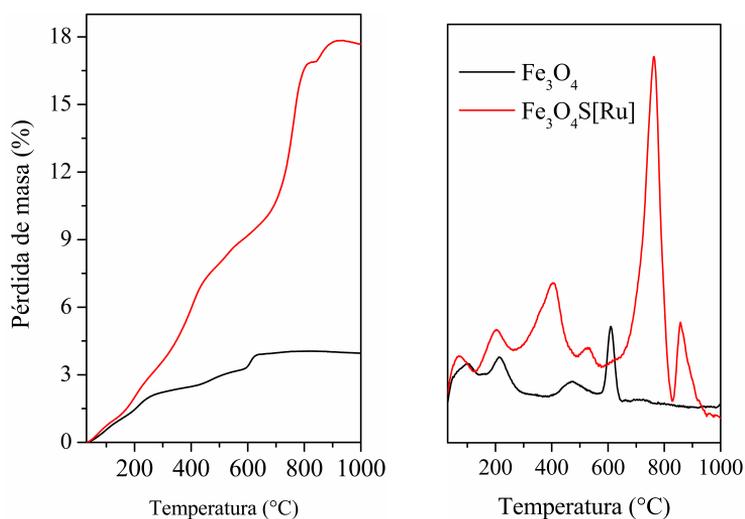
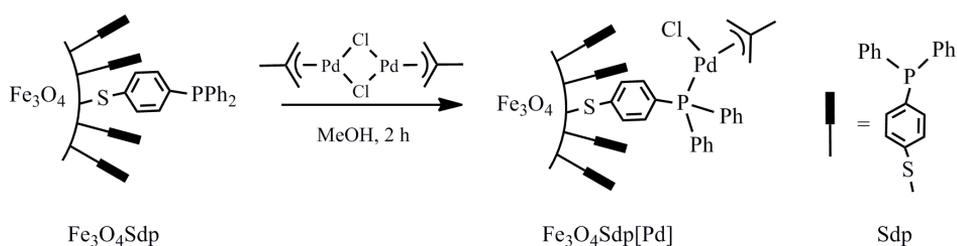


Figura 6.5: TGA (izquierda) y DTGA (derecha) del híbrido Fe₃O₄[SdpRu].



Esquema 6.7: Síntesis del híbrido Fe₃O₄Sdp[Pd].

la figura 6.6, en donde también se sobreponen el perfil de la magnetita pura y el híbrido Fe₃O₄Sdp. Adicionalmente, para mejor visualización de los cambios en la masa, se presenta el DTGA en esta misma figura.

La tabla 6.1 resume las características de los nanocompuestos obtenidos, la vía de síntesis y la composición de los nanocompuestos.

6.3 Inmovilización de fragmentos organometálicos

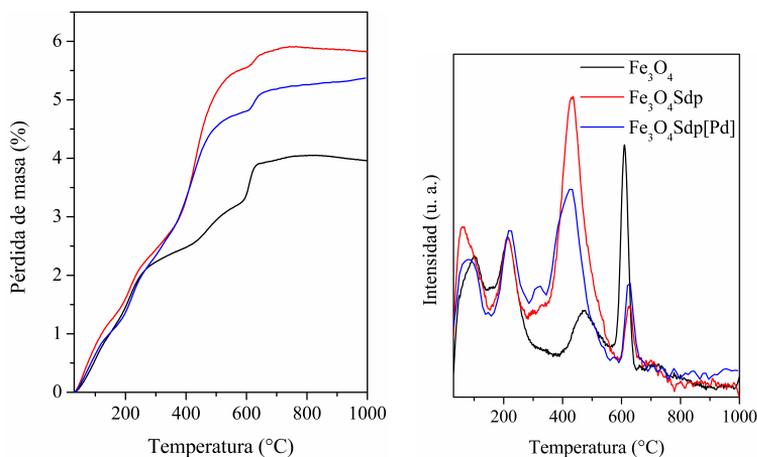


Figura 6.6: TGA y DTGA de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@[Pd]}$.

Tabla 6.1: Nanohíbridos de magnetita-Sdp Ru y Pd

Nanohíbrido	Vía de síntesis	% metal (nmol/mg NPs)	%C / %S
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp[Ru]}$	Directa	1,1 (108,0)	5,3 / 0,6
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp[Pd]}$	Indirecta	0,10 (9,4)	4,5 / 0,7

6.3.3. Derivados organometálicos del dpa y su inmovilización sobre magnetita

Los complejos dpa[Pd] y dpa[Ru] (figura 6.7) se prepararon de manera sencilla como sólidos estables al aire siguiendo un procedimiento análogo a la obtención de Sdp[Ru] (sección 6.3.1). Los precursores para cada caso, también fueron complejos dinucleares $[\text{PdCl}(2\text{-metilalilo})]_2$, y $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$. La caracterización de los complejos obtenidos se verificó mediante los espectros de RMN y de FT-IR. Posteriormente, se sintetizaron los respectivos híbridos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa[Pd]}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa[Ru]}$ bajo el mismo protocolo de síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp[Ru]}$ (sección 6.3.2). La incorporación de los fragmentos organometálicos se evaluó con las técnicas habituales, ICPOes, TGA y OEA. La composición de estos nanocompuestos se presentan en la tabla 6.2.

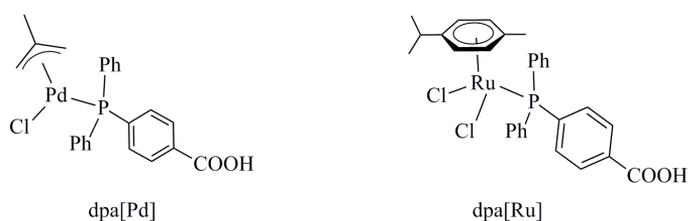


Figura 6.7: Complejos derivados de dpa.

Tabla 6.2: Nanohíbridos de magnetita-dpa.

Nanohíbrido	% metal (nmol/mg)	% L (nmol/mg)
Fe ₃ O ₄ dpa[Pd]	0,71 (64)	3,3 (65)
Fe ₃ O ₄ dpa[Ru]	0,38 (38)	4,2 (82)

6.4. Transferencia catalítica de hidrógeno (CHT)

La actividad catalítica de los complejos de Ru(II) y sus correspondientes híbridos con magnetita se analizó en la reacción de transferencia de hidrógeno, en la cual se usó acetofenona como sustrato e isopropanol como solvente. Las condiciones experimentales, temperatura y tiempo de activación para la CHT se establecieron utilizando los compuestos Sdp[Ru] y dpa[Ru] como modelos. Típicamente, la CHT con complejos de Ru(II) requiere de un tiempo de activación para la formación de la especie activa. En los estudios de Grabulosa *et al.* [115], con complejos de monofosfinas triarílicas, la activación se llevó a cabo mezclando la base (*t*-BuOK) con el complejo disuelto en isopropanol y calentado a 82 °C por 15 min antes de adicionar el sustrato (acetofenona). Mientras que en un estudio realizado anteriormente en nuestro grupo [117], usando complejos similares, se fijó el tiempo de activación en 30 min a temperatura ambiente. Teniendo en cuenta lo anterior, se empleó una mezcla catalizador/base/sustrato de 1/6/1000 y diferentes modos de pretratamiento: activación durante 15 min a 82 °C, activación de 30 min a temperatura ambiente y otro sin periodo de

6.4 Transferencia catalítica de hidrógeno (CHT)

activación. La tabla 6.3 presenta los TOF obtenidos en esas circunstancias.

Tabla 6.3: Actividad de diferentes catalizadores de rutenio.

Catalizador	TOF (h^{-1})		
	82 °C, 15 min	T _{amb} , 30 min	Sin activación
Sdp[Ru]	59,3	140	66,0
dpa[Ru]	0	11,6	20,4

Relación catalizador/base/acetofenona 1/6/1000.

De acuerdo a estos resultados, el catalizador Sdp[Ru] fue el más activo cuando la activación del complejo se hizo a temperatura ambiente por 30 min, mientras que dpa[Ru] lo fue cuando no hay pretratamiento.

Los híbridos de nanomagnetita con los complejos inmovilizados de Sdp[Ru] y dpa[Ru] también se probaron en estas condiciones y los resultados se muestran en la tabla 6.4.

Tabla 6.4: Actividad de catalizadores de Ru(II) inmovilizados.

Catalizador	TOF (h^{-1})		
	82 °C, 15 min	T _{amb} , 30 min	Sin activación
Fe ₃ O ₄ Sdp[Ru]	55,2	53,0	58,7
Fe ₃ O ₄ dpa[Ru]	30,0	233	6,8

Relación catalizador/base/acetofenona 1/6/1000.

El Fe₃O₄Sdp[Ru] no mostró una dependencia sustancial con respecto al pretratamiento de activación. El Fe₃O₄dpa[Ru] registró la mayor actividad cuando hay un periodo de activación de 30 min a temperatura ambiente; y esta actividad (233 h^{-1}), a su vez, fue mucho mayor a la del complejo molecular libre (11,6 h^{-1}). Esto sugiere que el desempeño catalítico del complejo con -COOH mejora con la inmovilización. Por el contrario, el complejo Sdp[Ru] con SH-terminal libre mostró una actividad de 140 h^{-1} mayor a la que presenta cuando se ha

6 Híbridos de MNPs con fragmentos organometálicos

inmovilizado ($53,0 \text{ h}^{-1}$). Comparativamente, estos catalizadores son menos activos que su homólogo monofuncional de referencia (figura 6.8) con el cual se consiguió un TOF de 1117 h^{-1} .

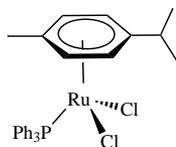


Figura 6.8: Catalizador de Ru(II) con fósforo monodentado.

También, en todos los casos, se observó a simple vista la degradación del catalizador por el oscurecimiento de la mezcla de reacción como se aprecia en las imágenes de la figura 6.9; esta circunstancia impidió la reutilización de estos catalizadores.

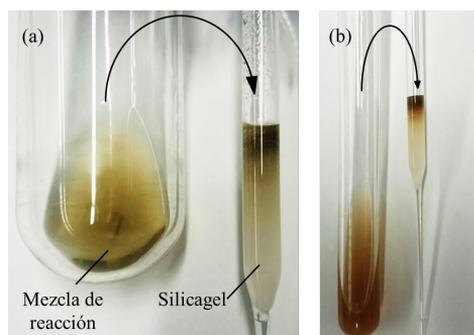


Figura 6.9: Aspecto de la mezcla de reacción al terminar la CHT. (a) Reacción con $\text{dpa}[\text{Ru}]$. (b) Reacción con $\text{Sdp}[\text{Ru}]$.

6.5. Acoplamiento de Suzuki-Miyaura

Los híbridos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}[\text{Pd}]$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}[\text{Pd}]$ se probaron en la reacción de Suzuki-Miyaura con los resultados que se presentan en la tabla 6.5. Entre los dos catalizadores, el más activo fue $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}[\text{Pd}]$. No obstante, los resultados que se obtuvieron con los catalizadores de Pd depositado que se analizaron en el

Tabla 6.5: Actividad de catalizadores de Pd(II) inmovilizados.

Catalizador	TOF (h ⁻¹) por ciclo		
	1	2	3
Fe ₃ O ₄ Sdp[Pd]	27,6	22,7	14,4
Fe ₃ O ₄ dpa[Pd]	14,1	10,8	9,3

Condiciones: 4-Bromoanisol (3 mmol), ácido fenilborónico (3,6 mmol), K₃PO₄(9 mmol), agua/etanol 1:1, catalizador 5×10⁻³ mmol (en Pd).

capítulo 4 y 5 fueron muy superiores, lo que demuestra la importancia decisiva que tiene el proceso de reducción y depósito del Pd(II).

Los resultados obtenidos en tres ciclos de reacción consecutivos también se muestran en la tabla 6.5. Como se observa, ocurre un descenso paulatino en la actividad catalítica en ambos catalizadores luego del primer ciclo.

6.6. Complejos con ligandos quirales

En este trabajo también se consideró la posibilidad de inmovilizar algunos compuestos estereogénicos de fósforo coordinado a rutenio para luego examinar su actividad catalítica. Con respecto a este tipo de ligandos, existe un número elevado de fosfinas quirales (P*) descritas en la bibliografía y utilizadas en diversas reacciones catalíticas con complejos metálicos. A finales de los años 60s y durante los 70s, a raíz de los trabajos de los grupos liderados por Kwnoles y Horner, se crearon grandes expectativas sobre la síntesis de fosfinas donde el fósforo es el centro estereogénico. Sin embargo, la complejidad de estas sustancias, junto con la aparición de las primeras fosfinas con esqueleto quiral tales como Diop, Chiraphos, Prophos y Binap (figura 6.10), hizo que menguara el interés por las primeras.

No obstante, numerosos grupos de investigación, en los últimos 20 años, han dirigido sus esfuerzos hacia la síntesis de compuestos *P*-estereogénicos enantioméricamente puros. El interés se debe al hecho de que tener el centro estereo-

6 Híbridos de MNPs con fragmentos organometálicos

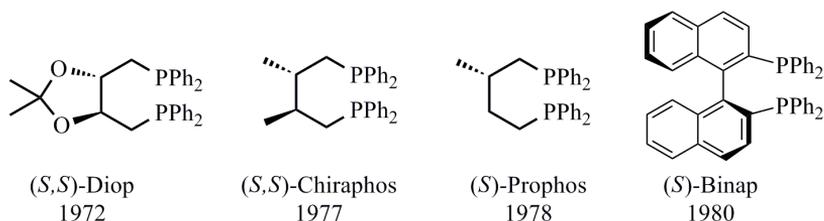


Figura 6.10: Algunas fosfinas con esqueleto quiral.

génico directamente unido a un centro metálico puede tener elevada influencia en términos de enantioselectividad al utilizar estos compuestos como ligandos en catálisis asimétrica.

Existe una gran variedad de estrategias sintéticas para la obtención de compuestos *P*-estereogénicos [118]. Para la síntesis de las fosfinas *P*-estereogénicas utilizadas en este trabajo, era necesaria la obtención de fosfinas quirales bifuncionales de estructura homóloga al Sdp, en las cuales uno de los anillos aromáticos se sustituiría por distintos grupos R como se muestra en la figura 6.11.

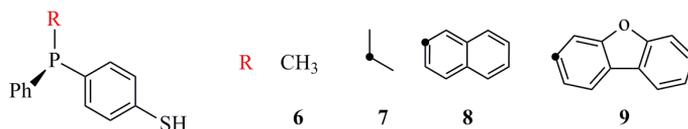
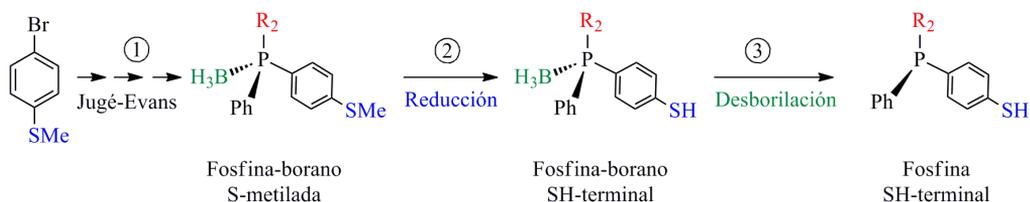


Figura 6.11: Fosfinas *P*-quirales.

Para conseguir las fosfinas de este tipo, se planeó un ruta de síntesis de tres etapas como se resume en el esquema 6.8. La etapa (1), en la preparación de las fosfina-boranos *S*-metiladas según el método de Jugé y Evans a partir del 4-bromotioanisol. El paso (2) consistió en la reducción de *S*-Me a *S*-H de la fosfina correspondiente. Por último, el paso (3) consistiría en la recuperación de la fosfina SH-terminal libre de boro.

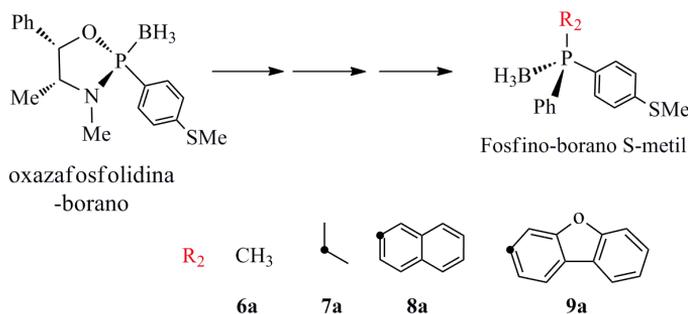
Con relación al paso (1), se siguió el método de Grabulosa [118, 119]. El paso clave consiste en la preparación de la oxazafosfolidina-borano que se muestra en el esquema 6.9. Este compuesto, se usó como precursor en la preparación de los

6.6 Complejos con ligandos quirales



Esquema 6.8: Plan general de síntesis de monofosfinas P-estereogénicas con SH-terminal.

fosfina-boranos S-metílicos (**6-9a**), con la estereoquímica mostrada al final del esquema 6.9. Tales fosfina-boranos fueron suministrados enantioméricamente puros por el laboratorio de Catálisis Homogénea ¹.



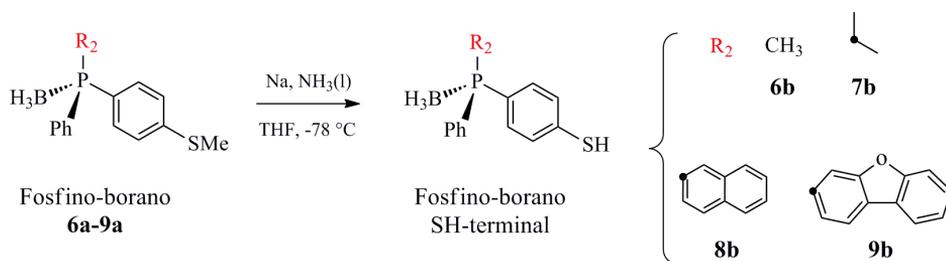
Esquema 6.9: Síntesis de monofosfinas P-estereogénicas.

En la etapa (2), cada uno de estos fosfina-boranos (**6a-9a**), se hicieron reaccionar con sodio en amoníaco líquido para reducir el metilsulfanil al sulfhidrido correspondiente (**6b-9b**) como se muestra en el esquema 6.10.

Esta reacción presentó varios inconvenientes debido a que el medio altamente reductor propició reacciones colaterales con todos los compuestos (**6a-9a**). Como ejemplo de este hecho, el fosfina-borano SH-terminal **6b** preparado a partir de su fosfina-borano **6a**, se obtuvo impuro. Este subproducto, consistiría en

¹http://www.ub.edu/inorgani/ca/recerca_ch.html

6 Híbridos de MNPs con fragmentos organometálicos



Esquema 6.10: Reducción de metilsulfanilos a tioles.

un derivado hidrogenado de **6b**, según las señales a δ 5,5-5,9 ppm (región de los alquenos) en el espectro de ^1H RMN (figura 6.12). Evidencia adicional de la existencia de este subproducto fue la observación de señales a δ 3,56 ppm correspondiente al protón del sulfhidrilo para ese compuesto hidrogenado. La proporción en las señales a 16,8 ppm y 9,5 ppm en el espectro de RMN ^{31}P indicó que un 10 % de este producto (figura 6.12). Aún cuando se modificaron las condiciones de la reacción mediante la adición de sodio en exceso y defecto, se obtuvieron las mismas proporciones de los productos. Un resultado parecido se consiguió en la reducción de **7a**, pero con un porcentaje aún mayor del subproducto hidrogenado (25 %). En ningún de estos dos casos, los productos pudieron aislarse por cromatografía en columna.

Los resultados para la obtención de **8b** y **9b** fueron desalentadores, pues los productos consistieron en una mezcla aún más compleja según lo observado en los espectros de ^1H RMN y ^{31}P y sin evidencia de los productos esperados. Al parecer, el carácter electroatrayente del borano hace que los anillos aromáticos sean más electrofílicos por lo cual aumenta la susceptibilidad del anillo hacia la reacción con los electrones solvatados presentes en el medio $\text{Na}/\text{NH}_3(\text{l})$ y su posterior hidrogenación.

La desprotección del fosfino-borano **6b** para formar la fosfina SH-terminal **6** se hizo mediante su tratamiento con morfolina como se muestra en el esquema 6.11. El producto, que se obtuvo con un rendimiento de solo el 13 %, conservó el 10 % de impureza como lo reveló el análisis de los espectros de RMN (figura

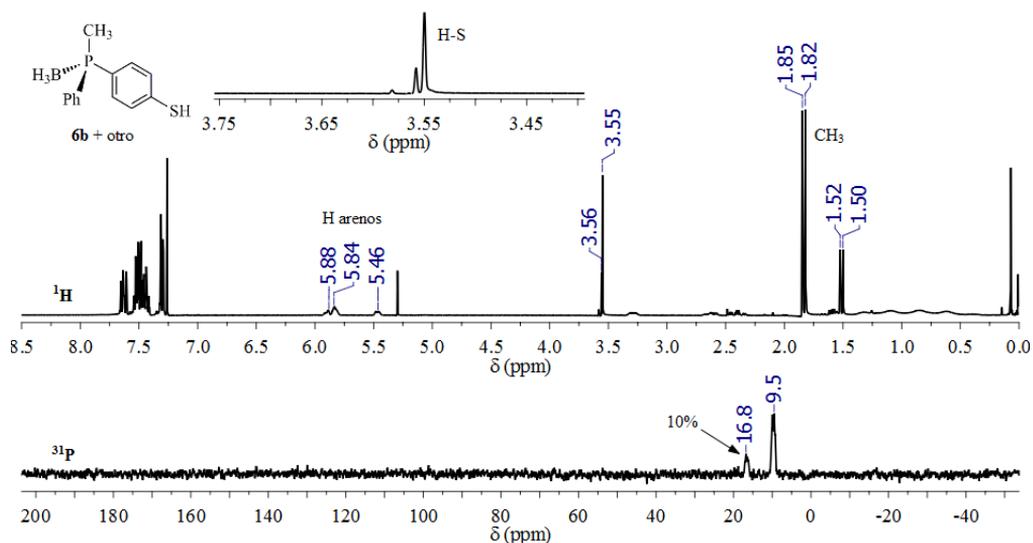
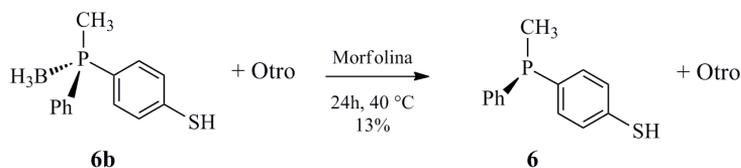


Figura 6.12: Espectros de RMN del derivado borado de **6b** en CDCl_3 .

6.13) por la presencia de señales a 1.31 ppm en el espectro ^1H RMN y a -27,4 ppm en el espectro de fósforo-31.



Esquema 6.11: Síntesis de **6**.

Aún con un 10% de producto hidrogenado, un complejo de Ru(II) y **6** fue preparado, nominalmente **[Ru]-6**, de acuerdo con el procedimiento estándar de reacción con el complejo dinuclear de Ru (ver esquema 6.4). El RMN ^1H del producto (figura 6.14), demostró la formación del complejo de coordinación. En el espectro de RMN ^1H se destacan las señales de los protones del anillo de *p*-cimeno (δ 4,78-5,28 ppm) y de los protones metil-P (δ 1,85 ppm). Después, este complejo se inmovilizó sobre magnetita siguiendo la metodología típica.

6 Híbridos de MNPs con fragmentos organometálicos

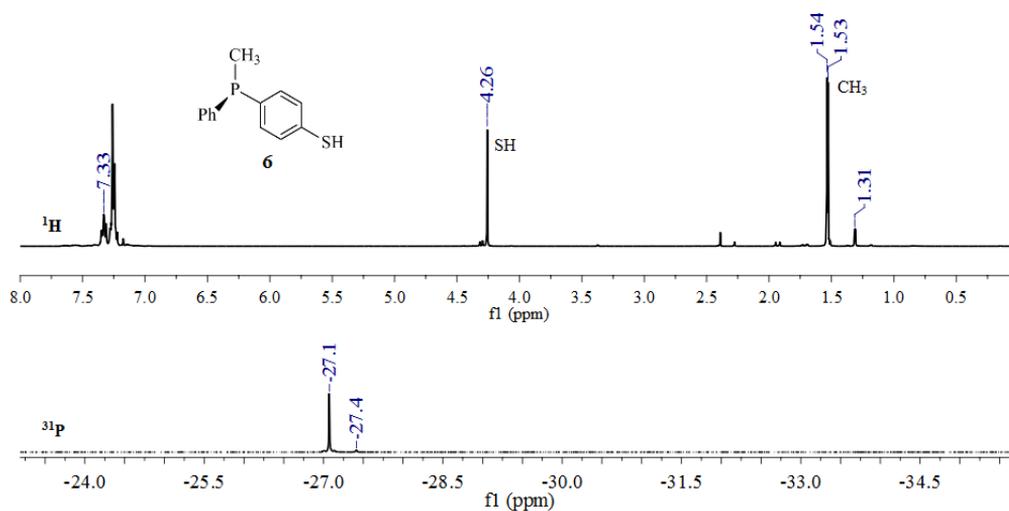


Figura 6.13: Espectro de RMN del compuesto **6** en CDCl_3 .

El contenido de Ru en el híbrido fue de 0,52 % (51,4 nmol/mg). El TGA y DTGA mostró la descomposición habitual en el intervalo 250-500 °C equivalente a una pérdida de masa del 5,07 %. En el espectro FT-IR (no mostrado) se detectó la señal correspondiente a la vibración C-H a 3056 cm^{-1} que confirmó la inmovilización del complejo [Ru]-**6**. Este híbrido (denominado $\text{Fe}_3\text{O}_4[\text{Ru}]\text{-6}$) fue probado en la reacción de transferencia de hidrógeno. Esta reacción tuvo lugar con un TOF de 128 h^{-1} . Sin embargo, lamentablemente no se registró exceso enantiomérico; probablemente el ligando quiral no es lo suficientemente voluminoso para permitir la discriminación entre enantiómeros.

6.6 Complejos con ligandos quirales

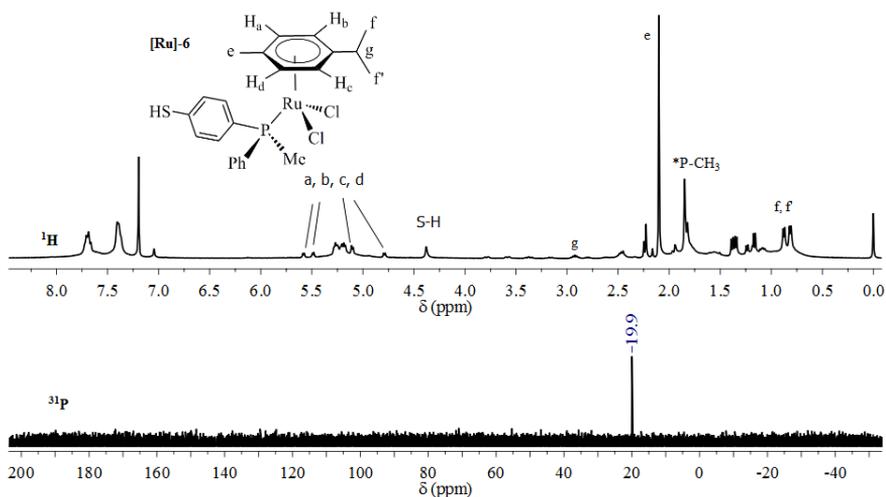
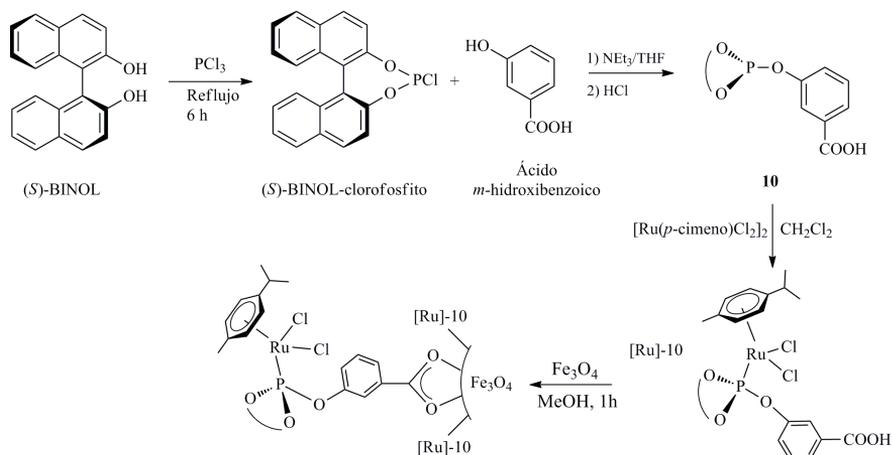


Figura 6.14: Espectros de RMN de complejo de Ru(II) con fosfina quiral [Ru]-6.

Con la intención de obtener un compuesto quiral monodentado de fósforo de preparación más sencilla, se sintetizó el fosfito ácido quiral **10**. Este complejo se sintetizó a partir del clorofosfito de (*S*)-BINOL y el ácido *m*-hidroxibenzoico como se plantea en el esquema 6.12, según el procedimiento de L. Pignataro *et al.* [120]. Una vez se hubo obtenido el fosfito ácido **10**, se sintetizó el complejo de [Ru]-10 de la manera habitual, y se comprobó su estructura por RMN ¹H, en donde se evidencia la formación del complejo de Ru(II) por la aparición de las señales de los protones del *p*-cimeno (figura 6.15); 4 dobletes de intensidades relativas 1:1:1:1 correspondiente a los 4 protones del anillo, un singulete a δ 2,12 ppm de los protones metílicos (e), el doble duplete de los protones metil-isopropílicos (f y f') a δ 1,23 ppm y δ 1,25 ppm y finalmente el septuplete g de baja intensidad a δ 2,92 ppm. En esta misma figura se presenta el espectro de RMN ³¹P que muestra una señal a δ 129,7 ppm indicativo de la unión del fósforo al metal.

6 Híbridos de MNPs con fragmentos organometálicos



Esquema 6.12: Síntesis de [Ru]-10.

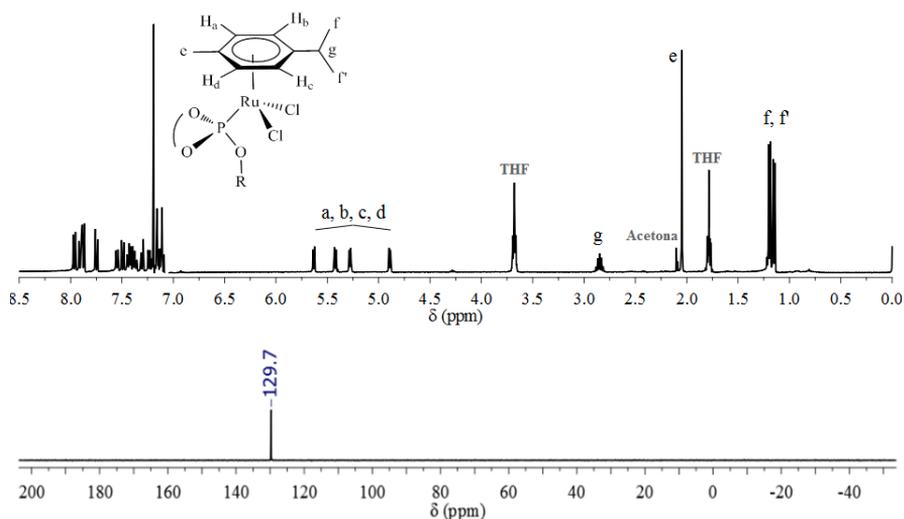


Figura 6.15: Espectros RMN de ^1H y de ^{31}P de [Ru]-10.

Este complejo [Ru]-10 se inmovilizó sobre magnetita con éxito de acuerdo a los resultados de los análisis TGA, OEA y FT-IR comprobaron su inmovilización. Con el ICPoes se comprobó que el nuevo híbrido $\text{Fe}_3\text{O}_4[\text{Ru}]-10$ contenía 0,35 %

6.6 Complejos con ligandos quirales

de Ru. Adicionalmente, la adsorción del ligando se siguió por RMN ^{31}P con *inset* de trimetilfosfito, analizando el espectro antes y después de la reacción, en donde se registró una disminución de la señal del fósforo en un 71 %.

Posteriormente, la capacidad catalítica del compuesto libre [Ru]-10 así como la del híbrido Fe_3O_4 [Ru]-10 se probaron en la reacción CHT. Usando K_3CO_3 como base en lugar de *t*-BuOK (en el cual fue inactivo), una relación sustrato/base/catalizador 1:6:200, 30 min de activación a temperatura ambiente, el TOF con [Ru]-10 fue de solo $7,5 \text{ h}^{-1}$ mientras que con Fe_3O_4 [Ru]-10 se obtuvo 120 h^{-1} . Es decir, la inmovilización del complejo conduce a un catalizador con mejor desempeño catalítico de manera análoga a lo observado para el compuesto dpa[Ru] y su híbrido con magnetita. En ninguno de los casos se observó exceso enantiomérico. Habiendo sintetizado el fosfito ácido **10**, se decidió obtener el correspondiente complejo producto de su reacción con el complejo dinuclear $[\text{Pd}(2\text{-metilalilo})\text{Cl}]_2$. La ecuación de síntesis se resume en el esquema (a) de la figura 6.16.

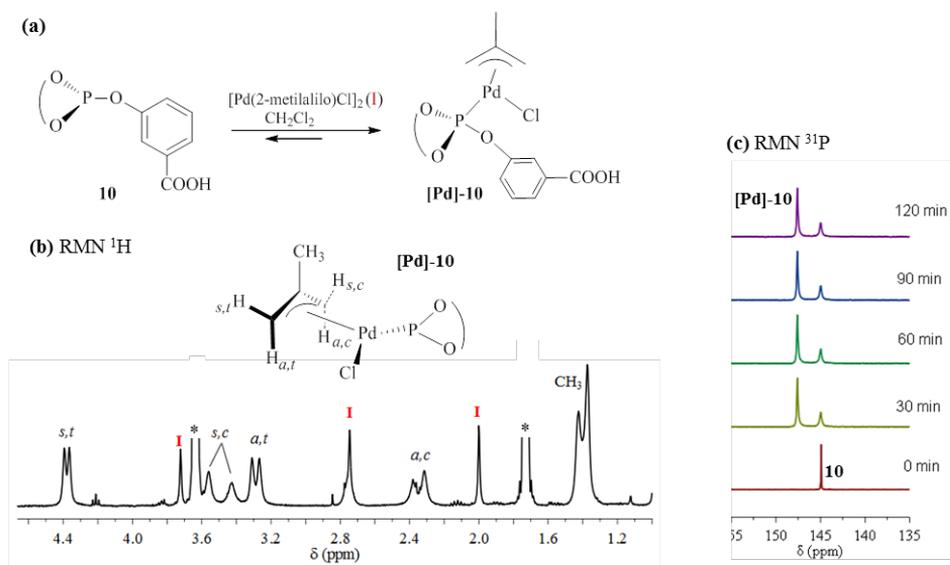


Figura 6.16: Intento de síntesis de [Pd]-10. (a) Esquema de reacción, (b) espectro RMN del producto y (c) seguimiento de la reacción por *inset* de ^{31}P . *THF.

Como se aprecia en el espectro de RMN ^1H (figura 6.16b) del producto de reacción entre **10** y el complejo dinuclear (indicado como **I**), se observan las señales propias del complejo dinuclear sin reaccionar. Al mismo tiempo, aparecen dos señales en el RMN ^{31}P , una que corresponde al fosfito ácido **10** (δ 145,0 ppm) y otra, probablemente del producto esperado a δ 147,6 ppm. En un experimento aparte, la reacción dependiente del tiempo se siguió por RMN ^{31}P (figura 6.16c), con lo cual se pudo comprobar que la reacción alcanza el equilibrio rápidamente y no llega a completarse. Dado este comportamiento, se desistió de la inmovilización de este complejo sobre la magnetita y consecuentemente de la realización de cualquier prueba catalítica.

6.7. Nanopartículas de magnetita con Ru y Pt

Dados los buenos resultados catalíticos observados con los híbridos de Pd depositado sobre MNPs funcionalizadas con Sdp y dpa, el interés se centró en analizar el potencial catalítico de nuevos nanocompuestos con otros metales depositados. Concretamente, se examinaron los catalizadores híbridos formados con Ru y Pt. Junto con el paladio, estos metales son extensamente usados en la industria como catalizadores para la producción de agroquímicos, fármacos y colorantes, y algunos de ellos son componentes cruciales de los convertidores catalíticos en los automóviles. La demanda de estos metales tiende a crecer con el tiempo lo cual justifica el desarrollo de nuevos catalizadores más eficientes.

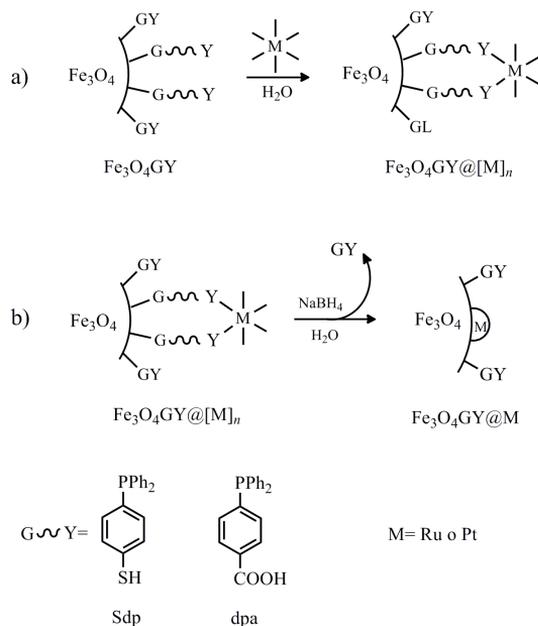
Además de las reacciones catalíticas mencionadas a lo largo de este trabajo, en este capítulo se optó por evaluar la actividad de los nuevos nanohíbridos basados en Pt y Ru en la reacción de transferencia de hidrógeno. En los siguientes apartados se presentan los resultados preliminares obtenidos hasta este momento.

6.7.1. Nanohíbridos con Ru y Pt depositado

Los catalizadores con metales Ru y Pt se prepararon de acuerdo a la metodología típica de reducción-deposición, según se presenta en el esquema 6.13.

6.7 Nanopartículas de magnetita con Ru y Pt

Para la preparación de los nanocompuestos, se usó la proporción de 33 mmol de sal o complejo metálico (M) por cada 400 mg de nanomagnetita modificada ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{GY}$) siguiendo el método mencionado anteriormente [34]. Como fuente de Pt se empleó $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ y de Ru, RuCl_3 . La reducción se realizó con borohidruro de sodio, proceso durante el cual se produjo simultáneamente un desplazamiento parcial del ligando. La composición final de los catalizadores se muestra en la tabla 6.6.



Esquema 6.13: Nanopartículas depositadas de Ru y Pt.

Tabla 6.6: Nanohíbridos de magnetita y varios metales

Nanohíbrido	% metal (nmol/mg)	% GY
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}@Ru$	0,93 (91,9)	1,1
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}@Pt$	1,35 (69,4)	4,3
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Ru$	0,81 (80,3)	1,6
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pt$	1,90 (97,4)	3,1

6 Híbridos de MNPs con fragmentos organometálicos

Las imágenes HRTEM de los nanocompuestos aparecen en la figura 6.17. Las imágenes de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}@Ru$ mostraron que los depósitos de metal corresponden a clústeres de Ru con diámetro promedio de 0,88 nm. También se observaron algunas nanopartículas de hasta 2,1 nm de diámetro. En la muestra de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}@Pt$ se observaron clústeres de Pt con diámetro promedio de 0,82 nm (figura 6.18). Los histogramas para ambos casos muestran una distribución de tamaños de metal depositado discontinua que también ha sido observada por Vilé [80] en muestras de Pd/ Al_2O_3 y [Pd]mpg- C_3N_4 (NPs de Pd sobre *mesoporous polymeric graphitic carbon nitride*). Con esto se pudo ratificar la eficacia del Sdp para el depósito de NPs metálicas de tamaños subnanométricos debido a que la alta densidad de ligando en las NPs precursoras ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$). En el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Ru$ se observaron clústeres de Ru depositado, mientras que en la muestra de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pt$ se aprecian algunas NPs de 5 nm y algunas subnanométricas (figura 6.19).

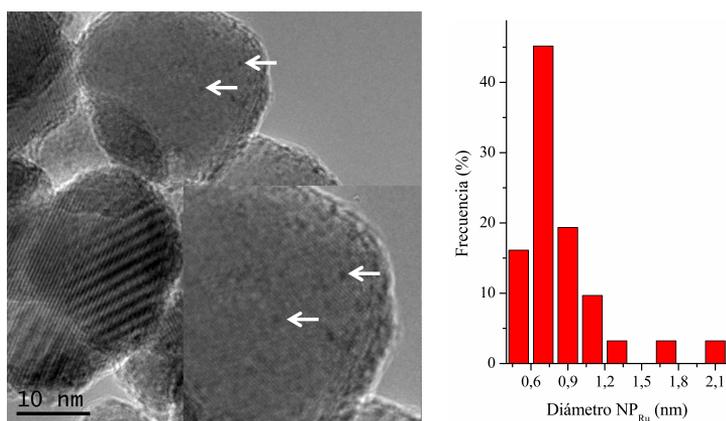


Figura 6.17: Imagen HRTEM de NPs de Ru depositadas en el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}@Ru$. Para mayor claridad, solo algunas NPs de Ru han sido señaladas con una flecha, aunque hay muchas más presentes.

6.7 Nanopartículas de magnetita con Ru y Pt

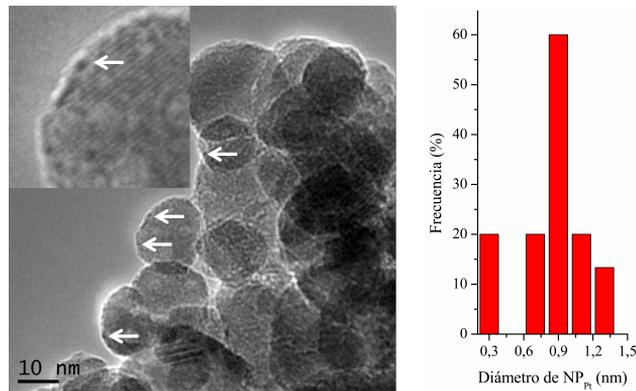


Figura 6.18: Imagen HRTEM de NPs de Pt depositadas en el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pt}$. Algunas NPs de Pt han sido señaladas con una flecha.

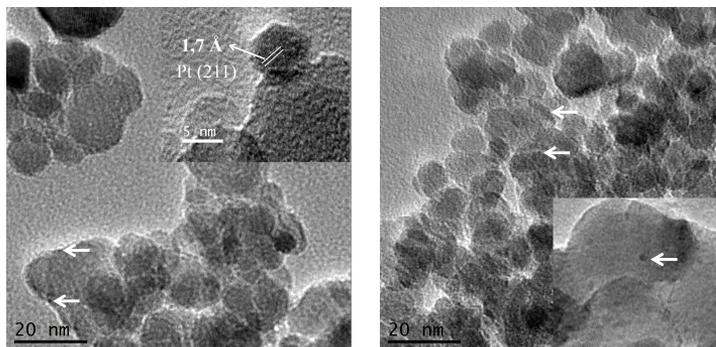


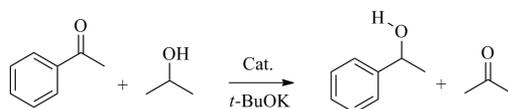
Figura 6.19: Imágenes HRTEM de catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa@Pt}$ (izquierda) y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa@Ru}$ (derecha). Algunas NPs han sido señaladas con una flecha.

6.7.2. Reacción de transferencia catalítica de hidrógeno

El potencial catalítico de los híbridos con Ru y Pt depositado se evaluó en la reacción de transferencia de hidrógeno con acetofenona como sustrato (esquema 6.14).

Las condiciones de reacción se resumen en el pie de la tabla 6.7. Estos ensayos demostraron que los híbridos con Sdp (entrada 1 a 4) resultaron ser más activos

6 Híbridos de MNPs con fragmentos organometálicos



Esquema 6.14: Transferencia de hidrógeno con acetofenona como sustrato.

que los nanocompuestos con dpa (entrada 5 a 8). Se cree la elevada cantidad de Sdp en la capa superficial en $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$ es un factor determinante del tamaño del metal depositado y que se refleja en la mayor actividad catalítica de los híbridos con Sdp.

Tabla 6.7: Transferencia de hidrógeno con catalizadores de Ru y Pt.

Entrada	Catalizador	Base	TOF (h^{-1})
1	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Ru}$	<i>t</i> -BuOK	32,6
2	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Ru}$	KOH	13,3
3	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pt}$	<i>t</i> -BuOK	773
4	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pt}$	KOH	945
5	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa@Ru}$	<i>t</i> -BuOK	3,0
6	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa@Ru}$	KOH	0
7	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa@Pt}$	<i>t</i> -BuOK	542
8	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa@Pt}$	KOH	119
9	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa@Ru}$	K_3PO_4 , K_2CO_3	0
10	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pt}$	K_3PO_4 , K_2CO_3	0

Relación catalizador/base/sustrato 1/6/1000. 82 °C.

6.7.3. Hidrogenación catalítica del estireno

Los híbridos de Ru y Pd también se evaluaron en la reacción de hidrogenación de estireno en las condiciones estándar (pie de tabla 6.8). Se observó que los híbridos con el ligando Sdp (tabla 6.8, entradas 1 y 2) mostraron mayor actividad que los híbridos con dpa (tabla 6.8, entradas 3 y 4), tanto con Pt como con Ru. En ningún caso se evidenció la hidrogenación del anillo aromático, por lo tanto, estas reacciones son selectivas. Estos resultados demuestran nuevamente

Tabla 6.8: Actividad catalítica de nanohíbridos de Pt y Ru en la hidrogenación de estireno.

Entrada	Catalizador	TOF(h ⁻¹)
1	Fe ₃ O ₄ Sdp@Ru	54,0
2	Fe ₃ O ₄ Sdp@Pt	6310
3	Fe ₃ O ₄ dpa@Ru	6,0
4	Fe ₃ O ₄ dpa@Pt	31,7

3 bar H₂, 25 °C, 250 mmol estireno.

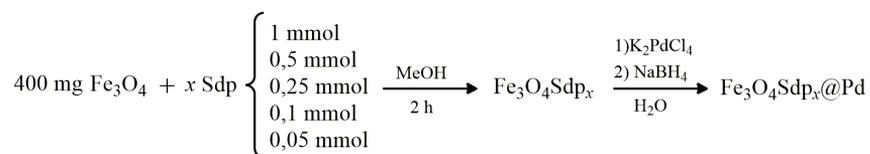
que la mayor actividad de los híbridos con Sdp.

6.7.4. Efecto sobre la actividad catalítica del Sdp y dpa en las NPs depositadas

Los resultados expuestos junto con los discutidos en los capítulos 4 y 5 ponen de manifiesto que la actividad catalítica de los híbridos Sdp/Ru o Pt es mayor que la mostrada por los híbridos que contienen dpa/Ru o Pt en tanto que los híbridos dpa/Pd son más eficientes catalíticamente que los Sdp/Pd. Para comprobar si existió un efecto del S sobre la actividad catalítica de nanocompuestos de Pd depositado, se sintetizaron algunos catalizadores modulando el contenido de Sdp de 0 % a 25 % en peso, siguiendo el protocolo de síntesis explicado en la sección 4.3. Para controlar el porcentaje de Sdp inmovilizado, se varió la cantidad de Sdp en la disolución de reacción. Así, para sintetizar Fe₃O₄Sdp@Pd, se hizo reaccionar 1 mmol de Sdp con 400 mg de nanomagnetita, en Fe₃O₄Sdp_{0,5}@Pd la cantidad nominal fue 0,5 mmol Sdp por 400 mg de MNPs, y así sucesivamente, de acuerdo con el esquema 6.15. Posteriormente, se procedió a la reacción de Fe₃O₄Sdp_x con una cantidad (constante para todos los híbridos) de K₂PdCl₄ y luego a la reducción con NaBH₄. El valor x hace referencia al contenido nominal de Sdp y no al real.

La composición de los catalizadores resultantes aparece en la tabla 6.9 y se ha incluido el %Sdp antes de la reacción con [K₂PdCl₄] (inicial) y después de la reducción con NaBH₄ (final). En esta tabla, se observa que el %Pd inmovilizado

6 Híbridos de MNPs con fragmentos organometálicos



Esquema 6.15: Preparación de híbridos con carga variable de Sdp; donde x es el valor nominal de la cantidad de ligando.

disminuye de forma paralela al contenido de Sdp. Esto evidenció la necesidad de la fosfina para coordinar una mayor cantidad de Pd.

Tabla 6.9: Composición de híbridos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}_x\text{@Pd}$.

Catalizador	% Sdp en $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}_x$	% Sdp en $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}_x\text{@Pd}$	% Pd
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$	25	9,1	2,0
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}_{0,5}\text{@Pd}$	1,36	0,8	1,4
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}_{0,25}\text{@Pd}$	1,15	<0,5	0,87
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}_{0,1}\text{@Pd}$	0,84	<0,5	0,77
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}_{0,05}\text{@Pd}$	0,64	<0,5	0,75

Luego, la actividad catalítica de todos estos nanocompuestos se puso a prueba en la reacción de Suzuki-Miyaura con los resultados expuestos en la figura 6.20. Hay que mencionar que este caso se empleó K_3PO_4 como base ya que los catalizadores con bajo contenido de Sdp se degradaban con KOH (base usada en las reacciones de la sección 4.1.1). Claramente, el contenido de Sdp influye directamente en la actividad catalítica, siendo mayor cuanto menos Sdp esté presente.

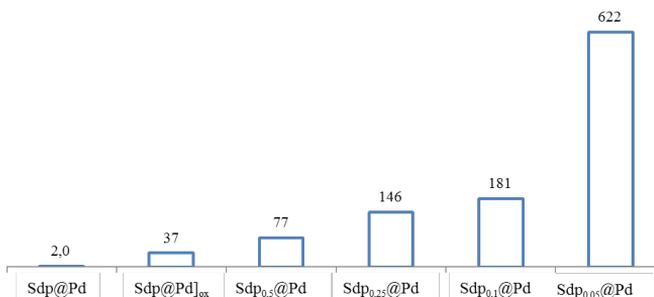


Figura 6.20: TOF (h⁻¹) de catalizadores con carga variable de Sdp en la reacción de Suzuki-Miyaura. Condiciones: ácido fenilborónico (0,24 mmol), bromobenceno (0,2 mmol), K₃PO₄ (0,6 mmol), 1 × 10⁻³ mmol Pd, 4 mL de solvente.

6.8. Conclusiones

Se han sintetizado híbridos de magnetita con fragmentos organometálicos de Pd y Ru con ligandos Sdp y dpa. Estos híbridos mostraron una actividad catalítica baja en comparación con los nanocompuestos de metal depositado.

Se ha logrado obtener un híbrido de magnetita modificada con complejos que contienen monofosfinas quirales bifuncionales capaces de llevar a cabo la reacción de transferencia de hidrógeno aunque sin presentar enantioselectividad.

La actividad de los nanocompuestos de Pd se ha comparado con la de los híbridos de Ru y Pt. Se observa que la presencia del *linker* Sdp influye negativamente en la actividad catalítica de los híbridos constituidos por Pd depositado; en cambio, la refuerza en los nanocompuestos de Ru y Pt, lo que induce a pensar que la presencia de S produce un envenenamiento parcial de los catalizadores basados en Pd como se conoce en muchos otros ejemplos.

7 Efecto del ligando sobre las nanopartículas de paladio depositadas

La inmovilización de catalizadores metálicos sobre la superficie de nanopartículas de magnetita se ha llevado a término mediante la funcionalización previa de la magnetita con *linkers* provistos de grupos terminales fosfina para la coordinación de iones Pd^{2+} que son posteriormente reducidos y depositados sobre el soporte. La influencia del *linker* no solo es importante en el proceso de dispersión del metal. Así, se ha discutido en la bibliografía su influencia en la nucleación y crecimiento de las nanopartículas metálicas inmovilizadas [34, 121]. También se atribuye al *linker* la capacidad de prevenir la pérdida de catalizador durante la reacción ya que puede actuar como agente de «captura» de los iones desplazados del soporte durante el proceso catalítico [18, 54, 122, 123]. En esta Memoria se ha explicado que el tamaño del *cluster* o de la nanopartícula está relacionado directamente con la actividad y selectividad de muchos procesos catalíticos. En este proyecto la modulación del tamaño de las nanopartículas se ha conseguido variando la concentración de los iones Pd^{2+} que se coordinarán al grupo difenilfosfina de los ligandos Sdp o dpa. El escaso número de publicaciones en las que se compara la influencia de la naturaleza de los grupos terminales en relación con el tamaño de la partícula de Pd animó a profundizar más en este tema. Concretamente este estudio, en fase preliminar, se ha centrado en la preparación de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con *linkers* terminados en grupos NH_2 con objeto de establecer y comparar el tamaño las NPs resultantes con el de las NPs obtenidas mediante *linkers* que poseen grupos difenilfosfina y a su vez, relacionar este parámetro con el correspondiente comportamiento

catalítico.

7.1. Introducción

El primer estudio comparativo sobre la capacidad catalítica de un metal depositado con la ayuda de un *linker* fue realizado por Rossi et al. [124]. Estos autores observaron que las NPs de Pd soportadas sobre MNPs recubiertas con sílice y funcionalizadas con grupo terminal amino o etilendiamino presentaban diferencias sustanciales en el tamaño de las NPs depositadas, de 6 nm y 1 nm respectivamente y también demostraron que la superficie sin funcionalizar proporcionaba agregados más grandes. Este estudio fue posteriormente ampliado empleando la función mercaptano [125]. Yi funcionalizó nanopartículas de ferrita recubiertas con óxido de silicio con ligandos con grupos tiol y amino encontrando que el tamaño de las NPs de Pd depositadas con el linker amino-terminal era más pequeño que el obtenido con la función sulfhidrilo-terminal (2,2 nm y 2,9 nm, respectivamente) [126]. El único caso en donde se compara el efecto de los grupos funcionales NH_2 y PPh_2 sobre el tamaño de las NPs de Pd fue publicado por Costa et al. [89]. Los autores prepararon muestras de NPs de magnetita funcionalizadas con *linkers* NH_2 -terminal y PPh_2 -terminal y luego procedieron a depositar NPs de Pd que resultaron con diámetros alrededor de 3,8 y 2,9 nm, respectivamente. En este caso, la eficiencia de ambos catalizadores se comprobó en el proceso de acoplamiento de ácido fenilborónico con 4-bromoanisol y la mayor actividad y selectividad se obtuvo con el catalizador PPh_2 -terminal.

7.2. Objetivos

Los dos *linkers* usados en esta investigación contienen un grupo capaz de anclar sobre la superficie de las nanopartículas de magnetita, $-\text{SH}$ o $-\text{COOH}$, y una función fosfino para la coordinación de los iones metálicos. A priori, la naturaleza de estas funciones puede afectar el proceso de inmovilización del metal. En realidad, ya se ha comentado que, por ejemplo, las NPs de Pd que contienen

Sdp muestran una moderada capacidad catalítica que aumenta notoriamente si se elimina parcialmente el *linker*. Además se ha demostrado (capítulo 4) que las NPs formadas en presencia de dpa son catalíticamente más efectivas que las depositadas con la ayuda de Sdp. El siguiente paso para comprender mejor el papel de los *linkers* consiste obviamente en preparar nanohíbridos con grupos NH_2 en lugar del grupo fosfino y, de este modo, comparar el comportamiento catalítico de ambos tipos de catalizadores.

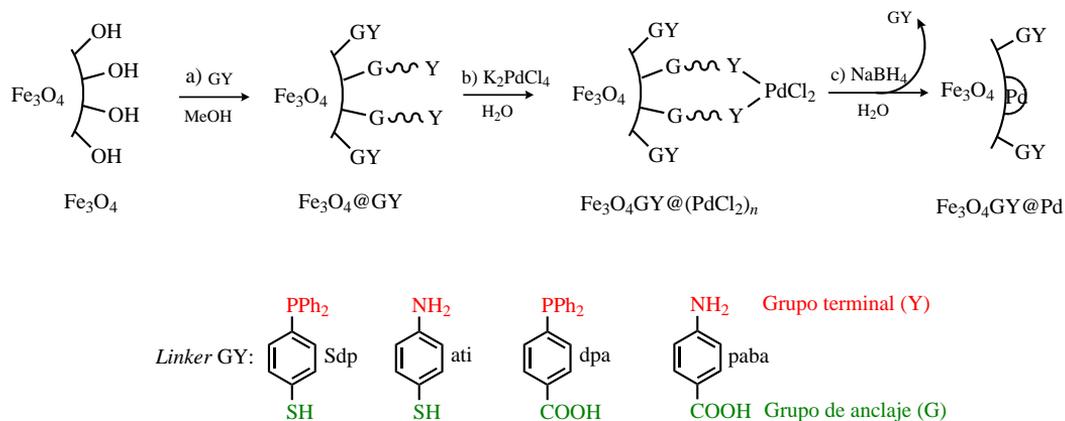
Resultados

7.3. Híbridos con grupo terminal $-NH_2$ y $-PPh_2$

Para la síntesis de estos nuevos nanocompuestos, se procedió siguiendo el protocolo habitual. Primero, se funcionalizaron las MNPs con el ligando GY a continuación se inmovilizó Pd^{II} ; luego, a través de la reducción-deposición con $NaBH_4$, se obtuvieron los correspondientes híbridos $Fe_3O_4GY@Pd$. Se puede ver que los nanocompuestos obtenidos consisten en permutaciones del grupo de anclaje «G» ($-SH$ y $-COOH$) y del grupo terminal «Y» ($-NH_2$ y $-PPh_2$, esquema 7.1). Cabe aclarar que en todos los casos la cantidad de Pd se controló para que todos los híbridos contuvieran 0,5 % del metal, verificándose por ICPoes.

La composición de estos nuevos nanocatalizadores se resume en la tabla 7.1. En la segunda columna se muestra el contenido de ligando GY del producto de la primera etapa de síntesis Fe_3O_4GY (esquema 7.1 a) mientras que en la tercera columna aparece el porcentaje luego de la reacción con borohidruro de sodio, es decir $Fe_3O_4GY@Pd_{0,5}$ (esquema 7.1 c). Dado que el Sdp muestra un comportamiento excepcional, relacionado con su alta capacidad de unión a la magnetita, para efectos comparativos se preparó un híbrido con una carga controlada de Sdp, de manera tal que en su síntesis no se empleó 1 mmol de Sdp (como el resto de ligandos, dpa, paba, ati) sino 0,5 mmol. Con esto se garantizaría una interpretación de los resultados del estudio catalítico más apropiada al descartar el efecto estérico por la alta densidad de ligando Sdp.

7 Efecto del ligando sobre las nanopartículas de paladio depositadas



Esquema 7.1: Síntesis de híbridos con grupo terminal amino y difenilfosfino.

Tabla 7.1: Composición de los híbridos de Pd depositado.

Catalizador	%GY en $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{GY}$ (nmol/mg)	%GY en $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{GY}@Pd_{0,5}$ (nmol/mg)	%Pd (nmol/mg)
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}_{0,5}@Pd_{0,5}$	1,36 (48,0)	1,06 (35,9)	0,51
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{ati}@Pd_{0,5}$	0,99 (79,2)	0,77 (61,1)	0,51
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$	3,10 (105)	1,69 (55,2)	0,52
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{paba}@Pd_{0,5}$	1,44 (105)	0,44 (32,1)	0,50

Los TGA muestran los perfiles de la pérdida de masa porcentual de los nanohíbridos, mientras que los DTGA muestran los picos de descomposición típicos del componente orgánico entre 250 °C y 500 °C (figura 7.1). En los espectros FT-IR (no mostrados), no se encontraron diferencias significativas entre los espectros de las NPs de magnetita antes y después de ser modificadas. Puntualmente, el $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{paba}@Pd$ presentó una señal pequeña a 1394 cm^{-1} que se atribuyó a la tensión del enlace C-N y una banda similar a 1350 cm^{-1} en el nanocompuesto con ati. Los espectros FT-IR de los híbridos con Sdp y dpa ya fueron explicados en los capítulos 4 y 5 respectivamente, por lo cual no se mencionan aquí.

7.4 Efecto del grupo terminal en la actividad catalítica

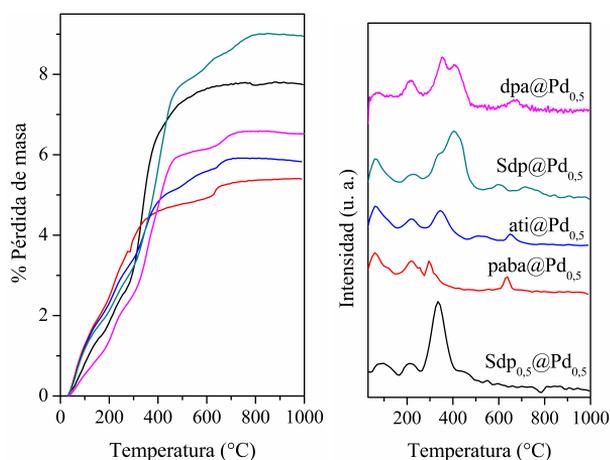


Figura 7.1: Análisis termogravimétricos de híbridos de magnetita y paladio. TGA izquierda y DTGA derecha.

La caracterización por HAADF-STEM reveló diferencias estructurales notables. El híbrido $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{paba}@Pd_{0,5}$ consta de pequeños clústeres del metal, en general muy adheridos a la superficie «*high wettability*», con tamaños comprendidos entre 0,8 nm y 3,5 nm, señalados en la figura 7.2 con círculos negros. Como se dijo en la sección 5.3 el $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$ consta de clústeres pequeños y átomos individuales de Pd.

Luego, la investigación prosiguió con el análisis de las propiedades catalíticas.

7.4. Efecto del grupo terminal en la actividad catalítica

Los resultados obtenidos en la reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura se presentan en la tabla 7.2. La actividad catalítica fue notablemente menor en los híbridos que contienen la función de anclaje sulfhidrilo (ati y Sdp, entradas 1 y 2) que los que contienen el grupo carboxilo, en concordancia con el efecto inhibitorio del S discutido en la sección 6.7.4. Con respecto a los híbridos con ati y Sdp, se pudo notar mayor actividad con el híbrido PPh₂-terminal. Esto se relacionó con la tendencia a depositar nanopartículas metálicas más pequeñas

7 Efecto del ligando sobre las nanopartículas de paladio depositadas

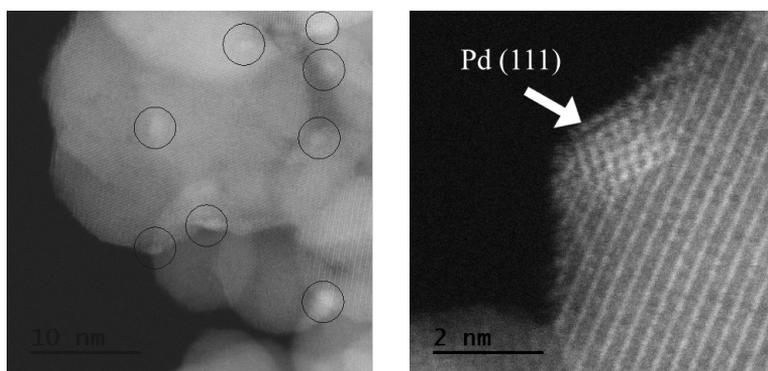


Figura 7.2: Imágenes HAADF-STEM de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{paba}@Pd_{0,5}$. Los círculos negros señalan agregados de Pd de diferentes tamaños.

de esta función en comparación con NH_2 -terminal $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{ati}@Pd_{0,5}$ que tiende a formar depósitos de Pd más grandes como se observó en las imágenes HAADF-STEM. A esta misma conclusión se llegó cuando se compararon los TOF de los nanocompuestos de paba y dpa (entradas 3 y 4). El $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$ consta de átomos individuales y clústeres (subnanométricos) además de algunas NPs de hasta 2,6 nm, mientras que en el nanocompuesto con paba, predominan los depósitos de paladio entre 0,8 nm y 3,5 nm. En general, todos los catalizadores presentados en la misma tabla mostraron caídas notables en su actividad con la reutilización debido al *leaching/etching*.

Tabla 7.2: Acoplamiento de Suzuki-Miyaura con híbridos bifuncionales.

Entrada	Catalizador	TOF (h^{-1}) por ciclo		
		1	2	3
1	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}_{0,5}@Pd_{0,5}$	1750	3927	3050
2	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{ati}@Pd_{0,5}$	1130	720	138
3	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$	110000	19200	4800
4	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{paba}@Pd_{0,5}$	19820	12320	1550

Bromobenceno (3 mmol), ácido fenilborónico (3,6 mmol), K_3PO_4 (9 mmol), EtOH:Agua, 65 °C, 3×10^{-4} mmol Pd.

7.4 Efecto del grupo terminal en la actividad catalítica

La investigación luego se centró en la reacción de reducción catalítica de 4-NP a 4-AP. Tal como se comprobó en el capítulo 5, los catalizadores con partículas de paladio depositadas más pequeñas presentarían mayores valores de k' . En la tabla 7.3 aparecen los resultados obtenidos para esta reacción; en donde efectivamente, el nanocompuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$ es el que presenta el mayor valor k' , seguido por $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{paba}@Pd_{0,5}$. Todos los catalizadores mostraron una desactivación con el reuso de acuerdo a los valores k' registrados hasta el tercer ciclo.

Tabla 7.3: Actividad catalítica en la reducción de 4-nitrofenol.

Catalizador	k' ($\text{s}^{-1}\text{g}^{-1}$) por ciclo		
	1	2	3
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}_{0,5}@Pd_{0,5}$	26920	21122	15252
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{ati}@Pd_{0,5}$	8943	8775	7426
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@Pd_{0,5}$	52300	48571	43714
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{paba}@Pd_{0,5}$	41820	40667	33533

4-Nitrofenol ($0,22 \mu\text{mol}$), catalizador ($8,8 \times 10^{-4} \mu\text{mol}$), NaBH_4 ($1,2 \times 10^{-2} \text{mmol}$), en agua a temperatura ambiente.

Finalmente se comparó la actividad catalítica de los cuatro nanohíbridos en la hidrogenación de estireno. En esta reacción sorprende la actividad catalítica del $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{paba}@Pd_{0,5}$ ya que es con diferencia el catalizador más activo (tabla 7.4, entrada 4) e incluso uno de los mejores de la literatura hasta el momento (ver tabla 5.16). De acuerdo a las imágenes de microscopia, las NPs de Pd entre 0,8 y 3,5 nm serían las responsables de este excelente resultado, en concordancia con la necesaria existencia de varias capas de átomos de Pd para que se presente el fenómeno de difusión de hidrógeno subsuperficial (sección 4.1.3). Sin embargo, este catalizador muestra un descenso en su actividad por cada ciclo de reuso (de 16506h^{-1} pasa a 3150h^{-1} en el tercer ciclo, entrada 4). En comparación, el híbrido con dpa (entrada 3, tabla 7.4) es el que mejor conserva la actividad en tres reacciones sucesivas.

Estas observaciones han podido ser confirmadas fehacientemente con los resul-

7 Efecto del ligando sobre las nanopartículas de paladio depositadas

Tabla 7.4: Hidrogenación catalítica de estireno.

Entrada	Catalizador	TOF (h^{-1}) por ciclo		
		1	2	3
1	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}_{0,5}\text{@Pd}_{0,5}$	1090	978	703
2	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{ati@Pd}_{0,5}$	678	130	47
3	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa@Pd}_{0,5}$	4880	4793	4760
4	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{paba@Pd}_{0,5}$	16506	10227	3150

25 °C, 3 bar hidrógeno y etanol como solvente.

tados obtenidos en nuestro grupo de investigación usando los ligandos dopPPh₂ y dop (con NH₂ terminal, figura 7.3)¹. El tamaño de las NPs obtenidas sobre la superficie de MNPs funcionalizadas con estos *linkers* es de $1,2\pm 0,2$ nm y $3,4\pm 1,0$ nm respectivamente. La eficiencia catalítica de estos catalizadores en la reacción de Suzuki con 4-bromobenceno en términos de TOF fue de 122085 h^{-1} y 36979 h^{-1} respectivamente. La reducción de 4-NP también fue más eficiente para las NPs funcionalizadas con dopPPh₂, mientras que en la hidrogenación de estireno, el catalizador con dop mostró mayor actividad que el $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dopPPh}_2\text{@Pd}$, si bien este segundo es más estable y efectivo cuando se reutiliza.

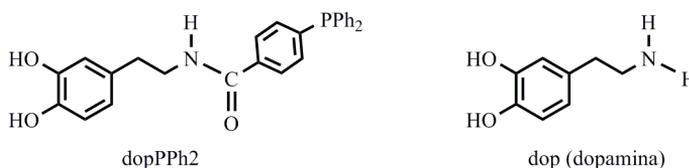


Figura 7.3: Estructuras de la dopPPh₂ y la dop.

7.5. Conclusiones

Los ligandos con SH como función de anclaje conducen a catalizadores de paladio depositado con menor actividad que los que poseen la función ácido carboxílico.

¹Francisco Caparrós, tesis en preparación.

Los resultados del presente estudio junto con los de Rossi *et al.* [124] permiten afirmar que el *linker* terminado con el grupo fosfino conducen al depósito de nanopartículas de Pd más pequeñas; y por tanto, en estas condiciones el comportamiento catalítico es superior en un buen número de reacciones. No obstante, en el proceso de hidrogenación de estireno la mayor eficiencia catalítica se obtiene con el uso del *linker* amino-terminado.

8 Conclusiones generales

1. Se han sintetizado nanopartículas de paladio depositadas en la superficie de nanopartículas de magnetita previamente modificadas con el ligando 4-mercaptofenildifenilfosfina (Sdp). Estos híbridos permiten catalizar la reacción de Suzuki-Miyaura, la hidrogenación de 4-nitrofenol y la hidrogenación de estireno.
2. La eliminación parcial del ligando Sdp facilita obtener mejores resultados catalíticos, lo que se atribuye al efecto inhibitorio del azufre sobre el Pd.
3. La deposición del rutenio sobre las MNPs constituye un buen procedimiento para obtener catalizadores aptos para la reacción de transferencia de hidrógeno.
4. El uso del ligando dpa (ácido 4-difenilfosfino benzoico) en lugar del Sdp mejora sensiblemente la actividad catalítica de los híbridos Pd/Fe₃O₄ en los procesos antes indicados y sobre todo permite llevar a término estas reacciones en agua o en mezclas de agua y etanol. La eficiencia de este catalizador en este medio es uno de los más relevantes de la bibliografía.
5. En la mayoría de los procesos catalíticos analizados se concluye que la actividad del catalizador depende fuertemente del tamaño de la nanopartícula depositada. En consecuencia, ya que en esta Memoria se pone de manifiesto que en general los *linkers* terminados en -PPh₂ favorecen menores tamaños de partícula en comparación con los obtenidos con los *linkers* NH₂-terminales, se concluye que salvo pequeñas excepciones, los mejores resultados catalíticos se obtendrán con el uso de *linkers* con PPh₂-terminales como asistentes para la deposición de nanopartículas metálicas.

9 Experimental

9.1. General

Todos los reactivos se compraron con calidad «*for synthesis*» o superior y se usaron sin necesidad de purificación adicional. Se usaron solventes con calidad HPLC. El tolueno, cloroformo dietiléter y THF se secaron en un equipo Innovate Technology USA Inc. El agua desionizada se obtuvo de un purificador de agua Millipore Helix 3.

Todas las manipulaciones se hicieron bajo nitrógeno usando las técnicas de Schlenk.

9.1.1. Resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se obtuvieron en equipos Varian Unity 300, Varian Mercury 400, o Bruker Advance III 400 MHz con criosonda Prodigy. Los desplazamientos químicos se muestran en ppm relativo a los estándares externos (SiMe_4 para RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y H_3PO_4 para RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$).

9.1.2. Espectrometría de masas (MS)

Los espectros de masas se obtuvieron por ESI (*Electrospray ionization*) con un espectrómetro Agilent 1100 LC/MSD-TOF. Los espectros MS MALDI-TOF (*Matrix Assisted laser desorption ionization-time of flight*) se obtuvieron con un dispositivo ABSciex-2010 con cuenta de iones positiva en una matriz de ácido 2,5-dihidroxibenzoico.

9 Experimental

9.1.3. Análisis orgánico elemental (OEA)

Los análisis orgánicos elementales (OEA) se llevaron a cabo en un analizador elemental Thermo Scientific Flash modelo 2000 A7.

9.1.4. Análisis elemental por emisión atómica

Los análisis elementales por espectrometría de óptica de emisión con plasma de inducción acoplado (ICPoes) se obtuvieron en un Perkin Elmer modelo 32000RL. En todos los casos, las muestras (hasta 10 mg) se disolvieron en 1 mL de agua regia y se diluyeron en agua hasta obtener 5 mL de solución previo al análisis.

9.1.5. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros infrarrojos se obtuvieron con un espectrómetro NICOLET Impact 400 FT-IR usando KBr para la preparación de las muestras. Las abreviaciones usadas para la intensidad de las señales fueron: w (débil), m (medio), s (fuerte) y solo son mencionadas las que revisten importancia analítica.

9.1.6. Análisis termogravimétricos (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en instrumento Mettler-Toledo IGA 851, con flujo de nitrógeno de 50 mL/min, de 30 °C hasta 1000 °C, y gradiente de 10 °C/min.

9.1.7. Microscopia electrónica (EM)

Las imágenes de microscopia electrónica de transmisión (TEM) se registraron a 200 kV en un JEOL 2010F con una resolución de 0,21 nm. Las muestras se prepararon colocando un gota de la dispersión de nanopartículas en etanol sobre una rejilla de cobre cubierta de carbono y dejando evaporar el solvente al aire.

Los análisis por microscopía electrónica de barrido *High-Angle Annular Dark-Field*. (HAADF-STEM) se hicieron usando un equipo JEOL JEM-ERM200F con aberración esférica corregida a 200 kV. El microscopio se configuró en modo STEM con una sonda con ángulo semiconvergente a 25,3 mrad que proporciona un tamaño de sonda de 80 pm. El rango de semidetECCIÓN anular del detector de campo oscuro fue configurado para coleccionar electrones dispersados entre 90 y 370 mrad. Adicionalmente, las muestras se limpiaron suavemente con un plasma de Ar (75 %) / O₂ (25 %) por unos segundos para remover la contaminación superficial de la muestra por hidrocarburos.

9.1.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

Los análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) se llevaron a cabo en un instrumento SPECS con una fuente de rayos-X de Al y un analizador Phoibos 150. El espectro se recogió a una presión de 10⁻⁷ Pa. Las energías de unión se referenciaron con la señal de C 1s a 284,8 eV.

9.1.9. Difracción de rayos-X de polvo (XRD)

Las medidas de difracción de rayos-X de polvo se hicieron en un difractómetro de polvo PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ Bragg-Brentano de 240 mm de radio. Fuente de radiación Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) a 45 kV – 40 mA. Barrido $\theta/2\theta$ de 10 to 120° 2θ con tamaño de paso de 0.017° y medida de 80 s por paso.

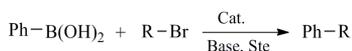
9.1.10. Cromatografía de gases (GC)

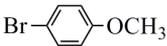
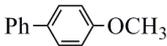
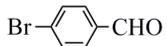
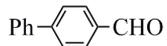
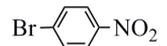
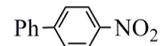
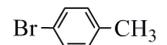
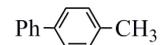
Para los análisis por cromatografía de gases (GC) se usó un Agilent 6890N con detector FID. Todas las muestras fueron separadas con diclorometano o acetato de etilo, luego secadas con sulfato de sodio anhidro y pasadas a través silicagel antes del análisis. Los volúmenes inyectados fueron 0,40-2,0 μL y los detalles de cada método fueron:

- Suzuki-Miyaura: Columna HP5, temperatura inicial 90 °C, rampa 10 °C/min hasta 250 °C (15 min). Para algunos análisis de los productos

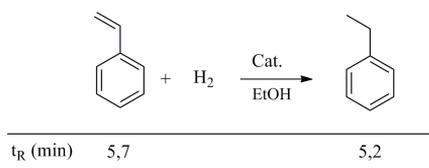
9 Experimental

se usó un cromatógrafo de gases (GC) C7820A (Agilent Technologies) acoplado a un detector de masas DMS-5975 con columna HP5 siguiendo el mismo programa de elución anterior.

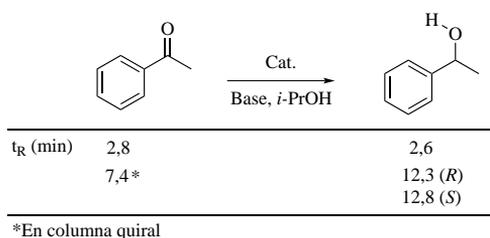


Sustrato (R-Br)	t _R (min)	Producto (Ph-R)	t _R (min)
	5,5		11,9
	5,9		12,5
	7,5		14,2
	3,8		9,7
	2,5		8,2

- Hidrogenación de estireno: Columna HP5. Temperatura inicial de 40 °C (2 min), rampa 10 °C/min hasta 250 °C (20 min). Presión de cabeza de columna 100 kPa(He).

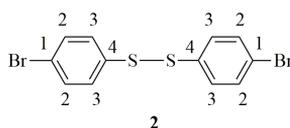


- Transferencia de hidrógeno: Columna SPB20. Temperatura inicial de 60 °C (10 min), rampa 5 °C/min hasta 85 °C (30 min), rampa 5 °C hasta 120 °C (10 min). Presión de cabeza de columna 100 kPa (He) como gas de arrastre a 180 Kpa. Separación quiral en un equipo Hewlett-Packard 5890 Serie II con columna quiral Chiraldex DM. Temperatura inicial 80 °C (2 min), rapa hasta 280 °C (20 °C /min).



9.2. Síntesis de compuestos del capítulo 3

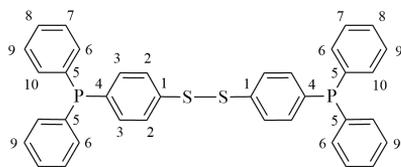
Síntesis de 1,2-bis(4-bromofenil)disulfuro (2). 1,002 g (5,0 mmol) de 4-bromotiofenol (1) se disolvió en 80 mL de metanol y luego se adicionó una solución de yodo en metanol 1 M, gota a gota, hasta que el líquido se tornó amarillo. La reacción se detuvo con la adición bisulfito de sodio a la mezcla de la reacción. La mezcla se evaporó a sequedad al vacío y a temperatura ambiente. Luego se hizo una extracción con diclorometano y se secó la fase orgánica con sulfato de magnesio anhidro. La fase orgánica se filtró para eliminar el sulfato de magnesio y se evaporó el solvente a sequedad para finalmente obtener el sólido **2** con rendimiento cuantitativo. **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ 7,45 – 7,43 (m, 4H, 2), 7,35 – 7,32 (m, 4H, 3). **IR** (KBr) $\text{max}/\text{cm}^{-1}$ 3060 ($\text{C}_{\text{sp}^2} - \text{H}$), 725 (S-S).



Síntesis de 1,2bis(4-(difenilfosfino)fenil)disulfuro (3). Primero, se preparó difenilfosfuro de litio (LiPPh_2) de la manera siguiente: 1,34 g de PPh_3 (5,1 mmol) se disolvió en 10 mL de THF, se adicionó 0,076 g de litio (11 mmol), la mezcla se agitó a temperatura ambiente y bajo nitrógeno por 12 h. Una vez concluyó este periodo, se filtró el exceso de litio y se agregó 0,503 g (5,1 mmol) de bromuro de amonio a -78°C para eliminar el fenil litio. Se dejó por 15 min a baja temperatura y finalmente en reposo hasta alcanzar la temperatura ambiente. De otro lado, el compuesto **2** se disolvió en 10 mL de THF, se bajó su

9 Experimental

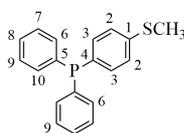
temperatura hasta -78°C y se le añadió la solución de LiPPh_2 preparada previamente. Se agitó la mezcla de reacción durante 6 h. El exceso de LiPPh_2 se neutralizó con una solución de HCl 3M a -78°C . Esta mezcla se dejó en reposo hasta alcanzar la temperatura ambiente. Después, el producto se extrajo con cloroformo. Luego de secar la fracción orgánica con sulfato de sodio y evaporar el solvente a sequedad, el residuo se separó por cromatografía en columna (CC), la primera fracción se eluyó con hexano y la segunda con mezcla de hexano y acetato de etilo 10:1. La segunda fracción contenía el compuesto **3**. Rend. 30%. **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3) δ 7,28 (m, 4H, 2), 7,27 (m, 12H, m,7, 8, 9), 7,19 (m, 12H, 3, 6, 10). **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (300 MHz, CDCl_3) δ -5,5. **MS ESI** m/z 587,1 $[\text{M}+\text{H}]^+$. **IR** (KBr): max/ cm^{-1} 3065 m ($\text{C}_{\text{sp}^2} - \text{H}$), 1700-2000 w (sistema aromático), 1568 s (C=C), 741 w-ancha (C-S).



3

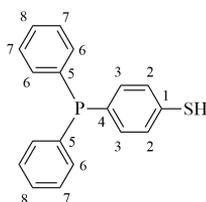
Síntesis de difenil(4-metiltofenil)fosfina (5). El 4-bromotioanisol (1,92 g, 9,56 mmol) se disolvió en dietiléter (30 mL) y se le adicionó *n*-BuLi (6 mL, solución 1,6 M en hexanos, 5,98 mmol) a lo largo de un periodo de 2 h, manteniendo la reacción en baño de hielo. La mezcla se agitó por una hora más a la misma temperatura y luego se añadió una solución de Ph_2PCl (2,109 g, 9,56 mmol) en dietiléter (20 mL) de forma controlada, en un periodo de 2,5 h. A continuación, se agregó HCl 0,1 M (12,5 mL) y se dejó la mezcla en agitación durante toda la noche a temperatura ambiente. El sólido blanco obtenido se recolectó por filtración con cánula y se lavó con agua (3×30 mL), y luego con metanol (10 mL). Rendimiento del 45%. **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3) δ 7,3-7,4 (m, 10H, 6-10), 7,3 – 7,2 (m, 4H, 2,3), 2,5 (s, 3H, H_{Me}). **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (300 MHz, CDCl_3) δ -6,5.

9.2 Síntesis de compuestos del capítulo 3



5

Síntesis de Sdp (a partir de tioanisol). En un Schlenk se condensaron alrededor de 20 mL amoníaco, en atmósfera de nitrógeno, en baño de acetona a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Posteriormente, se adicionó **5** (0,771 g, 2,5 mmol) y se mantuvo en agitación constante. El sólido se dispersó parcialmente. Luego, se adicionó sodio metálico en trozos pequeños de manera paulatina hasta que se formó una emulsión marrón oscura que persistió por más de 15 min. Esta emulsión se agitó por 30 minutos más; al cabo de este periodo se adicionó NH_4Cl sólido hasta que el color oscuro hubo desaparecido. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente en corriente de nitrógeno para la evaporación del NH_3 . El sólido blanco que se obtuvo, se trató con 100 mL de NaOH 1M. La solución resultante se filtró a través de placa filtrante y se ajustó el pH a 4 con HCl 4 M. El sólido (Sdp) se separó por filtración con cánula, se lavó con agua ($3 \times 20\text{ mL}$) y se secó al vacío. Rend. 81,0 %. **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3) 7,31 (m, 10H, 6-10), 7,24 – 7,13 (m, 4H, 2,3), 3,47 (s, 1H, S-H). **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (300 MHz, CDCl_3) -6,4. **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (75 MHz, CDCl_3) 137,0 (d, $J = 10,7\text{ Hz}$, 5), 134,5 (d, $J = 20,0\text{ Hz}$, 2), 134,2 (d, $J = 10,7\text{ Hz}$, 4), 133,7 (d, $J = 20,0\text{ Hz}$, 6), 132,3 (s, 1), 129,1 (d, $J = 7,0\text{ Hz}$, 3), 128,8 (s, 8), 128,6 (d, $J = 7,0\text{ Hz}$, 7). **MS ESI** m/z 294,3 $[\text{M}]^+$, 185,2 $[\text{Ph}_2\text{P}]^+$, 108,0 $[\text{PhP}]^+$. **IR** (KBr): max/ cm^{-1} 3056 m ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2570 w (S-H), 1700-2000 w (sistema aromático), 1570 s (C=C).

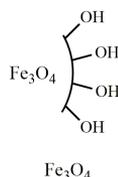


Sdp

9.3. Procedimientos generales

9.3.1. Síntesis de nanopartículas de magnetita (MNPs)

Una mezcla de sulfato de hierro(II) heptahidratado (6,95 g, 25,25 mmol) y sulfato de hierro(III) hidratado (10,0 g, 25,78 mmol) se disolvieron en agua (250 mL) en un Shlenk de 500 mL bajo nitrógeno. Luego, se añadió una solución de hidróxido de amonio al 25 % hasta alcanzar un pH de 10. La mezcla de reacción se agitó por 1 h a 50 °C. Las nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) se separaron con ayuda de un imán externo. Luego se lavaron exhaustivamente con agua hasta alcanzar pH 7. Estas nanopartículas se secaron al vacío bajo presión reducida a 60 °C por 2 h. Rendimiento 1,96 g Fe_3O_4 . **IR** (KBr): max/cm^{-1} 3419 (O–H), 1618 (O–H), 950 (O–O), 573 (Fe–O).



9.3.2. Síntesis de MNPs modificadas superficialmente $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{GY}$

400 mg de nanopartículas de Fe_3O_4 se sonicaron en metanol (15 mL) por 30 min. Luego, se añadió 1 mmol de compuesto GY (compuesto a inmovilizar) y se sonicó por 2 h más. Finalizado este periodo, las nanopartículas se lavaron con metanol (3×30 mL) y con acetona (30 mL). A continuación, las nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{GY}$ se separaron usando un imán y se prosiguió a secar a baja presión por 1 h.

9.3.3. Síntesis de nanopartículas de magnetita con metal inmovilizado en la periferia $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{GY@M}^{n+}$

400 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{GY}$ se dispersaron en 48 mL de agua por sonicación por 10 min. Luego, se agregaron 33 mmol (para los híbridos con Sdp), 50 μmol (para

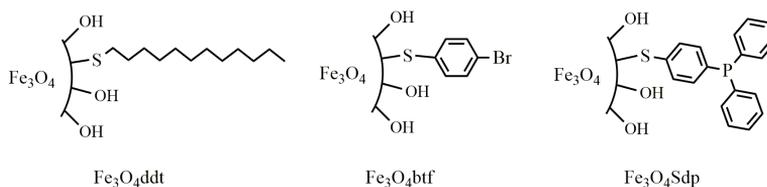
los híbridos con dpa) de una sal del metal a inmovilizar y se agitó a 1000 rpm por 2 h. Finalizado este tiempo, las nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{GY@M}^{n+}$ se lavaron con agua (2×50 mL), etanol (2×50 mL) y luego con acetona (50 mL). Por último, se secaron al vacío.

9.3.4. Síntesis de nanopartículas de magnetita con metal depositado $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{GY@M}$

400 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{GY@M}^{n+}$ se dispersaron en agua (40 mL) por sonicación y luego se añadieron 10 mL de solución de borohidruro de sodio 0,05 M. La mezcla se agitó a 1200 rpm por 2 h. A continuación, las nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{GY@M}$ se lavaron con agua (2×50 mL), etanol (2×30 mL) y acetona (30 mL), se aislaron con ayuda un magneto externo y se secaron a presión reducida.

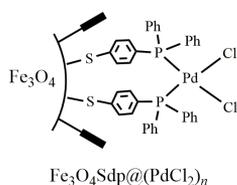
9.4. Nanocompuestos del capítulo 4

Síntesis $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{ddt}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{btf}$ o $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$. Se siguió el procedimiento 9.3.2, en donde GY corresponde, a dodecanotiol (ddt), a 4-bromotiofenol (btf) o Sdp, según el caso. **OEA:** 6,48 % C, 0,17 % S para $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{ddt}$; 0,38 % C, 0,17 % Br para $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{btf}$; 17,80 % C, 2,87 % S para $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$. **IR** (KBr): $\text{max}/\text{cm}^{-1}$ 2845 w ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1390 w (C-CH_3) para $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{ddt}$; 660 s (C-Br) para $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{btf}$; 2924 w ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), para $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$. 594 s (Fe-O) en todos los espectros.



Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@}(\text{PdCl}_2)_n$. Se aplicó el procedimiento 9.3.3 con $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{GY} = \text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$ y tetracloruropaladato(II) de potasio ($\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$) como sal metálica. ICPoes: 2,0 % Pd. OEA: 11,2 %C, 1,85 % S.

9 Experimental



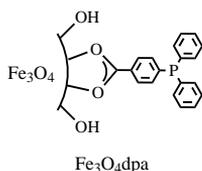
Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$. 400 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}@\text{(PdCl}_2)_n$ se dispersaron en agua y se procedió según lo indicado en el procedimiento general 9.3.4. **ICPoes:** 2.0 % Pd. **OEA:** 6,7 % C, 1,10 % S.



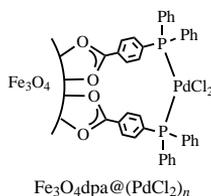
Síntesis de $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$. Sobre 200 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}$ dispersadas en 20 mL de agua se añadieron lentamente 20 mL de H_2O_2 (0,5 % v/v). Luego de 30 minutos en agitación, el nanocompuesto $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$ se separó y lavó con agua (25 mL), etanol (25 mL) y acetona (2×25 mL). **ICPoes:** 1,8 % Pd. **OEA:** 2,17 % C, 0,16 % S.

9.5. Nanocompuestos del capítulo 5

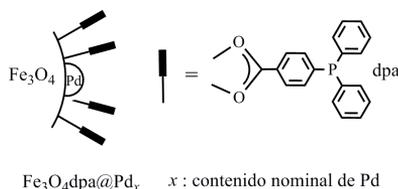
Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}$. Se aplicó el procedimiento 9.3.2 en el cual GY corresponde al ácido 4-(difenilfosfino)benzoico (dpa). **OEA,** 2,4 % C. **TGA,** 5,71 % (300-500 °C), 11,83 % (30-1000 °C).



Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@\text{(PdCl}_2)_n$. Se aplicó el procedimiento general 9.3.3 partiendo de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}$ y usando $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ como fuente de paladio. **ICPoes:** 0,53 % Pd. **OEA:** 2,32 % C.



Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@\text{Pd}_x$ ($x = 1,0, 0,5, 0,3, 0,1$): 400 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}$ fueron dispersadas en agua (40 mL) por 10 min por sonicación. Luego, se adicionó una cantidad (50 μmol , 25 μmol , 15 μmol o 5 μmol) de $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ disuelto en agua (8 mL) y la mezcla se agitó a 1000 rpm por 2 h. A continuación, el nanocompuesto de Pd (II) se lavó con agua (50 mL), etanol (2×50 mL) y acetona (50 mL), se aisló con un magneto y se secó al vacío. Después, 400 mg del híbrido se dispersaron en agua (40 mL) por sonificado y se adicionó 10 mL de una solución de borohidruro de sodio 0,05 M. La mezcla se agitó (1200 rpm) por 2 h. Luego, las nanopartículas resultantes se lavaron con agua (50 mL), etanol (2×50 mL) y acetona (50 mL), se separaron con un imán y se secaron a presión reducida. **ICPoes:** 1,1 %, 0,50 %, 0,32 %, 0,097 % de paladio, respectivamente para $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}@\text{aPd}_x$, donde $x = 1, 0,5, 0,3, 0,1$.



9.6. Productos del capítulo 6

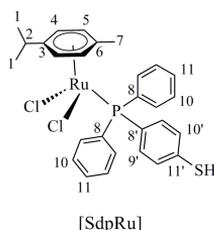
Síntesis de $\text{Sdp}[\text{Ru}]$. Se mezcló 104,0 mg (0.166 mmol) de $[\text{Ru}(p\text{-cimen})\text{Cl}_2]_2$ y 97,7 mg (0.332 mmol) de Sdp en 40,0 mL de CH_2Cl_2 . La mezcla se dejó

9 Experimental

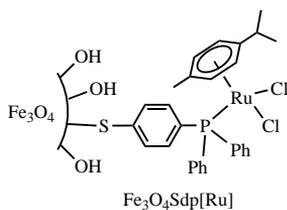
reaccionar por 30 min, a temperatura ambiente, con agitación constante. Luego, se evaporó el solvente para obtener Sdp[Ru] como un sólido de color naranja.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7,81-7,69 (m, 6H, 9, 9'), 7,39 (m, 6H, 10, 11), 7,19 (m, 2H, 10'), 5,19 (d, $J = 5,0$ Hz, 2H, 4), 4,98 (m, 2H, 5), 3,51 (s, 1H, SH), 2,85 (h, $J = 5,0$ Hz, 1H, 2), 1,86 (s, 3H, 7); 1,09-1,11 (d, $J = 5,0$, 6H, 1).

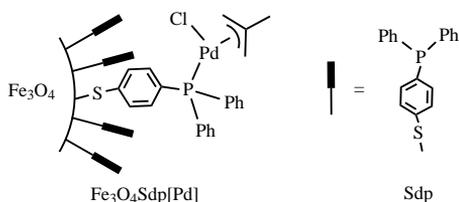
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 135,4 (d, $J = 9,0$ Hz, 8'), 134,8 (d, $J = 2,0$ Hz, 9'), 134,3 (d, $J = 9,0$ Hz, 8), 133,8 (s, 11'), 130,4 (d, $J = 2,0$ Hz, 10'), 128,2 (s, 9), 128,1 (s, 10), 128,0 (s, 11), 111,3-96,1 (3 y 6), 89,1 (d, $J = 3,0$ Hz, 4), 87,2 (d, $J = 5,0$ Hz, 5), 30,4 (s, 2), 22,0 (s, 1), 17,9 (s, 7). **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (300 MHz, CDCl_3) δ 23,9 ppm. Rend. 100 %.



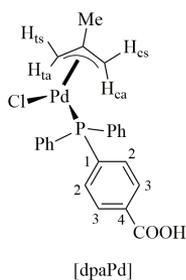
Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}[\text{Ru}]$: Se sigue el procedimiento 9.3.2 en donde $\text{GY} = \text{Sdp}[\text{Ru}]$. **OEA:** 5,3 %C, 0,6 % S. **ICPoes:** 1,1 % Ru.



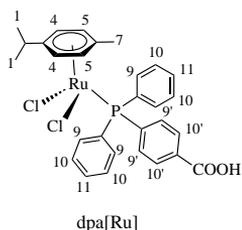
Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}[\text{Pd}]$: Se aplicó el procedimiento 9.3.2 para sintetizar las nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$. A continuación se siguió el procedimiento 9.3.3 en donde $\text{GY} = [\text{PdCl}(2\text{-metilalilo})]_2$. **OEA:** 4,5 %C, 0,7 % S. **ICPoes:** 0,1 % Pd.



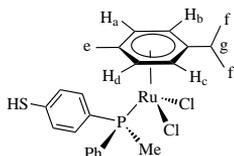
Síntesis de dpa[Pd]. 306,0 mg (1,0 mmol) de ácido 4-(difenifosfino)bezoico se disolvieron en 20 mL de diclorometano, luego se mezclaron con 197,0 mg (0,5 mmol) de $[\text{PdCl}(2\text{-metilalilo})]_2$ y la mezcla de reacción se agitó por 30 minutos. El solvente se evaporó al vacío para obtener el sólido amarillo dpa[Pd]. Rendimiento cuantitativo. **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ 8,09 (m, 2H, 3), 7,67-7,44 (m, 12H, H_{Ph} , 2), 4,59 (bs, 1 H_{ts}), 3,63 (d, $J = 0,01$ Hz, 1 H_{ta}), 2,91 (s, 1 H_{cs}), 2,77 (s, 1 H_{ca}), 1,98 (s, 3 H_{Me}) ppm. **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (300 MHz, CDCl_3) δ 23,80.



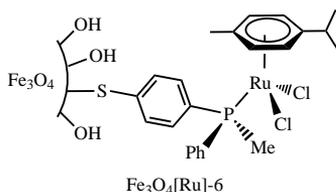
Síntesis de dpa[Ru]: Se sigue el mismo procedimiento para la síntesis de Sdp[Ru] empleando dpa en lugar de Sdp. **RMN ^1H** (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8,03-7,96 (m, 2H, 10'), 7,95-7,85 (m, 3H, 10, 11), 7,84-7,72 (m, 6H, 9, 9'), 5,23 (d, $J = 5,6$ Hz, 1H, 5), 5,00 (d, $J = 5,6$ Hz, 1H, 4), 2,84 - 2,69 (m, 1H, 2), 1,84 (s, 3H, 7), 1,12 (s, 6H, 1). **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 25,5 ppm. Rend. 100 %.



Síntesis de [Ru]-6. Se sigue el mismo procedimiento que para la síntesis de Sdp[Ru] empleando el compuesto **6** en lugar de Sdp. 90 % pureza espectral. **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ 7,80-7,30 (m, 4 H_{Ar}), 5,28-4,78 (4 $\text{H}_{\text{a-d}}$), 2,94 (m, 1 H_g), 2,10 (s, 3 H_e), 1,85 (3 $\text{H}_{\text{P-Me}}$), 0,81-0,89 (d, 3 H_f y d, 3 $\text{H}_{f'}$, $J = 6,8$ Hz). **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (300 MHz, CDCl_3) δ 19,9.



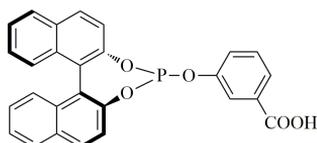
Síntesis de Fe_3O_4 [Ru]-6. Se sigue el procedimiento 9.3.2 en donde $\text{GY} = [\text{Ru}]\text{-6}$. **OEA:** 1,51 % C. **ICPoes:** 0,52 % Ru. **IR** (KBr): $\text{max}/\text{cm}^{-1}$ 3056 w ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$).



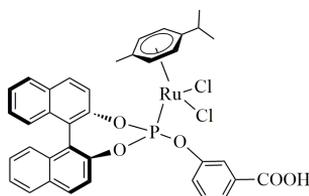
Síntesis de 10. 1,43 g (5 mmol) de (*S*)-BINOL se mezclaron con 5 mL de PCl_3 . La suspensión resultante se mantuvo en reflujo durante la noche y el exceso de PCl_3 fue eliminado al vacío. Luego, se añadió tolueno anhidro (5 mL) y se destiló para eliminar el remanente de PCl_3 . De este modo se obtuvo (*S*)-BINOL-clorofosfito como una espuma blanca. A continuación, 0,245 g (0,7 mmol) de este clorofosfito se disolvieron en THF (5,7 mL/mmol) y se mezclaron con una suspensión de ácido *m*-hidroxibenzoico (0,7 mmol, previamente secado) y trietilamina (2 mmol) en THF (2,9 mL/mmol de ácido *m*-hidroxibenzoico) a 0 °C. La mezcla de reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente, el solvente se eliminó, y el crudo de reacción se disolvió en diclorometano (29 mL/mmol de sustrato). La solución se lavó rápidamente con agua (10 mL), HCl 0,5 M (2×10 mL), y finalmente con una solución saturada de NaCl (10 mL). La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró y

9 Experimental

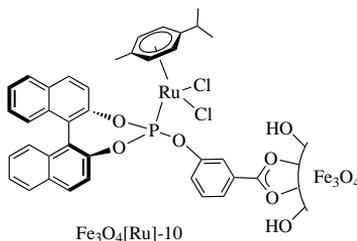
luego se evaporó a sequedad dejando un residuo sólido de color amarillo claro. Posteriormente, el sólido (**10**) se lavó con CH_2Cl_2 (3×1 mL) y se secó al vacío. **RMN ^1H** (400 MHz, DMSO) δ 8,22 (d, $J = 8,8$ Hz, 1 H), 8,17-8,0 (m, 3H), 7,85-7,65 (m, 3H), 7,60-7,45 (m, 5H), 7,43-7,25 (m, 2H), 7,30-7,18 (m, 2H) ppm. **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (300 MHz, DMSO) δ 145,0 ppm.



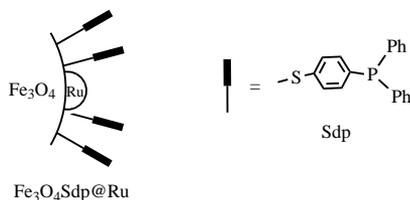
Síntesis de [Ru]-10. 45,2 mg (0,1 mmol) de **10** se disolvieron en 5 mL de THF y se mezclaron con una solución de 31,4 mg (0,05 mmol) de $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$ en 5 mL THF. Esta mezcla se agitó por 1 hora. Luego, se evaporó el solvente dejando un sólido rojizo. **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ 8,30-7,58 (m, 5H_{Ar}), 7,57-7,56 (d, 1H_{Ar}), 7,54-7,25 (m, 13H_{Ar}), 5,69 (d, $J = 5,6$ Hz, $1\text{H}_{\text{Ar}_{\text{cimeno}}}$), 5,50 (d, $J = 5,6$ Hz, $1\text{H}_{\text{Ar}_{\text{cimeno}}}$), 5,34 (d, $J = 5,0$ Hz, $1\text{H}_{\text{Ar}_{\text{cimeno}}}$), 4,97 (d, $J = 5,0$, $1\text{H}_{\text{Ar}_{\text{cimeno}}}$), 2,92 (hep, $1\text{H}_{i\text{-Pr}}$), 2,12 (s, 3H_{Me}), 1,25 (d, $J = 1,16$ Hz, $3\text{H}_{\text{Me}_{i\text{-Pr}}}$), 1,23 (d, $J = 1,16$ Hz, $3\text{H}_{\text{Me}_{i\text{-Pr}}}$) ppm. **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (300 MHz, CDCl_3) δ 129,7 ppm.



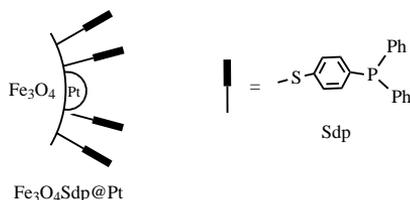
Síntesis de Fe_3O_4 [Ru]-10. Se sigue el procedimiento 9.3.2 en donde GY = [Ru]-10. **OEA:** 1,60 % C. **ICPoes:** 0,35 % Ru.



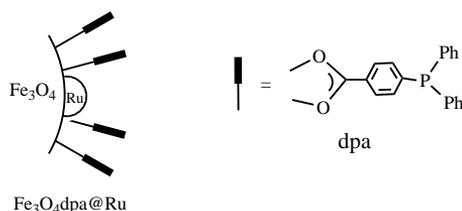
Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Ru}$. Se realizó el procedimiento 9.3.4. Para este: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{GY} = \text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$ y se empleó cloruro de rutenio(III) (RuCl_3) como fuente de rutenio. **OEA:** 0,81 % C. **ICPoes:** 0,93 % Ru.



Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pt}$. Se aplicó el procedimiento 9.3.4 empleando $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{GY} = \text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}$ y tetracloruroplatínato(II) de potasio ($\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$) como fuente de Pt. **OEA:** 1,60 % C, 0,45 % S. **ICPoes:** 1,35 % Pt.

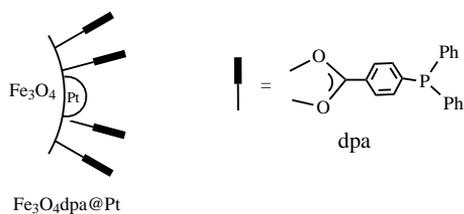


Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa@Ru}$. Se realizó el procedimiento 9.3.4. Para este: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{GY} = \text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}$ y se empleó cloruro de rutenio(III) (RuCl_3) como fuente de rutenio. **OEA:** % C. **ICPoes:** 0,81 % Ru.



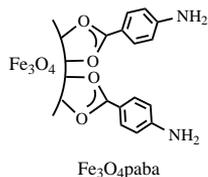
Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa@Pt}$. Se realizó el procedimiento 9.3.4. Para este: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{GY} = \text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa}$ y se empleó tetracloruroplatínato(II) de potasio ($\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$) como suministro de Pt. **OEA:** 2,31 % C. **ICPoes:** 1,90 % Pt.

9 Experimental

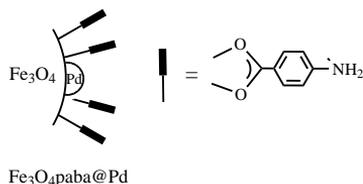


9.7. Nanocompuestos del capítulo 7

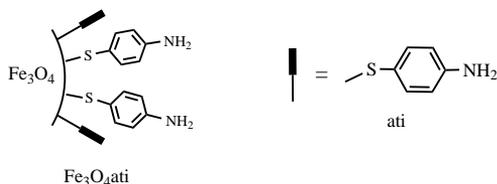
Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{paba}$. Se procede según el apartado 9.3.2 con GY = ácido *p*-aminobenzoico (paba). OEA: 0,88 % C.



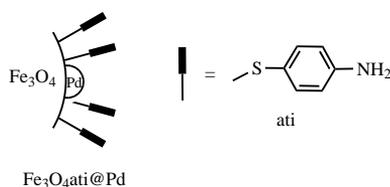
Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{paba@Pd}$. Se aplicó el procedimiento 9.3.3 usando como sal metálica $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$. Luego se siguió el procedimiento 9.3.4. OEA: 0,27 % C. ICPos: 0,50 % Pd.



Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{ati}$. Se procede según el apartado 9.3.2 con GY = *p*-aminotiofenol (ati). OEA: 0,57 % C.



Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{ati@Pd}$. Se aplica el procedimiento 9.3.3 usando como sal metálica $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$. Luego se siguió el procedimiento 9.3.4. OEA: 0,44 % C. ICPoes: 0,51 % Pd.



Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}_{0,5}$. Se procede según el apartado 9.3.2. En este caso, se usó 0,5 mmol de Sdp (GY) en lugar de 1 mmol. OEA: 0,98 % C.

Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}_{0,5}\text{@Pd}$. Se aplica el procedimiento 9.3.3 partiendo de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp}_{0,5}\text{@Pd}$ usando como sal metálica $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$. Luego se siguió el procedimiento 9.3.4. OEA: 0,78 % C. ICPoes: 0,51 % Pd.

Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dpa@Pd}_{0,5}$. Ver sección 9.5. ICPoes: 0,52 % Pd.

9.8. Catálisis

9.8.1. Acoplamiento de Suzuki-Miyaura

La relación entre sustrato/ácido borónico/base en todos los casos fue de 1/1,2/3. La relación entre sustrato/catalizador se ajustó según la actividad del catalizador, así para los catalizadores basados en Sdp se usó la relación molar 1 mmol de sustrato a 5×10^{-3} mmol de Pd mientras que para los de dpa, paba y ati fue de 1 mmol a 3×10^{-4} mmol aproximadamente. Por ejemplo: 0,24 mmol de ácido fenilborónico, 0,6 mmol de KOH, y 1 μmol de Pd ($[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Sdp@Pd}]_{\text{ox}}$) se mezclaron con 4 mL (60 mL para los catalizadores con dpa, paba y ati) de etanol:agua (1:1 en volumen). Después, la mezcla se llevó a 65 °C, y se añadieron 0,2 mmol de sustrato. Cuando el tiempo de reacción deseado se alcanzó (4 h para conversión total), el catalizador fue retirado con un imán externo y la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. Luego, se procedió al análisis por GC.

9 Experimental

En los ensayos de reutilización, el catalizador se recuperó (luego de 4 h de reacción con los catalizadores con Sdp y 20 min con los de dpa) con ayuda de un imán externo y luego se redispersó en el solvente (en el mismo recipiente), a continuación se adicionaron todos los reactivos y se procedió a un nuevo ciclo catalítico.

En los *hot experiments*, luego de un tiempo de reacción (2 h para las NPs con Sdp, 5 min para el catalizador con dpa) se eliminó el catalizador usando un imán. La mezcla continuó en reacción hasta completar el tiempo establecido (4h para NPs con Sdp y 20 min el catalizador con dpa). Las muestras de nanopartículas (ya sea las provenientes de los *hot experiments* o las residuales de cualquier ensayo de Suzuki-Miyaura) se aislaron usando un imán externo una vez terminó la prueba catalítica. Las muestras se lavaron con el mismo solvente de reacción (3×10 mL), luego se secaron al vacío y se trataron con agua regia previo al análisis de ICPOes como se indica en la sección 9.1.4.

9.8.2. Reducción catalítica de 4-nitrofenol (4-NP) a 4-aminofenol (4-AP)

30 μ L de 4-NP (7,4 mM) y 30 μ L de NaBH_4 (0,40 M) se mezclaron con 3 mL de agua. Luego, 30 μ L de una solución acuosa (5 mg de catalizador en 5 mL de agua) se inyectaron en la cubeta para empezar la reacción. La intensidad del pico de absorción a 400 nm en el espectroscopio UV/Vis se usó para monitorear el proceso de conversión de 4-NP a 4-AP.

En los ensayos de reutilización, después de 10 min de reacción se adicionó 4-NP y NaBH_4 frescos luego de cada ciclo catalítico. En las pruebas *hot experiment* se escaló 167 veces la cantidad de todos los componentes. La reacción se inició con la mezcla de los reactivos procediendo como se dijo arriba. Al cabo de 10 min se eliminó el catalizador. Después, se inició un nuevo ciclo de reacción sin catalizador y poniendo los reactivos frescos (exceptuando el agua).

Las muestras de nanopartículas (ya sea las provenientes del *hot experiment* o las residuales de cualquier ensayo de reducción de 4-NP) se aislaron usando un imán externo una vez terminó la prueba catalítica. Éstas muestras se lavaron con agua

(3×10 mL) y acetona (1×10 mL), luego se secaron al vacío y se trataron con agua regia previo al análisis de ICPoes como se indica en la sección 9.1.4.

9.8.3. Hidrogenación de estireno

5 mg de catalizador fue dispersado en etanol (20 mL), luego, se añadió 250 μ L de estireno. A continuación, la mezcla fue transferida a un tubo Fisher-Porter bajo corriente de H_2 , la mezcla fue presurizada a 3 bar de hidrógeno y se mantuvo en agitación por 1h. Luego de retirar las NPs, la mezcla de reacción se pasó a través de sílica gel y se analizó por GC.

En los ensayos de reutilización, el catalizador se recuperó con ayuda de un imán externo después de 1 h de reacción, luego se redispersó en las cantidades propiamente dichas de etanol y estireno (en el tubo Fisher-Porter), y posteriormente se procedió a un nuevo ciclo catalítico. Las NPs residuales se lavaron con etanol (3×10 mL), luego se secaron al vacío y se trataron con agua regia previo al análisis de ICPoes como se indica en la sección 9.1.4.

9.8.4. Transferencia de hidrógeno catalizada (CHT)

En todas las pruebas de CHT se mantuvo una relación molar catalizador/base/sustrato de 1/6/1000. 5×10^{-3} mmol (o su equivalente en contenido de Ru o Pt en los catalizadores) de catalizador se dispersaron por sonicado en 4 mL de solvente. Luego se adicionaron 2 mL de una solución 15 mM de base recién preparada. Esta mezcla se mantuvo en agitación el tiempo necesario y a la temperatura requerida según el método de pretratamiento para activar el catalizador. A continuación se adicionaron 2,5 mmol de acetofenona disuelta en 4 mL de solvente y se mantuvo la reacción a 82 °C por el tiempo requerido.

En los experimentos de reutilización, las NPs se separaron con ayuda de un imán, la mezcla de reacción se dejó de lado para luego ser analizada por GC. Las NPs recuperadas se redispersaron, se mezclaron con los reactivos correspondientes y se procedió de acuerdo al método anteriormente descrito.

9 *Experimental*

Algunas muestras de catalizadores se analizaron posteriormente a la prueba catalítica. Una vez se terminó la reacción, el catalizador residual se recuperó con ayuda de un magneto externo, se lavó con isopropanol (3×10 mL) y se trató con agua regia para su posterior análisis por ICPoes tal como se menciona en la sección 9.1.4.

Bibliografía

- [1] Ju-Nam, Y.; Lead, J. R. *Sci. Total Environ.* **2008**, *400*, 396–414.
- [2] Balanta, A.; Godard, C.; Claver, C. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4973–4985.
- [3] Mittal, G.; Dhand, V.; Rhee, K. Y.; Park, S.-J.; Lee, W. R. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *21*, 11–25.
- [4] Fahlman, B. D. *Materials Chemistry*, 2nd ed.; Springer: London, 2011; p 736.
- [5] Yang, X.-F.; Wang, A.; Qiao, B.; Li, J.; Liu, J.; Zhang, T. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1740–1748.
- [6] Jia, C.-J.; Schuth, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *13*, 2457–2487.
- [7] Brack, M. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 677–732.
- [8] Siva Kumar, K.; Kumar, G.; Prokhorov, E.; Luna-Bárcenas, G.; Buitron, G.; Khanna, V.; Sanchez, I. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, *462*, 264–270.
- [9] Hansen, T. W.; Delariva, A. T.; Challa, S. R.; Datye, A. K. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1720–1730.
- [10] Frey, N. A.; Peng, S.; Cheng, K.; Sun, S. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2532–2542.
- [11] Ott, L. S.; Finke, R. G. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1075–1100.
- [12] Kango, S.; Kalia, S.; Celli, A.; Njuguna, J.; Habibi, Y.; Kumar, R. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1232–1261.
- [13] des Rieux, A.; Pourcelle, V.; Cani, P. D.; Marchand-Brynaert, J.; Pr at, V. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2013**, *65*, 833–844.

Bibliografia

- [14] Xu, C.; Sun, S. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2013**, *65*, 732–743.
- [15] Colombo, M.; Carregal-Romero, S.; Casula, M. F.; Gutiérrez, L.; Morales, M. P.; Böhm, I. B.; Heverhagen, J. T.; Prospero, D.; Parak, W. J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4306–4334.
- [16] Dreaden, E. C.; Alkilany, A. M.; Huang, X.; Murphy, C. J.; El-Sayed, M. a. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2740–2779.
- [17] Widegren, J. A.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *198*, 317–341.
- [18] Polshettiwar, V.; Varma, R. S. *Green Chem.* **2010**, *12*, 743–754.
- [19] Gawande, M. B.; Velhinho, A.; Nogueira, I. D.; Ghumman, C. a. a.; Teodoro, O. M. N. D.; Branco, P. S. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 6144–6149.
- [20] Gawande, M. B.; Branco, P. S.; Nogueira, I. D.; Ghumman, C. A. a.; Bundaleski, N.; Santos, A.; Teodoro, O. M. N. D.; Luque, R. *Green Chem.* **2013**, *15*, 682.
- [21] Nadoll, P.; Angerer, T.; Mauk, J. L.; French, D.; Walshe, J. *Ore Geol. Rev.* **2014**, *61*, 1–32.
- [22] Daniel-Da-Silva, T. T.; Luísa, A. In *Advances in Nanocomposite Technology*; Hashim, A., Ed.; InTech, 2011; p 386.
- [23] Estelrich, J.; Escribano, E.; Queralt, J.; Busquets, M. A. *Int. J. Mol. Sci.* **2015**, *16*, 8070–8101.
- [24] Blaney, L. *Lehigh Rev.* **2007**, *15*, 32–81.
- [25] Senn, M. S.; Wright, J. P.; Attfield, J. P. *Nature* **2011**, *481*, 173–176.
- [26] Bhatt, A. S.; Krishna Bhat, D.; Santosh, M. *Phys. B Condens. Matter* **2010**, *405*, 2078–2082.
- [27] Semenova, E. M.; Vorobyova, S. a.; Lesnikovich, A. I.; Fedotova, J. a.; Bayev, V. G. *J. Alloys Compd.* **2012**, *530*, 97–101.
- [28] Shete, P.; Patil, R.; Tiwale, B.; Pawar, S. *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**, *377*, 406–410.

- [29] Rossi, L. M.; Costa, N. J. S.; Silva, F. P.; Wojcieszak, R. *Green Chem.* **2014**, *16*, 2906–2933.
- [30] Stanicki, D.; Elst, L. V.; Muller, R. N.; Laurent, S. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2015**, *8*, 7–14.
- [31] Kolen'ko, Y. V.; Bañobre-López, M.; Rodríguez-Abreu, C.; Carbó-Argibay, E.; Sailsman, A.; Piñeiro-Redondo, Y.; Cerqueira, M. F.; Petrovykh, D. Y.; Kovnir, K.; Lebedev, O. I.; Rivas, J. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8691–8701.
- [32] Sperling, R. a.; Parak, W. J. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, *368*, 1333–1383.
- [33] Karimi, Z.; Karimi, L.; Shokrollahi, H. *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.* **2013**, *33*, 2465–2475.
- [34] González de Rivera, F.; Angurell, I.; Rossell, M. D.; Erni, R.; Llorca, J.; Divins, N. J.; Muller, G.; Seco, M.; Rossell, O. *Chem. Eur. J.* **2013**, 11963–11974.
- [35] Rossi, L. M.; Silva, F. P.; Vono, L. L. R.; Kiyohara, P. K.; Duarte, E. L.; Itri, R.; Landers, R.; Machado, G. *Green Chem.* **2007**, *9*, 379–385.
- [36] Amali, A. J.; Rana, R. K. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1781–1786.
- [37] Shylesh, S.; Schünemann, V.; Thiel, W. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 3428–3459.
- [38] Rossi, L. M.; Vono, L. L.; Silva, F. P.; Kiyohara, P. K.; Duarte, E. L.; Matos, J. R. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *330*, 139–144.
- [39] Kim, S. B.; Cai, C.; Kim, J.; Sun, S.; Sweigart, D. a. *Organometallics* **2009**, *28*, 5341–5348.
- [40] Karimi, B.; Mansouri, F.; Mirzaei, H. M. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1736–1789.
- [41] Parkinson, G. S.; Novotny, Z.; Argentero, G.; Schmid, M.; Pavelec, J.; Kosak, R.; Blaha, P.; Diebold, U. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 724–728.
- [42] Ghosh, D.; Chen, S. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 755–762.

Bibliografia

- [43] Nishio, K.; Gokon, N.; Hasegawa, M.; Ogura, Y.; Ikeda, M.; Narimatsu, H.; Tada, M.; Yamaguchi, Y.; Sakamoto, S.; Abe, M.; Handa, H. *Colloids Surf. B. Biointerfaces* **2007**, *54*, 249–253.
- [44] Mallakpour, S.; Madani, M. *Prog. Org. Coatings* **2015**, *86*, 194–207.
- [45] Hu, A.; Liu, S.; Lin, W. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 2576–2580.
- [46] Polshettiwar, V.; Baruwati, B.; Varma, R. S. *Chem. Commun.* **2009**, 1837–1839.
- [47] Wang, H.-B.; Zhang, Y.-H.; Zhang, Y.-B.; Zhang, F.-W.; Niu, J.-R.; Yang, H.-L.; Li, R.; Ma, J.-T. *Solid State Sci.* **2012**, *14*, 1256–1262.
- [48] Erre, G.; Enthaler, S.; Junge, K.; Gladiali, S.; Beller, M. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 471–491.
- [49] Friederici, M.; Angurell, I.; Rossell, O.; Seco, M.; Divins, N. J.; Llorca, J. *Organometallics* **2012**, *31*, 722–728.
- [50] Friederici, M.; Angurell, I.; Seco, M.; Rossell, O.; Llorca, J. *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 7934–7940.
- [51] Ragaini, F.; Lunardi, L.; Tomasoni, D.; Guglielmi, V. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3621–3630.
- [52] Petkova, V.; Pelovski, Y. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, *93*, 847–852.
- [53] Ranganath, K. V. S.; Glorius, F. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 13–22.
- [54] Polshettiwar, V.; Luque, R.; Fihri, A.; Zhu, H.; Bouhrara, M.; Basset, J.-M. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3036–3075.
- [55] Wu, L.; Li, Z.-W.; Zhang, F.; He, Y.-M.; Fan, Q.-H. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 846–862.
- [56] Tang, S. C. N.; Lo, I. M. C. *Water Res.* **2013**, *47*, 2613–2632.
- [57] Aiken Iii, J. D.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1999**, *145*, 1–44.
- [58] Sun, J.; Fu, Y.; He, G.; Sun, X.; Wang, X. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *165*, 661–667.

- [59] Friederici, M.; Angurell, I.; Rossell, O.; Seco, M.; Muller, G. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2013**, *376*, 7–12.
- [60] Schätz, A.; Reiser, O.; Stark, W. *J. Chemistry* **2010**, *16*, 8950–8967.
- [61] Qi, S.-C.; Wei, X.-Y.; Zong, Z.-M.; Wang, Y.-K. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 14219–14232.
- [62] Narayanan, K. B.; Sakthivel, N. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, *156*, 1–13.
- [63] Soomro, S. S.; Röhlich, C.; Köhler, K. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 767–775.
- [64] Cano, R.; Ramón, D. J.; Yus, M. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 5432–5436.
- [65] Guan, Z.; Hu, J.; Gu, Y.; Zhang, H.; Li, G.; Li, T. *Green Chem.* **2012**, *14*, 1964–1970.
- [66] Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437–3440.
- [67] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chemistry (Easton)*. **1995**, *95*, 2457–2483.
- [68] Sintara, M. Size effect investigation of palladium nanoparticles supported into silica colloids as the catalyst for Suzuki cross coupling reaction. Ph.D. thesis, University of Rhode Island, 2013.
- [69] Zhao, P.; Feng, X.; Huang, D.; Yang, G.; Astruc, D. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *287*, 114–136.
- [70] Aditya, T.; Pal, A.; Pal, T. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9410–9431.
- [71] Gao, S.; Li, W.; Cao, R. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *441*, 85–89.
- [72] Corvaisier, F.; Schuurman, Y.; Fecant, A.; Thomazeau, C.; Raybaud, P.; Toulhoat, H.; Farrusseng, D. *J. Catal.* **2013**, *307*, 352–361.
- [73] Freund, H.-J.; Nilius, N.; Risse, T.; Schauer mann, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 8148–8167.
- [74] Doyle, A. M.; Shaikhutdinov, S. K.; Jackson, S. D.; Freund, H.-J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 5240–5243.

Bibliografia

- [75] Couvert, A.; Charron, I.; Laplanche, A.; Renner, C.; Patria, L.; Requie-me, B. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 7240–7248.
- [76] Le, X.; Dong, Z.; Li, X.; Zhang, W.; Le, M.; Ma, J. *Catal. Commun.* **2015**, *59*, 21–25.
- [77] Sun, S. et al. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1775–1784.
- [78] Thomas, J. M. *Nature* **2015**, *525*, 325–326.
- [79] Lei, Y.; Mehmood, F.; Lee, S.; Greeley, J.; Lee, B.; Seifert, S.; Wi-nans, R. E.; Elam, J. W.; Meyer, R. J.; Redfern, P. C.; Teschner, D.; Schlögl, R.; Pellin, M. J.; Curtiss, L. A.; Vajda, S. *Science* **2010**, *328*, 224–228.
- [80] Vilé, G.; Albani, D.; Nachtegaal, M.; Chen, Z.; Dontsova, D.; Antoniet-ti, M.; López, N.; Pérez-Ramírez, J. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 11265–11269.
- [81] Karimi, B.; Mansouri, F.; Vali, H. *Green Chem.* **2014**, *16*, 2587–2596.
- [82] Alvarez, J.; Liu, J.; Román, E.; Kaifer, A. E. *Chem. Commun.* **2000**, 1151–1152.
- [83] Deraedt, C.; Salmon, L.; Etienne, L.; Ruiz, J.; Astruc, D. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8169–8171.
- [84] Rossell, M.; Caparros, F. J.; Angurell, I.; Muller, G.; Llorca, J.; Seco, M.; Rossell, O. *Catal. Sci. Technol.* **2016**,
- [85] Yan, N.; Yuan, Y.; Dyson, P. J. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13294–13304.
- [86] Rosario-Amorin, D.; Wang, X.; Gaboyard, M.; Clérac, R.; Nlate, S.; Heu-zé, K. *Chemistry* **2009**, *15*, 12636–12643.
- [87] Du, Q.; Zhang, W.; Ma, H.; Zheng, J.; Zhou, B.; Li, Y. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 3577–3584.
- [88] Chahdoura, F.; Favier, I.; Pradel, C.; Mallet-Ladeira, S.; Gómez, M. *Ca-tal. Commun.* **2015**, *63*, 47–51.
- [89] Costa, N. J.; Kiyohara, P. K.; Monteiro, A. L.; Coppel, Y.; Philippot, K.; Rossi, L. M. *J. Catal.* **2010**, *276*, 382–389.

- [90] Guin, D.; Baruwati, B.; Manorama, S. V. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1419–1421.
- [91] Wu, L.; Li, B.-L.; Huang, Y.-Y.; Zhou, H.-F.; He, Y.-M.; Fan, Q.-H. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3605–3608.
- [92] Yang, F.; Chi, C.; Dong, S.; Wang, C.; Jia, X.; Ren, L.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Li, Y. *Catal. Today* **2015**, *256*, 186–192.
- [93] Su, S.; Yue, G.; Huang, D.; Yang, G.; Lai, X.; Zhao, P. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 44018–44021.
- [94] Gawande, M. B.; Branco, P. S.; Varma, R. S. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3371–3393.
- [95] Yao, T.; Wang, H.; Zuo, Q.; Wu, J.; Zhang, X.; Cui, F.; Cui, T. *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 1940–1947.
- [96] Wei, H.; Liu, X.; Wang, A.; Zhang, L.; Qiao, B.; Yang, X.; Huang, Y.; Miao, S.; Liu, J.; Zhang, T. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5634–5642.
- [97] Dong, Z.; Le, X.; Liu, Y.; Dong, C.; Ma, J. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 18775–18785.
- [98] Jiang, K.; Zhang, H.-X.; Yang, Y.-Y.; Mothes, R.; Lang, H.; Cai, W.-B. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11924–11926.
- [99] Xue, Y.; Lu, X.; Bian, X.; Lei, J.; Wang, C. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *379*, 89–93.
- [100] Morère, J.; Tenorio, M.; Torralvo, M.; Pando, C.; Renuncio, J.; Cabañas, A. *J. Supercrit. Fluids* **2011**, *56*, 213–222.
- [101] Liu, H.; Li, X.; Liu, F.; Tan, Y.; Jiang, Y. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *794*, 27–32.
- [102] Harraz, F.; El-Hout, S.; Killa, H.; Ibrahim, I. *J. Catal.* **2012**, *286*, 184–192.
- [103] Islam, S. M.; Roy, A. S.; Mondal, P.; Salam, N. *Appl. Organomet. Chem.* **2012**, *26*, 625–634.
- [104] Yen, C. H.; Wei, H.-H.; Lin, H.-W.; Tan, C.-S. *Appl. Organomet. Chem.* **2012**, *26*, 736–742.

Bibliografia

- [105] Pan, Y.; Ma, D.; Liu, H.; Wu, H.; He, D.; Li, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10834–10839.
- [106] Laska, U.; Frost, C. G.; Plucinski, P. K.; Price, G. J. *Catal. Letters* **2007**, *122*, 68–75.
- [107] Laska, U.; Frost, C. G.; Price, G. J.; Plucinski, P. K. *J. Catal.* **2009**, *268*, 318–328.
- [108] Trocha-Grimshaw, J.; Henbest, H. B. *Chem. Commun.* **1967**, 544.
- [109] Haack, K.-J.; Hashiguchi, S.; Fujii, A.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1997**, *36*, 285–288.
- [110] Noyori, R.; Ohkuma, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 40–73.
- [111] Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 21–27.
- [112] Noyori, R.; Yamakawa, M.; Hashiguchi, S. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931–7944.
- [113] Handgraaf, J.-W.; Meijer, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3099–3103.
- [114] Baratta, W.; Ballico, M.; Baldino, S.; Chelucci, G.; Herdtweck, E.; Siega, K.; Magnolia, S.; Rigo, P. *Chemistry* **2008**, *14*, 9148–9160.
- [115] Grabulosa, A.; Mannu, A.; Alberico, E.; Denurra, S.; Gladiali, S.; Muller, G. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2012**, *363-364*, 49–57.
- [116] Toubiana, J.; Medina, L.; Sasson, Y. *Mod. Res. Catal.* **2014**, *03*, 68–88.
- [117] Angurrel P., I. Dendrimeros carbosilano funcionalizados en la periferia con una o dos capas metálicas. Ph.D. thesis, 2005.
- [118] Grabulosa, A. *P-stereogenic Ligands in Enantioselective Catalysis*; Royal Society of Chemistry, 2011; p 501.
- [119] Grabulosa, a.; Granell, J.; Muller, G. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 25–90.
- [120] Pignataro, L.; Bovio, C.; Civera, M.; Piarulli, U.; Gennari, C. *Chemistry* **2012**, *18*, 10368–10381.

- [121] Zhang, J.; Liu, X.; Guo, X.; Wu, S.; Wang, S. *Chemistry* **2010**, *16*, 8108–8116.
- [122] Polshettiwar, V.; Nadagouda, M. N.; Varma, R. S. *Chem. Commun.* **2008**, 6318–6320.
- [123] Polshettiwar, V.; Baruwati, B.; Varma, R. S. *Green Chem.* **2009**, *11*, 127–131.
- [124] Rossi, L. M.; Nangoi, I. M.; Costa, N. J. S. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4640–4642.
- [125] da Silva, F. P.; Rossi, L. M. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 3314–3318.
- [126] Yi, D. K.; Lee, S. S.; Ying, J. Y. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2459–2461.