

## **CAPÍTULO III**

# **NANOPARTÍCULAS DE PALADIO ESTABILIZADAS POR PRODUCTOS POLIFLUORADOS. PREPARACIÓN Y ACCIÓN CATALÍTICA**

---



<b>INTRODUCCIÓN Y PRECEDENTES</b>
-----------------------------------

**III.1.1. Tendencias actuales en catálisis**

La catálisis homogénea presenta una serie de ventajas sobre la heterogénea (tabla 6). Los catalizadores homogéneos se pueden caracterizar química y espectroscópicamente de manera inequívoca, de manera que el centro activo es estructuralmente conocido y por tanto es relativamente fácil comprender los aspectos mecanísticos del ciclo catalítico. Las reacciones pueden alcanzar una alta selectividad y además no presentan problemas de difusión, ya que el catalizador está molecularmente disperso “en la misma fase” mejorando así la accesibilidad de los reactivos a todas las unidades de catalizador introducidas<sup>1</sup>. Sin embargo, a pesar de los importantes avances en catálisis homogénea, la catálisis heterogénea es la preferida en el mundo industrial, sobre todo por la posibilidad de recuperación y reutilización del catalizador.

	<b>Catálisis homogénea</b>	<b>Catálisis heterogénea</b>
Actividad	Alta	Variable
Selectividad	Alta	Variable
Condiciones de reacción	Medias	Severas
Vida del catalizador	Variable	Larga
Envenenamiento del catalizador	Bajo	Alta
Problemas de difusión	Ninguno	Podrían ser importantes
Recuperación del catalizador	Caro	Fácil
Variabilidad de las propiedades estéricas y electrónicas del catalizador	Posible	Difícil
Mecanismo	Asequible	Menos asequible

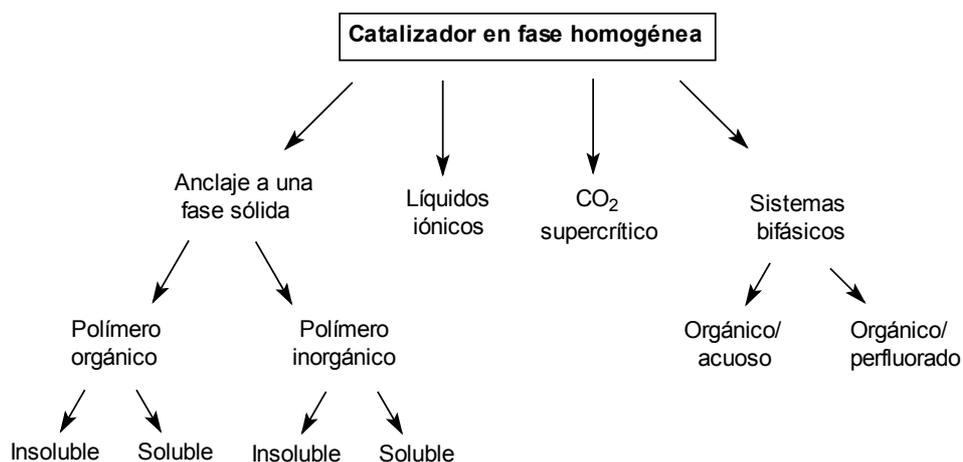
**Tabla 6.** Catálisis homogénea *versus* catálisis heterogénea.

Los intentos de reunir en un sólo tipo de catálisis las ventajas de ambas y además solucionar el problema de recuperación-reutilización de catalizadores, han dado lugar al desarrollo de una serie de estrategias. En este aspecto, se ha de diferenciar entre catalizadores homogéneos y heterogéneos. De esta manera, las nuevas metodologías consisten en la modificación del catalizador que inicialmente participaba en un proceso homogéneo para facilitar su recuperación, lo cual implica, en general, participar en un

<sup>1</sup> Cornils, B.; Herrmann, W.A. *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 1 y 2, VCH, 1996.

proceso heterogéneo, siempre y cuando la nueva versión del catalizador sea insoluble en el medio de la reacción.

En la **figura 18** se resumen las diferentes estrategias que se llevan a cabo actualmente con respecto a la modificación de catalizadores en fase homogénea para facilitar su recuperación y reutilización.



**Figura 18.** Estrategias actuales para la recuperación de catalizadores

Actualmente se están llevando a cabo nuevas líneas de investigación para extender estas estrategias propuestas en la **figura 18** a la química de Pd. El paladio se ha convertido en uno de los elementos de transición con mayor versatilidad en el campo de la catálisis. Este gran potencial como catalizador no se ha visto reflejado en demasiadas aplicaciones industriales debido, en parte, a la dificultad de recuperar el catalizador. Generalmente el paladio se encuentra estabilizado por fosfinas, las cuales se oxidan muy fácilmente. Por tanto es importante desarrollar nuevos catalizadores de paladio libres de fosfinas y además fáciles de recuperar y reciclar.

Una de estas estrategias, la heterogeneización o inmovilización, se basa en el anclaje del catalizador a un soporte sólido tal como un polímero orgánico o inorgánico<sup>2</sup>. En este caso la recuperación del catalizador y el aislamiento del producto consiste en una separación sólido-líquido mediante una filtración. El uso de catalizadores de Pd anclados a polímeros orgánicos en reacciones de formación de enlaces C-C tiene muchos precedentes en reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki, acoplamientos cruzados basados en reactivos de Grignard, acoplamientos de acetilenos, reacciones de Heck, alilación de nucleófilos (reacción de Tsuji-Trost) y carbonilaciones.

Otra posibilidad es modificar el medio de reacción. El uso de fluidos en condiciones supercríticas representa una muy buena alternativa a los disolventes orgánicos convencionales. En el medio de CO<sub>2</sub> supercrítico algunos catalizadores de Pd se han mostrado solubles. La utilización de líquidos iónicos permite realizar la reacción en

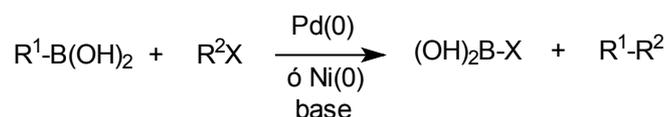
<sup>2</sup> a) Panster, P.; Wieland, S. *Immobilization* ( de la ref. 2, Capítulo 3.1.1.3., p. 605-623 ). b) Atwood, J.L.; Davies, J.E.D.; Macnicol, D.D; Vögtle, F. *Comprehensive Supramolecular Chemistry* Pergamon, vol. 1, p. 43-47, 1996

este medio y el aislamiento del producto final se hace por destilación, dado que el disolvente tiene un punto de ebullición muy alto. Como residuo se obtiene el catalizador disuelto en el líquido iónico que es susceptible de ser reutilizado<sup>3</sup>. Esta técnica todavía se ha de mejorar mucho. Un problema que presenta es que a menudo el catalizador se contamina por otras sustancias utilizadas en la reacción o derivadas, como por ejemplo sales o subproductos.

Por último, los sistemas bifásicos constituyen otra interesante estrategia. La recuperación del catalizador y el aislamiento del producto se lleva a cabo a través de una separación líquido-líquido. Existen dos variantes de este método: sistemas bifásicos acuosos y sistemas bifásicos no-acuosos. El siguiente apartado de la presente Tesis Doctoral trata más ampliamente esta técnica.

Todas estas estrategias se pueden aplicar a la mejora de procesos catalíticos ya existentes. Como se verá a continuación, en esta Tesis Doctoral se persigue la idea de preparar catalizadores homogéneos para trabajar en condiciones de catálisis bifásica y estudiar su actividad en reacciones de Heck y de Suzuki. Estos dos tipos de reacciones son dos ejemplos de procesos catalizados por paladio que todavía necesitan ser mejorados, como mínimo, en cuanto a la recuperación del catalizador.

Hay que recordar la importancia de los **acoplamientos cruzados de Suzuki bajo catálisis por Pd(0)**, los cuales permiten la formación de enlaces C-C tal y como se puede apreciar en el **esquema 56**. En general R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son radicales basados en átomos de carbono con hibridación sp o sp<sup>2</sup>, y por tanto da lugar a la formación de bifenilos, ariltilenos, arilacetilenos,... Esta reacción se puede llevar a cabo en presencia de Pd(0) o Ni(0) como metal catalítico y con B como metal estequiométrico. El grupo X normalmente es un haluro o un triflato (-OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).



**Esquema 56.** Acoplamiento cruzado de Suzuki.

Suzuki y colaboradores aportaron los primeros resultados de acoplamientos cruzados de este tipo<sup>4</sup>. Esta reacción se ha convertido en los últimos años en uno de los mejores métodos para la formación de enlaces C-C. Prueba de ésto es la reciente comercialización de muchos ácidos borónicos y heteroarilborónicos, así como la extensa bibliografía generada<sup>5</sup>. La química de Suzuki presenta varias ventajas. Por una parte, los ácidos borónicos son muy estables y presentan una elevada compatibilidad ante muchos otros grupos funcionales de requerimientos electrónicos muy diversos. Por otra parte, la síntesis de vinilboranos es relativamente sencilla a partir de los correspondientes alquinos por hidroboración.

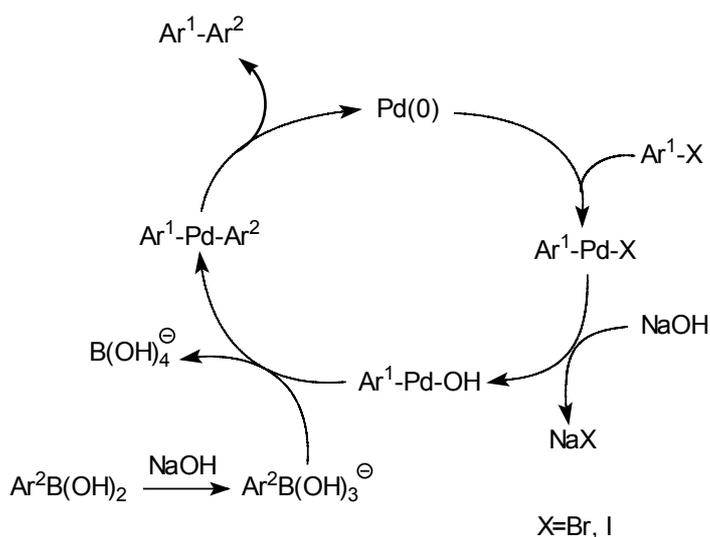
<sup>3</sup> Artículos de revisión: a) Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2083. b) Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772-3789. c) Ellis, B.; Keim, W.; Wasserscheid, P. *Chem. Commun.* **1999**, 337.

<sup>4</sup> Miyaura, N.; Yangi, T.; Suzuki, A. *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513.

<sup>5</sup> Artículos de revisión del propio Suzuki a) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457. b) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.

Los acoplamientos cruzados de Suzuki presentan además ventajas sobre acoplamientos cruzados similares que utilizan otros metales. El acoplamiento de Stille, donde se utiliza Sn como metal estequiométrico, también es compatible con un gran número de grupos funcionales, pero comporta un importante problema en el momento de separar los haluros de trialquilestaño formados. En cambio, las reacciones de Suzuki se llevan a cabo en heterofase (disolvente orgánico/agua) en presencia de una base mineral. En este caso, el compuesto de boro formado ( $X-B(OH)_2$ ) se puede eliminar fácilmente al pasar a la fase acuosa en forma de borato alcalino.

En el **esquema 57** se muestra el mecanismo postulado en el caso de tener un ácido borónico y un haluro arílico. El primer paso de la reacción es una adición oxidativa del haluro orgánico a Pd(0), dando lugar a un complejo de Pd(II). Con metales catalíticos que tienen un grado de oxidación bajo, se favorece esta adición. En este momento la base desplaza el anión haluro para dar intermedios más reactivos. Algunos autores proponen que la base también actúa aumentando la nucleofilia del ácido borónico<sup>6</sup>. A continuación se produce una reacción de transmetalación seguida de una eliminación reductiva para dar el producto de acoplamiento con recuperación del catalizador.

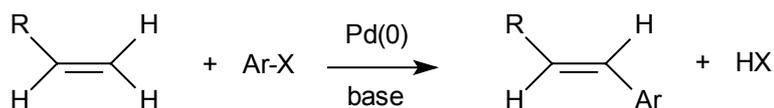


**Esquema 57.** Mecanismo de acoplamiento cruzado de Suzuki. Se omiten los ligandos estabilizadores.

La **reacción de Heck** tiene lugar entre una olefina y un haluro (o triflato) vinílico, arílico o heteroarílico en presencia de una base y bajo catálisis por Pd(0)<sup>7</sup>. Como resultado de la reacción se obtiene la arilación o alquenilación de la olefina, como se puede ver en el **esquema 58**.

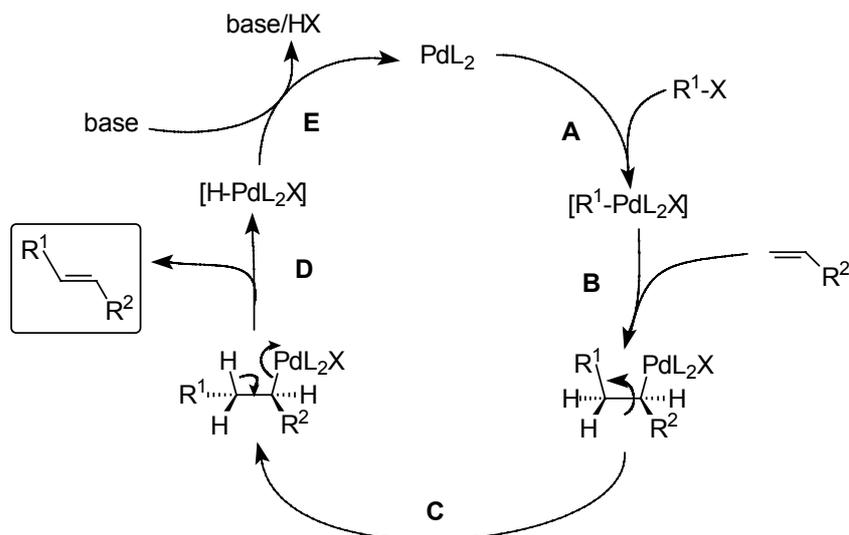
<sup>6</sup> Martin, A.R.; Yang, Y. *Acta Chem. Scand.* **1993**, *47*, 221.

<sup>7</sup> Artículos de revisión recientes: a) Meyer, F.E.; De Meijere, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2379. b) Cabri, W.; Candiani, I. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2. c) Beletskaya, I.P.; Cheprakov, A.V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009-3066.



**Esquema 58.** Reacción de Heck

En el **esquema 59** se muestra el mecanismo propuesto para esta reacción. Se inicia con una adición oxidativa del haluro al Pd(0) (etapa A). El complejo de Pd(II) formado experimenta la inserción de la olefina (etapa B). Este proceso es estereoselectivo en *syn*. En la etapa C se produce el giro del enlace sencillo C-C para adoptar la conformación adecuada para dar lugar a la  $\beta$ -eliminación de hidrógeno (etapa D). Esta etapa es también estereoselectiva en *syn*. Finalmente la base actúa sobre el complejo  $\text{L}_2\text{Pd}(\text{H})\text{X}$  para recuperar la especie catalítica  $\text{PdL}_2$  y cerrando el ciclo catalítico.



**Esquema 59.** Mecanismo de la reacción de Heck

En las reacciones de Heck hay varios aspectos que se han de tener en cuenta. Por un lado, los haluros utilizados no pueden tener protones en posición  $\beta$  (para evitar competencia de la etapa de  $\beta$ -eliminación). Por esta razón normalmente se utilizan haluros arílicos, vinílicos o benzílicos. En el caso de que el haluro sea un bromuro, es necesario el uso de fosfinas para formar las especies catalíticas, en cambio en el caso de los yoduros no es necesario. Las olefinas más utilizadas son las monosustituidas y las 1,1-disustituidas y sólo en algunos casos se utilizan olefinas 1,2-disustituidas y trisustituidas. Las olefinas más activas son aquellas que poseen grupos dadores de electrones. Esta reacción es compatible con muchos grupos funcionales:  $\text{OCOMe}$ ,  $\text{NHCOMe}$ ,  $\text{SMe}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NMe}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{COOMe}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CHO}$ ... La reacción es regioselectiva:  $\text{R}^1$ , el radical del haluro orgánico se une al átomo de C menos sustituido de la olefina (en posición  $\beta$  respecto al Pd), con independencia de los efectos electrónicos

que puedan operar en la olefina. Se debe mayoritariamente a efectos estéricos. Sin embargo, estudios posteriores demuestran que tanto para olefinas monosustituidas como para 1,2-disustituidas, también los efectos electrónicos son importantes en el momento de determinar la regioselectividad<sup>8</sup>.

En los últimos años han aparecido en la bibliografía química un gran número de publicaciones que hacen referencia a las aplicaciones sintéticas de la reacción de Heck, a la mejora de las condiciones de reacción y a estudios de regio- y estereoselectividad y a estudios mecanísticos. Las condiciones clásicas utilizadas en la reacción de Heck son Pd(OAc)<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>P, Et<sub>3</sub>N en CH<sub>3</sub>CN entre 80-120 °C. De los artículos aparecidos recientemente en la bibliografía que hacen referencia a la mejora de las condiciones de reacción, hay que destacar los trabajos de Jeffery quien utiliza sales de tetraalquilamonio como catalizadores de transferencia de fase con el objetivo de aumentar la velocidad de reacción y disminuir la temperatura de reacción<sup>9</sup>.

---

<sup>8</sup> Cabri, W.; Candiani, I. *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 2.

<sup>9</sup> Jeffery, T. *Tetrahedron* **1996**, 52, 10113-10130.

### III.1.2. Concepto de catálisis bifásica

Uno de los avances más importantes de los últimos 15 años en el campo de la catálisis homogénea es la introducción de los sistemas bifásicos. Básicamente, en la catálisis homogénea bifásica, los reactivos y los productos de la reacción son solubles en una fase líquida mientras que el catalizador es soluble en la otra fase, de manera que mediante una simple decantación de las fases, se pueden separar los productos y recuperar el catalizador<sup>10</sup>.

La formación de un sistema bifásico líquido-líquido se debe principalmente a la existencia de una diferencia considerable entre las fuerzas intermoleculares de los dos líquidos. La selección de una segunda fase (*catalyst phase*) dependerá de las propiedades de la otra fase (*product phase*). De esta manera, si el producto de la reacción es polar, la otra fase deberá ser apolar, y viceversa. El éxito de un sistema bifásico depende de la posibilidad de diseñar un catalizador soluble preferentemente en una fase en la cual no son solubles los productos y, por tanto, una simple decantación o extracción permite su recuperación. El criterio que se ha de cumplir en este tipo de protocolos es la regla bien conocida desde la alquimia “*similia similibus solvuntur*”.

La alternativa más estudiada en catálisis homogénea bifásica es la combinación de agua y un disolvente orgánico<sup>11</sup>. En este caso se diseña un catalizador soluble en agua, con lo cual dicho tipo de catálisis ofrece una fácil separación del catalizador. Al menos un proceso ha sido comercializado: la hidroformilación que se lleva a cabo en una planta de Ruhr Chemie, donde el catalizador es un complejo de Rh con una fosfina soluble en agua y por tanto es posible recuperar el catalizador en la fase acuosa<sup>12</sup>. Sin embargo, muchos sistemas orgánicos son incompatibles con el agua. Por otro lado, la baja solubilidad que presentan muchas moléculas orgánicas en agua limita considerablemente su aplicación.

Otros sistemas bifásicos no acuosos podrían superar estas limitaciones. Una atractiva combinación es la formada por un disolvente orgánico y un disolvente perfluorado<sup>13</sup>. Esta combinación se basa en la baja solubilidad o afinidad de los productos orgánicos convencionales respecto a los productos perfluorados<sup>14</sup>. Un sistema bifásico fluorado se compone de una fase fluorada que contiene disuelto el catalizador y una segunda fase de un disolvente orgánico convencional que no es soluble en la fase fluorada.

---

<sup>10</sup> Cornils, B.; Herrmann, W.A. *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 1 y 2, VCH, **1996**.

<sup>11</sup> Cornils, B.; Bolm, C. *Aqueous Phase Organometallic Catalysis*, Wiley-VCH, **1998**.

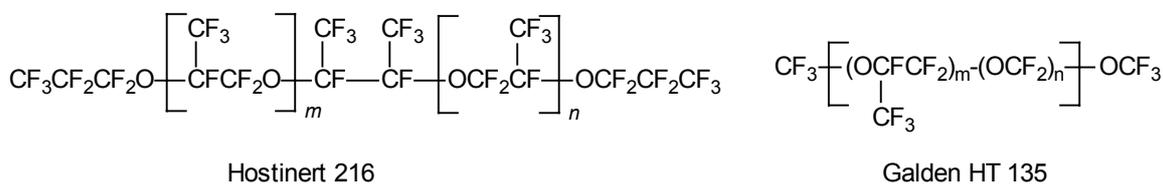
<sup>12</sup> Cornils, B.; Wiebus, E. *CHEMTECH*, **1995**, 25, 33.

<sup>13</sup> a) Wakselman, C. *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*, cap. 8. Ed. por Banks, R.E.; Smart, B.E.; Tatlow, I.C., Plenum, **1994**. b) Horváth, I.T.; Rabai, J. *Science*, **1994**, 266, 72-75.

<sup>14</sup> a) Cornils, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2057. b) Horváth, I.T., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 641-650.

Este sistema representa una nueva técnica de separación de fases y de inmovilización que aprovecha las propiedades únicas de solubilidad y miscibilidad de disolventes perfluorados en disolventes orgánicos dependiendo de la temperatura. Este método fue utilizado por primera vez por M. Vogt en su Tesis Doctoral en 1991<sup>15</sup>.

Los disolventes fluorados más comunes y comercialmente asequibles son perfluoroalcanos, perfluoroéteres y perfluoroaminas. Estos constituyen el grupo de fluidos perfluorados (PFC). En general, estos disolventes son compuestos alifáticos saturados y perfluorados. Presentan una serie de propiedades poco comunes como alta densidad, alta estabilidad, inercia química y térmica, constante dieléctrica baja y una extremadamente baja solubilidad en agua y en disolventes orgánicos. También presentan muchas ventajas cuando se utilizan como medio de la reacción: a) fácil separación quedando libres de residuos de la reacción debido a su pobre solubilidad, y por tanto reutilizables en muchas ocasiones, b) aumento de la velocidad de reacción, se observa que algunas reacciones son más rápidas en disolventes perfluorados que en tolueno, c) no presentan toxicidad y tienen un impacto medioambiental mínimo, además de ser asequibles en un amplio margen de puntos de ebullición, desde 56°C a 220°C, d) elevada pureza (>99.9), estabilidad e inercia que permiten llevar a cabo reacciones a altas temperaturas y por tiempos prolongados. En la **figura 19** se muestran algunos de estos disolventes perfluorados. A nivel industrial los más comunes son perfluoroalcanos de diferente longitud de cadena (3M Fluorinert: FC-77, FC-72, FC-42...), perfluoropoliéteres (Galden HT 135, Hostinert 216) etc...



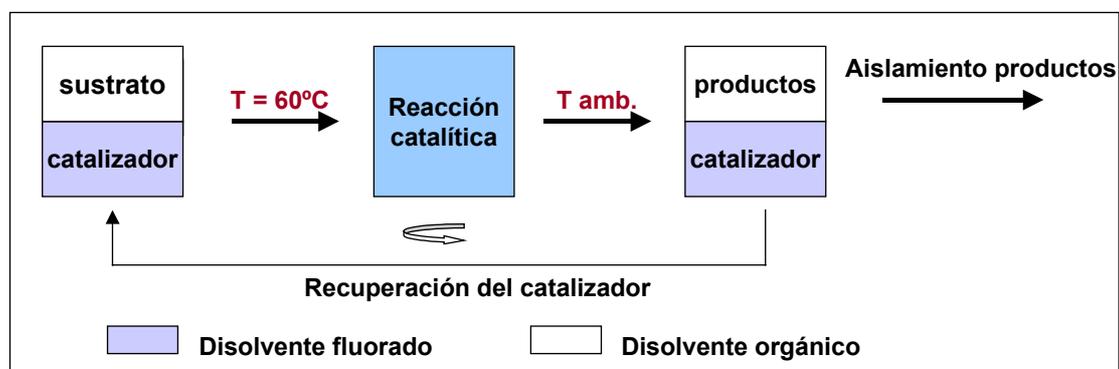
**Figura 19.** Ejemplos de fluidos perfluorados

Para la utilización de este tipo de sistemas bifásicos es necesario modificar el catalizador mediante la incorporación de grupos perfluorados ( $R_F = C_nF_{2n+1}$ ) en los ligandos del metal con el objetivo de hacerlo soluble en la fase perfluorada. El catalizador permanecerá en la fase fluorada y podrá volver a reutilizarse directamente. Con este fin se encuentran descritos en la literatura ligandos del tipo fosfina, porfirinas, dicetonas, etc... que han sido perfluorados y utilizados en catálisis bifásica fluorada. Las unidades fluoradas más efectivas son las cadenas perfluoroalquílicas lineales o ramificadas con un alto número de carbonos, aunque también pueden contener algún heteroátomo. En algunos casos, la inserción de dos o tres grupos metileno  $-\text{CH}_2-$  puede ser necesario para disminuir los efectos electrónatrayentes de los átomos de flúor. Ésto es de suma importancia para obtener una buena reactividad catalítica respecto a la observada con el catalizador no modificado en el sistema monofásico convencional.

<sup>15</sup> Vogt, M. Dissertation, Technische Hochschule Aachen, August 26, 1991.

En general, un catalizador organometálico perfluorado del tipo  $M_x\{L[(R)_n(R_F)_m]_y\}$  contiene al menos un centro metálico, el cual está unido a un ligando  $L[(R)_n(R_F)_m]$ . Este ligando tiene un dominio perfluorado  $R_F$  y un dominio hidrocarbonado  $R$ . El éxito en la aplicación de un catalizador perfluorado depende de su coeficiente de partición entre ambas fases. Este coeficiente de partición se expresa como  $S_F/S_o$  ( $S_F$  solubilidad en fase fluorada,  $S_o$  solubilidad en fase orgánica). Los coeficientes de partición de estos complejos dependen del tamaño y del tipo de dominios que presente y aumenta significativamente a medida que aumenta el número de grupos perfluoroalquilo unidos al ligando. Además, el contenido total de flúor del complejo ha de ser superior al 60% para que éste sea compatible con la fase fluorada.

El protocolo diseñado por Horváth<sup>16</sup> aprovecha la miscibilidad dependiente de la temperatura de los disolventes orgánicos y fluorados, es decir, está termoregulado. Un sistema bifásico fluorado forma dos fases a temperatura ambiente. A temperaturas elevadas el sistema se convierte en una única fase y en este momento tiene lugar la reacción. Una vez la reacción ha acabado se enfría a temperatura ambiente y se forman de nuevo las dos fases: la fase orgánica que contiene los productos de la reacción y la fase fluorada que contiene el catalizador disuelto (**figura 20**). Una ventaja de este diseño es que, en estos sistemas, es posible iniciar inmediatamente un nuevo ciclo catalítico en la misma fase sin necesidad de pasos adicionales y sin tener que realizar ningún tipo de manipulación del catalizador ni del medio de reacción.

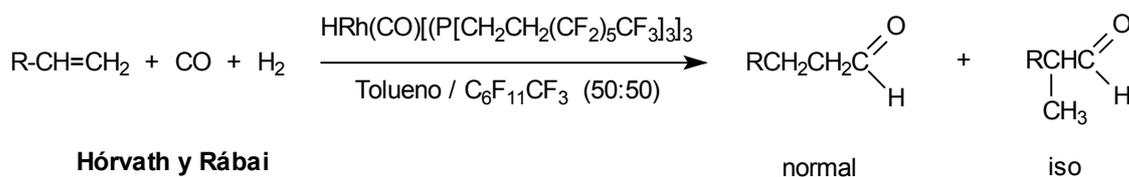


**Figura 20.** Diagrama de un sistema bifásico perfluorado.

<sup>16</sup> Horváth, I.T., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 641-650.

En este tipo de sistemas, la reacción tiene lugar en la fase fluorada o en la interfase, dependiendo de la solubilidad de los reactivos en la fase fluorada. Cuando la solubilidad de los reactivos es muy baja, la reacción química ocurre en la interfase. En algunos casos se pueden añadir agentes de transferencia de fase para facilitar la reacción. Sin embargo, un aumento de la temperatura puede dar lugar a la formación de una única fase facilitándose la reacción.

Como he comentado anteriormente, en la bibliografía más reciente se recogen numerosos ejemplos del uso de catalizadores que incorporan cadenas perfluoradas. A título de ejemplo, ha sido descrita la hidroformilación en bifase orgánica-perfluorada bajo catálisis por un complejo de Rh con una fosfina polifluorada<sup>17</sup>. Concretamente se trata de la hidroformilación de olefinas de alto peso molecular en presencia de  $\text{HRh}(\text{CO})\{(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_3)_3\}$  en una bifase formada por tolueno y  $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CF}_3$ . En este caso se recupera el catalizador en la fase fluorada y se reutiliza en nueve ensayos consecutivos obteniendo un TON total de más de 35000 con una pérdida de 1.8 ppm de Rh por mol de aldehído (**esquema 60**).

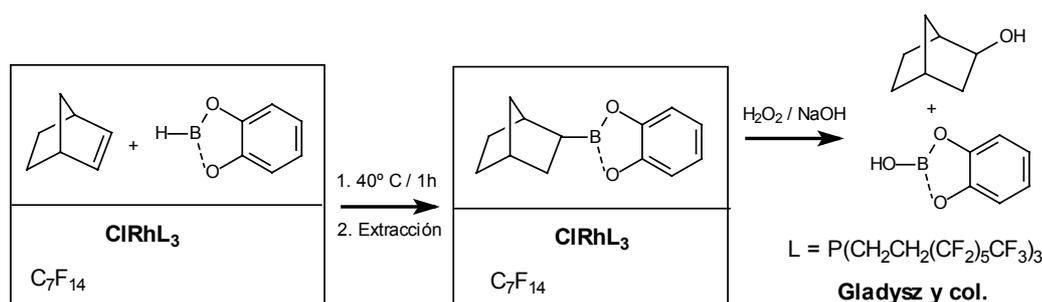


**Esquema 60.** Ejemplo de hidroformilación de olefinas bajo catálisis por un complejo de Rh modificado con una fosfina polifluorada.

El análogo fluorado del catalizador de Wilkinson,  $\text{ClRh}\{(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_3)_3\}$ , fue utilizado como catalizador en la hidroboración de una gran variedad de alquenos y alquinos utilizando catecolborano<sup>18</sup>. En estas reacciones se obtienen TON tan altos como 8500. De nuevo el catalizador se recupera en la fase fluorada y se reutiliza con una pérdida de actividad catalítica mínima (**esquema 61**).

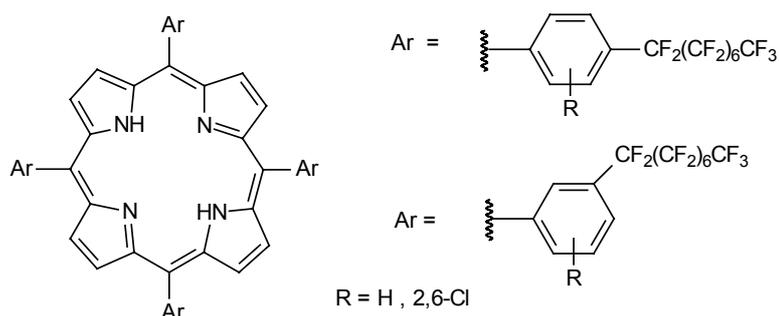
<sup>17</sup> a) Horváth, I.T.; Rábai, J., *Science*, **1994**, 266, 72-75. b) US Patent 5,463,082, **1995**

<sup>18</sup> Juliette, J.J.J.; Horváth, I.T.; Gladysz, J.A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1610-1612.



**Esquema 61.** Ejemplo de hidrobioración del norborneno en presencia del catalizador de Wilkinson perfluorado.

Quiero mencionar los trabajos de Pozzi y colaboradores referentes a la epoxidación de alquenos bajo condiciones de sistema bifásico catalizada por complejos de Mn(III) con ligandos del tipo tetraarilporfirinas, las cuales incorporan varias cadenas perfluoradas directamente unidas al anillo aromático (**figura 21**)<sup>19</sup>. Esta reacción también se encuentra descrita catalizada por complejos de Mn análogos a los de Jacobsen, que incorporan varias cadenas perfluoradas<sup>20</sup>



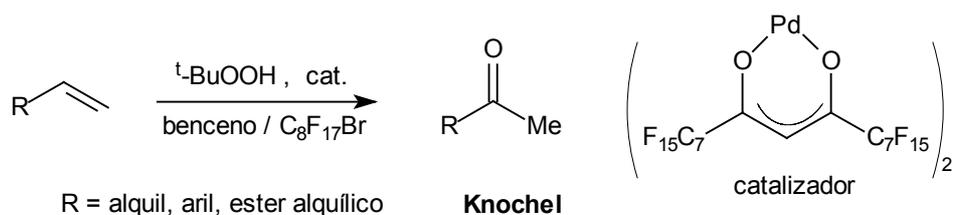
**Figura 21.** Ligandos del tipo tetraarilporfirinas modificados con cadenas perfluoroalquílicas.

Knochel y colaboradores describen la oxidación de alquenos funcionalizados (proceso Wacker) con un catalizador de Pd(0) que presenta ligandos polifluorados. Esta reacción se lleva a cabo en un sistema bifásico de bromoperfluorooctano y benceno usando hidroperóxido de *terc*-butilo como agente oxidante (**esquema 62**)<sup>21</sup>.

<sup>19</sup> Pozzi, G.; Colombani, I.; Miglioli, M.; Montanari, F.; Quici, S. *Tetrahedron*, **1997**, 53 (17), 6145-6162.

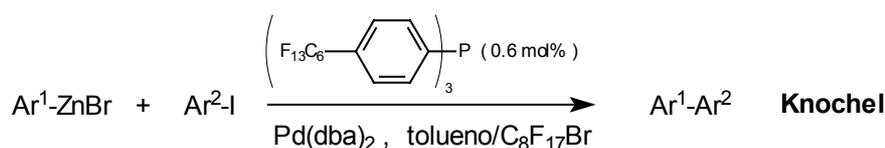
<sup>20</sup> Pozzi, G.; Cinato, F.; Montanari, F.; Quici, S. *Chem. Commun.*, **1998**, 877.

<sup>21</sup> Betzemeier, B.; Lhermitte, F.; Knochel, P. *Tetrahedron Letters*, **1998**, 39, 6667-6670.



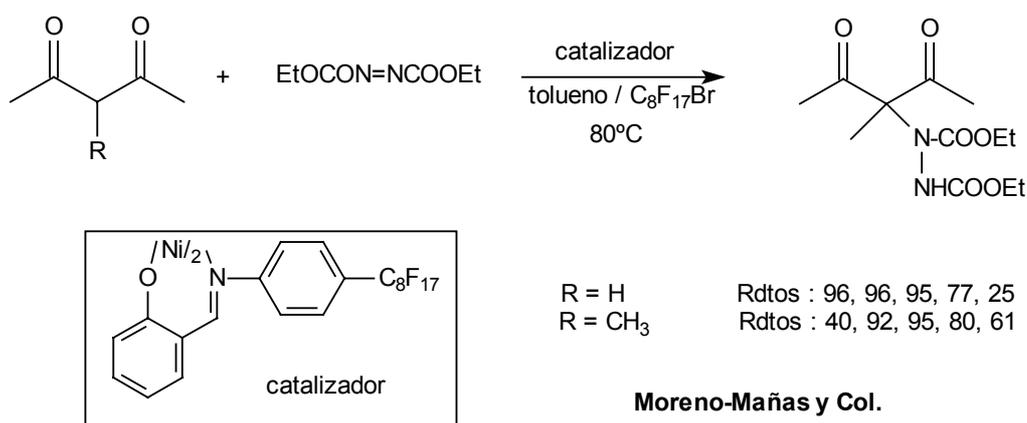
**Esquema 62.** Oxidación de alquenos catalizada por Pd(0) en un sistema bifásico.

Un ejemplo donde la especie catalítica es un complejo de paladio fue descrito por Knochel y se refiere a los acoplamientos cruzados de Ar-ZnBr con yoduros de arilo. En este caso el catalizador de Pd ha sido modificado por la introducción de fosfinas polifluoradas (**esquema 63**)<sup>22</sup>.



**Esquema 63.** Acoplamientos entre bromuros de arilzinc y yoduros de arilo catalizados por Pd(0) en un sistema bifásico.

Recientemente en nuestro grupo de trabajo se ha descrito un caso de catálisis bifásica. Concretamente, Miriam Meseguer, describe la adición conjugada de  $\beta$ -dicetonas a sustratos deficientes en electrones catalizada por un complejo de Ni que incorpora cadenas perfluoroalquílicas en su estructura (**esquema 64**)<sup>23</sup>.



**Esquema 64.** Adición conjugada de  $\beta$ -dicetonas catalizada por un complejo de Ni perfluorado.

<sup>22</sup> Betzemeier, B.; Knochel, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*(23), 2623.

<sup>23</sup> Meseguer, M.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Tetrahedron Letters*, **2000**, *41*, 4093-4095.

### III.1.3. La química de coloides de metales de transición

#### III.1.3.1. Introducción

Desde la antigüedad, las propiedades de los metales coloidales, en particular del oro, y los métodos para prepararlos han suscitado el interés de los científicos. Los elementos metálicos se han utilizado históricamente como materiales para la fabricación de múltiples objetos. Las formas coloidales de varios metales, se han empleado durante siglos para impartir color al vidrio y a la cerámica. A mediados del siglo XVII Andreus Cassius descubre el llamado “*Purple of Cassius*”, un coloide de oro que se utiliza como pigmento del esmalte de vidrio y de cerámica china. Unos años más tarde, Johann Kunchel perfeccionó la técnica de tinter el vidrio de color rubí. En todas las preparaciones, el color brillante era debido a la presencia de partículas de oro coloidales. Las soluciones alcohólicas de oro coloidal fueron prescritas como tónicos y elixires, e incluso empleadas en el tratamiento de la artritis.

Actualmente, las nanopartículas metálicas o coloides<sup>†</sup> siguen despertando un gran interés en el mundo científico, debido a las propiedades únicas que presentan estos sistemas. Las propiedades electrónicas, catalíticas, magnéticas y ópticas de estos sistemas coloidales tienen un gran interés tecnológico. Estos efectos se agudizan en el rango nanoscópico, es decir, en partículas con diámetros inferiores a los 10 nm, a las que en esta Tesis Doctoral se denominaran “nanopartículas”.

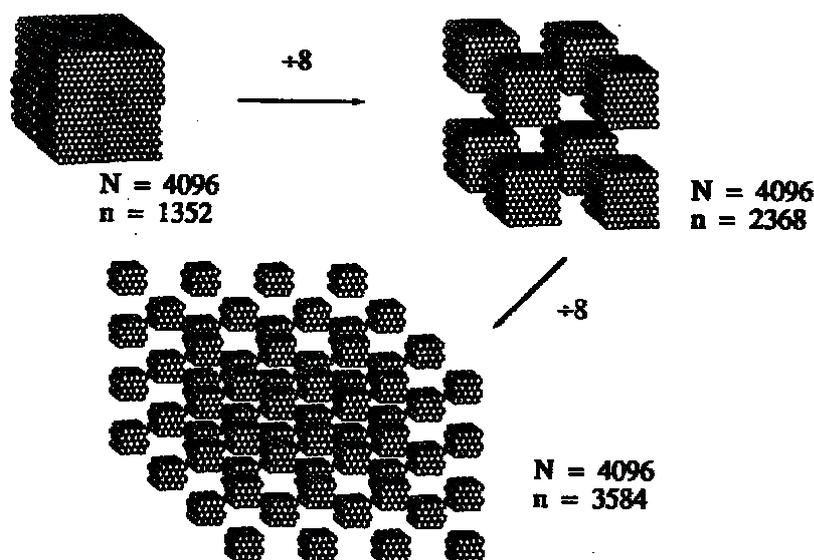
Las nanopartículas metálicas<sup>24</sup> se pueden definir como partículas aisladas de entre 1 a 50 nm de tamaño. Estos coloides metálicos no representan compuestos químicos con un enlace metal-metal bien definido con una determinada nuclearidad, sino que son racimos de átomos rodeados de una corteza protectora o estabilizadora que evita la aglomeración.

El advenimiento de la ciencia de los coloides está marcado por una publicación de Ostwald de 1907. Este autor remarca un aspecto de esta química que es particularmente interesante para el tema de este capítulo. Para describir el estado coloidal, Ostwald se imagina un cubo de metal de 1 cm de arista. Este cubo de 1 cm<sup>3</sup> tiene un área superficial de 6 cm<sup>2</sup>. Si se supone que el cubo es de un metal como el hierro, que tiene una densidad de 8 g/cm<sup>3</sup>, un peso atómico de 50 y un diámetro atómico de 0.245 nm, el cubo contiene alrededor de 5.10<sup>24</sup> átomos, de los cuales sólo un 10<sup>-5</sup> % residen en la superficie. Si se divide el cubo en 1000 pequeños cubos, de manera que cada cubo tiene 0.1 cm de arista, el área superficial, en este caso, es de 60 cm<sup>2</sup>. Ahora la proporción de átomos en la superficie ha aumentado, pero todavía sólo el 10<sup>-4</sup> % estarán en la superficie. La mayoría de los átomos del cubo están en el interior rodeados de una corteza de átomos dando lugar al número máximo de coordinación. Para tener un tamaño

<sup>†</sup> Los términos coloide, nanopartícula o cluster son frecuentemente utilizados para describir el estado metálico dividido. En esta Tesis Doctoral, se han utilizado los tres términos indiferentemente.

<sup>24</sup> a) Lewis, L.N., *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2693. b) Aiken, J.D.; Finke, R.G. *J. Mol. Catal. A*, **1999**, *145*, 1. c) Bönnemann, H.; Richards, R.M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455. d) Rao, C.N.R.; Kulkarni, G.U.; Thomas, P.J.; Edwards, P.P. *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, *29*, 27-35. e) Edwards, P.P.; Johnston, R.L.; Rao, C.N.R.; In *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, **1998**. f) *Nanoparticles and Nanostructured Films, Preparation, Characterization and Applications*; Fendler, J.H., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **1998**.

pertinente, es necesario dividir el cubo original en  $10^{18}$  cubos de 10 nm de arista cada cubo, donde el área superficial es de  $60 \text{ m}^2$ . En esta hipotética muestra, el 10 % de los átomos están en la superficie; para cubos de 2.5 nm la fracción es de aproximadamente el 60 % y finalmente si la muestra se divide en cubos de 1 nm de arista, el 100 % de los átomos están en la superficie<sup>25</sup>. La **figura 22** muestra este ejercicio esquemáticamente. Evidentemente, las propiedades físicas del cubo metálico de hierro cambiarán espectacularmente desde el metal grueso hasta las nanopartículas de 1 nm de diámetro.



**Figura 22.** Ejercicio de Ostwald. División de un cubo con 16 átomos en cada cara.  $N =$  átomos totales,  $n =$  átomos en la superficie.

Cabe mencionar que las partículas metálicas coloidales, dentro de un margen de tamaño de entre 1 y 50 nm, presentan un amplia gama de aplicaciones principalmente debidas a sus propiedades electrónicas. Estos pequeños agregados metálicos no pueden ser tratados como elementos diminutos de un bloque de metal, ya que la banda de conducción presente en un metal voluminoso está ausente en este tipo de sistemas, y en su lugar se darán estados discretos en la banda. Los electrones sufren una reclusión o un confinamiento cuántico en pequeñas partículas de metal, mostrando así las propiedades de los "puntos cuánticos". Se utiliza la palabra "cuántico" para enfatizar que las nanopartículas metálicas muestran una serie de propiedades ópticas y electrónicas inesperadas, resultado del confinamiento de los electrones a un número finito de estados energéticos cuánticos disponibles. El término "punto" se refiere a que el confinamiento se da en las tres dimensiones. De esta manera, estos sistemas se pueden utilizar como sensores químicos, dispositivos electrónicos, diodos, litografía industrial, aplicaciones fotoquímicas, displays, etc....

Sin embargo, una de las aplicaciones más importantes es en el campo de la catálisis. Los nanoclusters constituyen un nuevo tipo de catalizador con una elevada

<sup>25</sup> a) Ostwald, W. *Colloid-Zeitschrift* **1907** *1*, 291-331. b) Bradley, J.S. *Clusters and Colloids*, Ed.: Schmid, G.; VCH: Weinheim, **1994**, p.469-473.

actividad catalítica y una elevada selectividad debido principalmente a su gran área superficial y al elevado número de átomos metálicos dispuestos en la superficie.

### III.1.3.2. Métodos de preparación de nanopartículas metálicas

#### III.1.3.2.1. Consideraciones generales

Existen varios métodos para la síntesis de nanopartículas. Bradley señala que en el caso de los nanoclusters de metales de transición existen cuatro métodos generales<sup>26</sup>: i) Reducción química de una sal metálica, ii) descomposición térmica, fotoquímica o sonoquímica, iii) reducción del ligando y desplazamiento de ligandos en compuestos organometálicos y iv) deposición del metal en fase vapor. Sin embargo esta lista de Bradley debería incluir una quinta categoría, v) síntesis electroquímica, aparecida muy recientemente y desarrollada por Manfred Reetz.

Uno de los objetivos más importante que se intentan alcanzar en este tipo de química es desarrollar una síntesis reproducible de nanopartículas con un predeterminado tamaño, forma, estructura y composición. Desafortunadamente, hasta el momento los esfuerzos encaminados hacia el estudio en detalle del mecanismo y la cinética de la formación de nanopartículas han sido escasos y poco informativos. La información sobre el mecanismo y la cinética permitiría controlar estas propiedades.

Existe además una diferencia obvia entre la síntesis molecular y las aproximaciones para la síntesis de coloides. La preocupación constante del químico organometálico de mantener el metal complejoado al ligando es justamente inversa a la que se da en la búsqueda de métodos de preparación de nanopartículas coloidales. Mientras que la precipitación del metal para un químico molecular es síntoma de que la reacción no va, esto puede ser una fuente potencial de coloides metálicos. Tal proceso da lugar a la precipitación del metal o a la formación de un espejo. Sin embargo, en presencia de un agente estabilizador apropiado, se pueden obtener nanopartículas metálicas que quedarán como una suspensión o dispersión en el disolvente orgánico.

#### III.1.3.2.2. Estabilización de nanopartículas metálicas

Antes de empezar la descripción de los métodos sintéticos, es importante considerar un aspecto crucial de la química coloidal, que es el hecho de que las partículas metálicas están estabilizadas en el medio de dispersión. Dos partículas separadas por una distancia pequeña pueden estar atraídas entre sí por fuerzas de van der Waals. En ausencia de ningún tipo de fuerza repulsiva que contraresta, las partículas coagulan y la dispersión es inestable. En este aspecto se distinguen dos modelos básicos de estabilización:

**Estabilización electrostática:** Se basa en la repulsión coulombica entre las partículas causada por la doble capa eléctrica formada por los iones adsorbidos sobre la

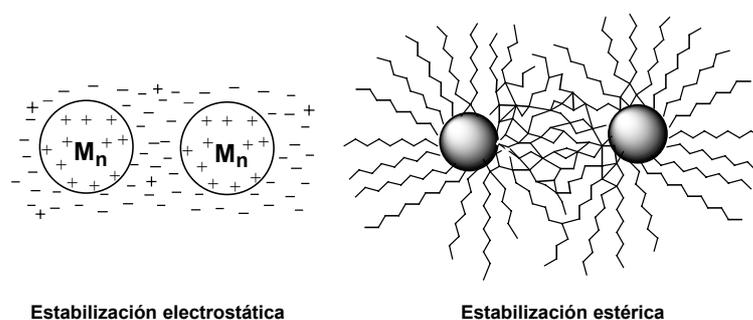
---

<sup>26</sup> Bradley, J.S. In *Clusters and Colloids, From Theory to Applications*; Schmid, G., Ed. VCH: Weinheim, 1994, p.523-536.

superficie de las partículas (ej. citrato sódico) y los correspondientes contraiones (**figura 23**).

Si el potencial asociado con la doble capa es suficientemente alto, la repulsión electrostática es capaz de prevenir la aglomeración. Este tipo de estabilización es más efectiva en disolventes con una elevada constante dieléctrica, como el agua. Esta estabilización electrostática se puede asociar con la teoría de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek, que fue verificada por el excelente trabajo de Turkevich<sup>27</sup>.

**Estabilización estérica:** Se produce cuando el centro metálico se envuelve de una serie de capas de material que normalmente es voluminoso. Estas moléculas adsorbidas proporcionan una barrera estérica y de esta manera, los centros metálicos están separados el uno del otro, previniéndose la aglomeración. Los principales tipos de estabilizadores son: polímeros<sup>28</sup> (PVP), copolímeros de bloque, ligandos basados en P, N y S donadores (aminas, tioéteres, fosfina, tioles...), tensioactivos<sup>29</sup> (catiónicos o aniónicos, como el cloruro de dodeciltrimetilamonio o el dodecilsulfato sódico, respectivamente),  $\beta$ -ciclodextrinas<sup>30</sup>, dendrímeros<sup>31</sup>, etc... (**figura 23**).



**Figura 23.** Tipos de estabilización de nanopartículas metálicas.

La solubilidad de los MPC (*monolayer protected clusters*) depende de la capa estabilizadora y principalmente de sus funcionalizaciones periféricas.

En general, los agentes estabilizadores lipofílicos dan lugar a coloides solubles en disolventes orgánicos y las disoluciones se denominan “*organosols*”, mientras que cuando el agente estabilizador es hidrofílico el coloide es soluble en agua y las disoluciones se llaman “*hydrosols*”. Estas soluciones o dispersiones son estables por un largo periodo de tiempo sin observarse precipitación del metal, ni pérdida de las propiedades físicas o químicas de las nanopartículas metálicas.

<sup>27</sup> Turkevich, J.; Kim, G. *Science*, **1970**, *169*, 873.

<sup>28</sup> Hirai, H.; Nakao, Y.; Toshima, N.; Adachi, K. *Chem. Lett.* **1976**, 905.

<sup>29</sup> Bönemann, W.; Brijoux, R. Brinkmann, E.; Dinjus, E.; Joussen, T.; Korall, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1312.

<sup>30</sup> Liu, J.; Xu, R.; Kaifer, A.E. *Langmuir*, **1998**, *14*, 7337.

<sup>31</sup> Crooks, R.M.; Zhao, M.; Sun, L.; Chechik, V.; Yeung, L.K. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 181-189

Existen numerosos ejemplos de síntesis de nanopartículas solubles en agua y/o en disolventes polares con diferentes estabilizadores: trifenilfosfina sulfonada<sup>32</sup>, polietilenglicol<sup>33</sup>, dendrímeros, glutatión<sup>34</sup>, ácido mercaptosuccínico<sup>35</sup>, etc...

Un caso particular, es el caso de utilizar tensioactivos o cationes de tetralquilamonio de cadena larga, donde se combinan los dos tipos de estabilización.

Recientemente han aparecido en la literatura ejemplos de nanoclusters estabilizados por moléculas de disolvente (THF y/o tetrahidrotiofeno<sup>36</sup> y DMSO<sup>37</sup>). En este caso no se da una estabilización ni de tipo estérica ni electrostática.

El tamaño de las partículas metálicas resultantes refleja la complejidad de su cinética de formación y depende previsiblemente de factores como la temperatura de reacción, las concentraciones del precursor metálico (complejo o sal), agente reductor y/o estabilizador, e incluso de las velocidades de adición de los diferentes reactivos al medio de reacción. Y consecuentemente, el tamaño también viene determinado por la velocidad relativa de la nucleación y del crecimiento de la partícula.

### III.1.3.2.3. Reducción química de una sal metálica

El método más común para la preparación de nanopartículas es la reducción química de sales de metales de transición en presencia de agentes estabilizadores. Una gran variedad de estabilizadores son utilizados para controlar el crecimiento de los nanoclusters inicialmente formados y para prevenir la aglomeración. Este método de reducción química fue publicado por primera vez por Faraday en 1857<sup>38</sup> y actualmente se ha convertido en el método más común y efectivo en este campo. El protocolo para la preparación de coloides metálicos fue desarrollado por Turkevich<sup>39</sup>, concretamente para la síntesis de nanopartículas de Au de 20 nm a partir de la reducción de  $[\text{AuCl}_4]^-$  con citrato sódico. Este autor también propone un mecanismo de formación de los nanoclusters basado en una nucleación, crecimiento y aglomeración, el cual en esencia es todavía válido. Resultados termodinámicos y cinéticos más recientes han permitido refinar este modelo, que se muestra en la **figura 24**.

<sup>32</sup> Schmid, G. *Chem Rev.* **1992**, *92*, 1709.

<sup>33</sup> Naka, K.; Yaguchi, M.; Chujo, Y. *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 849.

<sup>34</sup> Schaaff, T.G.; Knight, G.; Shafiqullin, M.N.; Borkman, R.F.; Whetten, R.L.; *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 10643.

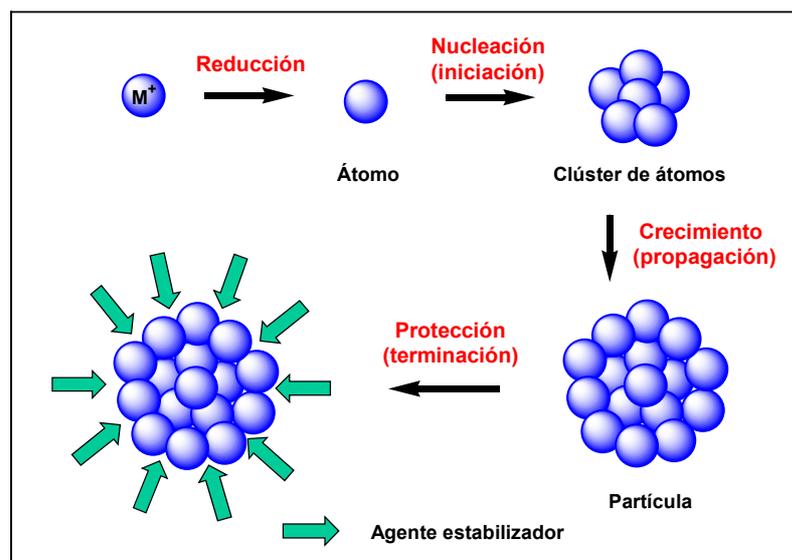
<sup>35</sup> Chen, S.; Kimura, K. *Langmuir* **1999**, *15*, 1075.

<sup>36</sup> Bönnemann, H.; Braun, G.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Schulze Tilling, A.; Seevogel, K.; Siepen, K. *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *520*, 143-162.

<sup>37</sup> Van Benthem, R.; Hiemstra, H.; van Leeuwen, P.; Geus, J.W.; Speckamp, W.N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 457-460.

<sup>38</sup> Faraday, M. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, *147*, 145-153.

<sup>39</sup> Turkevich, J.; Kim, G. *Science*, **1970**, *169*, 873.



**Figura 24.** Fases en la formación de partículas metálicas protegidas. Las flechas representan moléculas adsorbidas en la superficie.

El mecanismo de formación de nanopartículas se basa en primer lugar en la reducción de la sal metálica al correspondiente átomo metálico cerovalente. A continuación, estos átomos actúan como centros de nucleación dando lugar a racimos atómicos o clusters cuyo crecimiento continuará a medida que se mantenga el suministro de átomos, formándose así la partícula. Sin embargo, los coloides son sólo estables cinéticamente, por esta razón es necesario estabilizar las partículas. Inmediatamente la partícula se envuelve de moléculas estabilizadoras que se adsorben en la superficie de la partícula y de esta manera previenen la aglomeración. Se pueden establecer analogías entre estos procesos de formación de partículas y las reacciones en cadena, con sus bien conocidas fases de iniciación, propagación y terminación.

La principal ventaja del método de reducción química es su reproducibilidad y la posibilidad de obtener coloides monodispersos con una distribución estrecha de tamaños de partículas a escala de multigramo. Diferentes agentes de reducción se encuentran descritos en la literatura. En primer lugar se encuentra el método descrito por Faraday<sup>40</sup> basado en la reducción de  $[\text{AuCl}_4]$  con citrato sódico. En 1981, Schmid<sup>41</sup> describe la "ruta del diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ )" como reductor para la síntesis de  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ , un cluster de oro estabilizado por fosfinas.

Más tarde, Hirai y Toshima<sup>42</sup> describen el proceso basado en la reducción del precursor metálico con alcoholes. Este método ha sido ampliamente utilizado en la preparación de coloides de metales preciosos estabilizados por polímeros. Durante el proceso de reducción, el alcohol se oxida al correspondiente compuesto carbonílico. El

<sup>40</sup> Faraday, M. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, 147, 145-153.

<sup>41</sup> Schmid, G.; Pfeil, R.; Boese, R.; Bandermann, F.; Meyer, S.; Calis, G.H.M.; Van der Velden, J.A.W.; *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3634-3642.

<sup>42</sup> Hirai, H.; Nakao, Y.; Toshima, N.; Adachi, K. *Chem. Lett.* **1976**, 905.

*tert*-butanol no es efectivo. Éste constituye un método ampliamente utilizado en la literatura.

El hidrógeno<sup>43</sup> es un agente reductor eficiente para la preparación de coloides estabilizados electrostáticamente de Pd, Pt, Rh e Ir. Se obtienen coloides de Pt en agua usando CO, ácido fórmico, formiato sódico, formaldehído y benzaldehído como reductores<sup>44</sup>. Otros agentes de reducción que se utilizan habitualmente son, por ejemplo, hidrazina<sup>45</sup>, hidroxilamina<sup>46</sup>, hidruros (NaBH<sub>4</sub>)<sup>47</sup>. Los hidrotriorganoboratos de tetraalquilamonio<sup>48</sup> ofrecen un amplio margen de aplicaciones en la reducción química de sales de metales de transición, ya que en este caso, el reductor [BEt<sub>3</sub>H]<sup>-</sup> y el estabilizador [NR<sub>4</sub>]<sup>+</sup> forman parte del mismo producto (**esquema 65**). Este método descrito por Bönemann y colaboradores presenta, además, varias ventajas: es aplicable a las sales de los metales de los grupos 4-11 de la Tabla Periódica, da lugar a sólidos extraordinariamente estables y que presentan una distribución de tamaño de partícula monodispersa. También se puede aplicar a la formación de coloides bimetalicos por co-reducción de dos sales de diferente metal, y por último, la síntesis es fácilmente escalable a multigramo.



**Esquema 65.** Reducción de sales metálicas en presencia de [NR<sub>4</sub>][BEt<sub>3</sub>H].

#### III.1.3.2.4. Síntesis electroquímica

La preparación de coloides mono- y bimetalicos mediante la síntesis electroquímica fue desarrollada por Reetz y colaboradores en 1994<sup>49</sup>. El proceso puede ser dividido en seis pasos elementales:

1. Disolución oxidativa del metal del ánodo
2. Migración de iones M<sup>n+</sup> hacia el cátodo
3. Reducción y formación de átomos de metal cerovalentes en el cátodo
4. Formación de partículas metálicas por nucleación y crecimiento
5. Proceso de crecimiento y estabilización de las partículas
6. Precipitación de los coloides metálicos

Las ventajas de esta técnica respecto a la reducción química es que en este caso no existe la contaminación por productos secundarios resultantes de la reducción. Por otro lado, esta técnica permite un elevado control sobre el tamaño de partícula que se

<sup>43</sup> Rampino, L.D.; Nord, F.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2745-2749.

<sup>44</sup> Meguro, K.; Torizuka, M.; Esumi, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 341-345.

<sup>45</sup> Van Rheeën, P.R.; McKelvey, M.J.; Glaunsinger, W.S. *J. Solid State Chem.* **1987**, *67*, 151-169.

<sup>46</sup> Duff, D.G.; Baiker, A. In: *Preparation of Catalysts VI*. Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands, **1995**, 505-512.

<sup>47</sup> van Wonterghem, J.; Morup, S.; Koch, C.J.W.; Charles, S.W.; Wells, S. *Nature*, **1986**, *322*, 622.

<sup>48</sup> Bönemann, H.; Brinkmann, R.; Neiteler, P. *Appl. Organomet. Chem.* **1994**, *8*, 361-378.

<sup>49</sup> Reetz, M.T.; Helbig, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7401-7402.

quiere obtener, ajustando una serie de parámetros como la densidad de corriente, la distancia entre electrodos, el tiempo y la temperatura de reacción o la polaridad del disolvente.

#### III.1.3.2.5. Descomposición térmica, sonoquímica y por métodos fotoquímicos

Complejos organometálicos de estado de oxidación cero descomponen bajo la acción de la luz, el calor o la radiación ultrasónica para dar lugar a partículas de metales zerovalentes en solución, las cuales son estabilizadas por una agente protector.

Así se encuentra descrita en la literatura la obtención de nanopartículas de metales de transición mediante termólisis o descomposición térmica de un complejo<sup>50</sup>. La preparación de coloides metálicos también se puede llevar a cabo a partir de un complejo metálico cerovalente, como por ejemplo, la termólisis de carbonilos metálicos como  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ <sup>51</sup>.

La descomposición sonoquímica<sup>52</sup> ofrece un atractivo método para la síntesis de nanopartículas y presenta algunas ventajas como la rápida velocidad de reacción y la capacidad para formar nanopartículas de tamaño muy pequeño. Sin embargo, las nanopartículas obtenidas por este método presentan una amplia distribución de tamaño.

#### III.1.3.2.6. Reducción del ligando y su separación del organometálico

Los ligandos de un complejo cerovalente pueden ser separados o eliminados a través de su reducción. Mediante este método se pueden generar nanopartículas metálicas a bajas temperaturas.

Chaudret<sup>53</sup> describe la obtención de nanopartículas metálicas a partir de la hidrogenación de ligandos olefínicos de un compuesto organometálico:  $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$  (COD= 1,5-ciclooctadieno; COT= 1,3,5-ciclooctatrieno) bajo condiciones suaves en THF, utilizando  $\text{H}_2$  como reductor y en presencia de un polímero que actúa como estabilizador.

#### III.1.3.2.7. Deposición del metal en fase vapor

Conceptualmente, el método más simple para la preparación de metales coloidales es la condensación del vapor de un átomo metálico en un determinado medio.

La deposición del metal en fase vapor ha provisto a los químicos de varias rutas para la preparación de un amplio rango de coloides metálicos a escala preparativa<sup>54</sup>. Sin

---

<sup>50</sup> a) Esumi, K.; Tano, T.; Torigoe, K.; Meguro, K. *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 564. b) Bradley, J.S.; Hill, E.W.; Klein, C.; Chaudret, B.; Duteil, A. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 254.

<sup>51</sup> Tripp, S.L.; Pusztay, S.V.; Ribbe, A.E.; Wei, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7914-7915.

<sup>52</sup> Fujimoto, T.; Terauchi, S.; Umehara, H.; Kojima, I.; Henderson, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1057-1060.

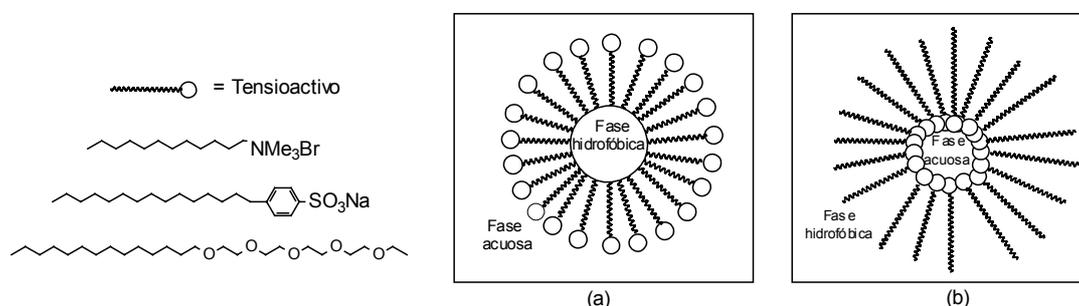
<sup>53</sup> Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M-J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*(31), 7584-7593.

<sup>54</sup> Bradley, J.S. *Clusters and Colloids*, Ed.: Schmid, G.; VCH: Weinheim, **1994**, p.469-473.

embargo, esta técnica está limitada por algunas dificultades técnicas y, además, es difícil obtener distribuciones de partículas monodispersas.

### III.1.3.2.8. Preparación de coloides metálicos en microemulsiones, micelas, micelas inversas y vesículas

Coloides metálicos en fase líquida han sido preparados en micelas, micelas inversas, microemulsiones y vesículas (**figura 25**). Estas estructuras actúan como microreactores para la preparación y estabilización de las nanopartículas metálicas. Las partículas “encapsuladas” se forman a partir del propio ensamblaje de las moléculas de tensioactivos en disolventes no-polares. El método implica disolver el precursor metálico en la fase acuosa y posteriormente dispersarlo en la fase apolar usando un surfactante iónico o no iónico. Entonces tiene lugar la reducción química con hidrazina o hidrógeno.



**Figura 25.** Micelas y micelas inversas. Los coloides metálicos pueden ser generados en el interior de la micela.

### III.1.3.3. Caracterización de nanopartículas metálicas.

La caracterización de las nanopartículas metálicas se basa, principalmente, en establecer el tamaño de la partícula, su estructura y su composición. Para hacer posible esta caracterización es necesario la aplicación de técnicas de diferentes campos: química del estado sólido, química organometálica, espectroscopía molecular ... A continuación se enumerarán algunas de las técnicas más utilizadas.

Por lo que respecta a la caracterización del núcleo metálico y concretamente a la determinación del tamaño de las nanopartículas la Microscopía de Transmisión Electrónica (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) es la técnica más frecuente. Permite medir exactamente el diámetro del centro metálico, además de ofrecer información sobre la forma, estructura y morfología del nanocluster.

La alta densidad electrónica que presentan los coloides metálicos, especialmente los metales más pesados, da un gran contraste y por tanto son sensibles al análisis por TEM. La preparación de la muestra para el análisis TEM es relativamente fácil, consiste en la evaporación de una gota de la suspensión del coloide sobre una rejilla microscópica. Sin embargo, esta técnica presenta alguna limitación, por ejemplo el hecho de que las muestras deben estar secas y son examinadas en condiciones de elevado vacío. Ésto impide el poder obtener información de cómo existe el nanocluster en

solución. Como técnica complementaria, se utiliza la *Scanning Tunneling Microscopy* (STM), mediante la cual se puede medir el diámetro total del nanocluster, es decir, la suma del diámetro del núcleo metálico y el grosor de la corteza estabilizadora (**figura 26**).

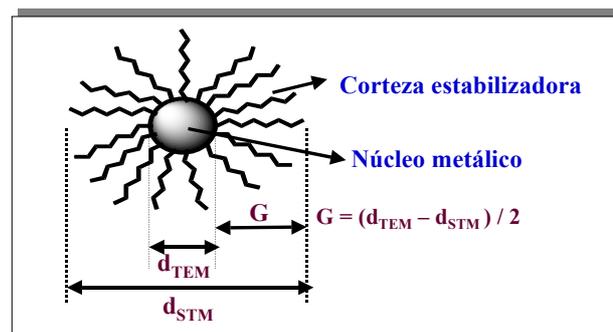
En ocasiones, la técnica de *Small Angle X-Ray Scattering* (SAXS) se utiliza como un método secundario e independiente para determinar el tamaño de las nanopartículas.

Aparte del núcleo metálico, se ha de considerar la composición de la superficie. Ésto incluye las moléculas o ligandos adsorbidos en la superficie que estabilizan las nanopartículas. La composición global del coloide se estudia mediante las técnicas convencionales: Resonancia Magnética Nuclear (comprobar la presencia del ligando alrededor del centro metálico), Espectroscopía Infrarroja, Análisis Elemental, Espectroscopía Ultravioleta-Visible. Esta última es particularmente efectiva en el caso de nanopartículas metálicas cuyo plasmón superficial se encuentre en el espectro del visible (Ag, Au, Cu ...), proporciona información sobre el grado de agregación del cluster y sobre el tamaño de las partículas. La longitud de onda del máximo de absorción varía con el tamaño y la forma de las partículas. La banda del plasmón superficial es sensible a los cambios en la composición de la partícula y a la presencia de moléculas adsorbidas.

La aplicación de la Resonancia Magnética Nuclear para el estudio de las moléculas adsorbidas en la superficie de la partícula es muy importante sobre todo en el campo de la catálisis heterogénea.

Finalmente, mediante la técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X se puede saber el estado de oxidación del metal.

Desafortunadamente, las nanopartículas no cristalizan. Por esta razón no se puede realizar un estudio por difracción de Rayos X, que por otro lado, sería el método ideal para la caracterización de este tipo de estructuras.



**Figura 26.** STM y TEM, dos técnicas de caracterización del diámetro de las nanopartículas metálicas

### III.1.3.4. Aplicaciones

Como ya se comentó anteriormente, las aplicaciones de las nanopartículas son muchas. Algunas aplicaciones recientes de los coloides metálicos en diferentes áreas de la química son como nanocondensadores<sup>55</sup>, receptores moleculares<sup>56</sup>, electrocatalizadores en "Fuel Cell Technology", etc....

No obstante, la aplicación más importante de las nanopartículas metálicas es en el campo de la catálisis. Cabe destacar que los clusters y coloides solubles presentan una serie de posibilidades únicas tanto para la catálisis homogénea como para la heterogénea, debido principalmente a su gran área superficial y al hecho de que un alto porcentaje de átomos se encuentran en la superficie.

En general, nanopartículas metálicas lipofílicas o hidrofílicas, disueltas en forma de *organosols* o *hydrosols*, pueden actuar como catalizadores en medios orgánicos o en medios acuosos, respectivamente, en condiciones de catálisis homogénea. Estos sistemas coloidales catalizan una amplia gama de reacciones: una de las reacciones donde se encuentran más ejemplos es la hidrogenación<sup>57</sup>.

<sup>55</sup> Pietron, J.J.; Hicks, J.F.; Murray, R.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5565.

<sup>56</sup> Storhoff, J.J.; Elghanian, R.; Mucic, R.C.; Mirkin, C.A. Letsinger, R.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1959.

<sup>57</sup> (a) Boutonnet, M.; Kizling, J.; Mintsá-Ella, V.; Choplin, A.; Touroude, R.; Maire, G.; Stenius, P. *J. Catal.* **1987**, *103*, 95-104. (b) Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Dinjus, E.; Joußen, T.; Korall, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1312-1314. (c) Toshima, N.; Takahashi, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 400-409. (d) Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Dinjus, E.; Fretzen, R.; Joußen, T.; Korall, B. *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 323-333. (e) Liu, H.; Mao, G.; Meng, S. *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 275-284. (f) Schmid, G.; Harms, M.; Malm, J.-O.; Bovin, J.-O.; van Ruitenbeck, J.; Zandbergen, H. W.; Fu, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2046-2048. (g) Fowley, L. A.; Michos, D.; Luo, X. L.; Crabtree, R. H. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3075-3078. (h) Bönnemann, H.; Brinkmann, R.; Neiteler, P. *Appl. Organomet. Chem.* **1994**, *8*, 361-378. (i) Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Fretzen, R.; Jousen, T.; Köppler, R.; Korall, B.; Neiteler, P.; Richter, J. *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 129-177. (j) Reetz, M. T.; Quaiser, S. A.; Breinbauer, R.; Tesche, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2728-2730. (k) Schmid, G. Maihack, V.; Lantermann, F.; Peschel, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 589-595. (l) Schmid, G.; West, H.; Malm, J.-O.; Bovin, J.-O.; Grenthe, C. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1099-1103; (m) Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Siepen, K.; Hormes, J.; Franke, R.; Pollmann, J.; Rothe, J. *Appl. Organomet. Chem.* **1997**, *11*, 783-796. (n) Zhao, M.; Crooks, R.M. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **1999**, *38*, 364-366. (o) Chechik, V.; Zhao, M.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4910-4911. (p) Raja, R.; Sankar, G.; Hermans, S.; Shephard, D. S.; Bromley, S.; Meurig Thomas, J.; Johnson, B. F. G. *Chem. Commun.* **1999**, 1571-1572. (q) Király, Z.; Veisz, B.; Mastalir, A. Rázga, Z.; Dékány, I. *Chem. Commun.* **1999**, 1925-1926. (r) Chechik, V.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1243-1244. (s) Alvarez, J.; Liu, J.; Román, E.; Kaifer, A. E. *Chem. Commun.* **2000**, 1151-1152. (t) Mizukoshi, Y.; Fujimoto, T.; Nagata, Y.; Oshima, R.; Maeda, Y. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6028-6032. (u) Mastalir, A.; Király, Z.; Szöllosi, G.; Bartók, M. *J. Catal.* **2000**, *194*, 146-152. (v) Okitsu, K.; Yue, A.; Tanabe, S.; Matsumoto, H. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3006-3011. (w) Underhill, R. S.; Liu, G. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3633-3641. (x) Okitsu, K.; Murakami, M.; Tanabe, S.; Matsumoto, H. *Chem. Lett.* **2000**, 1336-1337. (y) Kanie, O.; Grotenbreg, G.; Wong, C.-H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4545-4547.

Más ejemplos de reacciones catalizadas por sistemas coloidales son: hidrosilación<sup>58</sup>, hidropirólisis, acoplamientos de tipo Heck<sup>59</sup> y de tipo Suzuki<sup>60</sup>, cicloadiciones [3+2] y procesos oxidativos<sup>61</sup>.

En referencia a la catálisis heterogénea, la reacción se lleva a cabo en presencia de coloides nanometálicos que han sido previamente depositados sobre un soporte<sup>62</sup> (alúmina, carbón, sílice, dióxido de titanio...). Estos catalizadores coloidales heterogéneos han sido utilizados con éxito en reacciones de hidrogenación de dobles enlaces C-C, de grupos carbonilo, de enlaces insaturados C-N y en la reducción de enlaces N-O. En algunos casos de catálisis heterogénea el catalizador se recupera y se reutiliza. Investigadores de Degussa han demostrado la viabilidad del uso de este tipo de catalizadores en la industria.

---

<sup>58</sup> Schmid, G.; West, H.; Mehles, M.; Lehnert, A. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 891-895.

<sup>59</sup> (a) Reetz, M. T.; Lhomer, G. *Chem. Commun.* **1996**, 1921-1922. (b) Reetz, M. T.; Breinbauer, R.; Wanninger, K. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4499-4502. (c) Beller, M.; Fischer, H.; Kühlein, K.; Reisinger, C.-P.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 257-259. (d) Klingelhöfer, S.; Heitz, W.; Greiner, A.; Oestreich, S.; Förster, S.; Antonietti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10116-10120. (e) Le Bars, J.; Specht, U.; Bradley, J. S.; Blackmond, D.G. *Langmuir* **1999**, *15*, 7621-7625. (f) Reetz, M. T.; Westermann, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 165-168. (g) Ding, J. H.; Gin, D. L. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 22-24. (h) Zhao, F.; Bhanage, B. M.; Shirai, M.; Arai, M. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 843-848

<sup>60</sup> a) Reetz, M. T.; Breinbauer, R.; Wanninger, K. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4499-4502. (b) Reetz, M. T.; Westermann, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 165-168. (c) Li, Y.; Hong, X. M.; Collard, D. M.; El-Sayed, M. A. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2385-2388.

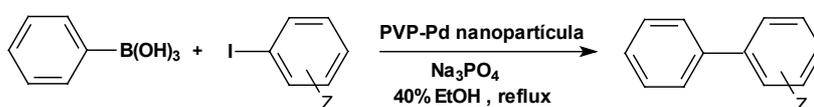
<sup>61</sup> (a) van Benthem, R. A. T. M.; Hiemstra, H.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Geus, J. W.; Speckamp, W. N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 457-460. (b) Moiseev, I. I. Vargaftik, M. N.; Chernysheva, T. V.; Stromnova, T. A.; Gekhman, A. E.; Tsirkov, G. A.; Makhlina, A. M. *J. Mol. Catal. A*, **1996**, *108*, 77-85. (c) Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Schulze Tilling, A.; Schilling, T.; Tesche, B.; Seevogel, K.; Franke, R.; Hormes, J.; Köhl, G.; Pollmann, J.; Rothe, J.; Vogel, W. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 95-110. (e) D'Souza, L.; Sampath, S. *Langmuir* **2000**, *16*, 8510-8517.

<sup>62</sup> (a) Schmid, G.; Harms, M.; Malm, J.-O.; Bovin, J.-O.; van Ruitenbeck, J.; Zandbergen, H. W.; Fu, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2046-2048. (b) Raja, R.; Sankar, G.; Hermans, S.; Shephard, D. S.; Bromley, S.; Meurig Thomas, J.; Johnson, B. F. G. *Chem. Commun.* **1999**, 1571-1572. (c) Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Schulze Tilling, A.; Schilling, T.; Tesche, B.; Seevogel, K.; Franke, R.; Hormes, J.; Köhl, G.; Pollmann, J.; Rothe, J.; Vogel, W. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 95-110. (d) Schmid, G.; West, H.; Mehles, H.; Lehnert, A. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 891-895. (e) Ding, J. H.; Gin, D. L. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 22-24. (f) Zhao, F.; Bhanage, B. M.; Shirai, M.; Arai, M. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 843-848.

### III.1.3.5. Precedentes de reacciones catalizadas por nanopartículas de Pd

En la bibliografía se encuentran descritos algunos casos de reacciones de formación de enlaces C-C catalizadas por nanopartículas de Pd(0).

Recientemente, Collard y colaboradores describen la reacción de Suzuki catalizada por una solución acuosa coloidal formada por nanopartículas de paladio estabilizadas por un polímero de *N*-vinil-2-pirrolidona (PVP) (**esquema 66**)<sup>63</sup>. En estos estudios se observa que la velocidad de la reacción depende linealmente de la concentración de catalizador, evidencia que confirma que la catálisis tiene lugar en la superficie de las nanopartículas de Pd(0). La microscopía electrónica de transmisión (TEM) muestra que las nanopartículas PVP-Pd tienen un diámetro medio de 3.6 nm y presentan una distribución de tamaño de partícula monodispersa (sd= 0.73 nm).



**Esquema 66.** Reacción de Suzuki entre ácido fenilborónico y yoduros aromáticos catalizada por nanopartículas de Pd.

Se encuentran dos ejemplos más en la bibliografía debidos a Reetz de reacciones de Suzuki catalizadas por nanopartículas de paladio: la reacción entre ácido fenilborónico y diferentes cloro o bromoaromáticos en presencia de clusters de Pd estabilizado por (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> (2-3 nm de tamaño por TEM)<sup>64</sup> y la reacción entre ácido fenilborónico y la 4-bromoacetofenona en presencia de un 1% de Pd(OAc)<sub>2</sub> y 2.5 eq. de NaHCO<sub>3</sub> en DMF<sup>-</sup> (1.3 nm de tamaño por TEM)<sup>65</sup>. En este ejemplo las nanopartículas se forman *in situ* en el medio de la reacción.

A continuación se describen, cronológicamente, algunos ejemplos de utilización de nanopartículas en la reacción de Heck.

Las nanopartículas de Pd estabilizadas por sales de tetraalquilamonio del tipo (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> catalizan la reacción de Heck entre acrilato de *n*-butilo y yodobenceno dando lugar a altas conversiones de producto de acoplamiento<sup>66</sup>. Con el mismo tipo de coloide, Herrmann lleva a cabo la reacción de Heck entre 4-bromoacetofenona y acrilato de *n*-butilo en dimetilacetamida como disolvente y acetato sódico como base, obteniéndose el producto de reacción con un 97% de conversión y con un TOF de 24000<sup>67</sup>. En este caso las nanopartículas de paladio se preparan mediante una elegante

<sup>63</sup> Li, Y.; Hong, X.M.; Collard, D.M.; El-Sayed, M.A. *Org. Lett.* **2000**, 2, 2385-2388.

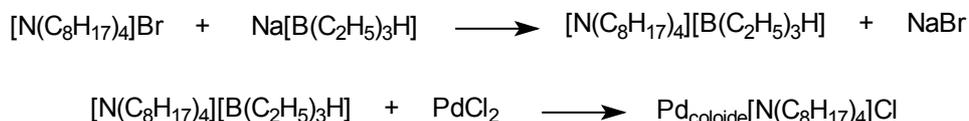
<sup>64</sup> Reetz, M.T.; Breinbauer, R.; Wanninger, K. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4499-4502.

<sup>65</sup> Reetz, M.T.; Wesermann, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 165-168.

<sup>66</sup> Reetz, M.T.; Breinbauer, R.; Wanninger, K. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4499-4502.

<sup>67</sup> Beller, M.; Fischer, H.; Kühlein, K.; Reisinger, C.-P.; Herrmann, W.A. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 257-259.

síntesis desarrollada por Bönnemann y colaboradores<sup>68</sup> (**esquema 67**). Por otro lado, clusters de paladio nanoestructurados estabilizados por carbonato de propileno obtenidos electroquímicamente a partir de un ánodo de Pd o por calentamiento de Pd(OAc)<sub>2</sub> (entre 8-10 nm de diámetro) catalizan la reacción de Heck entre estireno y bromobenzenos<sup>69</sup>.



**Esquema 67.** Preparación de coloides de paladio estabilizados por sales de tetraalquilamonio.

Tanto Herrmann como Reetz habían constatado algunas deficiencias de estos coloides, respecto a su estabilidad a lo largo del tiempo debido a una insuficiente estabilización de los materiales empleados. Con el objetivo de buscar una mejor estabilización de los coloides se propone la preparación de nanopartículas estabilizadas por micelas de copolímeros de bloque anfífilicos, tal como poliestireno- $\beta$ -poli-4-vinilpiridina, de manera que las micelas se consideran como un “nanoreactor”<sup>70</sup>. En este caso los coloides se obtienen a partir de la reducción de Pd(OAc)<sub>2</sub> con el superhidruro LiB(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>H. Estos catalizadores se utilizan en la reacción entre estireno y bromuros arílicos. Los rendimientos son bajos en el caso de bromoarenos no activados. En este trabajo queda de manifiesto que la actividad catalítica de las nanopartículas de Pd depende del tamaño de la micela. Otros trabajos publicados más tarde confirman que la presencia de un polímero proporciona una mayor estabilidad al cluster y, además, con estos sistemas catalíticos se alcanzan altos valores tanto de TON como de TOF en reacciones de Heck<sup>71</sup>.

Gin y colaboradores presentan una nueva estrategia para la síntesis de nanopartículas de Pd con buena estabilidad y actividad catalítica. Ésta se basa en la incorporación de átomos de paladio en polímeros entrecruzados de LLC (“*lyotropic liquid crystal*”)<sup>72</sup>. De esta manera se obtienen nanopartículas de 4 a 7 nm, las cuales presentan una alta actividad catalítica en acoplamientos de Heck incluso a temperatura no demasiado elevadas y con un TON de hasta 1149.

Recientemente apareció un trabajo que propone la posible formación de nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup> en las reacciones de Heck que se llevan a cabo bajo las condiciones de Jeffery. Estos coloides formados *in situ* en la reacción son los verdaderos catalizadores del acoplamiento y estas nanopartículas de Pd participan en el ciclo catalítico de la reacción (**esquema 68**)<sup>73</sup>.

---

<sup>68</sup> Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Dinjus, E.; Fretzen, r.; Jousen, T.; Korall, B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *103*, 1344.

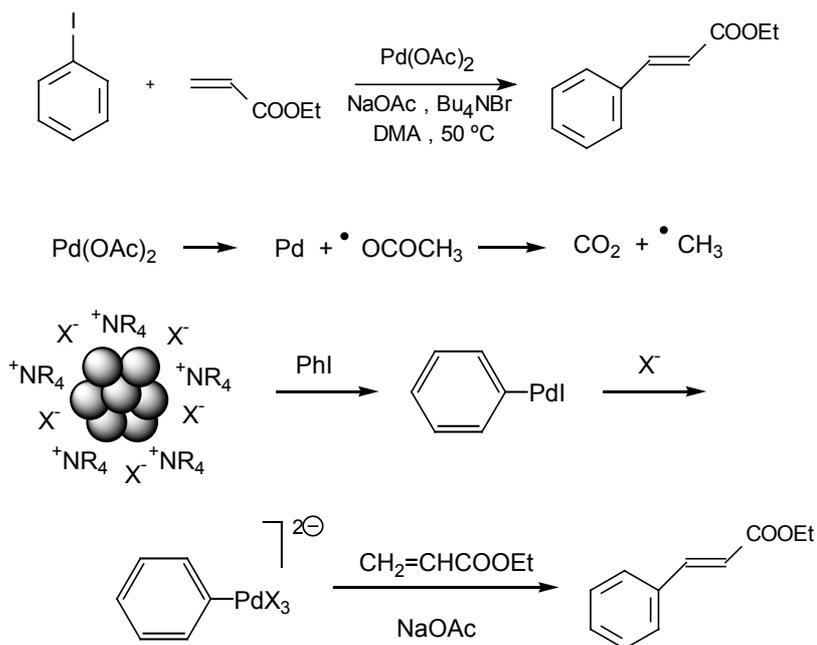
<sup>69</sup> Reetz, M.T.; Lohmer, G. *Chem. Commun.* **1996**, 1921-1922.

<sup>70</sup> Klingelhöfer, S.; Heitz, W.; Greiner, A.; Oestreich, S.; Förster, S.; Antonietti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10116-10120.

<sup>71</sup> Le Bars, J.; Specht, U.; Bradley, J.A.; Blackmond, D.G. *Langmuir* **1999**, *15*, 7621-7625.

<sup>72</sup> Ding, J.H.; Gin, D.L. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 22-24.

<sup>73</sup> Reetz, M.T.; Westermann, E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 165-168.



**Esquema 68.** Reacción de Heck catalizada por nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por  $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ .

Un artículo aparecido muy recientemente describe la alcoholisis de silanos catalizada por una solución coloidal de Pd(0) (nanopartículas de 2 nm de diámetro) generada in situ a partir de  $\text{PdX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{OAc}$ ) y TBDMS-Cl en *N,N*-dimetilacetamida<sup>74</sup>.

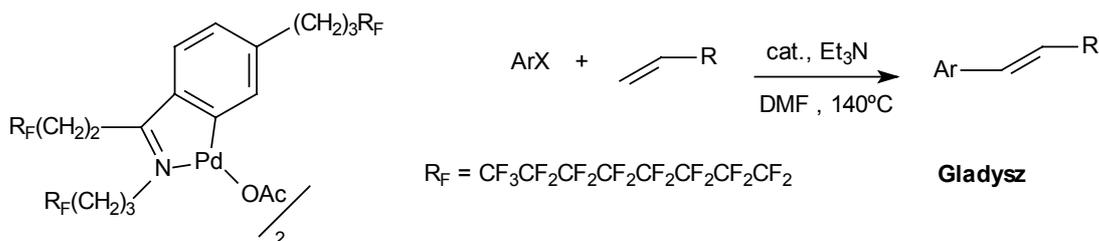
Por lo que concierne a las nanopartículas de Pd soportadas en algún material, se encuentra en la bibliografía un caso que vale la pena mencionar. En este caso se lleva a cabo la reacción de vinilación entre el acrilato de etilo y yodobenceno en *N*-metilpirrolidona y en presencia del catalizador soportado (10% de Pd/C)<sup>75</sup>. En solución se produce un “*leaching*” de manera que las nanopartículas de paladio son solubles en el medio de reacción y la reacción es principalmente catalizada por estas especies solubles de paladio. Cuando la reacción ya ha acabado se produce la redeposición del paladio sobre el soporte, por tanto se recicla el catalizador sin pérdida de la actividad catalítica. La reacción se repite hasta cuatro veces sin pérdida de actividad.

Recientemente Gladysz<sup>76</sup> ha descrito la preparación de bases de Schiff fluoradas y la formación del paladaciclo correspondiente a partir de  $\text{Pd(OAc)}_2$  para dar un precursor catalítico altamente efectivo en la reacción de Heck. La posible reutilización y otros estudios posteriores sugieren que estos paladaciclos sirven como fuentes de nanopartículas de Pd, las cuales son catalizadores activos (**esquema 69**).

<sup>74</sup> Chung, M.K.; Orlova, G.; Goddard, J.D.; Schlaf, M.; Harris, R.; Beveridge, T.J.; While, G.; Hallatt, F.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10508-10518.

<sup>75</sup> Zhao, F.; Bhanage, B.M.; Shirai, M.; Arai, M. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 843-848.

<sup>76</sup> Rocaboy, C.; Gladysz, J.A. *Org. Lett.* **2002**, *4*(12), 1993-1996.



**Esquema 69.** Precursor catalítico de la reacción de Heck.

#### III.1.3.6. Nanopartículas metálicas solubles en fase fluorada

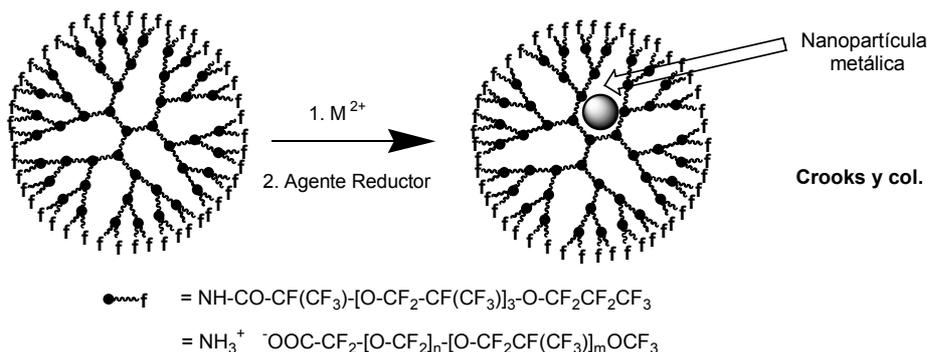
A modo de introducción y dado el interés en la catálisis bifásica perfluorada, me gustaría comentar brevemente los únicos casos existentes en la literatura de nanopartículas metálicas estabilizadas por ligandos perfluorados.

Hasta el año 2000 no se conocía ningún caso en la bibliografía de nanopartículas metálicas estabilizadas por moléculas que incorporen una parte perfluorada en su estructura. En presencia de un estabilizador perfluorado, las nanopartículas metálicas serían solubles en fase fluorada y por tanto representarían una atractiva alternativa para llevar a cabo reacciones de catálisis bifásica fluorada. En realidad, la modificación del ligando estabilizador ha sido ampliamente mencionada en la literatura, ya que esta técnica representa una poderosa herramienta para la optimización de catalizadores que puedan participar en procesos heterogéneos. En este apartado de la introducción se hace un especial énfasis en la modificación de los estabilizadores con cadenas perfluoradas.

Crooks ha sido el pionero en este campo. Su aproximación consiste en la síntesis de nanopartículas metálicas encapsuladas en un dendrímero, el cuál permite controlar el tamaño, estabilidad y solubilidad de la nanopartículas de entre 1 a 5 nm. Los dendrímeros son buenos candidatos para actuar como estabilizadores de nanopartículas por varias razones: (1) el dendrímero por sí solo tiene una composición y estructura uniforme y bien definida, (2) las nanopartículas son estabilizadas por encapsulación en el dendrímero, y de esta manera se previene la aglomeración, (3) el encapsulamiento se debe principalmente a factores estéricos, de manera que su superficie esta disponible para participar en procesos catalíticos, (4) las ramas del dendrímero controlan la entrada de moléculas para llevar a cabo la catálisis, (5) los grupos terminales de los dendrímeros pueden ser modificados para controlar la solubilidad de las nanopartículas. Teniendo en cuenta estos cinco atributos, Crooks sintetiza nanopartículas de paladio encapsuladas en polímeros del tipo poli(amidoamina) (PAMAM), los cuales han sido previamente modificados mediante la introducción no covalente de perfluoropoliéteres. Esto se da gracias a la interacción de los grupos amino terminal del dendrímero con grupos de ácidos carboxílicos presentes en los perfluoropoliéteres<sup>77</sup>. De esta manera la nanopartícula es soluble en disolventes fluorados. Estas nanopartículas se muestran activas en reacciones de hidrogenación. Más tarde, Crooks prepara nanopartículas de

<sup>77</sup> Chechik, V.; Crooks, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1243-1244.

paladio encapsuladas por dendrímeros de tipo poli(propilenoimina) (PPI) perfluorados<sup>78</sup>, los cuales son más estables a altas temperaturas y son más adecuados para aplicaciones en las que son necesarios largos periodos de reflujo y altas temperaturas, tal como la reacción de Heck. En este caso, a diferencia del caso anterior en el que las cadenas de perfluoropoliéteres están unidos por interacción iónica, las cadenas están unidas covalentemente a los grupos terminales del dendrímero (**figura 27**). Dendrímeros de 4<sup>a</sup> generación (con 32 grupos amino terminales) y de 5<sup>a</sup> generación (con 64 grupos amino terminales) han sido utilizados para encapsular nanopartículas, que son capaces de catalizar la reacción de Heck entre acrilato de butilo y diferentes haluros de arilo en condiciones de catálisis bifásica fluorada.



**Figura 27.** Nanopartículas metálicas encapsuladas por dendrímeros perfluorados.

Recientemente, Yonezawa describió la síntesis de nanopartículas de Au<sup>79</sup> y de Ag<sup>80</sup> estabilizadas por perfluoroalquiltioles ( $R_FCH_2CH_2-SH$ ,  $R_F = C_8F_{17}$ ,  $C_6F_{13}$ ) obtenidas a partir de la reducción química de  $HAuCl_4$  o  $AgClO_4$  con  $NaBH_4$  respectivamente. Previamente ya han sido descritos varios ejemplos de coloides lipofílicos estabilizados por alquiltioles. Estas nanopartículas no son solubles en disolventes orgánicos convencionales como etanol, acetona, cloroformo o dimetilsulfóxido. Sin embargo son totalmente solubles en fluidos perfluorados como hexafluorobenceno, perfluorobutilalquiléteres  $C_4F_9OCH_3$  o  $C_4F_9OC_2H_5$  (HFE-7100 y HFE-7200 de 3M) y especialmente en HCFC-225 (mezcla de  $CF_3CF_2CCl_2H$  y  $CF_2ClCF_2CClFH$  de Asahi Glass).

Recientemente Kim<sup>81</sup> y colaboradores publicó la síntesis de nanopartículas de plata estabilizadas por compuestos perfluorados a partir de la descomposición térmica de perfluorocarboxilatos de plata ( $AgCO_2(CF_2)_nCF_3$ ). Éstos son un tipo de materiales que dan lugar al apilamiento tridimensional de diferentes capas de  $AgCO_2R$ .

<sup>78</sup> a) Yeung, L.K.; Crooks, R.M. *Nano Lett.*, 2001, 1, 14-17. b) Yeung, L.K.; Ted, L.Jr.; Johnston, K.P.; Crooks, R.M. *Chem. Commun.* **2001**, 2290-2291.

<sup>79</sup> Yonezawa, T.; Onoue, S.; Kimizuka, N. *Langmuir*, **2001**, 17, 2291-2293.

<sup>80</sup> Yonezawa, T.; Onoue, S.; Kimizuka, N. *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 140-142.

<sup>81</sup> Lee, S.J.; Han, S.W.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2002**, 442-443.

#### III.1.3.7. Precedentes de recuperación de sistemas coloidales después de la catálisis

En general cuando estas nanopartículas se utilizan como catalizadores en catálisis homogénea, no se pueden recuperar. Sí que existen ejemplos de recuperación del catalizador en condiciones de catálisis heterogénea. En estos casos los catalizadores son sistemas coloidales soportados sobre un material que puede ser sílice mesoporosa, alúmina, óxido de titanio, etc...

Sin embargo en catálisis homogénea son escasos los ejemplos donde se habla de una recuperación efectiva del catalizador.

Las nanopartículas de Crooks ya mencionadas en el apartado anterior son solubles en fase fluorada, de manera que se pueden utilizar como catalizadores en condiciones de sistema bifásico y pueden ser fácilmente separadas y reutilizadas. En el primer trabajo de Crooks se realiza la reacción de hidrogenación de alquenos en presencia de las nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por el dendrímero PAMAM-R<sub>F</sub> en presencia de una bifase formada por THF y Fluorinert FC-75 (perfluoro-2-butil-tetrahydrofurano). Los valores de TOF que se obtienen son bastante buenos y más altos que los obtenidos utilizando el catalizador convencional. El catalizador fue reutilizado en 12 ocasiones sin mostrar una apreciable pérdida de actividad catalítica.

En el segundo trabajo de Crooks, utilizando los PPI-R<sub>F</sub> como dendrímero estabilizador de las nanopartículas de Pd, se lleva a cabo la reacción de acoplamiento de Heck entre acrilato de *n*-butilo y diferentes haluros aromáticos en presencia de trietilamina usando una bifase formada por FC-75 (perfluoro-2-butil-tetrahydrofurano) y una mezcla heptano/benceno. En este caso, los nanoreactores pueden ser totalmente recuperados. La fase fluorada retiene el catalizador y la fase orgánica permanece incolora. No se detecta precipitación, floculación ni formación de Pd metálico. Sin embargo, la actividad catalítica disminuye significativamente en ciclos sucesivos, entre un 15 y un 20%. Aunque por otro lado se ha comprobado un nivel alto de estabilidad de estas nanopartículas. Curiosamente, estas nanopartículas encapsuladas son activas en la reacción de Heck incluso en ausencia de base. Se propone la posibilidad de que las aminas terciarias presentes en el interior del dendrímero actúen como base. Desafortunadamente, cuando no se añade una base externa, se produce una pérdida total de la actividad catalítica después de la primera recuperación.