

Nanopartículas metálicas solubles para catálisis

Roser Pleixats y Alexandr Shafir

Resumen: En este artículo se presentan de forma resumida nuestros avances en la preparación de nanopartículas metálicas (Pd, Rh, Au) solubles en agua (sustratos polioxi-etilenados como estabilizadores) o en disolventes orgánicos (sales de tris-imidazolium con cadenas de hexadecilo como estabilizadores) y su uso como nanocatalizadores en reacciones de Suzuki, Heck, Sonogashira y Hiyama (Pd), hidrosililación de alquinos internos (Pd, Rh) y reducción de nitroarenos (Au).

Palabras clave: <nanopartículas metálicas, catálisis, acoplamiento C-C, hidrosililación de alquinos, reducción de nitroarenos.

Abstract: This paper summarizes our advances in the preparation of metallic nanoparticles (Pd, Rh, Au) soluble in water (polyoxyethylene substrates as stabilizers) or in organic solvents (tris-imidazolium salts with hexadecyl chains as stabilizers) and their use as nanocatalysts in Suzuki, Heck, Sonogashira and Hiyama reactions (Pd), in the hydrosilylation of internal alkynes (Pd, Rh) and the reduction of nitroarenes (Au).

Keywords: <metal nanoparticles, catalysis, C-C cross-coupling, alkyne hydrosilylation, nitroarene reduction.

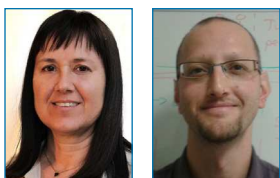
INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas metálicas^[1] (clústeres de átomos metálicos de tamaño entre 0.9 y 100 nm) han suscitado un interés creciente en las dos últimas décadas debido a sus propiedades únicas derivadas del efecto de tamaño cuántico y su elevada relación superficie/volumen. Han encontrado aplicación en diversas áreas como óptica, magnetismo, sensores químicos, medicina y catálisis.^[2] Son termodinámicamente inestables y para evitar su aglomeración se emplea un agente protector o estabilizador,^[3] que puede ser también un soporte. La estabilización de nanopartículas en solución puede lograrse mediante una estabilización electrostática o estérica, o la combinación de ambas (estabilización electroestérica). Se han desarrollado diversos tipos de estabilizantes, tales como polímeros, dendrímeros, b-ciclodextrinas, tensioactivos iónicos y no-iónicos, algunos compuestos iónicos y ligandos or-

gánicos que presentan átomos coordinantes (N, P, S). La naturaleza de la capa protectora determina la solubilidad de las nanopartículas no soportadas. Además, en el caso de aplicaciones catalíticas, la actividad y selectividad del nanocatalizador dependerá, no sólo de la abundancia relativa de los diferentes tipos de sitios activos, sino también de la concentración y tipo de estabilizador empleado.

Se han descrito diferentes métodos para la síntesis de nanopartículas metálicas, siendo el más comúnmente utilizado la reducción de sales metálicas mediante un reductor adecuado (hidrógeno, hidracina, borohidruro sódico, alcoholes, ...) en presencia del estabilizador. Cabe mencionar, además, el método de la aproximación organometálica, desarrollado por Chaudret y colaboradores, que consiste en la reducción y/o desplazamiento de un ligando de un complejo organometálico que presenta el metal en grado de oxidación cero.^[4] Las nanopartículas metálicas se forman por un proceso que consta de las siguientes etapas: generación de los átomos del metal, nucleación para formar pequeños clústeres de átomos, crecimiento del clúster hasta alcanzar un determinado volumen, recubrimiento con una capa protectora que detiene el crecimiento, evitando la aglomeración y posterior precipitación del metal.

El inicio de nuestras investigaciones en este tema se remonta al año 2000, cuando descubrimos que empleando un análogo fluorado de la dibencilidenoacetona no se formaba el correspondiente complejo metálico, sino un sólido negro, soluble en disolventes fluorados, que fue activo y reciclable en reacciones de Heck y Suzuki y que se caracterizó como nanopartículas de paladio.^[5] Se ensayaron después otras moléculas orgánicas sencillas conteniendo cadenas polifluoradas como estabilizadores de nanopartículas de Pd,^[6] Au,^[7] Ru^[8] y Pt.^[9] Polímeros fluorados y otras moléculas fluoradas con grupos coordinantes (tioles,



R. Pleixats¹

A. Shafir²

¹ Departamento de Química y Centro de Innovación en Química Avanzada (ORFEO CINQA), Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Cerdanyola del Vallès (Barcelona)

² Institut Català d'Investigació Química, Barcelona Institute of Science and Technology
C. e.: Roser.Pleixats@uab.cat

Recibido: 24/04/2017. Aceptado: 11/05/2017.

aminas, carboxilatos) ya eran conocidos en este momento como estabilizadores de nanopartículas de metales, óxidos metálicos y calcogenuros.^[10]

Por otro lado, se había descubierto en 1999 que azamacrociclos triolefínicos de 15 miembros formaban complejos estables de Pd(0) que eran activos en reacciones de formación de enlaces C-C.^[11] Sin embargo, observamos en 2005 que la introducción de cadenas polifluoradas y también polioxietilenadas en los anillos aromáticos de dichos macrociclos triolefínicos conducía a la formación de nanopartículas de Pd(0) en lugar de los complejos discretos.^[12] Los compuestos que contienen cadenas polioxietilenadas largas (y, por tanto, también las nanopartículas estabilizadas por estos compuestos) presentan solubilidad en agua e insolubilidad en éter dietílico, lo cual permite efectuar reacciones en medio acuoso y llevar a cabo fácilmente el reciclaje del nanocatalizador. Nos interesamos a partir de este momento en el desarrollo de diversos compuestos con cadenas polioxietilenadas (cadenas PEG de polietilenglicol) para la estabilización de nanopartículas metálicas solubles en medio acuoso.

Asimismo, habíamos descrito en 2008 la preparación de sales de tris-imidazolio (con aniones ioduro y tetrafluoroborato) conteniendo el grupo mesitileno y cadenas de hexadecilo.^[13] Sus características estructurales nos parecían adecuadas para la estabilización de nanopartículas metálicas solubles. Se conocían dispersiones de nanopartículas de metales de transición en líquidos iónicos derivados de sales de imidazolio.^[14] Sin embargo, muy a menudo se añade otro agente estabilizante (polímero, ligando o soporte) a fin de aumentar la longevidad de estas dispersiones. Alternativamente, se usan sales de imidazolio con un grupo coordinante (ciano, amino, hidroxilo, mercapto, carboxilo) para mejorar su capacidad como estabilizadores. Además, se trabaja con exceso de líquido iónico que es caro, las nanopartículas no se aíslan y, por tanto, el medio de la reacción catalítica es siempre el líquido iónico. En el caso de nuestras sales de tris-imidazolio, éstas son sólidas, las nanopartículas metálicas derivadas se podrían aislar y ser utilizadas en otro medio, sin requerir el uso de un exceso de dichas sales.

Se resume en este artículo nuestra investigación en la síntesis de nanopartículas metálicas solubles estabilizadas por compuestos polioxietilenados (Pd, Rh, Au) y por sales de tris-imidazolio con cadenas de hexadecilo (Pd), así como sus aplicaciones como nanocatalizadores en diversas transformaciones orgánicas (reacciones de Suzuki, Heck, Sonogashira, Hiyama, hidrosililación de alquinos internos, reducción de nitroareños).

NANOPARTÍCULAS METÁLICAS ESTABILIZADAS POR SUSTRATOS POLIOXIETILENADOS Y SALES DE TRIS-IMIDAZOLIO

Después de nuestra primera observación^[12] de la formación de nanopartículas de paladio cuando pretendíamos obtener complejos de Pd(0) de azamacrociclos triolefínicos

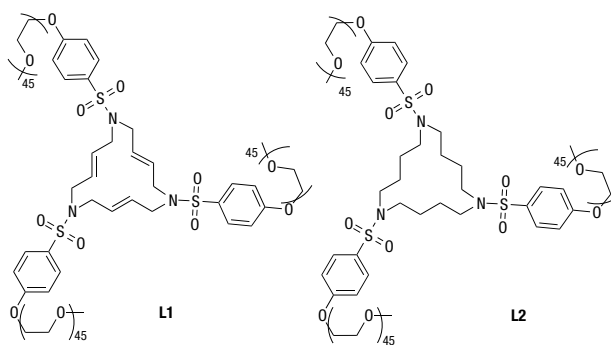


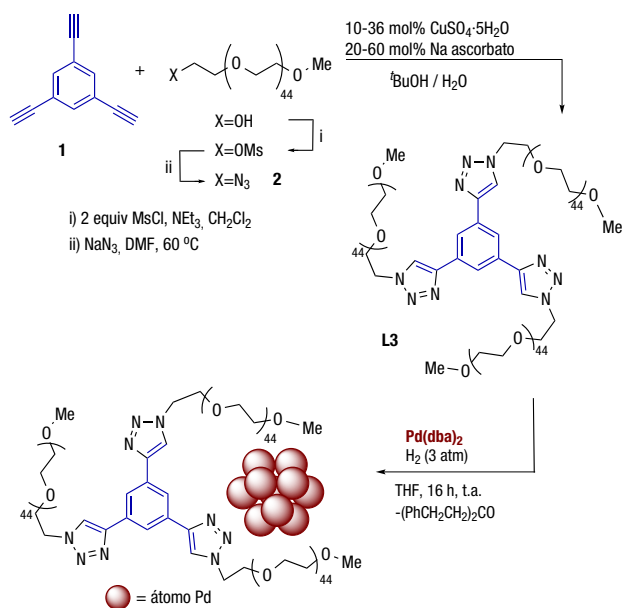
Figura 1. Estructuras de los macrociclos polioxietilenados **L1** y **L2**

cos con cadenas polioxietilenadas, decidimos ensayar la preparación de nanopartículas de diversos metales usando el macrociclo triolefínico **L1** y su análogo hidrogenado **L2** como estabilizadores (Figura 1).

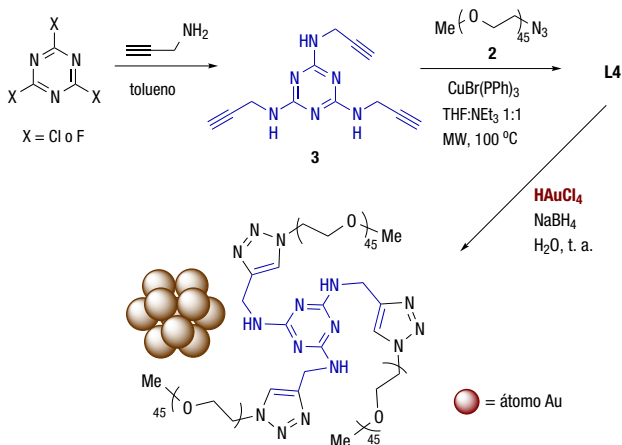
La síntesis de nanopartículas de paladio, platino y rutenio se llevó a cabo por descomposición de los correspondientes precursores organometálicos (Pd(dba)₂, Pt₂(dba)₃, Ru(COD)(COT)) bajo atmósfera de hidrógeno en THF a temperatura ambiente (aproximación organometálica).^[15] **L1** se hidrogenó también en estas condiciones. Las nanopartículas de oro se obtuvieron por reducción de ácido tetracloroaurico con metanol en medio alcalino y las de rodio por reducción de tricloruro de rodio con borohidruro sódico en agua.^[15]

Alentados por estos primeros resultados, decidimos diseñar sustratos polioxietilenados que fueran más sencillos de preparar y presentaran mejores propiedades como estabilizadores, ya que los rendimientos de obtención de nanopartículas (respecto al precursor metálico empleado) habían sido bajos. Así, sintetizamos en primer lugar el sustrato **L3** en forma de estrella, con tres anillos triazólicos conteniendo nitrógenos coordinantes, mediante una triple reacción de cicloadición [3+2] catalizada por cobre entre el trialquino **1** y la azida polioxietilenada **2** (Esquema 1).^[16] Este sustrato resultó ser un buen estabilizador para nanopartículas de Pd preparadas a partir de Pd(dba)₂ siguiendo la aproximación organometálica comentada anteriormente (Esquema 1). Sin embargo, un sustrato análogo conteniendo cadenas PEG más cortas (PM promedio 1200) no fue efectivo como agente estabilizante, poniendo de manifiesto la importancia de la presencia de cadenas PEG suficientemente largas.^[16]

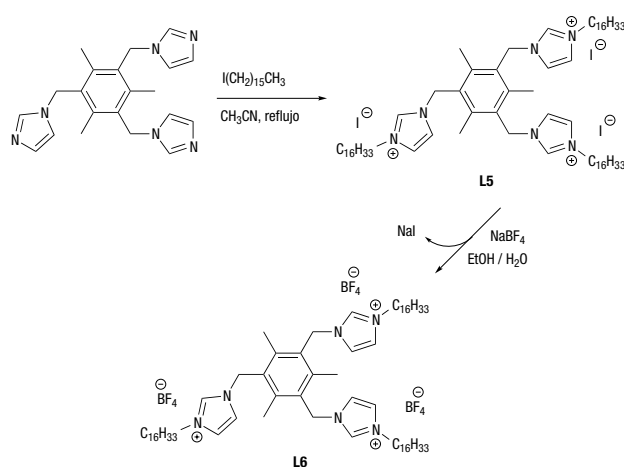
Sin embargo, al abordar la formación de nanopartículas de oro en presencia de **L3** usando distintos reductores, no encontramos un método suficientemente bueno y reproducible. Por esta razón decidimos diseñar otro compuesto más rico en átomos de nitrógeno coordinantes. Así, sintetizamos el sustrato polioxietilenado **L4** que contiene un corazón de triazina, tres funciones amina secundaria y tres anillos triazólicos. El paso clave fue también una triple reacción de cicloadición [3+2] catalizada por cobre, en este caso entre el trialquino **3** y la azida **2** (Esquema 2).^[17] Con **L4** se prepararon nanopartículas de rodio^[17] y de oro^[18] (Esquema 2) por re-



Esquema 1. Síntesis de **L3** y de $\text{Pd}[\text{L3}]_{\text{np}}$

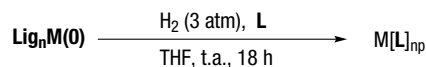


Esquema 2. Síntesis de **L4** y $\text{Au}[\text{L4}]_{\text{np}}$



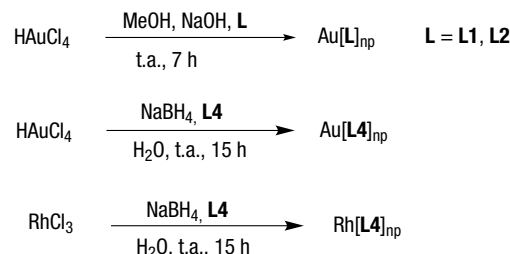
Esquema 3. Síntesis de las sales de tris-imidazolío **L5** y **L6**

Por aproximación "organometálica"



L	$\text{Lig}_n\text{M}(\text{O})$
L1, L2	$\text{Pd}(\text{dba})_2$
	Pt_2dba_3
	$\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$
L3, L5, L6	$\text{Pd}(\text{dba})_2$

Por reducción de sales



Esquema 4. Preparación de nanopartículas de Pd, Pt, Ru, Au y Rh

ducción de tricloruro de rodio y ácido tetracloroaurico, respectivamente, usando borohidruro sódico en agua a temperatura ambiente.

Por otro lado las sales de tris-imidazolío **L5** (anión = I) y **L6** (anión = BF_4) (Esquema 3) dieron lugar a la formación de nanopartículas de Pd cuando se hidrogenó $\text{Pd}(\text{dba})_2$ en presencia de dichos ligandos en las mismas condiciones citadas para **L1-L3**.^[19]

En el Esquema 4 se resumen los métodos de preparación de nanopartículas metálicas empleados con los distintos estabilizadores.

En todos los casos se ensayaron distintas relaciones molares entre el metal y el estabilizador, lo cual afecta al tamaño de nanopartícula, grado de agregación y porcentaje de metal. En las $\text{Rh}[\text{L4}]_{\text{np}}$ se encontró que una relación 1:0.02 entre Rh y **L4** era adecuada y se forma-

ban agregados en forma de coliflor (*nanoflowers*) de unos 32 nm de diámetro. Curiosamente, al aumentar el porcentaje de **L4** disminuía el tamaño de los agregados, pero las nanopartículas de Rh de pequeño tamaño no presentaron actividad catalítica. La preparación se llevó a cabo en atmosfera inerte y en agua previamente desoxigenada. Todas las nanopartículas se caracterizaron por las técnicas usuales, tales como IR, RMN, microscopía electrónica de transmisión, difracción de electrones o bien difracción de rayos X en polvo (*p*-XRD), análisis elemental, análisis por plasma acoblado inductivamente (ICP). Los espectros de ^1H -RMN en solución y de ^{13}C -RMN en estado sólido de $\text{Pd}[\text{L5}]_{\text{np}}$ y $\text{Pd}[\text{L6}]_{\text{np}}$ revelaron la diferente interacción entre el anillo imidazólico y la superficie metálica dependiendo del contraanión. Ello afecta, como se verá más adelante, a su actividad catalítica. Con respecto a la solu-

bilidad, todas las nanopartículas metálicas con los estabilizadores polioxitilenados **L1-L4** eran solubles en agua y en diclorometano, pero insolubles en éter dietílico. Por el contrario las nanopartículas de Pd con las sales de trisimidazolio **L5** y **L6** no eran solubles en agua y tampoco en hexano, éter dietílico, acetato de etilo o metanol, pero si lo eran en otros disolventes orgánicos como tolueno, tetrahidrofurano, diclorometano y cloroformo.

En la Tabla 1 se muestran los datos de algunos de los diversos lotes de nanopartículas metálicas preparadas y que se usaron posteriormente en catálisis.

Tabla 1. Preparación de nanopartículas metálicas estabilizadas por **L2-L6** usadas en catálisis

M[L] _{np}	Precursor	L:metal[a]	Ø/nm[b]	% metal[c]
Pd[L2] _{np}	Pd(dba) ₂	0.6:1	2.9±0.6	0.98
Pd[L3] _{np}	Pd(dba) ₂	1:1	2.3±0.4	1.57
Pd[L5] _{np}	Pd(dba) ₂	1:1	4.2±0.5	14.4
Pd[L6] _{np}	Pd(dba) ₂	1:1	2.9±0.5	8.1
Rh[L4] _{np}	RhCl ₃ ·3H ₂ O	0.02:1	32.3±7.5	34.6
Au[L4] _{np}	HAuCl ₄ ·3H ₂ O	0.3:1	2.1±0.3	8.21

[a] relación molar inicial [b] diámetro medio determinado por microscopía electrónica de transmisión [c] determinado por ICP

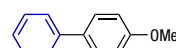
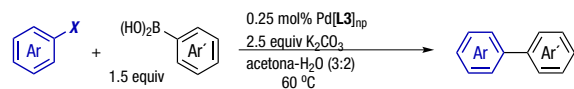
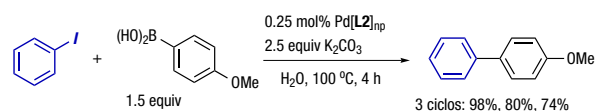
REACCIONES DE ACOPLAMIENTO C-C CATALIZADAS POR Pd[L]_{np}

Reacciones de Suzuki

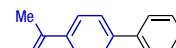
El nanomaterial Pd[L2]_{np} se usó como catalizador reciclable (3 ciclos) en el acoplamiento de Suzuki entre yodo-benceno y ácido 4-metoxifenilborónico en agua a 100 °C, en presencia de carbonato potásico como base. El correspondiente bifenilo se obtuvo por extracción con éter dietílico y la fase acuosa que contenía el nanocatalizador se reutilizó en el siguiente ciclo.^[15]

Con Pd[L3]_{np} se llevaron a cabo ensayos de optimización de condiciones con distintas bases, disolventes y temperaturas para la misma reacción y también para la reacción entre *p*-bromoacetofenona y ácido fenilborónico. En presencia de carbonato sódico, en una mezcla acetona-agua 3:2 a 60° y 100 °C, respectivamente, se consiguieron rendimientos excelentes de los correspondientes bifenilos y se pudo reciclar el catalizador hasta cinco ciclos consecutivos. Este protocolo se extendió a otros yoduros y bromuros de arilo y a otros ácidos aril- y heteroarilborónicos. La reacción entre *p*-cloroacetofenona y ácido fenilborónico dió un rendimiento bajo (17 %) en condiciones más drásticas (KOH, H₂O, 130 °C).^[16]

Más activo con este cloruro de arilo activado se mostró Pd[L5]_{np}, con el que se alcanzó un rendimiento del 70% usando carbonato potásico en tolueno-agua 4:1 a 130 °C. Cabe mencionar que Pd[L6]_{np} era un buen catalizador para acoplamientos de Suzuki con bromuros de arilo, pero no fue activo en las reacciones con cloruros de arilo, mostrando la importancia del contraión de la sal

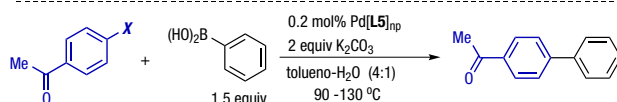


a partir de **PhI**
3 ciclos: 95%, 91%, 91%
(0.5 - 5.5 h)



a partir de **ArBr**
5 ciclos: 99%, 98%, 99%,
98%, 95% (3 - 20 h)

Extendido a otros yoduros/bromuros de arilo y otros ácidos aril/heteroarilborónicos (20 ejemplos)



X = Br, 90 °C, 0.5 h; 85% X = Cl, 130 °C, 40 h; 81%
(con Pd[L6]_{np} < 1%)

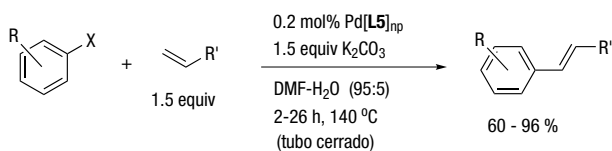
Extendido a otros bromuros/cloruros de arilo y otros ácidos aril/heteroarilborónicos (14 ejemplos)

Esquema 5. Reacciones de Suzuki catalizadas por Pd[L]_{np}

de tris-imidazolio en la actividad catalítica de las nanopartículas metálicas. El protocolo optimizado con Pd[L5]_{np} (K₂CO₃, tolueno-agua 4:1, 90-110 °C) se extendió a diversos bromuros y cloruros de arilo y distintos ácidos aril- y heteroarilborónicos, alcanzando rendimientos de moderados a excelentes. Además se llevó a cabo con éxito la preparación *one-pot* de 4-metoxi-1,1':4',1"-terfenilo (60%) a partir de 4-bromoyodobenceno por dos acoplamientos sucesivos con ácido fenilborónico y ácido 4-metoxifenilborónico.^[19] En el Esquema 5 se resumen las reacciones de Suzuki catalizadas por Pd[L]_{np}.

Reacciones de Heck, Sonogashira y Hiyama

Se ensayó la actividad de Pd[L5]_{np} en la reacción de Heck modelo entre *p*-bromoacetofenona y acrilato de *n*-butilo en diversas condiciones. El protocolo optimizado (K₂CO₃, DMF-H₂O 95:5, 140 °C) se extendió a otros sustratos. Yoduros de arilo activados y desactivados reaccionaron bien con acrilato de *n*-butilo o estireno con formación de las olefinas *trans*-1,2-disustituídas. La *p*-bromoacetofenona fue también un buen sustrato en el acoplamiento con acrilato de *t*-butilo, estireno, *p*-metoxiestireno y dos alcoholes alílicos, 3-buten-2-ol y 1-fenil-2-propen-1-ol. Como era de esperar, en estos dos últimos casos se obtuvieron las cetonas resultantes de la migración del doble enlace. El acoplamiento de estireno con un bromuro de arilo desactivado y con 2-bromoquinolina también procedió de manera eficiente con una completa β-regioselectividad y elevada *E*-estereoselectividad (Esquema 6). En estas condiciones también se llevó a cabo una reacción de do-



X = I; R = COMe, H, OMe; R' = CO₂Bu

1-yodonaftaleno, R' = Ph

X = Br; R = COMe; R' = CO₂Bu, Ph, 4-MeOC₆H₄, CH(OH)CH₃, CH(OH)Ph

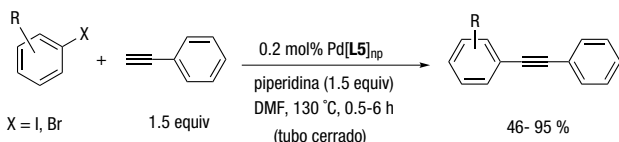
X = Br; R = OMe; R' = Ph

2-bromoquinolina, R' = Ph

Esquema 6. Reacciones de Heck catalizadas por Pd[L5]_{np}

ble Heck *one-pot* de *p*-bromoyodobenceno con acrilato de *n*-butilo y estireno.^[20]

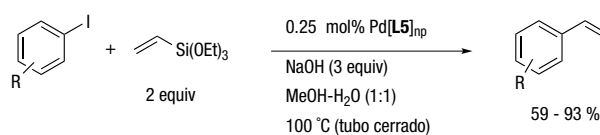
El nanocatalizador Pd[L5]_{np} se mostró asimismo activo en reacciones de Sonogashira en ausencia de cobre y de ligandos fosfina. Las condiciones optimizadas para la reacción entre *p*-bromoacetofenona y fenilacetileno (piperidina, DMF, 130 °C) se aplicaron a otros yoduros de arilo activados y desactivados y bromoarenos activados para dar los correspondientes alquinos internos con buenos rendimientos (Esquema 7).^[20]



Con diversos yoduros y bromuros de arilo y heteroarilo (10 ejemplos)

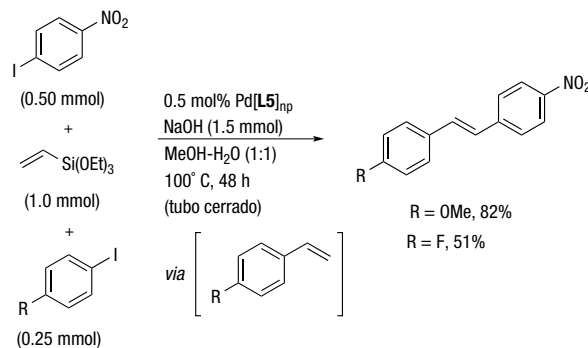
Esquema 7. Reacciones de Sonogashira catalizadas por Pd[L5]_{np}

Finalmente, también Pd[L5]_{np} resultó ser un buen catalizador en el acoplamiento de Hiyama entre yoduros de arilo y trietoxi(vinil)silano. Aunque tradicionalmente este tipo de acoplamientos se llevan a cabo en presencia de una fuente de fluoruro, algunos autores han sugerido el uso de bases nucleofílicas. La reacción modelo para el cribado de condiciones fue el acoplamiento entre *p*-metoxyiodobenceno y trietoxi(vinil)silano. El protocolo optimizado (NaOH, MeOH-H₂O 1:1, 100 °C) se aplicó a la reacción entre el mismo vinilsilano y diversos yoduros de arilo con sustituyentes dadores y atrayentes de electrones en distintas posiciones del anillo. Fuimos también capaces de efectuar una síntesis tri-componente de estilbenos no simétricos por un proceso *one-pot* Hiyama-Heck a partir de trietoxi(vinil)silano y dos yodoarenos distintos (Esquema 8).^[20]



R = H; 4-Me; 3-Me; 2-Me; 4-MeO; 3-MeO; 2-MeO; 3,4-(MeO)₂; 4-PhO;

4-CF₃; 3-CF₃; 2-CF₃; 4-F; 2-F; 4-Cl; 2-Br; 4-CO₂H; 3,4-(MeO)₂-5-CHO

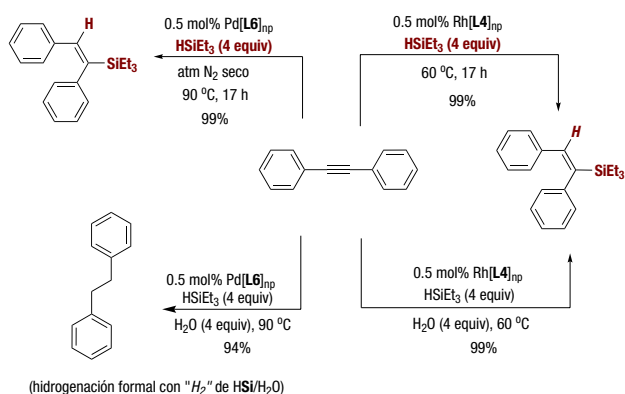


Esquema 8. Reacciones de Hiyama y *one-pot* Hiyama-Heck catalizadas por Pd[L5]_{np}

REACCIONES DE HIDROSILILACIÓN DE ALQUINOS CATALIZADAS POR Pd[L6]_{NP} Y Rh[L4]_{NP}

La hidrosililación de alquinos catalizada por metales de transición es un buen método para la preparación de vinilsilanos, dado que transcurre con un 100% de eficiencia atómica. Los vinilsilanos son compuestos versátiles que pueden ser sometidos a distintos procesos (protodesililación, acoplamiento de Hiyama, oxidaciones) para su transformación en otros derivados orgánicos. Los acetilenos internos son mucho menos reactivos que los terminales frente a la adición de silanos, existían escasos precedentes de esta reacción bajo catálisis con nanopartículas metálicas,^[21] y ninguno de ellos hacía referencia a nanopartículas de Pd y Rh para alquinos internos en el momento en que iniciamos nuestros estudios.

Tanto Pd[L6]_{np}^[22] como Rh[L4]_{np}^[17] se comportaron como catalizadores eficientes y estereoselectivos en la hidrosililación de difenilacetileno con exceso de trietilsilano en las condiciones descritas en el Esquema 9, dando rendimientos prácticamente cuantitativos del correspondiente (*E*)-vinilsilano (adición sin). Sin embargo, en el caso de las nanopartículas de Pd, era crucial efectuar la reacción en atmósfera de nitrógeno seco, evitando trazas de humedad, ya que en presencia de agua se producía una reacción competitiva de hidrogenación de la olefina, hecho que no ocurría en el caso de las de rodio. Se observó, asimismo, que Pd[L6]_{np} funcionaba mejor como nanocatalizador en

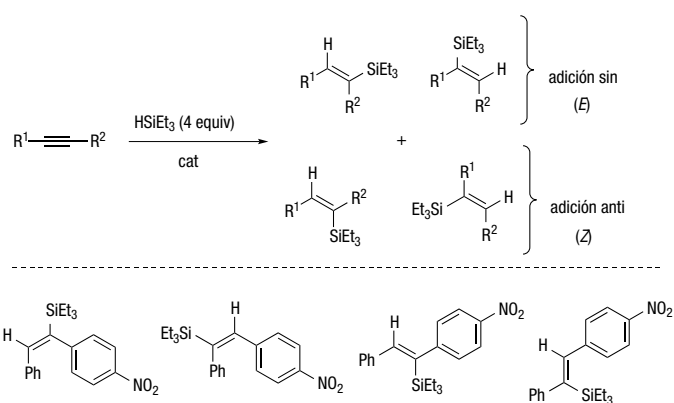


Esquema 9. Reacción de difenilacetileno con trietilsilano en presencia de Pd[L6]_{np} y Rh[L4]_{np}

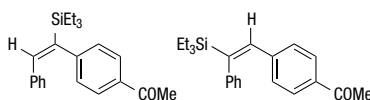
la reacción de hidrosililación que Pd[L5]_{np}, con lo cual se pone de manifiesto una vez más que el anión de la sal de tris-imidazolio que actúa como estabilizador afecta a la actividad catalítica del nanomaterial.^[22] Cabe remarcar que Rh[L4]_{np} pudo reciclarse (7 ciclos) fácilmente. Para ello, una vez completada la reacción, se añadía éter dietílico a la mezcla, el nanocatalizador insoluble en éste disolvente se separaba por centrifugación y se decantaba el sobrenadante que contenía el producto.^[17]

Usando estos protocolos optimizados se probaron a continuación otros silanos y alquinos internos simétricos (Esquema 10) y no simétricos (Esquema 11) con ambos catalizadores, así como un alquino terminal y eninos.^[17, 22]

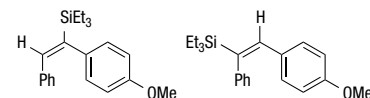
Curiosamente, las nanopartículas de Pd no catalizaron la adición al alquino terminal. La estereoselectividad fue elevada en todos los casos, dando de forma exclusiva o mayoritaria el producto de adición sin. La aparición del estereoisómero Z puede deberse a una posterior isomerización (se observó en algunos casos el aumento



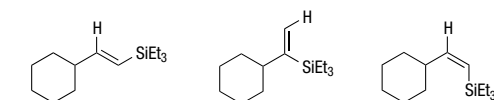
Con Pd[L6]_{np}: -
Con Rh[L4]_{np}: 64% 6% 20% 10%



Con Pd[L6]_{np}: 76% 24%
Con Rh[L4]_{np}: 62% 38%

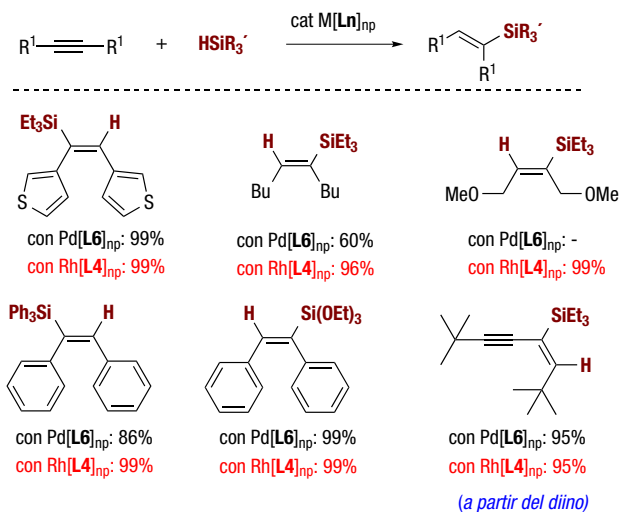


Con Pd[L6]_{np}: 33% 67%
Con Rh[L4]_{np}: 43% 57%



Con Pd[L6]_{np}: -
Con Rh[L4]_{np}: 42% 40% 18%

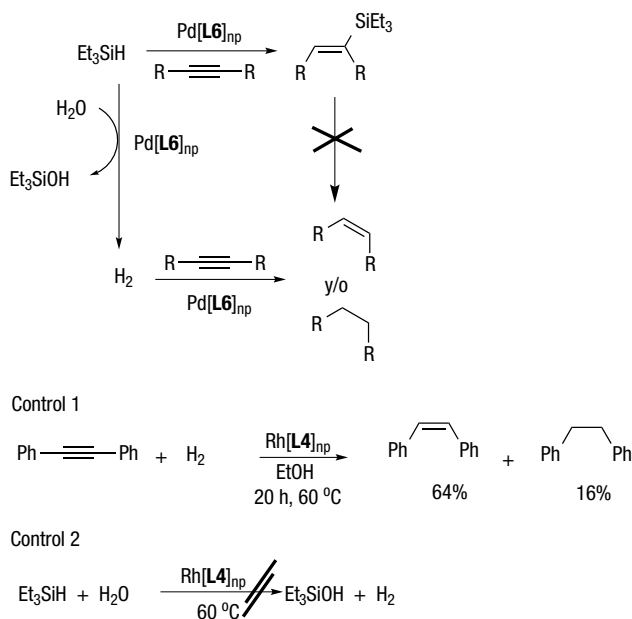
Esquema 11. Ejemplos de hidrosililación de alquinos asimétricos con Pd[L6]_{np} y Rh[L4]_{np}



Esquema 10. Ejemplos representativos de hidrosililación de alquinos internos simétricos en presencia de Pd[L6]_{np} y Rh[L4]_{np}

de la proporción de isómero Z con el tiempo). En los alquinos asimétricamente sustituidos se obtuvo un cierto grado de regioselectividad en favor del regioisómero que presenta el grupo trietilsililo más cercano al grupo más atrayente de electrones (Esquema 11).^[17, 22] Para silanos sólidos o más caros es deseable reducir la cantidad de este reactivo. Así, se demostró que la reacción entre difenilacetileno y 1.2 equivalentes de trifenilsilano bajo catálisis por Rh[L4]_{np} transcurre eficientemente cuando se calienta la mezcla en etanol a 60 °C durante 36 h.^[17]

Como ya hemos comentado, la presencia de trazas de humedad en el caso de la hidrosililación de alquinos con Pd[L6]_{np} daba lugar a productos de reducción (alquenos o alcanos o mezcla de ambos, dependiendo de la cantidad de agua y de la naturaleza del alquino). La hipótesis de que los productos de semi-hidrogenación provenían de la proto-desililación de los vinilsilanos se descartó experimentalmente. Este hecho indicaba que los procesos de hidrosililación e hidrogenación por transferencia

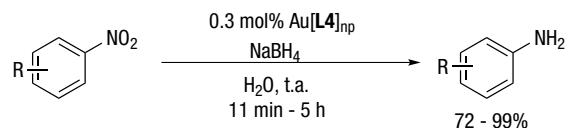


Esquema 12. Diferente sensibilidad al agua de Pd[L6]_{np} y Rh[L4]_{np}

tenían lugar de forma competitiva (Esquema 12). El reductor del alquino sería dihidrógeno formado en la hidrólisis oxidativa del silano en presencia de Pd[L6]_{np}. Experimentos con agua deuterada (D₂O) determinaron que uno de los átomos de H de la molécula de dihidrógeno formada proviene de agua.^[22] El distinto comportamiento de Rh[L4]_{np}, que no da lugar a productos de reducción del alquino en presencia de trazas de agua, podría ser debido a su incapacidad de actuar como catalizador en esta hidrogenación o bien a su inhabilidad para producir hidrógeno mediante hidrólisis oxidativa del silano. Dos experimentos de control (Esquema 12) mostraron que las nanopartículas de rodio catalizaban la hidrogenación de difenilacetileno (control 1), pero no eran capaces de hidrolizar el silano (control 2), dado que no se detectó la presencia de Et₃SiOH o (Et₃Si)₂O.^[17]

REDUCCIÓN DE NITROARENOS EN AGUA CATALIZADA POR Au[L4]_{NP}

Las nanopartículas de oro solubles en agua Au[L4]_{np} se probaron en la reducción de nitrobenzeno en agua a temperatura ambiente usando borohidruro sódico como reductor. Después de experimentos iniciales, la cantidad de catalizador se estableció en 0.3 mol% y la de reductor en 35 mmoles/mmol de sustrato, alcanzando un rendimiento cuantitativo de anilina al cabo de 1.5 h (Esquema 13). Un sencillo tratamiento permitió el reciclaje del nanocatalizador (4 ciclos). La anilina se obtuvo por extracción con éter dietílico y la fase acuosa conteniendo Au[L4]_{np} se usó directamente en el siguiente ciclo.^[18]



R = H, 3-NH₂, 4-SO₂NH₂, 4-MeO, 4-Br, 4-CN, 4-CO₂Me, 4-OH

Esquema 13. Reducción de nitroarenos catalizada por Au[L4]_{np}

Se amplió el alcance de la reacción a otros nitroarenos conteniendo sustituyentes tanto dadores (NH₂, OMe, OH) como atrayentes de electrones (SO₂NH₂, Br, CN, CO₂Me). El método resultó selectivo para la reducción del grupo nitro, no se vieron afectados los grupos ciano y metoxicarbonilo y sólo se observaron trazas del compuesto deshalogenado.^[18]

CONCLUSIONES

En este artículo hemos resumido nuestros trabajos en la preparación de nanopartículas metálicas solubles y su uso en catálisis. Hemos utilizado diversos sustratos polioxi-etilenados como estabilizadores de nanopartículas de paladio, rodio y oro. Estos compuestos confieren a las nanopartículas solubilidad en agua e insolubilidad en éter dietílico, lo que facilita el reciclaje del nanocatalizador. También hemos usado sales de tris-imidazolío con cadenas de hexadecilo para estabilizar nanopartículas de paladio, solubles en disolventes orgánicos. Las nanopartículas de paladio se han ensayado con éxito en reacciones de acoplamiento carbono-carbono (Suzuki, Heck, Sonogashira y Hiyama) y las de oro en la reducción selectiva de nitroarenos. Nuestros resultados en la hidrosililación estereoselectiva de alquinos internos para dar (*E*)-vinilsilanos con nanopartículas de paladio y de rodio son especialmente relevantes. Estos sustratos son más difíciles frente a la adición de silanos que los alquinos terminales y habían recibido poca atención, con escasos precedentes en el uso de nanocatalizadores.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la tarea realizada por los doctorandos y otros colaboradores que han contribuido a desarrollar esta investigación, los nombres de los cuales aparecen citados en las referencias. También agradecemos el soporte recibido, en forma de becas o proyectos, por parte de la Universitat Autònoma de Barcelona, la Generalitat de Catalunya (2014SGR1105), el China Scholarship Council (CSC) y el Gobierno de España (Consolider Ingenio 2010: CSD2007-00006; contrato Ramón y Cajal a Alexandr Shafir: RYC-2006-001425; últimos proyectos de MINECO: CTQ2014-53662-P, CTQ-2014-51912-REDC, CTQ2016-81797-REDC, CTQ2013-46705-R).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Para una monografía general, véase: *Nanoparticles. From Theory to Application*, (Ed.: G. Schmid), 2nd edn., Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [2] Para aplicaciones catalíticas, véase: a) A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757-3778; b) M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 638-643; c) D. Astruc, F. Lu, J. Ruiz Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852-7872; d) A. Roucoux, K. Philippot, in *Handbook of Homogeneous Hydrogenations*, (Eds.: J. G. De Vries, C. J. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim, 2007, vol. 9, pp. 217-255; e) A. Corma, H. García, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2096-2126; f) *Nanoparticles and Catalysis*, (Ed.: D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, 2008; g) S. Roy, M. A. Pericás, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 2669-2677; h) J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 18-45; i) A. Gual, C. Godard, S. Castellón, C. Claver, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11499-11512; j) A. Balanta, C. Godard, C. Claver, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4973-4985; k) P. Hervés, M. Pérez-Lorenzo, L. M. Liz-Marzán, J. Dzubbiella, Y. Lu, M. Ballauff, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5577-5587; l) R. Pleixats, A. Vallribera, R. M. Sebastián, en *Pd Nanoparticles (First Updating)*, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, 2nd ed., (Eds. L. A. Paquette, D. Crich, P. L. Fuchs, G. Molander), Wiley-VCH, New York, **2009**.
- [3] L. Starkey Ott, R. G. Finke, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1075-1100.
- [4] K. Philippot, B. Chaudret, *Organometallic Derived Metals, Colloids and Nanoparticles*, in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, (Eds.: R. H. Crabtree, M. P. Mingos), Elsevier 2007, vol. 12, ch. 12-03, pp 71-99.
- [5] M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, S. Villarroya, *Organometallics* **2001**, *20*, 4524-4528.
- [6] a) M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, S. Villarroya, *Chem. Commun.* **2002**, 60-61; b) M. Tristany, J. Courmarcel, P. Dieudonné, M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, A. Rimola, M. Sodupe, S. Villarroya, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 716-722; c) S. Niembro, A. Vallribera, M. Moreno-Mañas, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 94-98.
- [7] M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, M. Tristany, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1435-1438.
- [8] M. Tristany, B. Chaudret, P. Dieudonné, Y. Guari, P. Lecante, V. Matura, M. Moreno-Mañas, K. Philippot, R. Pleixats, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2008-2015.
- [9] a) M. Tristany, M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, B. Chaudret, K. Philippot, P. Dieudonné, P. Lecante, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 660-666; b) M. Tristany, M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, B. Chaudret, K. Philippot, Y. Guari, V. Matura, P. Lecante, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1529-1534.
- [10] M. Moreno-Mañas, R. Pleixats; *Fluorous Nanoparticles*, in *Handbook of Fluorous Chemistry* (Eds.: J. A. Gladysz, D. P. Curran, I. T. Horvath), Wiley-VCH, 2004, Chapter 12.2, pp. 491-507.
- [11] Para una revisión, véase: M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, R. M. Sebastián, A. Vallribera, A. Roglans, *J. Organometallic Chem.* **2004**, *689*, 3669-3684.
- [12] A. Serra-Muns, R. Soler, E. Badetti, P. de Mendoza, M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, R. M. Sebastián, A. Vallribera, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1584-1594.
- [13] M. Trilla, R. Pleixats, T. Parella, C. Blanc, P. Dieudonné, Y. Guari, M. Wong Chi Man, *Langmuir* **2008**, *24*, 259-265.
- [14] Para una revisión, véase: J. Dupont, J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1780-1804.
- [15] N. Mejías, A. Serra-Muns, R. Pleixats, A. Shafir, M. Tristany, *Dalton Trans* **2009**, 7748-7755.
- [16] N. Mejías, R. Pleixats, A. Shafir, M. Medio-Simón, G. Asensio, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 5090-5099.
- [17] W. Guo, R. Pleixats, A. Shafir, T. Parella, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 89-99.
- [18] W. Guo, R. Pleixats, A. Shafir, *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 2437-2443.
- [19] M. Planellas, R. Pleixats, A. Shafir, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 651-662.
- [20] M. Planellas, Y. Moglie, F. Alonso, M. Yus, R. Pleixats, A. Shafir, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 3001-3008.
- [21] Para la hidrosililación de alquinos internos con nanopartículas de Pt soportadas, véase: a) F. Alonso, R. Buitrago, Y. Moglie, J. Ruiz-Martínez, A. Sepúlveda-Escribano, M. Yus, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 368-372; b) F. Alonso, R. Buitrago, Y. Moglie, A. Sepúlveda-Escribano, M. Yus, *Organometallics* **2012**, *31*, 2336-2342; c) R. Cano, M. Yus, D. J. Ramón, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1070-1078. Para la hidrosililación de alquinos terminales con nanopartículas de Rh soportadas, véase: d) W. A. Solomonsz, G. A. Rance, M. Suyetin, A. La Torre, E. Bichoutskaia, A. N. Klobystov, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13180-13187.
- [22] M. Planellas, W. Guo, F. Alonso, M. Yus, A. Shafir, R. Pleixats, T. Parella, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 179-188.