

## INDICE

### CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN Y TEORÍA

<b>1</b>	Introducción .....	1
<b>1.1</b>	Nanopartículas metálicas .....	3
<b>1.2</b>	Algunas propiedades de las nanopartículas metálicas .....	4
<b>1.3</b>	Datos históricos acerca de la síntesis y aplicaciones de las nanopartículas metálicas .....	8
<b>1.4</b>	Estabilización de nanopartículas metálicas .....	10
<b>1.4.1</b>	Estabilización electroestática .....	11
<b>1.4.2</b>	Estabilización estérica .....	12
<b>1.4.3</b>	Estabilización electroestérica .....	13
<b>1.4.4</b>	Estabilización por ligando o por solvente .....	13
<b>1.5</b>	Síntesis de nanopartículas metálicas en suspensión .....	14
<b>1.5.1</b>	Reducción química de metales de transición .....	15
<b>1.5.1.1</b>	Reducción por alcoholes .....	15
<b>1.5.1.2</b>	Reducción por hidrógeno y monóxido de carbono .....	16
<b>1.5.1.3</b>	Reducción por hidruros .....	17
<b>1.5.1.4</b>	Reducción por metales alcalinos activados .....	18
<b>1.5.1.5</b>	Otros agentes reductores .....	20
<b>1.5.2</b>	Descomposición térmica, fotoquímica y sonoquímica .....	20
<b>1.5.2.1</b>	Descomposición térmica .....	20
<b>1.5.2.2</b>	Descomposición fotoquímica .....	21
<b>1.5.2.3</b>	Descomposición sonoquímica .....	21
<b>1.5.3</b>	Desplazamientos de Ligandos desde complejos organometálicos .....	22
<b>1.5.4</b>	Condensación de vapores metálicos .....	22
<b>1.5.5</b>	Reducción electroquímica .....	23
<b>1.6</b>	Caracterización de nanopartículas metálicas .....	24
<b>1.6.1</b>	Difracción de Rayos X .....	24
<b>1.6.2</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión .....	25
<b>1.6.3</b>	Microscopía Electrónica de Barrido .....	27
<b>1.6.4</b>	Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X .....	28
<b>1.6.5</b>	Microscopia de Fuerza Atómica y Efecto Túnel .....	28
<b>1.6.6</b>	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X .....	29
<b>1.6.7</b>	Espectroscopia Auger .....	30
<b>1.6.8</b>	EXAFS .....	30

1.6.9 XANES .....	31
1.6.10 Espectroscopia UV-Visible .....	31
1.6.11 Espectroscopia Infrarroja .....	31
1.6.12 Adsorción física de gases .....	32
1.7 Aplicaciones de nanopartículas de transición .....	32
1.7.1 Reacciones de reducción .....	35
1.7.1.1 Reducción de derivados halogenados .....	37
1.7.1.2 Reducción de sulfonatos .....	40
1.7.1.3 Reducción de compuestos carbonílicos e iminas .....	42
1.7.1.4 Reducción de nitro compuestos aromáticos .....	44
1.8 Reacciones de acoplamiento. Formación de enlaces C-C y C-heteroátomo ....	45
1.8.1 Acoplamiento de halogenuros de arilo (reacción de Ullmann) .....	46
1.8.2 Acoplamiento de reactivos de Grignard .....	48
1.8.3 Cicloadición 1,3-dipolares entre alquinos terminales y azidas (reacción de Huisgen) .....	49
<b>CAPITULO 2: OBJETO DEL PRESENTE TRABAJO</b>	<b>54</b>
<b>CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
3.1 Introducción .....	56
3.2 Preparación de nanopartículas de hierro y de cobre.....	56
3.2.1 Caracterización de nanopartículas de hierro y de cobre .....	57
3.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión y Energía Dispersiva de Rayos X .....	58
3.2.3 Difracción de Rayos X (X RD).....	59
3.2.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X .....	60
3.2.5 Area superficial por adsorción de N <sub>2</sub> (BET) .....	62
3.3 Reacciones de reducción promovidas por nanopartículas de hierro y de cobre	62
3.3.1 Reducción de derivados halogenados a través de los sistemas FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O-Li-areno(cat.) y CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O-Li-areno(cat.) .....	63
3.3.1.1 Reducción de halogenuros a través de los sistemas FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O-Li-areno(cat.) y CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O-Li-areno(cat.) .....	64
3.3.1.2 Reducción de halogenuros de arilo a través de los sistemas FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O-Li-areno(cat.) y CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O-Li-areno(cat.) .....	66
3.3.1.3 Consideraciones mecanísticas en la reducción de derivados halogenados mediante los sistemas FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O-Li-areno(cat.) y	

CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O-Li-areno(cat.).....	71
<b>3.3.2</b> Reducción de sulfonatos de alquilo, arilo y enol triflatos a través de los sistemas FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O-Li-areno(cat.) y CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O-Li-areno(cat.).....	73
<b>3.3.2.1</b> Reducción de sulfonatos de alquilo a través de los sistemas FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O-Li-areno(cat.) y CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O-Li-areno(cat.).....	74
<b>3.3.2.2</b> Reducción de enol triflatos a través de los sistemas FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O-Li-areno(cat.) y CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O-Li-areno(cat.).....	77
<b>3.3.2.3</b> Desprotección de <i>O</i> -bencilsulfonil fenoles y alcoholes mediante litación catalizada por DTBB.....	79
<b>3.3.3</b> Reducción de compuestos carbonílicos e iminas a través del sistema FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O-Li-areno(cat.).....	84
<b>3.3.3.1</b> Reducción de compuestos carbonílicos a través del sistema FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O-Li-areno(cat.).....	85
<b>3.3.3.2</b> Consideraciones mecanísticas en la reducción de cetonas cíclicas mediante el sistema FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O-Li-areno(cat.).....	91
<b>3.3.3.3</b> Reducción de iminas a través del sistema FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O-Li-areno(cat.).....	93
<b>3.3.3.4</b> Reducción de compuestos carbonílicos e iminas a través del sistema FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O-Li-areno(cat.). Estudio comparativo sobre reactividad y selectividad con los sistemas análogos NiCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O-Li-areno(cat.) y CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O-Li-areno(cat.).....	94
<b>3.3.4</b> Síntesis de azo compuestos por acoplamiento reductor de derivados nitro aromáticos, promovido por nanopartículas de hierro.....	96
<b>3.4</b> Reacciones de acoplamiento promovidas por nanopartículas de hierro y de cobre.....	100
<b>3.4.1</b> Homoacoplamiento de reactivos de Grignard promovido por nanopartículas de hierro y de cobre .....	100
<b>3.4.2</b> Homoacoplamiento de halogenuros de arilo promovido por nanopartículas de cobre.....	104
<b>3.4.3</b> Cicloadición 1,3-dipolar de alquinos terminales y azidas promovida por nanopartículas de cobre. Síntesis regioespecífica de 1,2,3-triazoles.....	107

## **CAPITULO 4: PARTE EXPERIMENTAL**

<b>4.1</b> General .....	113
<b>4.1.1</b> Solventes y reactivos .....	113
<b>4.1.2</b> Instrumentos y equipos .....	114

4.1.3 Cromatografía .....	116
4.2 Preparación de nanopartículas metálicas. Procedimiento general. ....	116
4.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Energía Dispersiva de Rayos X .....	116
4.2.2 Difracción de Rayos X (XRD) .....	118
4.2.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) .....	119
4.2.4 Area Superficial por Adsorción de N <sub>2</sub> (BET) .....	121
4.3 Reducción de derivados halogenados. Procedimiento general .....	121
4.4 Síntesis de mesilatos (compuestos 3a-3d). Procedimiento general .....	126
4.5 Síntesis de triflatos (compuestos 3e-3i). Procedimiento general .....	128
4.6 Síntesis de enol triflatos (compuestos 4a-4f). Procedimiento general .....	130
4.6.1 Síntesis del enol triflato de 5-colesten-3-ona (4g) .....	133
4.7 Reducción de sulfonatos. Procedimiento general .....	134
4.8 Síntesis de bencilsulfonatos. Procedimiento general .....	138
4.9 Desprotección de bencilsulfonatos. Procedimiento general .....	144
4.10 Síntesis de iminas (compuestos 13a-13b). Procedimiento general .....	150
4.11 Reducción de compuestos carbonílicos e iminas. Procedimiento general .....	152
4.12 Acoplamiento reductor de derivados nitro aromáticos. Síntesis de azocompuestos (compuestos 16a-16m). Procedimiento general .....	158
4.13 Síntesis de reactivos de Grignard (compuestos 17a-17g, 17i). Procedimiento general .....	162
4.13.1 Síntesis de bromuro de 2-piridilmagnesio por intercambio de halógeno (17h) .....	163
4.14 Homoacoplamiento de reactivos de Grignard (compuestos 18a-18m). Procedimiento general .....	163
4.15 Síntesis de azidas (compuestos 19a, 19c-19e).....	168
4.15.1 Síntesis de Fenilazida (19b) .....	169
4.16 Síntesis de triazoles. Procedimiento general .....	170
<b>CAPITULO 5: CONCLUSIONES</b>	176
<b>APENDICE</b>	
Acrónimos .....	179
Publicaciones originadas en la presente tesis .....	180