

INDICE

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN Y TEORÍA

1	Introducción	1
1.1	Nanopartículas metálicas	3
1.2	Algunas propiedades de las nanopartículas metálicas	4
1.3	Datos históricos acerca de la síntesis y aplicaciones de las nanopartículas metálicas	8
1.4	Estabilización de nanopartículas metálicas	10
1.4.1	Estabilización electroestática	11
1.4.2	Estabilización estérica	12
1.4.3	Estabilización electroestérica	13
1.4.4	Estabilización por ligando o por solvente	13
1.5	Síntesis de nanopartículas metálicas en suspensión	14
1.5.1	Reducción química de metales de transición	15
1.5.1.1	Reducción por alcoholes	15
1.5.1.2	Reducción por hidrógeno y monóxido de carbono	16
1.5.1.3	Reducción por hidruros	17
1.5.1.4	Reducción por metales alcalinos activados	18
1.5.1.5	Otros agentes reductores	20
1.5.2	Descomposición térmica, fotoquímica y sonoquímica	20
1.5.2.1	Descomposición térmica	20
1.5.2.2	Descomposición fotoquímica	21
1.5.2.3	Descomposición sonoquímica	21
1.5.3	Desplazamientos de Ligandos desde complejos organometálicos	22
1.5.4	Condensación de vapores metálicos	22
1.5.5	Reducción electroquímica	23
1.6	Caracterización de nanopartículas metálicas	24
1.6.1	Difracción de Rayos X	24
1.6.2	Microscopía Electrónica de Transmisión	25
1.6.3	Microscopía Electrónica de Barrido	27
1.6.4	Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X	28
1.6.5	Microscopia de Fuerza Atómica y Efecto Túnel	28
1.6.6	Espectroscopia Foelectrónica de Rayos X	29
1.6.7	Espectroscopia Auger	30
1.6.8	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
CAPITULO 2: OBJETO DEL PRESENTE TRABAJO	54
CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
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 ₂ (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 ₂ ·4H ₂ O-Li-areno(cat.) y CuCl ₂ ·2H ₂ O-Li-areno(cat.)	63
3.3.1.1 Reducción de halogenuros a través de los sistemas FeCl ₂ ·4H ₂ O-Li-areno(cat.) y CuCl ₂ ·2H ₂ O-Li-areno(cat.)	64
3.3.1.2 Reducción de halogenuros de arilo a través de los sistemas FeCl ₂ ·4H ₂ O-Li-areno(cat.) y CuCl ₂ ·2H ₂ O-Li-areno(cat.)	66
3.3.1.3 Consideraciones mecanísticas en la reducción de derivados halogenados mediante los sistemas FeCl ₂ ·4H ₂ O-Li-areno(cat.) y	

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

4.1 General	113
4.1.1 Solventes y reactivos	113
4.1.2 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 ₂ (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
CAPITULO 5: CONCLUSIONES	176
APENDICE	
Acrónimos	179
Publicaciones originadas en la presente tesis	180