

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 El mundo nano	3
1.1.1. Historia y proyección de la nanotecnología	3
1.1.2. Diferencias entre nanopartículas y clústeres subnanométricos.....	7
1.1.3. El modelo de Jellium	10
1.2 Síntesis de nanopartículas y clústeres atómicos metálicos: analogías y diferencias.....	12
1.3 Caracterización de clústeres	15
1.3.1 Espectroscopía óptica de absorbancia y fluorescencia	15
1.3.1.1 Absorbancia	16
1.3.1.2 Fluorescencia	17
1.3.2 Espectroscopía de masas	18
1.4 Clústeres y catálisis	23
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	25
CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	29
3.1 General	31
3.2 Procedimientos experimentales y caracterización de los compuestos obtenidos	34
3.2.1 Síntesis y caracterización del intermedio 4	34
3.2.2 Síntesis y caracterización de β -cetoésteres	35
3.2.3 Reacción de bromación de arenos.....	41
3.2.4 Síntesis de fenoles.....	41
3.2.5 ω -Bromación de alquinos.....	43
3.2.6 Reacción de Conia-Ene	44
3.2.7 Hidratación de alquinos.....	46
3.2.8 Síntesis de precursores de clústeres de Pd	46
3.2.9 Síntesis de clústeres de Pd ₃₋₄	47
3.2.10 Procedimiento experimental para la reacción de Heck.....	47
3.2.11 Procedimiento experimental para la reacción de Sonogashira.....	47
3.2.12 Procedimiento experimental para la reacción de Suzuki	48
3.2.13 Procedimiento experimental para la reacción de Stille	48
3.2.14 Procedimientos experimentales con cobre.....	49
3.2.15 Procedimiento experimental para la reacción “click”	56

3.2.16 Reacción de oxidación de tiofenol.....	56
---	----

CAPÍTULO 4. CLÚSTERES ATÓMICOS DE ORO COMO ESPECIES CATALÍTICAMENTE ACTIVAS 57

4.1 Introducción	59
4.1.1 Características del oro	59
4.1.2 Antecedentes históricos del oro en catálisis	61
4.1.3 Los clústeres de oro.....	62
4.2 Discusión de resultados	66
4.2.1 Elucidación de la especie catalíticamente activa de oro en la hidratación de ésteres propargílicos.....	66
4.2.2 Generalización de la reacción	76
4.2.3 Estudio del mecanismo de la reacción de hidratación de alquinos asistida por ésteres.....	78
4.2.4 Clústeres de oro de diferente tamaño catalizan la bromación de arenos	81
4.3 Conclusiones	86

CAPÍTULO 5. FORMACIÓN Y ESTABILIDAD DE CLÚSTERES DE ORO A PARTIR DE COMPLEJOS DE ORO 87

5.1 General	89
5.1.1 Antecedentes	89
5.2 Discusión de resultados	91
5.3 Conclusiones.....	102

CAPÍTULO 6. FORMACIÓN DE ENLACES CARBONO-CARBONO Y CARBONO-HETEROÁTOMO CATALIZADOS POR CLÚSTERES DE ORO EN DISOLUCIÓN 103

6.1 Introducción	105
6.2 Discusión de resultados	106
6.2.1 Síntesis de fenoles.....	106
6.2.2 ω -Bromación de alquinos.....	110
6.2.3 Reacción de Conia-Ene	117
6.2.4 Hidratación (no asistida) de alquinos.....	121
6.3 Conclusiones.....	124

CAPÍTULO 7. CLÚSTERES ATÓMICOS DE PALADIO COMO ESPECIES CATALÍTICAMENTE ACTIVAS EN ACOPLAMIENTOS CARBONO-CARBONO 125

7.1 Introducción	127
------------------------	-----

7.1.1	Características del paladio	127
7.1.2	El paladio en catálisis.....	128
7.1.3	Introducción a los clústeres de paladio.....	131
7.2	Discusión de resultados	133
7.2.1	Clústeres de paladio como especies activas en las reacciones de acoplamiento.....	133
7.2.2	Observación de periodo de inducción y caracterización de clústeres.....	134
7.2.3	Generalización del uso de clústeres de Pd en reacciones de acoplamiento C-C	139
7.2.4	Formación y estabilidad de los clústeres de paladio en disolución.....	143
7.3	Conclusiones.....	148

CAPÍTULO 8. CLÚSTERES ATÓMICOS DE COBRE COMO ESPECIES CATALÍTICAMENTE ACTIVAS EN ACOPLAMIENTOS CARBONO-HETEROÁTOMO

8.1	Introducción	152
8.1.1	Características del cobre.....	152
8.1.2	El cobre en catálisis. Reacciones de acoplamiento.....	152
8.1.3	Introducción a los clústeres de cobre	155
8.2	Discusión de resultados	157
8.2.1	Clústeres de Cu como especies activas en las reacciones de acoplamiento carbono-nitrógeno.....	157
8.2.2	Observación de periodo de inducción y detección de clústeres en disolución	158
8.2.3	Mecanismo de formación de especies catalíticamente activas de cobre	161
8.2.4	Cálculo de formación de especies activas a partir de CuI	166
8.2.5	Generalización del uso de clústeres de Cu en reacciones de acoplamiento Carbono-Heteroátomo	167
8.3	Conclusiones.....	170

CAPÍTULO 9. COMPARACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CLÚSTERES DE ORO, PALADIO Y COBRE.....

9.1	Introducción	173
9.1.1	Comportamiento catalítico de los clústeres metálicos de Au, Pd y Cu.....	173
9.2	Discusión de resultados	174

9.2.1 Clústeres metálicos de Au, Pd y Cu como catalizadores en la hidratación de alquinos (ácidos de Lewis)	176
9.2.2 Clústeres metálicos de Au, Pd y Cu como catalizadores en oxidación de tioles (radicalaria)177	
9.2.3 Clústeres metálicos de Au, Pd y Cu como catalizadores en la adición oxidativa a haloarenos (red-ox)	178
9.3 Conclusiones.....	179
1	
CAPÍTULO 10. CONCLUSIONES	181
CAPÍTULO 11. BIBLIOGRAFÍA.....	185
RESÚMENES DE LA TESIS	195